

প্রাক্কথন

নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের স্নাতক শ্রেণির জন্য যে পাঠক্রম প্রবর্তিত হয়েছে, তার লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য হ'ল প্রতিটি শিক্ষার্থীকে তাঁর পছন্দমতো কোন বিষয়ে সাম্মানিক (honours) স্তরে শিক্ষাগ্রহণের সুযোগ করে দেওয়া। এক্ষেত্রে ব্যক্তিগতভাবে তাঁদের গ্রহণক্ষমতা আগে থেকেই অনুমান করে না নিয়ে নিয়ত মূল্যায়নের মধ্য দিয়ে সেটা স্থির করাই যুক্তিযুক্ত। সেই অনুযায়ী একাধিক বিষয়ে সাম্মানিক মানের পাঠউপকরণ রচিত হয়েছে ও হচ্ছে—যার মূল কাঠামো স্থিরীকৃত হয়েছে একটি সুচিন্তিত পাঠক্রমের ভিত্তিতে। কেন্দ্র ও রাজ্যের অগ্রগণ্য বিশ্ববিদ্যালয় সমূহের পাঠক্রম অনুসরণ করে তার আদর্শ উপকরণগুলির সমন্বয়ে রচিত হয়েছে এই পাঠক্রম। সেইসঙ্গে যুক্ত হয়েছে অধ্যতব্য বিষয়ে নতুন তথ্য, মনন ও বিশ্লেষণের সমাবেশ।

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

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

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

অধ্যাপক (ড.) শুভ শঙ্কর সরকার
উপাচার্য

তৃতীয় পুনর্মুদ্রণ : অক্টোবর, 2013

ভারত সরকারের দূরশিক্ষা পর্ষদের বিধি অনুযায়ী এবং অর্থানুকূল্যে মুদ্রিত।
Printed in accordance with the regulations and financial assistance
of the Distance Education Council, Government of India.

পরিচিতি

বিষয় : রসায়ন

সাম্মানিক স্তর

পাঠক্রম : ECH 06: পর্যায় : 1 & 2

পর্যায় 1

	রচনা	সম্পাদনা
একক 1	ড. সুভাষ চন্দ্র ভট্টাচার্য	ড. ব্রজেশ চন্দ্র সেন
একক 2	ঐ	ঐ
একক 3	ঐ	ঐ
একক 4	ড. অভিজিৎ ভট্টাচার্য	ঐ
একক 5	ঐ	ঐ

সার্বিক সম্পাদনা

ড. প্রতীপ কুমার চৌধুরী

সহ-যোজন
অধ্যাপক মলয় চক্রবর্তী
মুদ্রণ পরিকল্পনা
অধ্যাপক মিহির ভট্টাচার্য
ড. চিন্ময় কুমার ঘোষ

বিন্যাস সম্পাদনা
অধ্যাপক মলয় চক্রবর্তী
মুদ্রণ ব্যবস্থাপনা
ড. সুকুমার সেন

পর্যায় 2

	রচনা	সম্পাদনা
একক 6	অধ্যাপক পার্থ সেন	ড. ব্রজেশ চন্দ্র সেন
একক 7	ঐ	ঐ
একক 8	ঐ	ঐ
একক 9	ঐ	ঐ
একক 10	ঐ	ঐ

প্রজ্ঞাপন

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

অধ্যাপক (ড.) দেবেশ রায়
নিবন্ধক



নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়

ECH : 06

ভৌত রসায়ন – 1

(স্নাতক পাঠক্রম)

পর্যায়

1

পদার্থের বিভিন্ন অবস্থা

একক 1	<input type="checkbox"/>	গ্যাসীয় বস্তুর ধর্ম, গ্যাসীয় সূত্রাবলী	7–26
একক 2	<input type="checkbox"/>	গ্যাসের গভীয় তত্ত্ব	27–53
একক 3	<input type="checkbox"/>	বাস্তব গ্যাস এবং গ্যাসের তরলীকরণ	54–77
একক 4	<input type="checkbox"/>	তরল পদার্থের ভৌতধর্ম	78–110
একক 5	<input type="checkbox"/>	কঠিন পদার্থের গঠন ও কেলাসাকৃতির পাঠ	111–147

পর্যায়

2

রাসায়নিক তাপগতিতত্ত্ব

একক 6	<input type="checkbox"/>	তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র	151–214
একক 7	<input type="checkbox"/>	তাপ রসায়ন	215–241
একক 8	<input type="checkbox"/>	তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র	242–285
একক 9	<input type="checkbox"/>	মুক্তশক্তি অপেক্ষক এবং তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র	286–353
একক 10	<input type="checkbox"/>	এনট্রপি এবং সম্ভাব্যতা	354–369

একক 1 □ গ্যাসীয় বস্তুর ধর্ম, গ্যাসীয় সূত্রাবলী

গঠন

- 1.1 প্রস্তাবনা
- 1.2 উদ্দেশ্য
- 1.3 গ্যাসীয় সূত্রাবলী
- 1.4 চাপের সাথে আয়তনের পরিবর্তনের বিভিন্ন লেখচিত্র
- 1.5 পরমশূন্য উষ্ণতা ও পরম তাপমাত্রা স্কেল
- 1.6 অ্যাভোগাড্রো সূত্র
- 1.7 গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ
- 1.8 সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবকের মাত্রা ও মান
- 1.9 গ্যাসের কয়েকটি প্রধান ধর্ম ও সূত্রাবলী
- 1.10 ব্যারোমেট্রিক সমীকরণ
- 1.11 গ্যাসীয় পদার্থের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন
 - 1.11.1 গ্যাসীয় পদার্থের পরম ও বাষ্পঘনত্ব
 - 1.11.2 গ্যাস ও বাষ্পের আণবিক ওজন নির্ণয়
 - 1.11.3 ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতির প্রয়োগ
- 1.12 নির্ভুল আণবিক ওজন নির্ণয় : প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতি
- 1.13 অস্বাভাবিক বাষ্পঘনত্ব ও গ্যাসের বিয়োজন
- 1.14 সারাংশ
- 1.15 প্রশ্নাবলী
- 1.16 উত্তরমালা

1.1 প্রস্তাবনা

মূলত পদার্থের তিনটি অবস্থা : কঠিন, তরল এবং গ্যাসীয়। কঠিন পদার্থের নির্দিষ্ট আকার এবং আয়তন আছে। কঠিন পদার্থের দৃঢ়তার দরুন উষ্ণতা বা বলপ্রয়োগে এদের আকারে এবং আয়তনে

সামান্য পরিবর্তন সম্ভব। তরল পদার্থের নির্দিষ্ট কোনও আকার নেই, কিন্তু নির্দিষ্ট আয়তন আছে। যে পাত্রে তরল রাখা হয়, সেই পাত্রের আকার গ্রহণ করে এবং আকার পরিবর্তনের জন্য কোনও বল প্রয়োগের প্রয়োজন নেই। গ্যাসের নির্দিষ্ট আকার ও আয়তন নেই। যে পাত্রে গ্যাস রাখা হয়, সেই পাত্রের সম্পূর্ণ আয়তন গ্যাস দখল করে। উষ্ণতা ও চাপের পরিবর্তনে গ্যাসের আয়তন সহজেই পরিবর্তিত হয়। অপেক্ষাকৃত কম ঘনত্ব এবং উচ্চ সংকোচনশীলতা গ্যাসের বৈশিষ্ট্য। গ্যাসীয় অবস্থা হ'ল প্রকৃতপক্ষে পদার্থের সরলতম অবস্থা। এদের অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক বাবধান অনেক বেশি, সেজন্য পারস্পরিক প্রভাব অনেক কম। তরল ও কঠিন অবস্থায় এই আণবিক বাবধান অনেক কম, সুতরাং পারস্পরিক প্রভাব বেশি। গ্যাসীয় অবস্থায় অণুগুলির আচরণ সুসম এবং প্রায় সমস্ত গ্যাসের ভৌত ধর্মগুলি অভিন্ন। রাসায়নিক ধর্মের পার্থক্য সত্ত্বেও প্রায় সব গ্যাসই চাপ, উষ্ণতা, আয়তন এবং ভৌত ধর্মগুলি যথা সংকোচনশীলতা, তাপীয় প্রসারণ সম্পর্কিত সাধারণ নিয়ম মেনে চলে। সমস্ত গ্যাসই একত্রে মিশে সমসত্ত্ব মিশ্রণ সৃষ্টি করে।

1.2 উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি

- গ্যাসের সাধারণ ধর্ম সহজেই ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- যে কয়েকটি সাধারণ সূত্র দ্বারা সকল গ্যাসের ভৌত ধর্মগুলি নিয়ন্ত্রিত হয়ে থাকে, সেগুলি নির্ধারণ ও ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- আদর্শ গ্যাস বিষয়ে পরীক্ষালব্ধ ফল থেকে প্রয়োজনীয় সূত্রাবলী এবং আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ নিরূপণ করতে পারবেন।
- উপযুক্ত উদাহরণের সাহায্যে সূত্রগুলির প্রয়োগ বুঝিয়ে দিতে পারবেন।

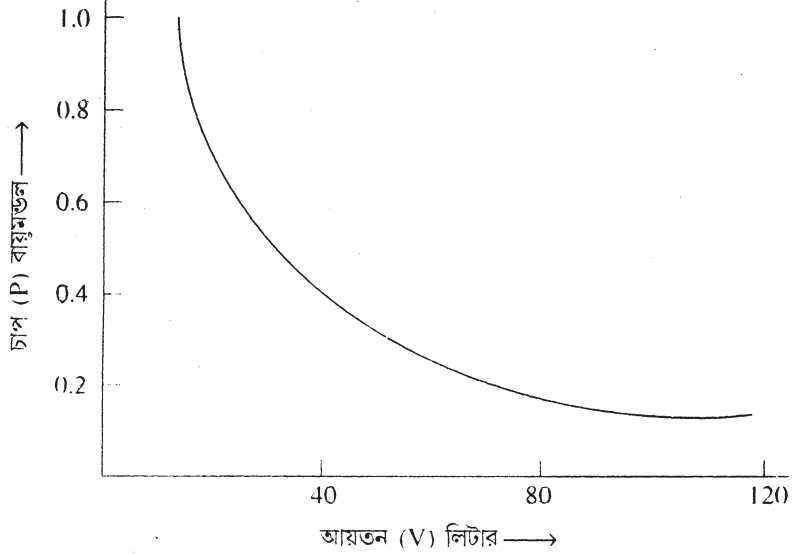
1.3 গ্যাসীয় সূত্রাবলী

(1) **বয়েলের সূত্র** : গ্যাসের উপর প্রযুক্ত চাপ এবং তার ফলে আয়তনের পরিবর্তন সম্পর্কিত সূত্রটি বয়েল 1662 খ্রিস্টাব্দে আবিষ্কার করেন।

“স্থির উষ্ণতায় নির্দিষ্ট পরিমাণ যে কোনও গ্যাসের আয়তন এর উপর প্রযুক্ত চাপের সহিত বাস্তবপাথে পরিবর্তিত হয়। অর্থাৎ, স্থির উষ্ণতায় ($t^{\circ}\text{C}$) নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসের (ধরুন n গ্রাম অণু) আয়তন V এবং চাপ P হলে $V \propto \frac{1}{P}$ যখন n এবং উষ্ণতা t অপরিবর্তিত থাকে।

$$\text{বা, } PV = K \quad [K = \text{ধ্রুবক}] \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

এটাই বয়েলের সূত্র। বয়েলের সূত্রানুযায়ী স্থির উষ্ণতায় নির্দিষ্ট ভরের কোনও গ্যাসের বিভিন্ন চাপ বনাম আয়তনের লেখচিত্র (চিত্র 1.1) হবে আয়ত পরাবৃত্ত।



চিত্র 1.1

(2) চার্লসের সূত্র : উষ্ণতা বৃদ্ধিতে গ্যাসের প্রসারণের পরীক্ষা করে গ্যাসের উষ্ণতা ও আয়তনের মধ্যে একটি সম্পর্ক চার্লস 1787 খ্রিস্টাব্দে আবিষ্কার করেন। সূত্রটি নিম্নরূপ :

স্থির চাপে নির্দিষ্ট পরিমাণ যে কোনও গ্যাসের আয়তন প্রতি ডিগ্রী সেলসিয়াস উষ্ণতা বৃদ্ধি বা হ্রাসে এর 0°C উষ্ণতায় আয়তনের $\frac{1}{273}$ অংশ বৃদ্ধি বা হ্রাস পায়।

ধরুন নির্দিষ্ট চাপে (P) নির্দিষ্ট ভরের (n গ্রাম অণু) যে কোনও গ্যাসের আয়তন 0°C উষ্ণতায় V_0 এবং $t^\circ\text{C}$ উষ্ণতায় V_t হলে

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = V_0 \left(\frac{1 + \frac{t}{273}}{1} \right)$$

চাপ না বদলিয়ে যদি কোনও গ্যাসের উষ্ণতা 0°C থেকে -273°C -এ নামান হয়, তাহলে গ্যাসের আয়তন হবে,

$$V_t = V_0 \left(1 - \frac{273}{273} \right) = 0$$

অর্থাৎ, গ্যাসের আয়তন লোপ পাবে। বাস্তবে এই উষ্ণতায় পৌঁছবার বহু পূর্বেই যে কোনও গ্যাস তরলে পরিণত হয়। এই -273°C উষ্ণতাকে উষ্ণতার পরম শূন্য বলা হয়। কারণ, সূত্রানুযায়ী এই উষ্ণতার নিচে উষ্ণতা আর কমানো সম্ভব নয়। যদি এই পরম শূন্য থেকে সেলসিয়াস ডিগ্রী অনুসারে তাপমাত্রা মাপা যায়, তবে তাকে তাপমাত্রার পরমমাত্রা বলে। এই স্কেলটি প্রথম উদ্ভাবন করেন লর্ড কেলভিন। তাই এই স্কেলটি কেলভিন স্কেল নামেও পরিচিত এবং পরম উষ্ণতাকে K দ্বারা প্রকাশ করা হয়। এই স্কেল অনুযায়ী 1°C হবে

$(t + 273)K = TK$ । সমীকরণে পরম উষ্ণতার জন্য T প্রতীক ব্যবহার করা হয়। যদি একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসের আয়তন $t_1^\circ C$ এবং $t_2^\circ C$ -এ যথাক্রমে V_1 ও V_2 হয়, তবে

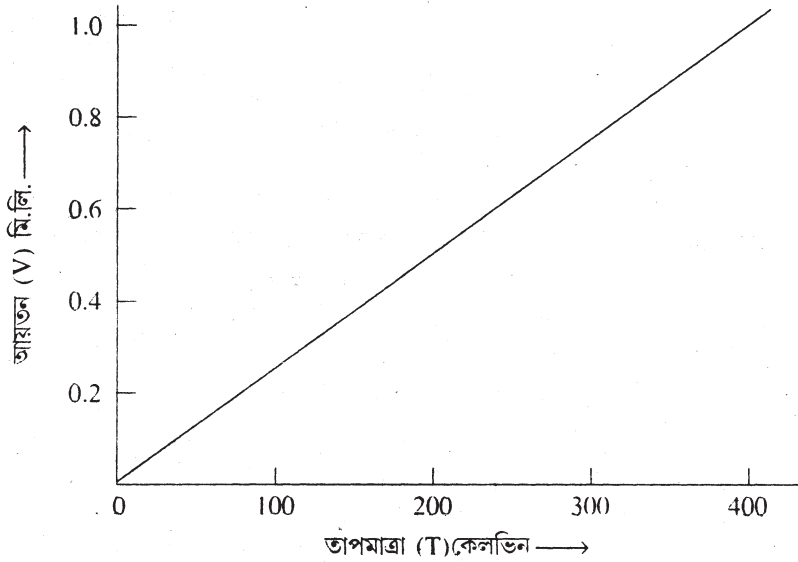
$$V_1 = V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273} \right) \text{ এবং } V_2 = V_0 \left(\frac{273 + t_2}{273} \right)$$

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

$$\text{অথবা, } \frac{V}{T} = \text{ধ্রুবক। অর্থাৎ, } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ বা, } V = KT \text{ (K = ধ্রুবক) (1.2)}$$

অতএব, চার্লস সূত্রকে নিম্নলিখিত ভাবেও প্রকাশ করা যায় :

স্থির চাপে নির্দিষ্ট ভরের যে কোনও গ্যাসের আয়তন পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক। (চিত্র নং 1.2)



চিত্র 1.2

(3) চাপের উপর উষ্ণতার প্রভাব : উষ্ণতা এবং চাপের মধ্যে অনুরূপ একটি সম্পর্ক আছে। সূত্রটি গে-লুজাক সূত্র নামে পরিচিত।

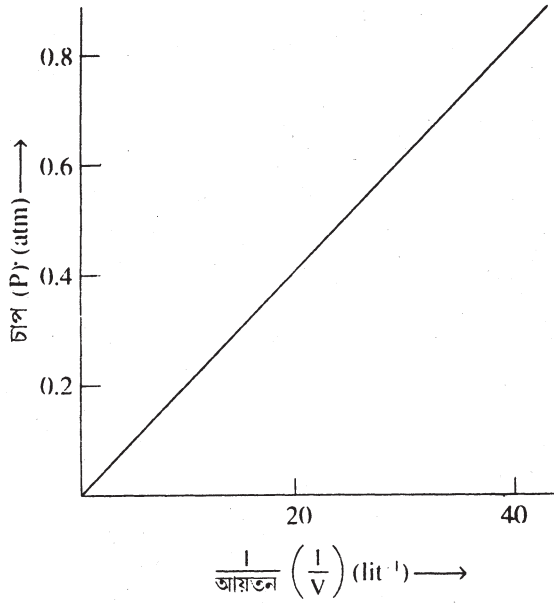
স্থির আয়তনে নির্দিষ্ট পরিমাণ যে কোনও গ্যাসের চাপ প্রতি ডিগ্রী সেলসিয়াস উষ্ণতা বৃদ্ধি বা হ্রাসে এর $0^\circ C$ উষ্ণতায় চাপের $\frac{1}{273}$ অংশ বৃদ্ধি বা হ্রাস পায়।

$$P_T = P_0 \left(1 \pm \frac{t}{273} \right)$$

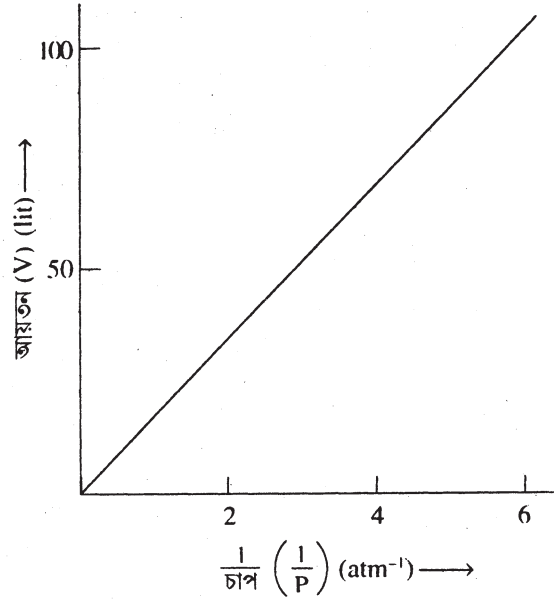
চার্লসের সূত্ররূপ এখানেও $P \propto T$ হবে, অর্থাৎ, স্থির আয়তনে নির্দিষ্ট ভরের যে কোনও গ্যাসের চাপ পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক।

1.4 নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসের চাপের (P) সাথে আয়তনের (V) পরিবর্তনের বিভিন্ন লেখচিত্র নিচে দেওয়া হল।

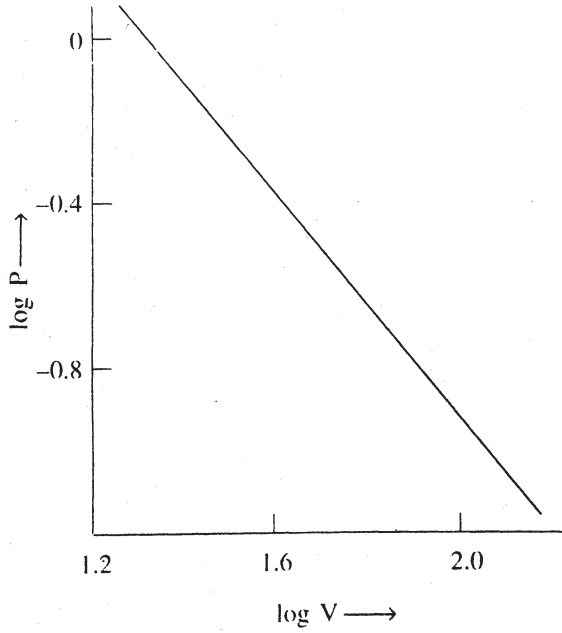
(i) P বনাম $\frac{1}{V}$



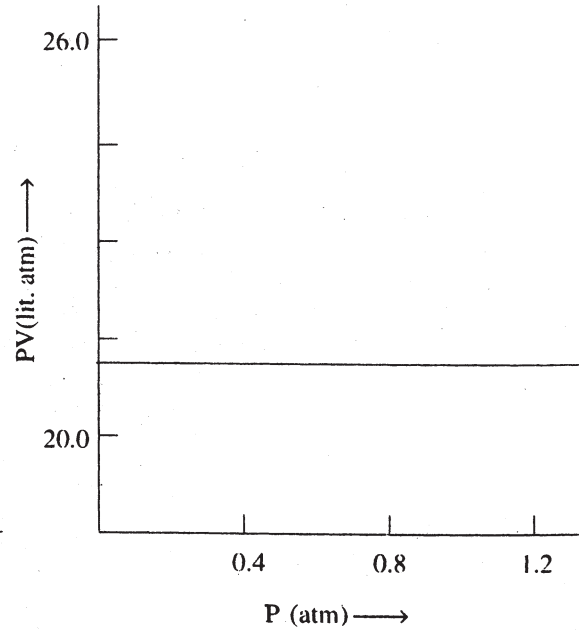
(ii) V বনাম $\frac{1}{P}$



(iii) log P বনাম log V



(iv) PV বনাম P



1.5 পরমশূন্য উষ্ণতা এবং পরম তাপমাত্রা স্কেল

চার্লসের সূত্র থেকে আমরা পাই

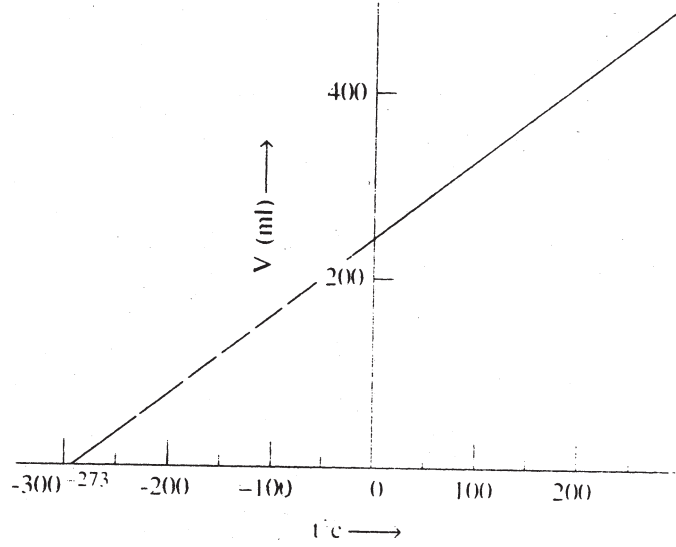
$$V_1 = V_0 (1 + \alpha t)$$

α = প্রসারণ গুণক এবং এর মান $\frac{1}{273}$.

$$\therefore V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$V_1 = V_0 \frac{(1+273)}{273}$$

এখন V বনাম $t^\circ\text{C}$ লেখচিত্র হবে নিম্নরূপ। (চিত্র নং 1.3) রেখাটিকে X-অক্ষের ঋণাত্মক দিকে বর্ধিত



চিত্র 1.3

করলে -273°C উষ্ণতায় আয়তন শূন্য হয়। এই তাপমাত্রা প্রকৃতপক্ষে -273.15°C এবং এই তাপমাত্রাকে পরমশূন্য উষ্ণতা বলা হয়। লর্ড কেলভিন এই তাপমাত্রাকে শূন্য ধরে সেন্টিগ্রেড স্কেলের অনুরূপ একটা স্কেল প্রবর্তন করেন এবং এর নাম দেন পরম তাপমাত্রা স্কেল। এই স্কেলে তাপমাত্রাকে T দ্বারা প্রকাশ করা হয়। এই স্কেলের সঙ্গে সেলসিয়াস স্কেলের সম্পর্ক :

পরমশূন্য	সেলসিয়াস	পরম তাপমাত্রা
	-273.15°C	0K
জলের হিমাঙ্ক	0°C	273.15 K
জলের স্ফুটনাঙ্ক	100°C	373.15 K

পরম তাপমাত্রা স্কেলকে কেলভিন স্কেলও বলা হয় এবং এই স্কেল অনুযায়ী উষ্ণতাকে কেলভিন (K) এককে প্রকাশ করা হয়। সেলসিয়াস স্কেলের তাপমাত্রার সাথে 273 যোগ করলে কেলভিন উষ্ণতা পাওয়া যায়। যেমন, 15°C বা 288 K। নিচে কতকগুলো উদাহরণ দিয়ে গ্যাসীয় সূত্রগুলোর প্রয়োগ দেখান হল :

উদাহরণ : (1) 800 মি.মি. চাপে একটা গ্যাসের আয়তন 200 মি.লি., উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকলে 750 মি.মি. চাপে ঐ গ্যাসের আয়তন কত?

$$\text{প্রাথমিক অবস্থায়} \quad P_1 = 800 \text{ মি.মি.}, \quad V_1 = 200 \text{ মি.লি.}$$

$$\text{অন্তিম অবস্থায়} \quad P_2 = 750 \text{ মি.মি.}, \quad V_2 = ?$$

যেহেতু তাপমাত্রা স্থির, বয়েলের সূত্র অনুযায়ী

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$800 \times 200 = 750 \times V_2$$

$$\therefore V_2 = \frac{800 \times 200}{750} \text{ মি.লি.} = 213.33 \text{ মি.লি.} = 0.213 \text{ ডেসিমি.}^3$$

(2) 2 গ্রাম একটি গ্যাস এক লিটার একটি পাত্রে 27°C উষ্ণতায় এক অ্যাটমসফিয়ার চাপ প্রয়োগ করে। যদি গ্যাসটির উষ্ণতা 54°C এবং চাপ 2 অ্যাটমসফিয়ার করা হয়, তাহলে গ্যাসটির আয়তন কত হবে?

$$P_1 = 1 \text{ অ্যাটমসফিয়ার}$$

$$P_2 = 2 \text{ অ্যাটমসফিয়ার}$$

$$V_1 = 1 \text{ লিটার}$$

$$V_2 = ?$$

$$T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 54 = 327 \text{ K}$$

$$n_1 = n$$

$$n_2 = n$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{1 \times 1}{300} = \frac{2 \times V_2}{327}$$

$$\therefore V_2 = \frac{327}{300 \times 2} = 0.545 \text{ লিটার} = 0.545 \text{ ডেসিমি.}^3$$

1.6 অ্যাভোগাড্রো সূত্র

উষ্ণতা ও চাপ অপরিবর্তিত থাকলেও বিভিন্ন পরিমাণ যে কোনও গ্যাসের আয়তন বিভিন্ন হতে পারে। গ্যাসের পরিমাণ বা ভরের সঙ্গে আয়তনের সম্পর্কটা পাওয়া যায় অ্যাভোগাড্রো সূত্র থেকে। সূত্রটি নিম্নরূপ :

সম উষ্ণতা ও সম চাপে সম আয়তন সব গ্যাসে অণুর সংখ্যা সমান। একে বলা হয় অ্যাভোগাড্রোর প্রকল্প। পরীক্ষার সাহায্যে সাক্ষাৎ প্রমাণ সম্ভব না হলেও পরোক্ষ প্রমাণের ভিত্তিতে অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পের

সত্যতা প্রতিষ্ঠিত এবং তা এখন আভোগাড্রো সূত্র নামে প্রযোজ্য। এই সূত্র থেকে বোঝা যায় নির্দিষ্ট উষ্ণতা ও চাপে প্রত্যেক গ্যাসের আয়তন (V) ঐ গ্যাসের গ্রামঅণুতে (n) প্রকাশিত ভরের সমানুপাতিক। অর্থাৎ $V \propto n$ যখন P ও T ধ্রুবক।

আভোগাড্রো সূত্রের সাহায্যে সহজেই প্রমাণ করা যায় যে, প্রমাণ চাপে (1 আটমসফিয়ার) এবং প্রমাণ উষ্ণতায় 0°C যে কোনও গ্যাসের এক গ্রামঅণুর আয়তন 22.4 লিটার এবং এক গ্রামঅণু গ্যাসে অণুর সংখ্যা সর্বদা সমান। এর মান 6.023×10^{23} এবং এই সংখ্যাকে আভোগাড্রো সংখ্যা বলা হয়।

1.7 গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ

একটা গ্যাসের সামগ্রিক অবস্থা চাপ, উষ্ণতা, আয়তন এবং ভরের দ্বারা প্রকাশ করা হয়। চাপ, উষ্ণতা এবং আয়তন পরস্পর সম্পর্কিত। যে গাণিতিক সমীকরণ দ্বারা গ্যাসের অবস্থা সামগ্রিকভাবে প্রকাশ করা হয় তাকে গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ বলে। পূর্বে আলোচিত গ্যাসীয় সূত্রগুলিকে আমরা নিম্নলিখিতভাবে ব্যাখ্যা করতে পারি।

ধরুন, নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসে গ্রাম-অণুর সংখ্যা n, চাপ P, আয়তন V এবং উষ্ণতা T।

বয়েলের সূত্রানুযায়ী, $V \propto \frac{1}{P}$ যখন n ও T অপরিবর্তিত থাকে।

চার্লসের সূত্রানুযায়ী, $V \propto T$ যখন n ও P অপরিবর্তিত থাকে।

আভোগাড্রোর সূত্রানুযায়ী, $V \propto n$ যখন P ও T অপরিবর্তিত থাকে।

যৌগিক ভেদের সূত্র সাহায্যে

$V \propto \frac{nT}{P}$ যখন n, T ও P প্রত্যেকেই পরিবর্তনশীল।

বা, $V = \frac{nRT}{P}$, যেখানে R ধ্রুবক।

বা, $PV = nRT$ (1.3)

বা, $PV = \frac{g}{M} RT$ ($\because n = \frac{g}{M}$, g = গ্যাসের ওজন) 1.3 (a)

এক মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV = RT$ (1.4)

এই সমীকরণকে (1.4) আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ বলে। ধ্রুবক R গ্যাসের প্রকৃতি নিরপেক্ষ। এই সমীকরণ কোনও নির্দিষ্ট গ্যাসের প্রকৃতি বা ধর্মের উপর নির্ভরশীল নয়।

যে কোনও নির্দিষ্ট উষ্ণতা ও চাপে এক গ্রামঅণু যে কোন গ্যাসের আয়তন সমান হবে। এইজন্য R-কে সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক বলে, কারণ R-এর মান সব গ্যাসের পক্ষে একই হবে।

1.8 সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবকের মাত্রা ও মান (Universal gas constant)

$$PV = nRT$$

এক মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV = RT$

$$\therefore R = \frac{PV}{T} \text{ কিন্তু, } P = \text{চাপ} = \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{\text{বল}}{(\text{দৈর্ঘ্য})^2} \text{ এবং } V = (\text{দৈর্ঘ্য})^3$$

$$\therefore R = \frac{\text{বল}}{(\text{দৈর্ঘ্য})^2} \times \frac{(\text{দৈর্ঘ্য})^3}{\text{ডিগ্রী}} = \frac{\text{বল} \times \text{দৈর্ঘ্য}}{\text{ডিগ্রী}} = \frac{\text{শক্তি}}{\text{ডিগ্রী}}$$

সুতরাং, R-এর প্রকৃত পরিমাপ হল শক্তি-প্রতি ডিগ্রী গ্রামঅণু।

নিম্নে কয়েকটি প্রয়োজনীয় এককে R-এর মান দেখানো হয়েছে।

(a) লিটার অ্যাটমসফিয়ার এককে—

$$P = 1 \text{ অ্যাটমসফিয়ার } V = 22.414 \text{ লিটার, } T = 273 \text{ K}$$

$$\therefore R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \text{ অ্যাটমসফিয়ার} \times 22.414 \text{ লিটার}}{273 \text{ ডিগ্রী}}$$

$$\text{বা, } R = 0.082 \text{ লিটার অ্যাটমসফিয়ার ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

(b) সি. জি. এস. এককে—

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{76 \times 13.6 \times 981 \frac{\text{ডাইন}}{\text{সেমি}^2} \times 22.414 \text{ সেমি}^3}{273 \text{ ডিগ্রী}}$$

$$\text{বা, } R = 8.315 \times 10^7 \text{ আর্গ ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

$$\text{কিন্তু } 10^7 \text{ আর্গ} = 1 \text{ জুল (Joule), সুতরাং } R = 8.314 \text{ জুল ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

আবার যেহেতু এক ক্যালরি $\equiv 4.184 \times 10^7$ আর্গ

$$\therefore R = \frac{8.315 \times 10^7}{4.184 \times 10^7} = 1.987 \text{ ক্যালরি ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$
$$= 2 \text{ ক্যালরি ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

(c) S. I. এককে R-এর মান :

S. I. (System International) এককে

S. I. এককে চাপের মান নিউটন/(মিটার)² এবং আয়তন (মিটার)³

এবং এক অ্যাটমসফিয়ার = $1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$

$$R = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{273 \text{ K mol}}$$

$$R = 8.315 \text{ Nm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 8.315 \text{ জুল ডিগ্রী}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ [যেহেতু নিউটন মিটার = জুল]}$$

1.9 গ্যাসের কয়েকটি প্রধান ধর্ম ও সূত্রাবলী

(1) গ্যাস ব্যাপন : যে ধর্মের জন্য স্বতঃস্ফূর্তভাবে কোনও গ্যাস অন্য কোনও গ্যাসের সঙ্গে সমসত্ত্বভাবে মিশে যায় সেই ধর্মকে গ্যাসের ব্যাপন বলে। গ্যাস অণুগুলির মুক্তভাবে ঘোরার ক্ষমতার জন্যই গ্যাসের ব্যাপন ধর্ম দেখা যায়। ব্যাপন—গ্যাস মাত্রেরই স্বাভাবিক ধর্ম।

গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র : নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় কোনও গ্যাসের ব্যাপন হার গ্যাসের ঘনত্বের বর্গমূলের ব্যস্তানুপাতিক। যদি নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় সচ্ছিদ্র প্রাচীরের মধ্য দিয়ে d_1 এবং d_2 ঘনত্ববিশিষ্ট গ্যাসের ব্যাপন হার r_1 এবং r_2 হয় তাহলে,

$$r_1 \propto \frac{1}{\sqrt{d_1}} \text{ এবং } r_2 \propto \frac{1}{\sqrt{d_2}}$$

$$r_1 = \frac{K}{\sqrt{d_1}} \text{ এবং } r_2 = \frac{K}{\sqrt{d_2}} \quad [K = \text{ধ্রুবক}]$$

$$\therefore \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

(2) স্বদন : কোনও পাত্রের প্রাচীরে সূক্ষ্ম রন্ধ্রপথে উচ্চ চাপে গ্যাস নির্গত হওয়ার ঘটনাকে স্বদন বা নিঃসরণ বলে। স্বদনও গ্রাহাম সূত্র মেনে চলে।

ব্যাপন বা স্বদনের সাহায্যে গ্যাসের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা যায় :

একই আয়তন (V) বিশিষ্ট দুটো গ্যাস যদি একটা সচ্ছিদ্র প্রাচীরের মধ্য দিয়ে যথাক্রমে t_1 এবং t_2 সময়ে বার হয়ে আসে, তবে ব্যাপনহার

$$r_1 = \frac{V}{t_1} \text{ এবং } r_2 = \frac{V}{t_2} \quad \therefore \frac{r_1}{r_2} = \frac{V/t_1}{V/t_2} = \frac{t_2}{t_1}$$

$$\text{গ্রাহামের সূত্রানুযায়ী, } \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{d_2 \cdot V_m}{d_1 \cdot V_m}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

[\therefore নির্দিষ্ট চাপ ও তাপে মোলার আয়তন (V_m) দুটো গ্যাসের একই হবে]

$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

$$\text{বা } \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 = \frac{M_2}{M_1} \quad \therefore M_2 = M_1 \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2$$

পরীক্ষার সাহায্যে t_1 ও t_2 নির্ণয় করে এবং M_1 জানা থাকলে M_2 জানা যাবে।

(3) গ্যাসের অংশ চাপ সম্পর্কিত ডালটনের সূত্র :

একটা পাত্রে দুই বা ততোধিক গ্যাসের মিশ্রণ থাকলে গ্যাস মিশ্রণের মোট চাপ প্রত্যেক গ্যাসের পরিমাণের উপর নির্ভর করে। প্রত্যেক গ্যাসের চাপকে অংশচাপে প্রকাশ করা হয়।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাস মিশ্রণের একটি মাত্র উপাদানকে এককভাবে সমগ্র আয়তন জুড়ে থাকতে দিলে গ্যাসটা যে চাপ প্রয়োগ করে তাকে মিশ্রণে উপস্থিত গ্যাসের অংশচাপ বলে।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় পরস্পর বিক্রিয়াহীন দুই বা ততোধিক গ্যাসমিশ্রণের মোট চাপ মিশ্রণে উপস্থিত উপাদান গ্যাসগুলির অংশচাপের সমষ্টির সমান। এটাই ডালটনের অংশচাপ সূত্র।

একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (T) মনে করুন V আয়তনবিশিষ্ট পাত্রে n_1 , n_2 এবং n_3 গ্রামঅণু পরিমাণ তিনটি বিভিন্ন গ্যাসের মিশ্রণ আছে। যদি গ্যাসমিশ্রণের মোট চাপ P হয় এবং উপাদান গ্যাসগুলির অংশচাপ যথাক্রমে p_1 , p_2 , p_3 হয়, তাহলে, $P = p_1 + p_2 + p_3$

গ্যাসের আদর্শ সমীকরণ থেকে লেখা যায়

$$PV = nRT \quad \text{বা, } P = \frac{nRT}{V}$$

যেখানে, $n = n_1 + n_2 + n_3$

মিশ্রণে উপস্থিত বিভিন্ন গ্যাসগুলির অংশচাপ

$$p_1 = \frac{n_1RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_2RT}{V}, \quad p_3 = \frac{n_3RT}{V}$$

$$\therefore (p_1 + p_2 + p_3) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3)}{V} RT$$

$$\text{বা, } p_1 + p_2 + p_3 = \frac{nRT}{V} \quad \text{সুতরাং, } P = p_1 + p_2 + p_3 \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

$$\text{এবং, } p_1 = \frac{n_1}{n} P, \quad p_2 = \frac{n_2}{n} P, \quad \text{এবং } p_3 = \frac{n_3}{n} P$$

উদাহরণ :

(1) 0.0286×10^{-3} kg ওজনের একটি গ্যাস 298K এবং $1.013 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ চাপে $0.05 \times 10^{-3} \text{m}^3$ আয়তন দখল করে। গ্যাসটির এক মোলের ভর নির্ণয় করুন।

আমরা জানি, $PV = nRT$

$$n = \frac{W}{M}$$

$W =$ গ্যাসটির ওজন

$M =$ আণবিক গুরুত্ব

$$\therefore PV = \frac{W}{M} RT \quad \text{অথবা} \quad M = \frac{WRT}{PV} \quad [\text{S. I. একক ব্যবহার করে}]$$

$$= \frac{(0.0286 \times 10^{-3} \text{ kg}) (8.314 \text{ NmK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298\text{K})}{(1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}) (0.05 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}$$

$$= 14 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

(2) এক অ্যাটমসফিয়ার চাপে 1 dm^3 অক্সিজেনের একটি ছিদ্র দিয়ে স্বদনের 2 মিনিট সময় লাগে। একই অবস্থায় সমআয়তন নাইট্রোজেনের স্বদনের জন্য কত সময় লাগবে?

1.9 অনুচ্ছেদ থেকে পাই,

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\text{স্বদনের হার, } r = \frac{\text{আয়তন}}{\text{সময়}} = \frac{1 \text{ dm}^3}{2} = 0.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$r_1 = 0.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$M_1 = 32, M_2 = 28$$

$$r_2 = ?$$

$$\frac{0.5}{r_2} = \sqrt{\frac{28}{32}} = 0.94$$

$$\therefore r_2 = \frac{0.5}{0.94} = 0.53 = \frac{\text{আয়তন}}{\text{সময়}}$$

$$\therefore \text{সময়} = \frac{1 \text{ dm}^3}{0.53} = 1.88 \text{ মিনিট।}$$

(3) $2.8 \times 10^{-2} \text{ kg}$ নাইট্রোজেন এবং $6.4 \times 10^{-2} \text{ kg}$ অক্সিজেনের মিশ্রণ 300K উষ্ণতায় $8.314 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ আয়তন দখল করে। মিশ্রণে প্রত্যেকটি গ্যাসের মোলভগ্নাংশ, অংশচাপ এবং মিশ্রণের মোট চাপ নির্ণয় করুন।

$$\text{মিশ্রণে নাইট্রোজেনের মোলসংখ্যা, } n_1 = \frac{2.8 \times 10^{-2}}{28 \times 10^{-3}} = 1$$

$$\text{মিশ্রণে অক্সিজেনের মোলসংখ্যা, } n_2 = \frac{6.4 \times 10^{-2}}{32 \times 10^{-3}} = 2$$

$$\text{নাইট্রোজেনের মোলভগ্নাংশ } X_1 = \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3}$$

$$\text{অক্সিজেনের মোলভগ্নাংশ } X_2 = \frac{2}{1+2} = \frac{2}{3}$$

$$\text{যেহেতু, } PV = (n_1 + n_2)RT \quad \therefore P = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{অর্থাৎ, } P = \frac{3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{8.314 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$\therefore P = 9 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

নাইট্রোজেনের অংশচাপ, $p_{N_2} = X_1 P$

$$= \frac{1}{3} \times 9 \times 10^5 \text{ J/m}^3 = 3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

অক্সিজেনের অংশচাপ, $p_{O_2} = X_2 P$

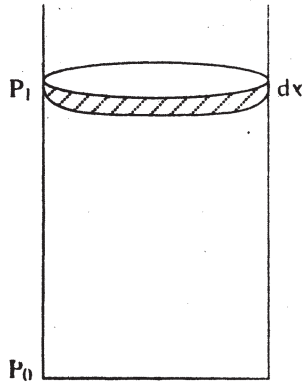
$$= \frac{2}{3} \times 9 \times 10^5 \text{ J/m}^3 = 6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

1.10 ব্যারোমেট্রিক সমীকরণ

আদর্শ গ্যাসের আলোচনায় ধরা হয়েছে যে, পাত্রের সর্বত্র গ্যাসের চাপ সমান। এই ধারণা কেবলমাত্র তখনই প্রযোজ্য যদি গ্যাসের উপর অন্য কোনও বলের প্রভাব না থাকে।

বায়ুমণ্ডলে অভিকর্ষ বলের প্রভাবে ঘনত্ব উচ্চতার সাথে সাথে কমেতে থাকে। মনে করুন, এক স্তম্ভ বায়ুমণ্ডল যার প্রস্থচ্ছেদ এক বর্গ একক। এই স্তম্ভের মধ্যে এক ফালি গ্যাস যার বেধ dx কল্পনা করুন (ছবি 1.4) এবং উপর ও নিচের তলের চাপের পার্থক্য dP ।

সুতরাং, $-dP = \rho g dx$. যেখানে ρ গ্যাসের ঘনত্ব। কল্পনা করুন, বায়ুমণ্ডল আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করে এবং তাপমাত্রা অপরিবর্তনশীল।



এক বর্গ সে.মি.

চিত্র 1.4

সুতরাং, $PV = RT$ বা, $P \frac{M}{\rho} = RT$

সুতরাং, $-dP = \frac{PMg}{RT} dx$ বা, $-\frac{dP}{P} = \frac{Mg}{RT} dx$

সমাকলন করে পাই,

$$-\int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} = \frac{Mg}{RT} \int_{x=0}^x dx$$

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = -\frac{Mgx}{RT}$$

$$Mgx = x \text{ উচ্চতায় স্থিতিশক্তি} = Ep$$

$$\text{বা, } \frac{P_1}{P_0} = e^{-\frac{mgx}{RT}} \text{ অথবা } P_1 = P_0 \cdot e^{-Ep/RT} \quad \dots\dots\dots (1.8)$$

এটাই ব্যারোমেট্রিক সমীকরণ নামে পরিচিত।

যেহেতু, বায়ুমণ্ডলে চাপ ঐ উচ্চতায় গ্যাসীয় অণুর ঘনত্বের উপর নির্ভর করে ($P \propto n$) সুতরাং,

$$n_1 = n_0 \cdot e^{-E_p/RT} \quad \dots\dots\dots (1.9)$$

1.11 গ্যাসীয় পদার্থের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন

কোনও গ্যাসীয় পদার্থের ঘনত্ব মেপে আমরা গ্যাস-সমীকরণের সাহায্যে পদার্থটির আণবিক ওজন (গুরুত্ব) সহজেই গণনা করতে পারি।

1.11.1. গ্যাসীয় পদার্থের পরম ও বাষ্পঘনত্ব :

এক ঘন সেন্টিমিটার বা এক মিলিলিটার আয়তনবিশিষ্ট পদার্থের ওজনকে তার ঘনত্ব বলা হয়। যদি v ঘন সেন্টিমিটার পদার্থের ওজন w গ্রাম হয়, তবে ব্যাসার্ধের ঘনত্ব (d) হবে,

$$d = \frac{w}{v} = \frac{\text{পদার্থের ওজন}}{\text{পদার্থের আয়তন}} \text{।}$$

এই ঘনত্বকে বলা হয় পদার্থটির পরম ঘনত্ব (Absolute density)। এই পরম ঘনত্বের একক হল গ্রাম/ঘন সেন্টিমিটার, অথবা গ্রাম/লিটার (যদি আয়তন লিটারে প্রকাশ করা হয়)। গ্যাসের ঘনত্ব বলার সময় চাপ ও উষ্ণতার উল্লেখ প্রয়োজন, কেন না ওজন অপরিবর্তিত থাকলেও চাপ ও উষ্ণতার উপর গ্যাসের আয়তন নির্ভরশীল। 0°C উষ্ণতায় ও প্রমাণ চাপে (1 অ্যাটমসফিয়ার) হাইড্রোজেন গ্যাসের ঘনত্ব = .09 গ্রাম/লিটার। একে বলা হয় হাইড্রোজেন গ্যাসের প্রমাণ ঘনত্ব (normal density)। ঘনত্বের হিসেব সহজ করার জন্য গ্যাসীয় পদার্থের ঘনত্ব পরম ঘনত্বের এককে (গ্রাম/লিটার) না মেপে হাইড্রোজেনের ঘনত্বের সঙ্গে তুলনা করে প্রকাশ করা হয়। হাইড্রোজেনের আপেক্ষিকে কোনও গ্যাসের ঘনত্বকে অনেক সময় তার বাষ্প ঘনত্ব (vapour density) বলা হয়।

উদাহরণ : 0°C এবং প্রমাণ চাপে হাইড্রোজেনের ঘনত্ব = 0.09 গ্রাম / লিটার। এবং NH_3 গ্যাসের ঘনত্ব = 0.765 গ্রাম/লিটার। সুতরাং, NH_3 গ্যাসের বাষ্পঘনত্ব হল = $\frac{0.765}{0.09} = 8.5$ । অর্থাৎ, NH_3 গ্যাস হাইড্রোজেনের আপেক্ষা 8.5 গুণ ভারী।

1.11.2. গ্যাস ও বাষ্পের আণবিক ওজন নির্ণয় :

গ্যাস ও বাষ্পের আণবিক ওজন (আণবিক গুরুত্ব) নির্ণয় করার জন্য আমরা নিম্নলিখিত গ্যাসীয় সূত্রগুলির সাহায্য নিয়ে থাকি।

(ক) আদর্শ গ্যাস-সমীকরণের সাহায্যে

$$\text{সমীকরণ (1.3) থেকে আমরা পাই, } PV = nRT = \frac{g}{M} RT.$$

$$\text{অথবা, } P = \left(\frac{g}{V}\right) \frac{RT}{M} = \frac{d \cdot RT}{M}$$

$$\text{সুতরাং, } M = \frac{dRT}{P} \text{..... (1.10)}$$

যেখানে d হল গ্যাসের পরম ঘনত্ব।

অতএব, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (TK), P চাপে কোনও গ্যাসের পরম ঘনত্ব (d) মেপে (1.10) সমীকরণের সাহায্যে আণবিক ওজন (M) নির্ণয় করা যায়।

(খ) আভোগাজো সূত্রের সিদ্ধান্ত থেকেও আমরা একাধিক উপায়ে আণবিক ওজন নির্ণয় করতে পারি।
যেমন—

(1) এই সূত্র থেকে আমরা জানি যে, প্রমাণ চাপ ও তাপমাত্রায় (N.T.P) 1 মোল পরিমাণ যে কোনও গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার। তাহলে v লিটার গ্যাসের ওজন যদি প্রমাণ অবস্থায় w গ্রাম হয়, তবে আণবিক ওজন (M) হবে,

$$M = \frac{w}{v} \times 22.4 = d \times 22.4, \text{ এখানে } d = \text{পরম ঘনত্ব।}$$

(2) আবার এই সূত্রের আর একটি সিদ্ধান্ত হ'ল—

গ্যাসের আণবিক ওজন = $2 \times$ বাষ্পঘনত্ব।

অর্থাৎ, $M = 2 \times D$. এখানে $D =$ পদার্থের বাষ্পঘনত্ব।

সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে, কোনও গ্যাসীয় পদার্থের (গ্যাস অথবা কোনও উদ্বায়ী তরল পদার্থের বাষ্প) আণবিক ওজন গণনা করতে হলে, সেই পদার্থের ঘনত্ব (পরম ঘনত্ব কিম্বা বাষ্পঘনত্ব) সঠিকভাবে মাপতে হবে। অর্থাৎ, নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তন কোনও গ্যাসের ওজন জানতে হবে।

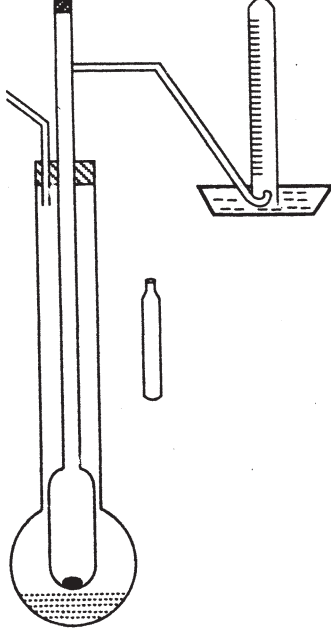
গ্যাস এবং বাষ্পের ঘনত্ব অনেক রকম পদ্ধতিতে মাপা যায়। উদ্বায়ী তরল পদার্থের আণবিক ওজন গণনা করার জন্য সাধারণত ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতির (Victor Meyer's method) সাহায্যে বাষ্পের ঘনত্ব মাপা হয়—কারণ এই পদ্ধতির পরীক্ষামূলক অংশটি অতি সহজ, যদিও এই পদ্ধতিতে তেমন সঠিক ফল পাওয়া যায় না। এই বহুল ব্যবহৃত পদ্ধতির বর্ণনা নিচে দেওয়া হল।

1.11.3. ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতি দ্বারা আণবিক ওজন নির্ণয় :

এই পদ্ধতিটির প্রধান সুবিধা হল যে, নির্দিষ্ট জ্ঞাত পরিমাণ কোনও উদ্বায়ী তরল থেকে যে বাষ্প উৎপন্ন হয়, তা দিয়ে সম পরিমাণ বায়ুকে অপসারিত করা হয়। এই অপসারিত বায়ুর আয়তন সাধারণ চাপ ও তাপমাত্রায় মাপা হয়। এই পদ্ধতির যান্ত্রিক উপকরণটি (apparatus) চিত্র (1.5)-এ দেখান হ'ল।

একটি লম্বা কাচনলের (A) (ভিক্টর মেয়ার নল) নিচের অংশ কিছুটা লম্বাটে ধরনের একটি বালবের আকারে থাকে। এই কাচনলের উপরের দিকে একটি সরু পার্শ্বনল থাকে (B), যার খোলা দিকটি একটি পাত্রে জলে ডুবিয়ে রাখা হয়। কাচনলটি সম্পূর্ণ পরিষ্কার করে নলের বালবের মধ্যে কিছুটা অ্যাসবেস্টস রেখে খোলা মুখটি রবারের ছিপি দিয়ে বন্ধ করা হয়। ভিক্টর মেয়ার নলটি কাচ বা কপারের তৈরি অপেক্ষাকৃত মোটা একটি বহিঃস্থ আবরণী নল (outer jacket) দিয়ে পরিবেষ্টিত থাকে। এই আবরণী নলের বালবে একটি তরলকে ফুটনো হয়, যার স্ফুটনো পরীক্ষণীয় তরল পদার্থের চেয়ে অন্তত 20° ডিগ্রি বেশি। এই উত্তপ্ত বাষ্পের প্রভাবে ভিতরের নলটিও গরম হবে। যখন উষ্ণতার স্থিতাবস্থা আসবে, অর্থাৎ পার্শ্বনল দিয়ে আর বুদবুদ বের হবে না, তখন একটি জলপূর্ণ অংশাঙ্কিত সরু কাচের নল পার্শ্বনলের উপর উলটিয়ে বসিয়ে দিতে

হবে। এইবার খুব তাড়াতাড়ি রবার কর্কটি খুলে সামান্য পরিমাণ (0.1 – 0.2 গ্রাম) পরীক্ষণীয় তরলপূর্ণ একটি হফ্ম্যান বোতল (ছিপিযুক্ত অতি ক্ষুদ্র বোতল) ভিক্টর মেয়ার নলের মধ্যে ফেলেই রবারের ছিপিটি পুনরায় আটকিয়ে দিতে হবে। ভিতরে পড়ামাত্রই ক্ষুদ্র বোতলের ছিপিটি আপনা থেকেই খুলে যাবে এবং তরলটি অতি দ্রুত বাষ্পে পরিণত হতে থাকবে। এই উৎপন্ন বাষ্প ভিক্টর মেয়ার নলের সম আয়তন বায়ুকে



অপসারিত করবে এবং অপসারিত বায়ু অংশাঙ্কিত নলে সংগৃহীত হতে থাকবে। যখন আর বায়ু আসবে না, তখন বায়ু সমেত নলটির মুখ আঙ্গুল দিয়ে বন্ধ করে একটি জলপূর্ণ সিলিণ্ডারে নিয়ে এমনভাবে ডুবাত্তে হবে যাতে নলের ভিতরের ও বাইরের জল একই তলে (level) থাকে। এইবার বায়ুর আয়তন মেপে নেওয়া হয়। সংগৃহীত বায়ুর এই আয়তন হবে পরীক্ষাগারের উষ্ণতায় ও বায়ুচাপে বাষ্পের আয়তনের সমান। থার্মোমিটারের সাহায্যে সিলিণ্ডারের জলের উষ্ণতা এবং ব্যারোমিটার থেকে তখনকার বায়ুচাপ মাপা হয়।

নির্দিষ্ট চাপ ও তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট ওজনের বাষ্পের আয়তন এইভাবে বের করে পদার্থটির আণবিক ওজন পূর্বোক্ত সমীকরণের সাহায্যে গণনা করা হয়।

উদাহরণ : ভিক্টর মেয়ার প্রণালীতে 0.0623 গ্রাম উদ্বায়ী তরল পদার্থ থেকে 15°C উষ্ণতা ও 750 মিলিমিটার চাপে 31.5 ঘন সে.মি. বায়ু পাওয়া গেল। 15°C উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের চাপ = 12.7 মিলিমিটার

চিত্র 1.5 ভিক্টর মেয়ার উপকরণ পদার্থটির আণবিক ওজন কত ?

গণনা : তরল পদার্থের ওজন = 0.0623 গ্রাম।

অপসারিত বায়ুর আয়তন = 31.5 ঘন সে.মি.

বায়ুচাপ = 750 মিলিমিটার, জলের উষ্ণতা = 15°C

উক্ত উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের চাপ = 12.7 মিলিমিটার

অতএব, গ্যাসের চাপ = (750 – 12.7) = 737.3 মিলিমিটার = $\frac{737.3}{760}$ অ্যাটমসফিয়ার

গ্যাসের আয়তন = 31.5 ঘন সে.মি.

$$= \frac{31.5}{1000} \text{ লিটার এবং উষ্ণতা} = (273 + 15) = 288\text{K}$$

$$\text{সুতরাং, } M = \frac{gRT}{Pv} = \frac{0.0623 \times .082 \times 288 \times 760 \times 1000}{737.3 \times 31.5}$$

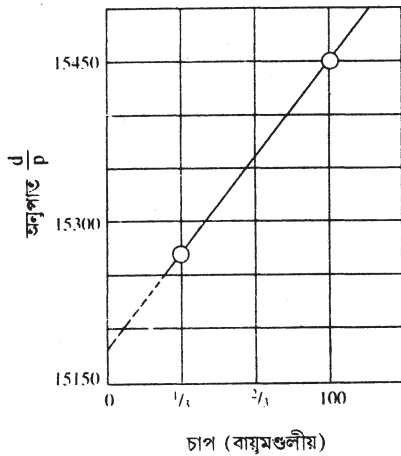
$$= 48.15 \text{ (এখানে R-এর মান লিটার-অ্যাটমসফিয়ার এককে ধরা হয়েছে।)}$$

1.12 নির্ভুল আণবিক ওজন নির্ণয় : প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতি (Method of limiting density)

আণবিক ওজন ও গ্যাসীয় ঘনত্বের পারস্পরিক সম্পর্ক (1.10) সমীকরণে প্রকাশ করা হয়েছে। সেটি হল,

$$M = \frac{gRT}{P_v} = \frac{g}{v} \frac{RT}{P} = \left(\frac{d}{P}\right)RT$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোনও গ্যাসীয় পদার্থের $\left(\frac{d}{P}\right)$ অনুপাতটি (ratio) ধ্রুবক হবার কথা, কারণ M , R —সকলেই নির্দিষ্ট। কিন্তু সাধারণত দেখা যায় যে, পরীক্ষালব্ধ $\left(\frac{d}{P}\right)$ অনুপাতের মান চাপের (P) উপর নির্ভরশীল। P -এর পরিবর্তনে $\left(\frac{d}{P}\right)$ -র মানেরও কিছুটা পরিবর্তন হয়। এর কারণ হল, কোনও গ্যাসই আদর্শ নয়। উল্লিখিত সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসসমীকরণেরই কিছুটা পরিবর্তিত রূপ। তাই বাস্তব গ্যাসের পক্ষে মোটামুটিভাবে প্রযোজ্য। ফলে যে আণবিক ওজনের মান এই পদ্ধতিতে পাওয়া যায়, সেটা নির্ভুল হয় না। বিভিন্ন চাপে পরীক্ষার ফলে আণবিক ওজনের (M) মানের কিছুটা তারতম্য হয়। অতএব $\left(\frac{d}{P}\right)$ -এর মান নির্ণয় করতে হবে, যেখানে আদর্শ গ্যাসসমীকরণটি প্রযোজ্য। আমরা জানি, প্রায় শূন্য চাপে আদর্শ সমীকরণটি যে কোনও গ্যাস মেনে চলে। কিন্তু অতি নিম্নচাপে গ্যাসের ঘনত্ব নির্ণয়ের পরীক্ষা



চিত্র 1.6 d/P বনাম P

বিশেষ ফলপ্রসূ হয় না। পরীক্ষাগত ভুলের মাত্রা বেশি হয়। পরীক্ষার ফলে দেখা গিয়েছে যে, কয়েকটি ভিন্ন ভিন্ন লঘু চাপে $\left(\frac{d}{P}\right)$ -এর মান নির্ণয় করে যদি $\left(\frac{d}{P}\right)$ বনাম P -এর লেখ আঁকা যায়, তবে একটি সরল রেখাচিত্র পাওয়া যায় (চিত্র 1.6)। এই লেখটিকে শূন্য চাপ ($p = 0$) পর্যন্ত টেনে বাড়িয়ে দিলে, শূন্য চাপে $\left(\frac{d}{P}\right)$ -এর মান অর্থাৎ, $\left(\frac{d}{P}\right)_0$ -এর মান পাওয়া যায়। এটাই $\left(\frac{d}{P}\right)$ -এর আদর্শ মান। অর্থাৎ গ্যাসটি আদর্শ হলে, $\left(\frac{d}{P}\right)$ -এর মান এরকম হ'ত। শূন্য চাপে এই অনুপাতের মান শূন্য হয় না। সুতরাং, বাস্তব গ্যাসের পক্ষে

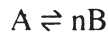
$$M = \left(\frac{d}{P}\right)_0 RT \quad \dots\dots\dots (1.11)$$

এই সমীকরণটি প্রযোজ্য। এই সমীকরণে $\left(\frac{d}{P}\right)_0$ -এর মান বসিয়ে গ্যাসীয় পদার্থের আণবিক ওজন সঠিকভাবে নির্ণয় করা যায়। শূন্য চাপ পর্যন্ত লৈখিক পরিবর্তনের এই পদ্ধতিকে বলা হয় প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতি (method of limiting density)।

1.13 অস্বাভাবিক বাষ্পঘনত্ব ও গ্যাসের বিয়োজন :

তাত্ত্বিকভাবে গ্যাসের বাষ্পঘনত্ব আণবিক ওজনের অর্ধেক ($M = 2D$)। কিন্তু দেখা যায়, কতগুলি ক্ষেত্রে, যেমন NH_4Cl , PCl_5 প্রভৃতিক্ষেত্রে পরীক্ষালব্ধ বাষ্পঘনত্ব উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে হ্রাস পায়। উষ্ণতা বৃদ্ধির ফলে এই সমস্ত পদার্থের বিয়োজন এবং ঘনত্বের হ্রাস হয়। বিয়োজনের সময় পদার্থটির সম্পূর্ণ বিয়োজন নাও ঘটতে পারে। মূল পদার্থটির যে ভগ্নাংশ বিয়োজিত হয়, তাকে পদার্থটির বিয়োজন মাত্রা বলে। বাষ্পঘনত্ব থেকে পদার্থের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করা যায়।

মনে করুন, একটি অণু A বিয়োজিত হয়ে n-সংখ্যক B অণুর সৃষ্টি করে।



প্রাথমিক অবস্থায় 1 মোল, 0 মোল

সাম্য অবস্থায় $(1 - \alpha)$ মোল, $n\alpha$ মোল

যদি 1 মোল পদার্থ নিয়ে উত্তপ্ত করা হয় এবং বিয়োজন মাত্রা α হয় তাহলে উচ্চ তাপমাত্রায় সাম্য অবস্থায় অবিয়োজিত A থাকবে, $(1 - \alpha)$ মোল এবং B থাকবে, $n\alpha$ মোল।

অর্থাৎ, বিয়োজনের ফলে 1 মোল পদার্থ পরিণত হবে $1 - \alpha + n\alpha = 1 + (n - 1)\alpha$ মোলে।

মনে করুন, স্থির উষ্ণতা ও চাপে 1 মোল গ্যাসের আয়তন V এবং যখন বিয়োজন হয়নি তখন বাষ্পঘনত্ব d_0 এবং বিয়োজনের পর বাষ্পঘনত্ব d। যদি গ্যাসটির ওজন w হয়,

$$w = d_0V \text{ এবং } w = d [1 + (n - 1)\alpha]V$$

$$\therefore \frac{d_0}{d} = 1 + (n - 1)\alpha$$

$$\therefore \alpha = \frac{(d_0 - d)}{(n - 1)d} \quad \dots\dots\dots (1.11)$$

এই সমীকরণ থেকে বিয়োজন প্রকক নির্ণয় করা সম্ভব।

উদাহরণ :

(1) 4.5 gm PCl_5 বাষ্পীভবনের ফলে $227^\circ C$ উষ্ণতায় এর 1.01325 Nm^{-2} চাপে 1.7 dm^3 আয়তন দখল করে। এর বিয়োজন প্রকক নির্ণয় করুন। ($P = 31$)



মনে করুন, বিয়োজন প্রকক = α

প্রাথমিক অবস্থায় 1 মোল 0 0

সাম্য অবস্থায় $(1 - \alpha)$ মোল α মোল α মোল

$$\text{মোট মোলসংখ্যা} = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$$M = 31 + 5 \times 35.5 = 208.5$$

$$PV = n(1 + \alpha)RT \quad P = 1.01325 \text{ Nm}^{-2}, V = \frac{1.7}{1000} \text{ m}^3$$

$$1.01325 \times \frac{1.7}{1000} = \frac{4.5}{208.5} (1 + \alpha) \times 8.32 \times (273 + 227)$$

$$(1 + \alpha) = \frac{1.01325 \times 1.7 \times 208.5}{1000 \times 4.5 \times 8.32 \times 500}$$

$$= 1.921$$

$$\therefore \alpha = 1.921$$

সুতরাং, 92.1% বিয়োজিত হয়।

1.14 সারাংশ

এই এককে আলোচনা করা হয়েছে যথাক্রমে বয়েলের সূত্র, চার্লসের সূত্র, গে-লুজাকের চাপের সূত্র, অ্যাভোগাড্রোর সূত্র, আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ, ডালটনের অংশচাপ সূত্র, গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র, স্বদন এবং ব্যারোমেট্রিক সমীকরণ। আদর্শ গ্যাসের বিভিন্ন সূত্রগুলি এবং আদর্শ গ্যাস-সমীকরণ সবই পরীক্ষালব্ধ সত্য। নানারকম উদাহরণ দিয়ে সূত্রগুলির ব্যবহার বোঝান হয়েছে।

গ্যাসীয় পদার্থের ঘনত্ব নির্ণয় করে আণবিক ওজন গণনা কীভাবে করা যায় তাও বিশদভাবে বোঝান হয়েছে। নির্ভুলভাবে আণবিক ওজন নির্ণয় করার জন্য প্রান্তিক ঘনত্ব পদ্ধতির বর্ণনা করা হয়েছে। কোনও কোনও ক্ষেত্রে অস্বাভাবিক বাষ্পঘনত্বের কারণেরও ব্যাখ্যা করা হয়েছে।

1.15 প্রশ্নাবলী

- (1) কী শর্তে একটি আদর্শ গ্যাসের চাপ $1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ এবং গাঢ়ত্ব 1 মোল dm^{-3} হবে?
- (2) 127°C উষ্ণতায় $3.03975 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে CO_2 রাখা আছে। এর গাঢ়ত্ব কত?
- (3) 100 গুণ বায়ুমণ্ডলীয় চাপে এবং 0°C উষ্ণতায় হিলিয়ামের মোলার আয়তন 0°C উষ্ণতায় এবং এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপের আয়তনের 0.01107 গুণ। হিলিয়াম পরমাণুর ব্যাসার্ধ নির্ণয় করুন। ধরুন, হিলিয়াম আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করে।
- (4) 5 gm C_2H_6 1 dm^3 আয়তনের বাল্বে রাখা আছে। যদি বাল্বটির চাপ 10 গুণ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের বেশি করা হয়, তাহলে বাল্বটি ভেঙে যায়। কত তাপমাত্রায় গ্যাসটির চাপ এই চাপের সমান হবে?
- (5) 10 gm হাইড্রোজেন এবং 64 gm অক্সিজেন 10 ডেসিমি.³ পাত্রে 473 K উষ্ণতায় রাখা আছে। মিশ্রণের মোট চাপ কত?
- (6) কার্বন ডাই-অক্সাইড ও ওজনের ব্যাপন-হার 0.58 : 0.342 : কার্বন ডাই-অক্সাইডের জানা আপেক্ষিক গুরুত্ব থেকে ওজনের আপেক্ষিক গুরুত্ব নির্ণয় করুন।
- (7) 0°C উষ্ণতায় $1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে বায়ুমধ্যস্থিত অক্সিজেন ও নাইট্রোজেনের অংশচাপ নির্ণয় করুন। বাতাসে আয়তনের শতকরা 78 ভাগ নাইট্রোজেন ও 21 ভাগ অক্সিজেন আছে।
- (8) P বনাম t^oC এবং TK লেখচিত্র অঙ্কন করুন এবং এই লেখচিত্র থেকে নতির মান বের করুন।

- (9) $1.067 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে একটি গ্যাসের আয়তন 0.2 dm^3 উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকলে $9.999 \times 10 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে গ্যাসটির আয়তন কত?
- (10) $1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে 50°C উষ্ণতায় 4.75 gm একটি গ্যাস 4 dm^3 আয়তন দখল করে। গ্যাসটির আণবিক গুরুত্ব কত?
- (11) 0.004 m^3 আয়তনের ফ্লাস্কে 0.004 kg O_2 এবং 0.01 kg N_2 27°C উষ্ণতায় রাখা আছে।
(a) প্রত্যেকটি গ্যাসের মোল-ভগ্নাংশ, (b) প্রত্যেকটি গ্যাসের অংশচাপ এবং (c) মিশ্রণের মোট চাপ নির্ণয় করুন।
- (12) $5.49 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$ চাপের 4.24 dm^3 গ্যাসকে 1.56 dm^3 আয়তনে সঙ্কুচিত করতে কত চাপের প্রয়োজন হবে? এক্ষেত্রে তাপমাত্রা অপরিবর্তিত থাকে।
- (13) ভিক্টর মেয়ার পদ্ধতিতে 0.2335 গ্রাম পদার্থ বাষ্পীভূত করা হল। দেখা গেল 29°C উষ্ণতা ও 740 মিলিমিটার চাপে অপসারিত বায়ুর আয়তন হল 0.04 ডেসিমি.³। 29°C উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের চাপ = 0.025 ডেসিমি.³। পদার্থটির আণবিক ওজন কত?
- (14) 520°C উষ্ণতায় PCl_5 -এর বাষ্পঘনত্ব = 57.92 হলে, এর বিয়োজন মাত্রা কত? ($P = 31, \text{Cl} = 35.5$)

1.16 উত্তরমালা

1. $T = 12\text{K}$, 2. 91.33 mol m^{-3} , 3. $r = 1.34\text{\AA}$, 4. 731.2 K , 5. 27.54 Jm^{-3} , 6. 50.38
 7. $\text{O}_2 = 0.213 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $\text{N}_2 = 0.79 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$.
 8. $P_0 \cdot \frac{1}{273}$ এবং K , 9. 0.213 dm^3 , 10. $0.032 \text{ Kg mol}^{-1}$.
 11. (a) $\text{O}_2 = 0.259$, $\text{N}_2 = 0.741$, (b) $p_{\text{O}_2} = 0.778 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, $p_{\text{H}_2} = 2.227 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
 (c) 3.005 Nm^{-2}
 12. $1.49 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$, 13. 166.1 , 14. 79.98%

একক 2 □ গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব

গঠন

- 2.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 2.2 গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব
- 2.3 গতিতত্ত্বের ভিত্তিতে চাপের সমীকরণ
- 2.4 গতীয় সমীকরণ থেকে গ্যাসীয় সূত্রাদির উপপাদন
- 2.5 আণবিক বেগের বণ্টন
- 2.6 ম্যাক্সওয়েলের সূত্রের তাৎপর্য
- 2.7 অণুর বিভিন্ন প্রকার বেগ নির্ণয়
- 2.8 গ্যাসীয় অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা
- 2.9 গড় মুক্ত পথ
- 2.10 গ্যাসের সান্দ্রতা
- 2.11 গ্যাসের তাপীয় পরিবাহিতা
- 2.12 গ্যাসের তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ
- 2.13 সারাংশ
- 2.14 প্রশ্নাবলী
- 2.15 উত্তরমালা

2.1 প্রস্তাবনা

গ্যাসীয় অবস্থায় সমীকরণ $PV = nRT$ পরীক্ষালব্ধ ফলের ভিত্তিতে পাওয়া গেছে। কিন্তু সমস্ত গ্যাস কেন এই সমীকরণ মেনে চলে, তাঁর নিশ্চয়ই বিশেষ কোনও যুক্তি আছে। নানা বিজ্ঞানীর বিভিন্ন পরীক্ষা-নিরীক্ষার ফলে গ্যাস সম্বন্ধে কতগুলি ধারণা করা সম্ভব হয়। বিভিন্ন বিজ্ঞানীর দীর্ঘদিনের (ক্লাসিয়াস, ম্যাক্সওয়েল, বোলৎসম্যান) প্রচেষ্টার ফলে গ্যাসের গঠন ও প্রকৃতি সম্পর্কে একটা সুনির্দিষ্ট প্রকল্পের সম্ভাবনা দেখা গেল। এই প্রকল্পকে বলা হয় গ্যাসের ত্রুণ্তিতত্ত্ব বা গতিবাদ।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি

- গ্যাসের অণুর গতীয় তত্ত্ব ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- গ্যাসের অণুর গতীয় সমীকরণ থেকে গ্যাসীয় সূত্রাদির উপপাদন করতে সক্ষম হবেন।
- আণবিক বেগ সংক্রান্ত তথ্যাদি, সংশ্লিষ্ট সমীকরণগুলির উপপাদন ও তাৎপর্য এবং গ্যাসীয় অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা নির্ধারণ পদ্ধতি ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- গ্যাসের সান্দ্রতা, তাপীয় পরিবাহিতা, তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ—এইসব ভৌতধর্ম বুঝিয়ে দিতে পারবেন।

2.2 গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব

গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব :—

কোনও তত্ত্বকে প্রতিষ্ঠিত করতে হ'লে সাধারণত কতগুলি বিষয় প্রথমে স্বীকার ক'রে নিতে হয়। এই সকল স্বীকৃতিকে স্বীকার্য বা অঙ্গীকার বলা হয়। গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের মূল স্বীকার্যগুলি নিম্নরূপ :

1. প্রতিটি গ্যাস অসংখ্য কণিকা সম্বায়ে গঠিত। এই কণাগুলিকে অণু বলে। অণুগুলি অত্যন্ত সূক্ষ্ম, এদের দেহায়তন নগণ্য। কোনও একটি গ্যাসের অণুগুলির ভর একই, কিন্তু বিভিন্ন গ্যাসের অণুগুলির ভর বিভিন্ন।
2. গ্যাস-অণুগুলি সর্বদা নানাদিকে প্রচণ্ডবেগে সরলরেখায় ইতঃস্তত ছোটাছুটি করে এবং পরস্পরের সঙ্গে ও পাত্রের ভিতরের দেওয়ালের সঙ্গে সর্বদাই সংঘর্ষ হয়—অর্থাৎ ধাক্কা মারে।
3. গ্যাস-অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বা বিকর্ষণ বল নেই।
4. গ্যাস-অণুগুলির সমস্ত ধরনের সংঘর্ষ নিজেদের মধ্যে এবং পাত্রের দেওয়ালের সঙ্গে সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক।
5. গ্যাসপাত্রের সঙ্গে অণুগুলির এরকম ধাক্কা বা সংঘর্ষের ফলেই গ্যাসের চাপের উৎপত্তি হয়।
6. অণুগুলি এত সূক্ষ্ম যে, তাদের দেহায়তন গ্যাস কর্তৃক মোট অধিকৃত আয়তনের তুলনায় নগণ্য।
7. গ্যাস-অণুগুলির মোট গতিশক্তি গ্যাসের পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক।

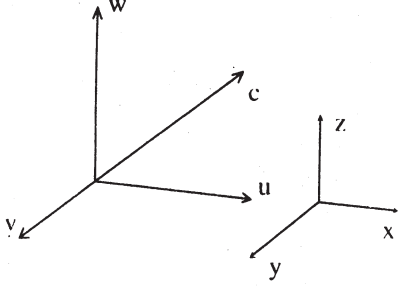
2.3 গতিতত্ত্বের ভিত্তিতে চাপের সমীকরণ

গ্যাসের গতিতত্ত্বের স্বীকার্যগুলির ভিত্তিতে গ্যাসের চাপের একটি সমীকরণ নির্ণয় করা যায়।

ধরুন, কোনও একটি গ্যাসের কিছুটা একটি ঘনকে নেয়া হ'ল। ঘনকটির পার্শ্বদৈর্ঘ্য = l । ধরুন, এ গ্যাসের প্রত্যেকটি অণুর ভর = m এবং n -সংখ্যক অণু আছে। অণুগুলি ইতঃস্তত বিভিন্ন বেগে ছোটাছুটি করেছে

এবং পরস্পরের সঙ্গে ও দেওয়ালের সঙ্গে ধাক্কা দিচ্ছে। ধরুন, অণুগুলির বিভিন্ন বেগের গড় c অর্থাৎ প্রত্যেকটি অণুই গড়ে c বেগে ছোটাছুটি করছে। পরে দেখান হবে, এই c আসলে বর্গগড়ের মূলবেগ। এই গড়বেগকে তিনটি অক্ষ অর্থাৎ x , y ও z বরাবর বিভক্ত করা যায়। ধরুন, x , y ও z অক্ষ বরাবর বেগ যথাক্রমে u , v এবং w ।

$$\text{এরকম অবস্থায় } c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$



চিত্র 2.1

এখন একটি নির্দিষ্ট অণুর প্রতি দৃষ্টি রাখুন। ধরুন এটা x -অক্ষ বরাবর u বেগে দেওয়ালের দিকে ধাবিত হচ্ছে। (চিত্র 2.1)।

দেওয়ালের সঙ্গে সংঘর্ষের পূর্বে এর ভরবেগ = mu

যেহেতু সংঘর্ষগুলি স্থিতিস্থাপক, সুতরাং সংঘর্ষের পরে অণুটি একই বেগে বিপরীত দিকে ধাবিত হবে এবং তখন এর বেগ = $-u$ ।

$$\text{ফলে ভরবেগের পরিবর্তন} = mu - (-mu) = 2mu$$

অণুটি l দূরত্ব গেলেই দেওয়ালের সঙ্গে ধাক্কা হয়। সুতরাং, প্রতি সেকেন্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা = $\frac{u}{l}$

অতএব, প্রতি সেকেন্ডে x -অক্ষপথে প্রতি অণুর মোট ভরবেগের পরিবর্তন = $2mu \times \frac{u}{l} = \frac{2mu^2}{l}$

অনুরূপভাবে, y ও z অক্ষপথে ঐ অণুটির প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের পরিবর্তন যথাক্রমে $\frac{2mv^2}{l}$ এবং $\frac{2mw^2}{l}$ ।

সুতরাং, ঐ অণুর জন্য প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন

$$\begin{aligned} &= \frac{2mu^2}{l} + \frac{2mv^2}{l} + \frac{2mw^2}{l} \\ &= \frac{2m}{l} (u^2 + v^2 + w^2) \\ &= \frac{2mc^2}{l} \end{aligned}$$

এই পরিবর্তন প্রতিটি অণুর ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

মোট অণুসংখ্যা = n

সুতরাং, প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন = $\frac{2mc^2}{l} = \text{বল}$ (নিউটনের গতিসূত্র থেকে)

এই বল ঘনকের ছয়টি তলের উপর পড়বে।

সুতরাং, চাপ = $\frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{2mnc^2}{l \times 6l^2}$ ($\because 6l^2$ হচ্ছে ছয়টি তলের মোট ক্ষেত্রফল)

$$\therefore P = \frac{2mnc^2}{6l^3}$$

আবার, $l^3 = v$, ঘনকের আয়তন।

$$\text{সুতরাং, } P = \frac{1}{3} \cdot \frac{mnc^2}{V}$$

$$\therefore PV = \frac{1}{3} mnc^2 \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

এটাই গ্যাসের চাপের সমীকরণ।

$$\text{অণুগুলির মোট ভর} = mn, \text{ আয়তন} = V \text{ এবং ঘনত্ব} = \frac{mn}{V} = \rho$$

$$\text{সুতরাং, সমীকরণটিকে নিম্নরূপে লেখা যায় : } P = \frac{1}{3} \cdot \frac{mn}{V} c^2$$

$$\text{অর্থাৎ, } P = \frac{1}{3} \rho c^2 \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

ঘনকপাত্র নিয়ে এই সমীকরণটি নির্ণয় করা হলেও, এটা যে কোনও আকৃতির পাত্রের পক্ষে প্রযোজ্য। কারণ, সেক্ষেত্রে পাত্রের মোট আয়তনকে অসংখ্য ছোট ছোট ঘনক-সমবায়ে গঠিত বলে ধরা যেতে পারে এবং ঐ সকল সূক্ষ্ম ঘনকের প্রত্যেকটির ক্ষেত্রের সমীকরণটি খটিবে।

2.4 গতীয় সমীকরণ থেকে গ্যাসীয় সূত্রাদির উপপাদন

প্রত্যক্ষভাবে উপরিউক্ত সমীকরণটির সত্যতা যাচাই করা সম্ভব নয়। কিন্তু পরোক্ষভাবে এটা সম্ভব। গ্যাসীয় সূত্রাবলী পরীক্ষালব্ধ। এই সূত্রগুলি যদি এই সমীকরণ থেকে প্রতিপন্ন করা যায়, তাহলেই সমীকরণটি ও এটার পেছনের যুক্তিগুলির সত্যতা গ্রাহ্য হবে। বস্তুত গ্যাসীয় সূত্রাবলী সহজেই এই সমীকরণ থেকে উৎপন্ন করা যায়।

(ক) বয়েলের সূত্র :

$$\text{গতীয় সমীকরণটি হল, } PV = \frac{1}{3} mnc^2$$

$$\text{বা, } PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnc^2$$

$$\text{কিন্তু, } \frac{1}{2} mnc^2 = n \times \frac{1}{2} mc^2 = \text{গ্যাসের মোট গতীয় শক্তি}$$

$$\text{আবার, গতিশক্তি} \propto T$$

$$\text{বা, } \frac{1}{2} mnc^2 = K'T. (K' = \text{ধ্রুবক})$$

$$\text{বা, } PV = \frac{2}{3} K'T$$

$$\text{বা, } PV = KT (k = \text{ধ্রুবক}) \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

সুতরাং, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় $PV = \text{ধ্রুবক}$ । এটাই বয়েলের সূত্র।

(খ) চার্লসের সূত্র :

বয়েলের সূত্র প্রমাণের সময় পাওয়া গেছে,

$$PV = \frac{2}{3} K'T$$

অথবা, $V = \frac{2}{3} \frac{K'}{P} T$ (2.4)

সুতরাং, নির্দিষ্ট চাপে $V \propto T$ অর্থাৎ $\frac{V}{T} =$ ধ্রুবক। এটাই চার্লস সূত্র।

(গ) অ্যাভোগাড্রো সূত্র :

একই চাপে (P) সমান আয়তনের (V) দুটি বিভিন্ন গ্যাস নিলে

$$PV = \frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2, \text{ প্রথম গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।}$$

$$PV = \frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2, \text{ দ্বিতীয় গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।}$$

অতএব, $\frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2$ (2.5)

আবার দুটি গ্যাসের উষ্ণতা যদি সমান হয়, তবে প্রত্যেক অণুর গড় গতিশক্তিও সমান হবে।

অর্থাৎ, $\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2$ (2.6)

(2.5) ও (2.6) সমীকরণ থেকে পাই

$$\frac{2}{3} n_1 = \frac{2}{3} n_2$$

অথবা, $n_1 = n_2$

অর্থাৎ, একই উষ্ণতা ও চাপে সমান আয়তনের দুটি গ্যাসে অণুর সংখ্যা সমান। এটাই অ্যাভোগাড্রো সূত্র।

(ঘ) গ্রাহামের গ্যাস-ব্যাপন সূত্র :

গতিশক্তি সমীকরণ থেকে আমরা পাই

$$PV = \frac{1}{3} mnc^2$$

অর্থাৎ, $c^2 = \frac{3PV}{mn}$

অথবা, $c = \sqrt{\frac{3PV}{mn}}$

$$\frac{mn}{V} = \frac{\text{মোট ভর}}{\text{আয়তন}} = \text{ঘনত্ব} = d$$

সুতরাং, $c = \sqrt{\frac{3P}{d}}$ (2.7)

অন্যান্য অবস্থা অপরিবর্তিত রাখলে গ্যাসের ব্যাপন হার (r) গ্যাসের অণুগুলির গড় গতিবেগের (c) উপর নির্ভরশীল।

অর্থাৎ, $r \propto c$

সুতরাং, $r = k'c = k' \sqrt{\frac{3P}{d}}$

বা, $r \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$, যখন P অপরিবর্তিত থাকে।

এটাই গ্রাহামের গ্যাস-ব্যাপন সূত্র।

(ঙ) ডালটনের অংশচাপ সূত্র : ধরুন, একটি পাত্রে m_A ভরবিশিষ্ট একটি গ্যাস A-র n_A সংখ্যক অণু আছে। গভীয় সমীকরণ থেকে পাই

$$P_A = \frac{m_A n_A c_A^2}{3V} \quad [c_A = A \text{ গ্যাসের অণুর গড় বর্গবেগের বর্গমূল}]$$

এখন ঐ পাত্রটি খালি করে ঐ পাত্রে একই উষ্ণতায় m_B ভরবিশিষ্ট একটি গ্যাস B-র n_B সংখ্যক অণু রাখা হল। তাহলে, $P_B = \frac{m_B n_B c_B^2}{3V}$ [$c_B = B$ গ্যাসের অণুর গড় বর্গবেগের বর্গমূল]

এখন যদি দুটি গ্যাস পরস্পরের উপর বিক্রিয়াহীন এবং একত্রে ঐ পাত্রে একই উষ্ণতায় রাখা হয়, তবে ক্রান্তিতত্ত্বের সমীকরণ থেকে এদের সম্মিলিত চাপ (P) হবে—

$$P = \frac{m_A n_A c_A^2}{3V} + \frac{m_B n_B c_B^2}{3V}$$

$$P = P_A + P_B$$

এটাই ডালটনের অংশচাপ সূত্র।

2.5 আণবিক বেগের বণ্টন

গ্যাসের গতিতত্ত্বে বলা হয়েছে যে, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাসের সমস্ত অণুগুলি একটি বিশেষ গড়বেগে (অর্থাৎ গড় বর্গের মূলবেগে) ছোঁটাছুঁটি করে। বস্তুত, সকল অণুর গতিবেগ সমান নয়। অনবরত সংঘর্ষের ফলে প্রত্যেকটি অণুর শক্তি ও বেগের পরিবর্তন ঘটে। অর্থাৎ, অণুগুলির মধ্যে শক্তি ও বেগের পুনর্বণ্টন অনবরত ঘটে। ম্যাক্সওয়েল (1860) তাত্ত্বিক যুক্তি দিয়ে অঙ্কের সাহায্যে প্রমাণ করেন যে, মোট অণুগুলির একটা নির্দিষ্ট অংশের গতিবেগ নির্দিষ্ট হবে। অর্থাৎ, অণুগুলির মধ্যে কতগুলি c গতিবেগ বিশিষ্ট হবে তা অঙ্কের দ্বারা জানা সম্ভব। ম্যাক্সওয়েল প্রথমে নিম্নোক্ত বিষয়গুলি স্বীকার করে নেন।

(i) কোনও গ্যাসে অণুগুলির বেগ শূন্য থেকে অসীম পর্যন্ত হতে পারে।

(ii) স্থিতাবস্থায় গ্যাসটির ঘনত্ব সর্বত্র সমান।

(iii) যদিও প্রত্যেকটি অণুর বেগ নিয়ত পরিবর্তিত হয়, তবুও নির্দিষ্ট সংখ্যক অণুর বেগ নির্দিষ্ট সীমার মধ্যে থাকবে। এই অবস্থাকেই গ্যাসের স্থিতাবস্থা বলে।

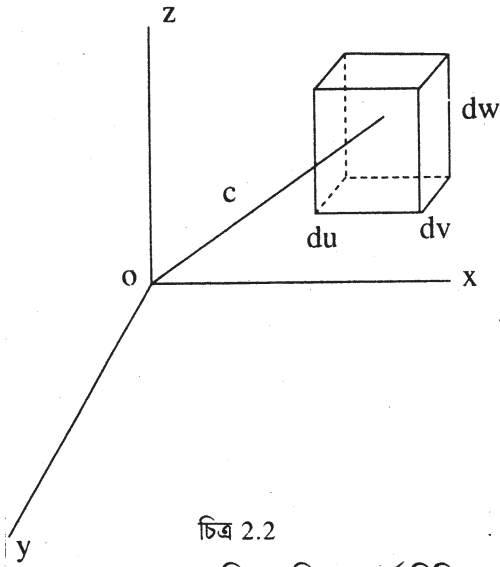
গণনা :

ধরুন, একটি গ্যাসের এক সি.সি. আয়তনে n-সংখ্যক অণু আছে। একটি অণু কল্পনা করুন, যার বেগ c এবং x, y, ও z অক্ষ বরাবর c বেগের উপাংশ যথাক্রমে u, v এবং w।

$$\text{সুতরাং, } c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

ধরুন, u, v এবং w পরস্পরের উপর নির্ভরশীল নয়।

সুতরাং, u উপাংশের মান u থেকে $u + du$ -এর মধ্যে থাকার সম্ভাবনা হবে $f(u)du$ । অনুরূপ হবে v এবং w উপাংশের ক্ষেত্রে। অপেক্ষক f -এর প্রকৃতি সবার বেলায় একই থাকবে। সুতরাং, অণুর বেগের u



চিত্র 2.2

উপাংশের মান u থেকে $u + du$, v উপাংশের মান v থেকে $v = dv$ এবং w উপাংশের মান w থেকে $w + dw$ -এর মধ্যে থাকার সম্ভাবনা, $w = f(u)f(v)f(w)du dv dw$... (2.9)

মনে করুন, বেগের প্রত্যেক উপাংশকে ক্ষুদ্রতম পরিমাণ δu , δv এবং δw পরিবর্তন করা হ'ল যাতে বেগের মান c অপরিবর্তিত থাকে। (চিত্র 2.2).

অর্থাৎ, $\partial c = 0$ সুতরাং, $\partial c^2 = 0$

2.8 সমীকরণ থেকে পাই

$$\partial c^2 = \partial (u^2 + v^2 + w^2)$$

$$\text{অর্থাৎ, } 2c\partial c = 2u\delta u + 2v\delta v + 2w\delta w$$

$$\text{অতএব, } u\delta u + v\delta v + w\delta w = 0 \quad \dots\dots (2.10)$$

[যেহেতু $\partial c = 0$]

যেহেতু অণুগুলির গতি সম্পূর্ণ বিক্ষিপ্ত এবং নির্দিষ্ট দিক নেই সুতরাং, $f(u)f(v)$ এবং $f(w)$ -এর মান অপরিবর্তিত থাকবে যদি c -র মান পরিবর্তিত না হয়।

$$\text{অর্থাৎ, } \delta[f(u)f(v)f(w)] = 0$$

$$\text{বা, } f'(u)f(v)f(w)\delta u + f(u)f'(v)f(w)\delta v + f(u)f(v)f'(w)\delta w = 0$$

$$[f'(u) = df(u)/du] \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

(2.11) সমীকরণকে $f(u)f(v)f(w)$ দিয়ে ভাগ করলে পাওয়া যায়

$$\frac{f'(u)}{f(u)} \delta u + \frac{f'(v)}{f(v)} \delta v + \frac{f'(w)}{f(w)} \delta w = 0 \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

2.10 সমীকরণকে x দ্বারা গুণ করে 2.12 নং সমীকরণের সাথে যোগ করলে পাওয়া যায় (x যে কোনও গুণনীয়ক)।

$$\left(\frac{f'(u)}{f(u)} + xu\right)\delta u + \left(\frac{f'(v)}{f(v)} + xv\right)\delta v + \left(\frac{f'(w)}{f(w)} + xw\right)\delta w = 0 \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

2.13 সমীকরণের তিনটি বন্ধনীর প্রতিটির মান শূন্য হবে

$$\therefore \frac{f'(u)}{f(u)} + xu = 0 \quad \text{বা, } \frac{f'(u)}{f(u)} = -xu$$

$$\text{বা, } d \ln f(u) = -xu \quad \text{বা, } \int d \ln f(u) = -\int xu$$

$$\text{বা, } \ln f(u) = -x \frac{u^2}{2} + \ln A \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

[$\ln A$ সমাকলন ধ্রুবক]

বা, $f(u) = A \cdot e^{-xu^2/2}$ (2.15)

সুবিধার্থে, $\frac{x}{2} = \frac{1}{\alpha^2}$ ধরা হল।

সুতরাং, 2.15 সমীকরণটি হয়

$f(u) = A \cdot e^{-u^2/\alpha^2}$ (2.16)

অনুরূপভাবে, $f(v) = A \cdot e^{-v^2/\alpha^2}$ (2.17)

এবং, $f(w) = A \cdot e^{-w^2/\alpha^2}$ (2.18)

2.16, 2.17 এবং 2.18 সমীকরণকে 2.9 সমীকরণে বসিয়ে পাই

$W = A^3 \cdot e^{-(u^2 + v^2 + w^2)/\alpha^2} du dv dw$
 $= A^3 \cdot e^{-c^2/\alpha^2} du dv dw$ (2.19)

এখন ধ্রুবক দুটি A এবং α -র মান নির্ণয় করতে হবে। এটা নিম্নোক্ত উপায়ে করা হয়।

যেহেতু বেগের উপাংশগুলির মান $-\alpha$ থেকে $+\alpha$ পর্যন্ত হবে,

সুতরাং, $\int_{-\alpha}^{+\alpha} f(u) du = 1$ হবে

বা, $\int_{-\alpha}^{+\alpha} A \cdot e^{-u^2/\alpha^2} du = 1$ (2.20)

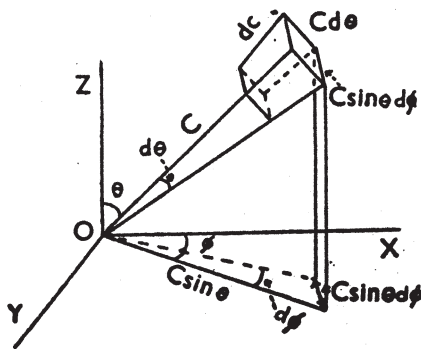
সুতরাং, সমাকলন করে পাই [সমীকরণ 2.16 থেকে পাই]

$A \cdot \pi^{1/2} \alpha = 1$ (2.21)

অর্থাৎ, $A = \frac{1}{\pi^{1/2} \alpha}$ (2.22)

সমীকরণ 2.19 থেকে পাই

$dv = C d\theta \times C \sin\theta d\phi \times dc$



চিত্র 2.2(a)

$w = \frac{1}{\pi^{3/2} \alpha^3} e^{-c^2/\alpha^2} du dv dw$ (2.23)

কার্টেসিয়ান স্থানাঙ্ক থেকে পোলার স্থানাঙ্কে রূপান্তরিত করলে সমীকরণ (2.23) হবে

$w = \frac{1}{\pi^{3/2} \alpha^3} e^{-c^2/\alpha^2} c^2 dc \sin\theta d\theta d\phi$... (2.24)

[$\therefore du dv dw = c^2 dc \sin\theta d\theta d\phi$] [চিত্র 2.2(a)]

ধরা যাক, c থেকে c + dc বেগের মধ্যে অণুদের থাক সংখ্যা dn_c ।

সুতরাং, গ্যাসীয় সমস্ত অণুর যে ভগ্নাংশের বেগ c থেকে c + dc-র মধ্যে হবে (দিক নিরপেক্ষ)

$$w = \frac{dn_c}{n} = \frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3} e^{-c^2/\alpha^2} c^2 dc \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$\frac{dn_c}{n} = \frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3} e^{-c^2/\alpha^2} c^2 dc \cdot 2 \cdot 2\pi$$

$$= \frac{4}{\pi^{1/2}\alpha^3} e^{-c^2/\alpha^2} c^2 dc \quad \dots\dots\dots (2.25)$$

এখন আমরা জানি, অণুগুলির গড় বর্গবেগ

$$\bar{c}^2 = \frac{\int_0^\alpha c^2 dn_c}{n} \quad \dots\dots\dots (2.26)$$

2.25 সমীকরণের মান 2.26-এ বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\bar{c}^2 = \frac{4}{\pi^{1/2}\alpha^3} \int_0^\alpha e^{-c^2/\alpha^2} c^4 dc$$

$$= \frac{4}{\pi^{1/2}\alpha^3} \times \frac{3\pi^{1/2}\alpha^5}{8} = \frac{3}{2} \alpha^2$$

$$\therefore \alpha^2 = \frac{2\bar{c}^2}{3} \quad \dots\dots\dots (2.26a)$$

2.1 সমীকরণ থেকে আমরা জানি

$$PV = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2$$

এক মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে $n = N$

$$PV = \frac{1}{3} mN \bar{c}^2 \quad \text{এবং} \quad PV = RT$$

$$\text{অথবা, } RT = \frac{1}{3} mN \bar{c}^2$$

$$\text{বা, } \bar{c}^2 = \frac{3RT}{mN} \quad \dots\dots\dots (2.27)$$

2.26 এবং 2.27 সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$\alpha^2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{3RT}{mN}$$

$$\text{অথবা, } \alpha^2 = \frac{2RT}{mN}$$

$$\alpha^2 = \frac{2kT}{m} \quad \text{যেহেতু, } k = \frac{R}{N} \text{ (বোলজম্যান ধ্রুবক)}$$

$$\text{সুতরাং, } 1/\alpha^2 = \frac{m}{2kT} \quad \dots\dots\dots (2.28)$$

2.28 থেকে α^2 -এর মান 2.25-এ বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\frac{dn_c}{n} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc \quad \dots\dots\dots (2.29)$$

$$\frac{dn_c}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc$$

$$\text{অথবা, } \frac{1}{n} \frac{dn_c}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 \quad \dots\dots\dots (2.30)$$

$$\text{অথবা, } \frac{1}{n} \frac{dn_c}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-Mc^2/2RT} c^2 \quad \dots\dots\dots (2.31)$$

2.29, 2.30 এবং 2.31 সমীকরণগুলি অণুর বেগের বণ্টন সংক্রান্ত ম্যাক্সওয়েলের সূত্র।

অণুর শক্তির বণ্টন সূত্র নিম্নবর্ণিত উপায়ে পাওয়া যায়।

$$\text{এক মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে অণুর গতিশক্তি } E = \frac{1}{2} Mc^2 \quad \dots\dots\dots (2.32)$$

2.32 সমীকরণকে অবকলন করে পাই

$$dE = \frac{1}{2} M 2c dc$$

$$dE = Mc dc$$

$$\text{অথবা, } cdE = Mc^2 dc$$

$$\text{সমীকরণ (2.32) থেকে, } \left(\frac{2E}{M} \right)^{1/2} dE = Mc^2 dc$$

$$\text{বা, } (2E)^{1/2} dE = M^{3/2} e^2 dc \quad \dots\dots\dots (2.33)$$

2.31 সমীকরণটি থেকে পাই

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

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

ধরুন, dn_c অণুগুলির শক্তি dn_i

সুতরাং, 2.33 সমীকরণের মান বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\frac{dn_i}{n} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-Mc^2/2RT} \frac{(2E)^{1/2} dE}{M^{3/2}} \quad \dots\dots\dots (2.34)$$

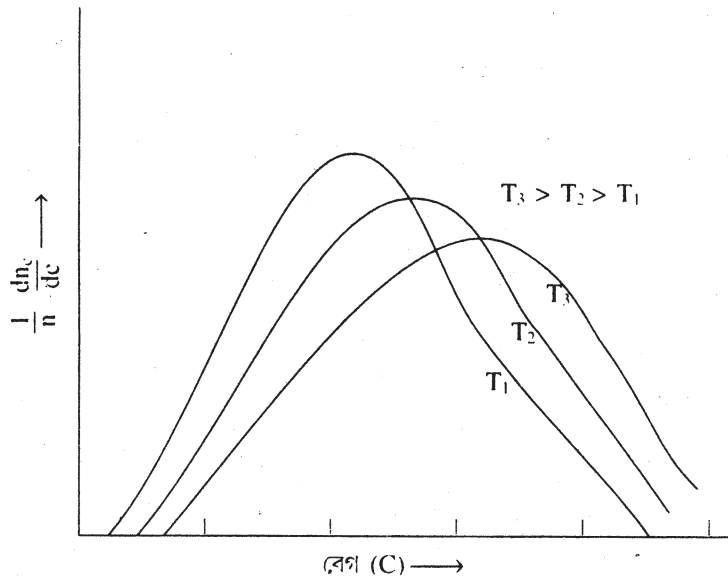
সুতরাং, $\frac{dn_1}{n} = \frac{2\pi}{(\pi RT)^{3/2}} e^{-E/RT} E^{1/2} dE$

অথবা, $\frac{1}{n} \frac{dn_1}{dE} = \frac{2\pi}{(\pi RT)^{3/2}} e^{-E/RT} E^{1/2}$ (2.35)

2.35 সমীকরণটি ম্যাক্সওয়েলের শক্তিবণ্টন সূত্র।

2.6 ম্যাক্সওয়েলের সূত্রের তাৎপর্য

বিভিন্ন উষ্ণতায় $\frac{1}{n} \frac{dn}{dE}$ বনাম c -এর লেখচিত্র হবে নিম্নরূপ (2.3)



চিত্র 2.3

এই রেখাগুলির বৈশিষ্ট্যগুলি নিম্নরূপ :

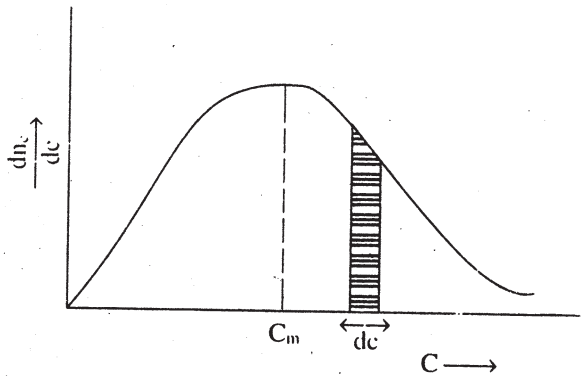
(i) অতি উচ্চবেগ ($Lt\ c \rightarrow \alpha$) বা অতি নিম্নবেগ ($Lt\ c \rightarrow 0$) সম্পন্ন অণুর সংখ্যা অতি কম।

(ii) c এবং $c + dc$ বেগের মধ্যবর্তী অণুর সংখ্যা 2.4 নং চিত্রে দাগ অঙ্কিত জায়গার ক্ষেত্রফল থেকে পাওয়া যাবে, যার মান হবে y স্থানাঙ্ক এবং বেগের সীমা (dc)-র গুণফলের সমান। লেখচিত্রের সমগ্র ক্ষেত্রফল গ্যাসের সমস্ত অণু প্রকাশ করে।

(iii) c বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে $\frac{dn_c}{n}$ এর মান বৃদ্ধি পায় এবং একটি সর্বাধিক $\frac{dn_c}{n}$ এর মানের পর

আবার হ্রাস পায়। এই শীর্ষের বেগকে সম্ভাব্যতম (most Probable) বেগ বলা হয়, কারণ অণুগুলির সর্বাধিক অংশের এই বেগ থাকে।

(iv) তাপমাত্রার পরিবর্তনের সঙ্গে বিভিন্ন উষ্ণতায় বিভিন্ন লেখচিত্র পাওয়া যায়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে রেখাটির শীর্ষদেশ কিছুটা সমতল হয়ে নিচে নেমে আসে ও ডানদিকে সরে যায় অর্থাৎ, উচ্চবেগ সম্পন্ন অণুর সংখ্যা এবং সম্ভাব্যতম বেগ বৃদ্ধি পায়, কিন্তু সম্ভাব্যতম বেগ সম্পন্ন অণুর সংখ্যা হ্রাস পায়।



চিত্র 2.4

সুতরাং, এই সূত্র থেকে আমরা দেখি যে, প্রতিনিয়ত পরস্পর সংঘর্ষের ফলে, যে কোনও মুহূর্তে গ্যাসের অধিকাংশ অণুই একটি সম্ভাব্যতম বেগ লাভ করে এবং নিতান্ত অল্প সংখ্যক অণুই হয় গতিহীন নয়তো অত্যধিক বেগসম্পন্ন।

2.7 অণুর বিভিন্ন প্রকার বেগ নির্ণয়

(i) অণুর সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগ : (সম্ভাব্যতম বেগ)

একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় গ্যাসীয় অণুর বেগের বন্টন সূত্র থেকে পাই,

$$d\left(\frac{dn_c}{dc}\right) = 0 \text{ (শীর্ষের বেগের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য)}$$

$$\text{বেগ বন্টন সূত্রটি} \quad \frac{dn_c}{dc} = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2$$

$$\frac{dn_c}{dc} = A_1 \cdot e^{-mc^2/2kT} \left[\text{যেখানে } A_1 = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \right]$$

$$d\left(\frac{dn_c}{dc}\right) = A_1 \left[c^2 e^{-mc^2/2kT} - \left(-\frac{2mc}{2kT}\right) + 2c \cdot e^{-mc^2/2kT} \right] = 0$$

$$\text{অর্থাৎ, } 2c e^{-mc^2/2kT} \left[1 - \frac{mc^2}{2kT} \right] = 0 \quad \dots\dots\dots (2.36)$$

এখন c -এর তিনটি সম্ভাব্য মান হতে পারে।

$$(i) \ c = 0, \quad (ii) \ e^{-mc^2/2kT} = 0 \quad \text{যখন, } c = \infty$$

$$\text{এবং (iii) } \left(1 - \frac{mc^2}{2kT}\right) = 0 \quad \text{বা, } \frac{mc^2}{2kT} = 1 \quad \text{বা, } c = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

প্রথম দুটি c -এর মান অসম্ভব। কারণ, $c \rightarrow 0$, $dn_c \rightarrow 0$ এবং $c \rightarrow \infty$, $dn_c \rightarrow 0$ ।

$$\text{সুতরাং, সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগ, } c_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \dots\dots\dots (2.37)$$

$$(ii) \text{ গড় বেগ, } c_a = \frac{1}{n} \int_0^\alpha dn_c \cdot c$$

$$= \frac{1}{n} \int_0^\alpha c \cdot 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 dc$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\alpha c^3 e^{-mc^2/2kT} dc.$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2 \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^2}$$

$$\begin{aligned}
&= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \times \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \\
&= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \dots\dots\dots (2.38)
\end{aligned}$$

(iii) গড় বর্গবেগের মূল, $\sqrt{\overline{c^2}} = \overline{c}$

$$\text{গড় বর্গবেগ} = \overline{c^2} = \frac{1}{n} \int_0^\alpha dn_c \cdot c^2$$

$$\overline{c^2} = \frac{1}{n} \int_0^\alpha 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 dc \cdot c^2$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\alpha c^4 e^{-mc^2/2kT} dc$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \frac{3}{8} \times \frac{\sqrt{\pi}}{\left(\frac{m}{2kT}\right)^{5/2}}$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \times \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2}$$

$$= \frac{3RT}{m}$$

$$\therefore \sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\therefore \overline{c} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \dots\dots\dots(2.39)$$

2.37, 2.38 এবং 2.39 সমীকরণগুলি থেকে পাই

$$c_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad c_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \overline{c} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\therefore c_m : c_a : \overline{c} = 1 : \sqrt{\frac{4}{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$= 1 : 1.128 : 1.224$$

2.35 সমীকরণ থেকে আমরা ম্যাক্সওয়েলের শক্তিবণ্টন সূত্র পেয়েছি

$$dn_l = 2\pi n \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

এখন সমস্ত অণুগুলির কত ভগ্নাংশের শক্তি E_1 অপেক্ষা বেশি হবে, সেটা নির্ণয় করতে হবে।

মনে করুন, E_1 অপেক্ষা বেশি শক্তি আছে এরকম অণুর সংখ্যা n_1 ।

$$\text{অতএব, } n_1 = \int_{E_1}^{\alpha} dn_1$$

2.35 সমীকরণ থেকে পাই

$$\begin{aligned} n_1 &= 2\pi n \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_{E_1}^{\alpha} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \\ &= \frac{n_1}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \int_{E_1}^{\alpha} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \end{aligned}$$

মনে করুন, $\frac{E}{kT} = x^2$, $E = x^2 kT$, $E^{1/2} = x(kT)^{1/2}$

এবং, $dE = kT d(x^2)$

$$\text{অতএব, } \frac{n_1}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{E_1/kT}}^{\alpha} x \cdot e^{-x^2} d(x^2) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{E_1/kT}}^{\alpha} x d(e^{-x^2})$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\{x \cdot e^{-x^2}\}^{\alpha} \sqrt{E_1/kT} - \int_{\sqrt{E_1/kT}}^{\alpha} e^{-x^2} dx \right]$$

$$\therefore \frac{n_1}{n} = 2 \left(\frac{E_1}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-E_1/kT} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{E_1/kT}}^{\alpha} e^{-x^2} dx$$

যখন $E_1 \gg kT$, ডানপক্ষের দ্বিতীয় সমাকলনের মান শূন্য হবে।

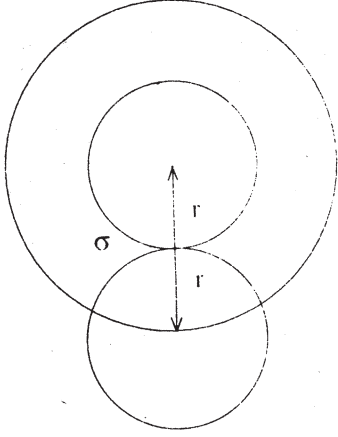
$$\text{এই অবস্থায় } \frac{n_1}{n} = 2 \left(\frac{E_1}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-E_1/kT} \dots\dots\dots (2.40)$$

এই সমীকরণ থেকে বোঝা যায় যে, তাপমাত্রা পরিবর্তনের সঙ্গে $\frac{n_1}{n}$ -এর মান পরিবর্তিত হয়।

2.8 গ্যাসীয় অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা (Collision Number)

যে কোনও গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে ক্রমাগত সংঘর্ষ ঘটছে। এক সেকেন্ডে একটি অণু অন্য অণুর সঙ্গে যতবার সংঘর্ষ করে, তাকে গ্যাসীয় অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা বলে। অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা নির্ণয়ের জন্য প্রথমেই অণুর

বিন্দুবেৎ আয়তনের পরিবর্তে অণুগুলিকে নির্দিষ্ট ব্যাসাধির্শিষ্ট আকর্ষণ-বিকর্ষণহীন দৃঢ় বর্তুল রূপে কল্পনা করতে হবে। এই অবস্থায় দুটি অণুর মধ্যে সংঘর্ষ ঘটবে তখনই, যখন দুটি অণুর মধ্যে দূরত্ব কমে হবে অণু দুটির



চিত্র 2.5(a)

ব্যাসার্ধের যোগফলের সমান। এই যোগফলকে সংঘর্ষ ব্যাস (σ) বলে। (চিত্র 2.5a) ধরুন, কোনও গ্যাসে অণুগুলির মধ্যে একটি অণু গতিশীল, অন্য অণুগুলি স্থির। A অণুর (চিত্র নং 2.5b) কেন্দ্রকে ঘিরে ও ব্যাসাধির্শিষ্ট একটি বর্তুল কল্পনা করুন। একে বলা হয় A অণুর প্রভাব বর্তুল। অন্য কোনও অণুর কেন্দ্র এই বর্তুলের পরিসীমার মধ্যে এলেই সংঘর্ষ ঘটে।

ধরুন, A অণুর গড়বেগ = c

A অণুর প্রভাব বর্তুলের প্রস্থচ্ছেদ = $\pi\sigma^2$

এক সেকেন্ডে A অণুর প্রভাব বর্তুল $\pi\sigma^2c$ আয়তনবিশিষ্ট একটি বেলনের সৃষ্টি করবে।

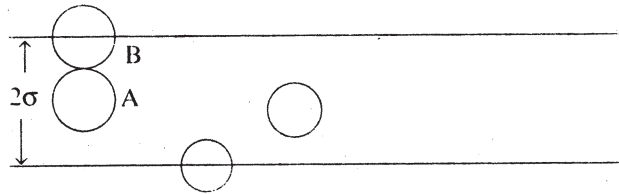
ধরুন, একক আয়তনে n -সংখ্যক অণু আছে।

এই বেলনে উপস্থিত অণুর সংখ্যা = $\pi\sigma^2cn$

কিন্তু প্রকৃতপক্ষে প্রতিটি অণুই গতিশীল।

সুতরাং, A অণুর প্রকৃত গতিবেগ n ধরে, তার

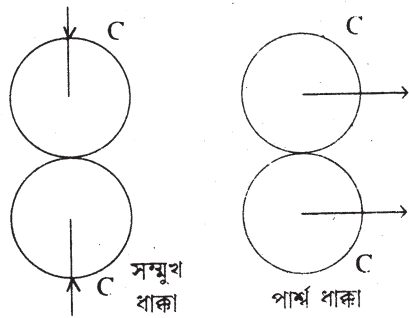
আপেক্ষিক গতিবেগ ধরা উচিত।



চিত্র 2.5(b)

বিভিন্ন দিকে গতিশীল অণুগুলির মধ্যে

নিরন্তর সংঘর্ষ হচ্ছে। দু'টি প্রান্তিক সংঘর্ষ হল, সমান্তরাল সংঘর্ষ ও বিপরীত সমান্তরাল সংঘর্ষ। সমান্তরাল সংঘর্ষে একই দিকে গতিশীল অণুদুটির সম্মুখ-পশ্চাৎ বা পাশাপাশি সংঘর্ষ ঘটে এবং অণু দু'টির গতিবেগের মধ্যবর্তী কোণটি শূন্য হয়। বিপরীত সংঘর্ষে বিপরীত দিকে গতিশীল দু'টি অণুর মুখোমুখি বা পাশাপাশি



চিত্র 2.6

সংঘর্ষ ঘটে এবং এদের গতিবেগের মধ্যে কোণটি 180° । সুতরাং এই দু'টি প্রান্তিক অবস্থার দু'টি অণুর গতির কৌণিক ব্যবধান = $180^\circ - 0^\circ = 180^\circ$, এর মাঝামাঝি 90° হবে গড় কোণ। সুতরাং, A অণুর আপেক্ষিক গতিবেগ হবে $\sqrt{2}c$ (চিত্র 2.6)

অতএব, প্রতি সেকেন্ডে একটি অণু কর্তৃক সংঘর্ষের সংখ্যা

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2cn$$

প্রতি. সি.সি.তে n সংখ্যক অণু আছে। সুতরাং, প্রতি সেকেন্ডে

এক সি. সি. গ্যাসে সংঘর্ষের সংখ্যা

$$Z = \frac{1}{2} n \cdot \sqrt{2} \pi\sigma^2cn$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2cn^2 \dots\dots\dots(2.41) \text{ এবং } C = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

যেহেতু একটি সংঘর্ষে দু'টি অণু অংশগ্রহণ করে, সেইজন্য প্রতিটি সংঘর্ষ দু'বার গণনা করা হয়। সেইজন্য 2 দিয়ে ভাগ করার প্রয়োজন হয়, প্রকৃত সংঘর্ষ সংখ্যা নির্ণয়ের জন্য।

যদি দুটি গ্যাসের মিশ্রণ নেওয়া হয়, এবং এক সি. সি. গ্যাসে A গ্যাসের n_a এবং B গ্যাসের n_b অণু বর্তমান, তাহলে এক সি. সি. গ্যাসে মোট অণুর সংখ্যা $= (n_a + n_b)$ এবং ধরুন, A ও B অণুর ব্যাস $= \sigma$

প্রতি সি. সি. গ্যাসে সংঘর্ষের সংখ্যা, $Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 c (n_a + n_b)^2$ এর থেকে শুধু A গ্যাসের অণুদের সংঘর্ষ সংখ্যা ও B গ্যাসের অণুদের সংঘর্ষ সংখ্যা বাদ দিলে পাওয়া যাবে। A এবং B অণুগুলির মধ্যে সংঘর্ষ সংখ্যা, Z_{AB}

$$\begin{aligned} \therefore Z_{AB} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 c (n_a + n_b)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 c n_a^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 c n_b^2 \\ &= \sqrt{2} \pi \sigma^2 c n_a n_b \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2.42)$$

যদি A এবং B গ্যাসের অণুগুলির ব্যাস যথাক্রমে σ_A এবং σ_B হয়, তখন গড় $\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ এবং সংযুক্ত ভর $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$, যেখানে M_a এবং M_b A ও B গ্যাসের আণবিক গুরুত্ব।

$$\text{গড়বেগ, } c = \sqrt{\frac{8RT}{2\pi\mu}}$$

(2.42) সমীকরণে এই মানগুলি বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\begin{aligned} Z_{AB} &= \sqrt{2} \pi \left(\frac{\sigma_a + \sigma_b}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{2\pi\mu}} \cdot n_a \cdot n_b \\ Z_{AB} &= (\sigma_a + \sigma_b)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu}} \cdot n_a \cdot n_b \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2.43)$$

2.9 গড় মুক্তপথ (Mean freepath)

পর পর দুটি সংঘর্ষের মধ্যে যতটুকু পথ একটি অণু অতিক্রম করে, তাকে মুক্তপথ বলে। এই সকল মুক্তপথের গড়ই গড় মুক্তপথ এবং l দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

ধরুন, একটি অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা $= Z$ এবং গতিবেগ $= c$

$$\text{অণুর গড় মুক্তপথ, } l = \frac{c}{Z} = \frac{c}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 c n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad \dots\dots\dots (2.44)$$

অতএব, অণুর সংঘর্ষ ব্যাস জানা থাকলে, l -এর মান নির্ণয় করা সম্ভব হবে।

গড় মুক্তপথের সঙ্গে তাপমাত্রা ও চাপের সম্পর্ক পাওয়া যাবে, যদি মনে করা হয় অণুর সংঘর্ষ ব্যাস তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল নয়।

আদর্শ গ্যাস সমীকরণ থেকে পাই

$$PV = n_1 RT = n_1 N k T$$

$n_1 N$ প্রকাশ করে V আয়তন গ্যাসে অণুর সংখ্যা, N অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা এবং $n_1 =$ মোল সংখ্যা।

$$\therefore P = \frac{n_1 N}{V} kT$$

$P = nkT$ যেখানে, $\frac{n_1 N}{V} =$ প্রতি একক আয়তনে অণুর সংখ্যা।

$$\therefore n = \frac{P}{kT}$$

$$\text{এখন, গড় মুক্তপথ } l = \frac{l}{\sqrt{2} \times \sigma^2 n} = \frac{l}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \frac{P}{kT}}$$

$$\therefore l = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P}$$

সুতরাং, গড় মুক্তপথ তাপমাত্রার সাথে সরল ভেদে এবং চাপের সাথে ব্যস্ত ভেদে পরিবর্তিত হয়। নিম্নে কয়েকটি গ্যাসের গড় মুক্তপথের মান দেয়া হল (এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে ও 298K উষ্ণতায়)।

গ্যাস	$l(m) \times 10^8$	গ্যাস	$l(m) \times 10^8$
He	19.0	O ₂	7.14
H ₂	12.3	N ₂	6.50
		CO ₂	4.40

উদাহরণ : প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় একটি গ্যাসের গড় মুক্তপথ নির্ণয় করুন, যেখানে গ্যাসের অণুর সংঘর্ষ ব্যাস = 2×10^{-8} cm.

$$\text{এখানে, } n = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 1000} = 2.7 \times 10^{19} \text{ অণু/সি.সি.}$$

যেহেতু 1 মোল গ্যাসের আয়তন 22.4 লিটার এবং এক মোল গ্যাসে 6.02×10^{23} টি অণু থাকে।

$$\therefore l = \frac{l}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (2 \times 10^{-8})^2 \times 2.7 \times 10^{19}}$$

$$= 2.1 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

2.10 গ্যাসের সান্দ্রতা (Viscosity of gases)

গ্যাসীয় বা তরল পদার্থের বৈশিষ্ট্য হ'ল প্রবাহন। এদের প্রবাহ সান্দ্রতার উপর নির্ভরশীল। গ্যাসীয় বা তরল পদার্থের প্রবাহের সময় ভিন্ন বেগসম্পন্ন বিভিন্ন স্তরের অণুগুলির আভ্যন্তরীণ সংঘর্ষকে সান্দ্রতা বলে। গ্যাসীয় পদার্থের সান্দ্রতা দু'টি তলের মধ্যে ভরবেগ বিনিময়ের উপর নির্ভর করে। পাশাপাশি ভিন্ন গতিবিশিষ্ট দু'টি তলের মধ্যে অণুর বিনিময় ঘটে। অধিক ভরবেগ সম্পন্ন একটি অণু অপেক্ষাকৃত কম বেগ সম্পন্ন তলে চলে গেলে, ঐ তলটির গতিবেগ বৃদ্ধি পায়। বিপরীত ঘটনায় অর্থাৎ কম ভরবেগ সম্পন্ন একটি অণু বেশি গতিশীল তলটিতে চলে এলে, ঐ তলটির গতিবেগ হ্রাস পায়। এইভাবে তল দুটির গতিবেগ সমান হবার চেষ্টা করে।

এখন দুটি সমান্তরাল তল কল্পনা করুন। একটি xy তলের উপর এবং অন্যটি xy তল থেকে z দূরত্বে আছে (চিত্র 2.7)। xy তলের উপর যে তল তার গতিবেগ শূন্য, অর্থাৎ স্থির। উপরের তলটি $+x$ অক্ষের দিকে V বেগে গতিশীল। গ্যাসটির সান্দ্রতার জন্য গতিশীল তলটি বিপরীতদিকে একটি টান অনুভব করবে। ঐ তলটির বেগ ঠিক রাখতে হলে একটি বল প্রয়োগ করতে হবে, যেটি সান্দ্রতার প্রভাবকে প্রশম করতে পারে।

এই দু'টি সমান্তরাল তলের মধ্যে বেশ কয়েকটি অনুভূমিক তল কল্পনা করুন। xy তলের উপর তল z অক্ষের দিকে যত অগ্রসর হওয়া যাবে, তলের বেগ $+x$ অক্ষের দিকে ততই বৃদ্ধি পাবে এবং এইভাবে z দূরত্বে সর্বোচ্চ তলের বেগ হবে V । এইভাবে একটি তল ও পরবর্তী তলের বেগের মধ্যে একটা গতি $\left(\frac{dV}{dz}\right)$ থেকে যায়।

অণুগুলি গতিশীল কোনও একটি স্তরের (A) উপরের স্তর (B) থেকে অণু এই স্তরে (A) অতিরিক্ত ভরবেগ এই স্তরে নিয়ে আসে এবং নিচের স্তর থেকে (C) অণু কম ভরবেগ নিয়ে এই স্তরে আসে।

মনে করুন, A স্তরটির বেগ = V ।

যদি গ্যাসীয় অণুর গড় মুক্তপথ l হয়, যে সমস্ত অণু A স্তরের নিচের স্তর থেকে A স্তরে আসে তাদের বেগ = $V - l \frac{dV}{dz}$ এবং উপরের স্তর থেকে যে সমস্ত অণু A স্তরে আসে তাদের বেগ = $V + l \frac{dV}{dz}$ ।

কোনও একটি গ্যাসে অণুগুলির গতি যে কোনও দিকেই সম্ভব। গড়ে সমস্ত অণুর $\frac{1}{3}$ অংশ z -অক্ষ বরাবর উপরে এবং নিচে গতিশীল। এই $\frac{1}{3}$ অংশের অর্ধেক, অর্থাৎ $\frac{1}{6}$ অংশ উপরের দিকে এবং $\frac{1}{6}$ অংশ নিচের দিকে গতিশীল। যদি কোনও স্তরের ক্ষেত্রফল S ধরা হয়, তাহলে $\frac{1}{6} n c_a S$ সংখ্যক অণু প্রতি সেকেন্ডে নিচের স্তরের দিকে গতিশীল, যেখানে c_a অণুর গড়বেগ এবং প্রতি সি.সি. গ্যাসে অণুর সংখ্যা = n এবং m একটি অণুর ভর।

$$\text{প্রতি সেকেন্ডে উপরের স্তর থেকে A স্তরে ভরবেগ বিনিময় হয়} = \frac{1}{6} m n c_a S \left[v + l \frac{dV}{dz} \right]$$

$$\text{প্রতি সেকেন্ডে নিচের স্তর থেকে A স্তরে ভরবেগ বিনিময় হয়} = \frac{1}{6} m n c_a S \left[v - l \frac{dV}{dz} \right]$$

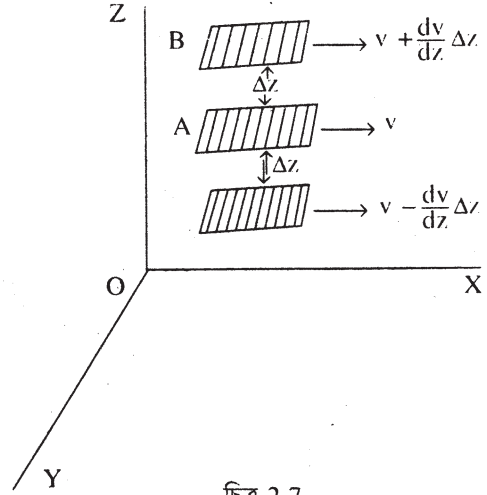
প্রতি সেকেন্ডে A স্তরে মোট ভরবেগ পরিবর্তন

$$= \frac{1}{6} m n c_a S \left[v + l \frac{dV}{dz} \right] - \frac{1}{6} m n c_a S \left[v - l \frac{dV}{dz} \right]$$

$$= \frac{1}{6} m n c_a S \times 2l \frac{dV}{dz}$$

$$= \frac{1}{3} m n c_a S \times l \frac{dV}{dz}$$

প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগ পরিবর্তনের হারকে আভ্যন্তরীণ সংঘর্ষ বল বলে।



চিত্র 2.7

নিউটন দেখান যে, এই আভ্যন্তরীণ বল, f সংযোগ ক্ষেত্রফল, S এবং বেগের নতি $\frac{dV}{dz}$ এর সঙ্গে সমানুপাতিক। অর্থাৎ, $f \propto S \cdot \frac{dV}{dz}$. $f = \eta \cdot S \cdot \frac{dV}{dz}$

সমানুপাতিক ধ্রুবক η -কে বলা হয় সান্দ্রতা গুণাঙ্ক।

যদি, $S = 1$ এবং $\frac{dV}{dz} = 1$ হয়, $f = \eta$

সুতরাং, প্রতি একক দূরত্বে দুটি একক ক্ষেত্রফলের বেগের পার্থক্য একক রাখতে যে বল প্রয়োগ করতে হয়, তাকে সান্দ্রতা গুণাঙ্ক বলে। এর একক পয়েজ। সি. জি. এস. পদ্ধতিতে এর মান ডাইন সেকেন্ড প্রতি বর্গ সে.মি। $S. I.$ পদ্ধতিতে সান্দ্রতার একক হবে NS/m^2 (নিউটন সেকেন্ড প্রতি বর্গ মিটার)।

$1NSm^{-2} = 1 \text{ Pascal Second (PAS)}$ ।

অতএব, $\eta S \frac{dV}{dz} = \frac{1}{3} mnc_a S \frac{dV}{dz}$.

$$\eta = \frac{1}{3} mn c_a l \quad \dots \dots \dots (2.45)$$

$$\text{অথবা, } \eta = \frac{1}{3} \rho c_a l \quad \dots \dots \dots (2.46)$$

এটাই হ'ল গড় মুক্তপথের সাথে সান্দ্রতার সম্পর্ক।

সান্দ্রতার সাথে তাপমাত্রার সম্পর্ক :

(2.45) থেকে আমরা পাই, $\eta = \frac{1}{3} \rho c_a l$

আবার, $c_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ এবং $l = \frac{1}{\sqrt{2} \times \sigma^2 n}$

অতএব, $\eta = \frac{1}{3} \rho \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$

$$\eta = \frac{2\sqrt{RT}}{\pi^{3/2} \sigma^2 n \sqrt{M}} \cdot \frac{1}{3} mn$$

$$\eta = \frac{2\sqrt{RT}}{3\pi^{3/2} \sigma^2 \sqrt{M}} \cdot \frac{M}{N}$$

যেখানে, $N =$ অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা।

$$\eta = \frac{2\sqrt{RTM}}{3\pi^{3/2} N \sigma^2} \quad \dots \dots \dots (2.47)$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় $\eta \propto \sqrt{T}$. কিন্তু পরীক্ষালব্ধ ফল হতে দেখা যায় η তাপমাত্রার উপর বেশি নির্ভরশীল। আয়ুঃআণবিক আকর্ষণের জন্য এই বিচ্যুতি ঘটে।

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

স্থির চাপে প্রতি সি. সি. গ্যাসে অণুর সংখ্যা (n) তাপমাত্রার ব্যস্তানুপাতিক অর্থাৎ, l তাপমাত্রার সমানুপাতিক।

$$\text{বিজ্ঞানী সাদারল্যান্ডের মতে, } \eta = k_1 \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{C}{T}} \quad \dots\dots\dots (2.48)$$

k_1 এবং C ধ্রুবক। C কে বলা হয় সাদারল্যান্ডের ধ্রুবক।

আবার স্থির উষ্ণতায়, n চাপের সঙ্গে সমানুপাতিক। সুতরাং, l চাপের সঙ্গে ব্যস্তানুপাতিক।

নিচে কয়েকটি গ্যাসের সান্দ্রতার মান দেয়া হল।

গ্যাস	$\eta = (\mu P_a S)$	(20°C উষ্ণতায়)
		$P_a S = \text{Pascal Second}$
CO ₂	14.80	
NH ₃	9.82	
CH ₄	10.87	
C ₂ H ₄	10.08	
Ar.	22.17	

$$(1 P_a S = 1 \text{ NSm}^{-2})$$

আমরা জানি, ভ্যানডারওয়াল ধ্রুবক, $b = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 N$

$$= \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{8} N$$

$$= \frac{2\pi\sigma^3 N}{3}$$

$$b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N \quad \dots\dots\dots (2.48)$$

এখন 2.47 সমীকরণ থেকে পাই—

$$\sigma^2 = \frac{2\sqrt{RTM}}{3\pi^{3/2} N \eta}$$

এখন 2.48 সমীকরণে σ^2 -এর মান বসিয়ে পাই—

$$b = \frac{2}{3} \pi \sigma^2 \sigma N$$

$$\therefore \sigma = \frac{3b}{2\pi\sigma^2 N}$$

$$\text{অথবা, } \sigma = \frac{3b}{2\pi \frac{2\sqrt{RTM}}{3\pi^{3/2} N \eta} N} = \frac{9\eta}{4} b \sqrt{\frac{\pi}{RTM}}$$

$$\text{সূত্রাং, } \sigma = \frac{9}{4} \eta b \sqrt{\frac{\pi}{RTM}} \quad \dots\dots\dots (2.49)$$

অতএব, গ্যাসের সান্দ্রতা গুণক (η) এবং ভ্যানডারওয়াল ধ্রুবক / জানা থাকলে অণুর ব্যাস জানা যায়।

উদাহরণ : 1.

অক্সিজেন অণুর ব্যাস নির্ণয় করুন যেখানে 20°C -এ $\eta = 1.92 \times 10^{-4}$ পাস্কাল সেকেন্ড এবং $b = 31.2$ c.c.

$$\text{আমরা জানি, } \sigma = \frac{9}{4} \eta b \sqrt{\frac{\pi}{RTM}}$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{9}{4} \times 1.92 \times 10^{-4} \times 31.2 \sqrt{\frac{3.14}{8.32 \times 10^7 \times 293 \times 32}} \\ &= 2.5 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 2.5 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

2.

30°C -এ এবং 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে হাইড্রোজেনের সান্দ্রতা গুণক 8.81×10^{-5} পাস্কাল সেকেন্ড এবং গড়বেগ 1.69×10^4 cm প্রতি সেকেন্ডে। গড় মুক্তপথ নির্ণয় করুন। হাইড্রোজেনের ঘনত্ব 0.09 গ্রাম/লিটার।

$$\eta = \frac{1}{3} m n \bar{c}_a l = \frac{1}{3} \rho \bar{c}_a l$$

$$l = \frac{3\eta}{\rho \bar{c}_a} = \frac{3 \times 8.81 \times 10^{-5}}{1.69 \times 10^4 \times 9 \times 10^{-5}}$$

$$l = 1.6 \times 10^4 \text{ cm.}$$

2.11 গ্যাসের তাপীয় পরিবাহিতা (Thermal conductivity of gases)

উষ্ণতা নতি বরাবর গতিশক্তির বিনিময়কে তাপীয় পরিবাহিতা বলে। অন্যভাবে, গতিশক্তির নতিকে তাপীয় পরিবাহিতা বলে। ধরুন, Z-অক্ষ বরাবর গতিশক্তির গতি $\frac{dE}{dZ}$ (Kinetic energy gradient)।

সান্দ্রতার ন্যায় প্রতি একক সময়ে S ক্ষেত্রফল জায়গায় গতিশক্তির বিনিময়

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{3} n \bar{c} S \times l \frac{dE}{dZ} \\ &= \frac{1}{3} n \bar{c} S \times l \frac{dE}{dT} \cdot \frac{dT}{dZ} \quad \dots\dots\dots (2.50) \end{aligned}$$

[যেখানে, \bar{c} বর্গগড়ের মূলবেগ এবং l গড়মুক্তপথ]

E হচ্ছে অণুর গড় গতিশক্তি।

$$\text{প্রতি একক সময়ে প্রবাহী তাপ, } Q = K. S. \frac{dT}{dZ} \quad \dots\dots\dots (2.51)$$

K তাপের পরিবাহিতাঙ্ক। প্রতি একক ক্ষেত্রফলে প্রতি একক উষ্ণতা বিভবে প্রতি একক সময়ে প্রবাহিত তাপকে তাপের পরিবাহিতাঙ্ক বলে।

2.48 এবং 2.49 সমীকরণদ্বয় থেকে পাই

$$K: S. \frac{dT}{dz} = \frac{1}{3} n \bar{c} S / \frac{dE}{dT} \cdot \frac{dT}{dz}$$

$$\therefore K = \frac{1}{3} n \bar{c} / \frac{dE}{dT} \quad \dots\dots\dots (2.52)$$

$$\text{আমরা জানি, } c_v = m \cdot c_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_2$$

একক ভরে স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ = C_v এবং m = আণবিক ভর।

$$\therefore K = \frac{1}{3} n \bar{c} / m c_v$$

$$= \frac{1}{3} m n \bar{c} / c_v$$

$$K = \frac{1}{3} \rho \bar{c} / c_v \quad \dots\dots\dots (2.53)$$

$$\text{আবার, } \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} /$$

$$\therefore K = \eta c_v \quad \dots\dots\dots (2.54)$$

2.12 গ্যাসের তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ (Heat capacity and specific heat of gases)

তাপের প্রভাবে যে কোনও গ্যাসের আয়তন ও চাপ পরিবর্তিত হয়। কোনও বস্তুর 1°C উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয়, তাকে ঐ বস্তুর তাপগ্রাহিতা বলে। 1 গ্রাম ভরের যে কোনও পদার্থের 1°C উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয়, তাকে বলা হয় ঐ পদার্থের আপেক্ষিক তাপ। এক গ্রাম মোল পদার্থের আপেক্ষিক তাপকে মোলার আপেক্ষিক তাপ বলে। মোলার আপেক্ষিক তাপ = আণবিক গুরুত্ব \times আপেক্ষিক তাপ।

গ্যাসের ক্ষেত্রে তাপগ্রাহিতা গ্যাসের চাপ এবং আয়তনের উপর নির্ভর করে। সেইজন্য গ্যাসের ক্ষেত্রে দু'টি অবস্থায় তাপগ্রাহিতার মান ভিন্ন। গ্যাসের ক্ষেত্রে তাপগ্রাহিতা বা আপেক্ষিক তাপ উল্লেখ করবার জন্য অবস্থার উল্লেখ প্রয়োজন। দু'টি অবস্থায় আপেক্ষিক তাপের মান ভিন্ন। দু'টি অবস্থায় আপেক্ষিক তাপ দু'টিকে বলা হয় (ক) স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ (c_v), (খ) স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ (c_p)।

এক পরমাণুক গ্যাস যথা আর্গন, হিলিয়াম ইত্যাদি গ্যাসকে স্থির আয়তনে উত্তপ্ত করা হয়, প্রযুক্ত তাপ অণুগুলির স্থানান্তরণ জনিত গতিশক্তি বৃদ্ধি করে। যেহেতু অণুগুলি এক পরমাণুক, অণুর ঘূর্ণনজনিত শক্তি ও কম্পনজনিত শক্তি বর্তমান থাকে না। যেহেতু গ্যাসটির আয়তন স্থির থাকে, সেইজন্য প্রসারণজনিত শক্তির প্রয়োজন হয় না।

গতীয় তত্ত্ব অনুযায়ী TK উষ্ণতায় 1 মোল গ্যাসীয় অণুর গতীয় শক্তি $= \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT$

সুতরাং, কোনও গ্যাসের উষ্ণতা T থেকে (T + 1) বৃদ্ধি করলে গতীয় শক্তি বৃদ্ধি পায়

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

$$c_v = \Delta E = 3 \text{ ক্যালরি।}$$

কিন্তু যদি স্থির চাপে এক পরমাণুক গ্যাসকে উত্তপ্ত করা হয়, গ্যাসটির প্রসারণ হয় এবং প্রসারণের জন্য অতিরিক্ত শক্তির প্রয়োজন হয়। যদি স্থির চাপ P-তে, গ্যাসটির প্রারম্ভিক ও অন্তিম আয়তন যথাক্রমে V_1 ও V_2 হয়,

$$\text{ব্যবহৃত কার্য, } W = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) = R \approx 2 \text{ ক্যালরি}$$

সুতরাং, স্থির চাপে প্রযুক্ত তাপ অণুগুলির স্থানান্তরজনিত গতিশক্তি বৃদ্ধি করে এবং প্রসারণজনিত শক্তি ব্যবহৃত হয়।

$$\text{অতএব, } c_p = \Delta E + W$$

$$= c_v + R$$

সুতরাং, এক মোল এক পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে দুই রকমের আপেক্ষিক তাপের পার্থক্য $c_p - c_v = R = 2$ ক্যালরি। (2.55)

$$\text{দুই প্রকারের আপেক্ষিক তাপের অনুপাত, } \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.66 \text{ (2.56)}$$

এই মান পরীক্ষালব্ধ ফলের সঙ্গে সামঞ্জস্যপূর্ণ।

দ্বিপারমাণবিক বা বহুপারমাণবিক গ্যাসীয় অণুর ক্ষেত্রে স্থির আয়তনে গ্যাসের উষ্ণতা যখন বৃদ্ধি করা হয়, তখন প্রযুক্ত তাপশক্তি দুটি কাজ করে : (1) গ্যাসের অণুগুলির স্থানান্তরজনিত গতীয় শক্তি বৃদ্ধি এবং (2) গ্যাসটির আন্তঃআণবিক শক্তি বৃদ্ধি।

আন্তঃআণবিক শক্তি বলতে স্থানান্তরজনিত গতীয় শক্তি ব্যতীত অন্যান্য সব শক্তি যথা, অণুর ঘূর্ণনজনিত শক্তি ও পারমাণবিক কম্পনজাত শক্তি ইত্যাদি।

স্থির চাপে উত্তপ্ত করলে উপরোক্ত দুটি ক্রিয়া ব্যতীত আরও একটি ক্রিয়া প্রসারণজনিত বাহ্যিক কার্য সম্পাদিত হয়।

$$\text{অতএব, } c_v = \frac{3}{2} R + a$$

এখানে, a = আন্তঃআণবিক শক্তি

$$\text{এবং, } c_p = \frac{3}{2} R + a + R$$

$$= \frac{5}{2} R + a$$

দুই প্রকার আপেক্ষিক তাপের পার্থক্য এক পরমাণুক গ্যাসের ন্যায়

$$c_p - c_v = \frac{5}{2}R + a - \frac{3}{2}R - a$$

$$= R = 2 \text{ ক্যালরি}$$

এখানে দুই আপেক্ষিক তাপের অনুপাত, γ

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R + a}{\frac{3}{2}R + a} \dots\dots\dots (2.57)$$

অণুর জটিলতার সঙ্গে 'a'-এর মূল্য বাড়তে থাকে, কাজেই γ -এর মান 1.66 অপেক্ষা কম হবে এবং 1-এর নিকটবর্তী হতে থাকবে, অর্থাৎ γ -এর মূল্য 1 এবং 1.66-এর মধ্যে সীমাবদ্ধ।

দ্বিপরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে $\gamma = 1.40$ এবং ত্রিপরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে $\gamma = 1.31$, ইত্যাদি।

অর্থাৎ, অণুর মধ্যে পরমাণুর সংখ্যা বৃদ্ধি বা অন্যান্য আণবিক গঠনের জটিলতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে γ -এর মান কমে যায়। γ -এর মান থেকে কোনও গ্যাসীয় অণুর পারমাণবিকতা সম্বন্ধে ধারণা করা যায়। শক্তির সমবণ্টন নীতি (equipartition of energy) থেকে জানা যায় যে, অণুর স্বাধীনতার প্রত্যেক মাত্রা (each degree of freedom) থেকে $\frac{KT}{2}$ পরিমাণ শক্তি এবং $\frac{K}{2}$ পরিমাণ তাপগ্রাহিতা পাওয়া যায়। সুতরাং, 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে এই শক্তির পরিমাণ $\frac{RT}{2}$ এবং তাপগ্রাহিতা $\frac{R}{2}$ । [তাপগ্রাহিতা $c_v = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v$]।

একপরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র 3টি ট্রানসেলেশন মাত্রা আছে। সুতরাং তাপগ্রাহিতা $3 \times \frac{R}{2} = \frac{3R}{2}$ ।

দ্বিপরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে 3টি ট্রানসেলেশন, 2টি ঘূর্ণন মাত্রা আছে এবং একটি কম্পনে 2টি মাত্রা আছে। সুতরাং, তাপগ্রাহিতা $= \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + \frac{2}{2}R = \frac{7}{2}R$ ।

অনুরূপভাবে, বহুপরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে স্বাধীনতার মাত্রা জেনে তাপগ্রাহিতা নির্ণয় করা যায়।

কয়েকটি গ্যাসের তাপগ্রাহিতা (c_v) নিচে দেওয়া হল (R-এর এককে)

গ্যাসীয় অণু	অণুদৈর্ঘ্য	ঘূর্ণন	কম্পন	c_v/R
H	1.5	0	0	1.5
H ₂	1.5	1	1	3.5
O ₂	1.5	1	1	3.5
CO ₂	1.5	1	4	6.5
H ₂ O	1.5	1.5	3	6.0

উদাহরণ :

1. 27°C উষ্ণতায় হাইড্রোজেন অণুর গড়বেগ, বর্গবেগের বর্গমূল ও সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগ কত হবে?

$$\text{গড়বেগ} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 300}{3.142 \times 2}} \text{ সেমি./সেকেণ্ড।}$$

$$= 17.82 \times 10^4 \text{ সেমি./সেকেণ্ড}$$

$$\text{গড় বর্গবেগের বর্গমূল} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 300}{2}} \text{ সেমি./সেকেণ্ড।}$$

$$= 19.34 \times 10^4 \text{ সেমি./সেকেণ্ড}$$

$$\text{সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগ} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.314 \times 10^7 \times 300}{2}} \text{ সেমি./সেকেণ্ড।}$$

$$= 15.79 \times 10^4 \text{ সেমি./সেকেণ্ড}$$

2. একটি গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ = 0.075 ক্যালরি/গ্রাম এবং স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ = 0.125 ক্যালরি/গ্রাম। গ্যাসটির আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করুন।

$$c_p - c_v = R$$

c_p ও c_v মোলার তাপ

$$c_p = M \cdot c_p$$

M = আণবিক গুরুত্ব

$$c_v = M \cdot c_v$$

c_p ও c_v আপেক্ষিক তাপ

$$\therefore M(c_p - c_v) = R$$

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

$$M = \frac{2}{0.050} = 40$$

3. এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে 298K উষ্ণতায় 1000 লিটার গ্যাসে (ক) মোট সংঘর্ষ সংখ্যা, (খ) গড় মুক্তপথ নির্ণয় করুন। নাইট্রোজেন অণুর সংঘর্ষ ব্যাস = 3.74×10^{-8} cm.

$$\text{(ক) মোট সংঘর্ষ সংখ্যা, } Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 c n^2$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22400} \times 10^6 = 2.69 \times 10^{25}$$

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \times (3.74 \times 10^{-8})^2 \times 4.75 \times 10^4 \times (2.69 \times 10^{25})^2 = 1.07 \times 10^{41}$$

$$C = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 298}{3.14 \times 28}} = 4.75 \times 10^4 \text{ সেমি./সেকেণ্ড।}$$

$$\text{(খ) গড় মুক্তপথ, } l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (3.74 \times 10^{-8})^2 \times 2.69 \times 10^{25}}$$

$$= 5.98 \times 10^{-12} \text{ সেমি.}$$

2.13 সারাংশ

এই ইউনিটে আলোচনা করা হয়েছে, গ্যাসের গতিীয় তত্ত্ব, চাপের সমীকরণ, গতিীয় তত্ত্ব থেকে গ্যাসের বিভিন্ন সূত্রের উপপাদন, আণবিক বেগের বণ্টন, ম্যাক্সওয়েলের সূত্র এবং এর তাৎপর্য, গ্যাসীয় অণুর বিভিন্ন প্রকার বেগ নির্ণয়, সংঘর্ষ সংখ্যা, মুক্তপথ, সান্দ্রতা, তাপীয় পরিবাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ। বেশ কিছু উদাহরণ দিয়ে ভিন্ন ভিন্ন ধর্মগুলোকে বুঝানো হয়েছে।

2.14 প্রশ্নাবলী

1. 27°C উষ্ণতায় হাইড্রোজেনের গড়বেগের মূল বেগ, গড়বেগ ও সম্ভাব্যতম বেগ কত হবে?
2. 0°C ও 50°C উষ্ণতায় যে কোনও গ্যাসের একটি অণুর গড় গতিীয় শক্তি বের করুন।
3. কোনও গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ = 0.153 ক্যালরি এবং স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ = 0.198 ক্যালরি। গ্যাসটির আণবিক গুরুত্ব কত?
4. এক পরমাণুক আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে দুই আপেক্ষিক তাপের অনুপাত 1.66, তবে অন্য গ্যাসের ক্ষেত্রে এটা 1.66 অপেক্ষা কম, কিন্তু 1 অপেক্ষা বেশি—এটা প্রমাণ করুন।
5. 27°C উষ্ণতায় দুই গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের মোট আণবিক গতিীয় শক্তি নির্ণয় করুন।
6. একটি গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ 0.075 ক্যালরি/গ্রাম এবং গ্যাসটির আণবিক গুরুত্ব 40 হলে, গ্যাসটির পরমাণুকতা কত?
7. প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় হাইড্রোজেন গ্যাসে সংঘর্ষ সংখ্যা নির্ণয় করুন। [সংঘর্ষ ব্যাস = 3.70×10^{-8} cm.]
8. এক অ্যাটমস্ফিয়ার চাপে ও 27°C উষ্ণতায় এক গ্রাম অ্যামোনিয়া অণুর ও এক গ্রাম মোল অণুর গতিীয় শক্তি কত?
9. কোন উষ্ণতায় নাইট্রোজেনের গড় বর্গবেগের বর্গমূল 516 মি./সে.?
10. 27°C উষ্ণতায় ও এক অ্যাটমস্ফিয়ার চাপে একটি গ্যাসের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক 150 মাইক্রোপয়েজ। গ্যাস অণুর ব্যাস নির্ণয় করুন।
11. 0°C উষ্ণতায় অক্সিজেনের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক = 1.03×10^{-6} Poise। অক্সিজেন অণুর ব্যাস নির্ণয় করুন।
12. একটি গ্যাসে 27°C উষ্ণতায় কত ভগ্নাংশ অণুর শক্তি 10 KT অপেক্ষা বেশি হইবে?
13. 27°C উষ্ণতায় মিথেনের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক নির্ণয় করুন। মিথেন অণুর সংঘর্ষ ব্যাস = 4.14×10^{-10} m.
[1.1×10^{-4} Poise]
14. 27°C উষ্ণতায় N_2 -এর সান্দ্রতা গুণাঙ্ক 0.178×10^{-4} P_a S। নাইট্রোজেনের সংঘর্ষ ব্যাস নির্ণয় করুন।
[3.74×10^{-10} m]

[Hint : 1 Poise (C.G.S) = 0.1 Pascal Second (SI) = 0.1 P_aS.]

15. 300K উষ্ণতায় $1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে N_2 গ্যাসে গড় মুক্তপথ নির্ণয় করুন। নাইট্রোজেনের সংঘর্ষ ব্যাস 0.374 nm. [$6.57 \times 10^{-10} \text{ m}$]
16. এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে ও 27°C উষ্ণতায় এক গ্রাম অ্যামোনিয়া অণুর গতিশক্তি কত?
17. দেখান যে 54°C -এ অক্সিজেনের গড় বর্গবেগের বর্গমূল তার 27°C -এ গড় বর্গবেগের বর্গমূলের দ্বিগুণ হবে না।

2.15 উত্তরমালা

- (1) $19.35 \times 10^4 \text{ cm/s}$, $17.83 \times 10^4 \text{ cm/s}$, $15.79 \times 10^4 \text{ cm/s}$.
- (2) 2.27 KJ mol^{-1} , 2.69 KJ mol^{-1} .
- (3) 44.4. (4) অনুচ্ছেদ 2.12 দেখুন। (5) 7.48 KJ. (6) 1 (7) 2.9 অনুচ্ছেদের উদাহরণ 3 দেখুন।
- (8) 220 জুল, 3.74 KJ. (9) 298.7 K. (10) 2.10 অনুচ্ছেদের উদাহরণ 1 দেখুন। (11) 2.7 Å
- (12) 4.5×10^{-5} (13) 1.1×10^{-4} পয়েজ। (14) $3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$. (15) $6.57 \times 10^{-8} \text{ m}$.
- (16) 52.9 ক্যালরি (17) $\bar{c}_1/\bar{c}_2 = 1.09$ সুতরাং, $\bar{c}_1 \neq 2\bar{c}_2$.

একক 3 □ বাস্তব গ্যাস ও গ্যাসের তরলীকরণ

গঠন :

- 3.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 3.2 অ্যামাগটের পর্যবেক্ষণ
- 3.3 বাস্তব গ্যাসের আদর্শ গ্যাস থেকে চ্যুতি
- 3.4 সংনম্যতা গুণক
- 3.5 বাস্তব গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ : ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ
- 3.6 বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতির ব্যাখ্যা
- 3.7 ভ্যানডারওয়ালস ধ্রুবকের একক ও মান
- 3.8 বয়েল উষ্ণতা নির্ণয় (ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে)
- 3.9 অবস্থার অন্যান্য সমীকরণ
- 3.10 পদার্থের ক্রান্তিক অবস্থা
- 3.11 পদার্থের ক্রান্তিক ধ্রুবক নির্ণয়
- 3.12 ক্রান্তিক অবস্থায় পদার্থের ব্যবহার
- 3.13 অবস্থার অনবচ্ছেদ
- 3.14 ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ এবং ক্রান্তিক অবস্থা
- 3.15 অনুরূপ অবস্থার সূত্র
- 3.16 ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের ত্রুটি
- 3.17 গ্যাসের তরলীকরণ
- 3.18 সারাংশ
- 3.19 প্রশ্নাবলী
- 3.20 উত্তরমালা

3.1 প্রস্তাবনা : বাস্তব গ্যাস

গ্যাসের ব্যবহার $PV = nRT$ সমীকরণ দ্বারা নিয়ন্ত্রিত। সাধারণ গ্যাসের ক্ষেত্রে গ্যাস সমীকরণটি সর্বাবস্থায় সম্পূর্ণরূপে খাটে না। বস্তুর গ্যাসগুলির ব্যবহারে এই সমীকরণ থেকে অল্পাধিক বিচ্যুতি দেখা যায়। যে গ্যাস সর্বাবস্থায় এই সমীকরণটি মেনে চলে, তাদের আমরা আদর্শ গ্যাস বলে কল্পনা করতে পারি। বাস্তবিক পক্ষে

কোনও গ্যাসই সব অবস্থায় এই সমীকরণ মেনে চলে না। এইজন্য সাধারণ গ্যাসগুলিকে বাস্তব গ্যাস বলা হয়। বিভিন্ন উষ্ণতায় ও চাপে বাস্তব গ্যাসসমূহের ব্যবহার কিরকম হবে, আমরা বিভিন্ন বিজ্ঞানীর পরীক্ষা থেকে সে বিষয়ে জানতে পারি। এই এককে বাস্তব গ্যাস সম্বন্ধে আলোচনা করা হয়েছে।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি

- আদর্শ গ্যাস থেকে বাস্তব গ্যাসের ব্যবহারগত বিচ্যুতি বুঝিয়ে দিতে পারবেন।
- বাস্তব গ্যাসের অবস্থা সম্পর্কিত সমীকরণগুলির উপপাদন ও তাৎপর্য নির্ধারণ করতে পারবেন।
- পদার্থের ক্রান্তিক অবস্থা ও গ্যাসের তরলীকরণ সংক্রান্ত মূল বিষয়গুলি ব্যাখ্যা করতে পারবেন।

3.2 অ্যামাগটের পর্যবেক্ষণ

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিভিন্ন গ্যাসের বিভিন্ন চাপে আয়তন মেপে PV-র মান নির্ণয় করে P-কে x-অক্ষে এবং PV-কে y-অক্ষে স্থাপন করে PV – P লেখচিত্র অঙ্কন করেন (চিত্র 3.1)। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাস সমীকরণ থেকে পাওয়া যায় PV = $\frac{RT}{P}$ । সুতরাং, আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে PV – P সমোষণ রেখাগুলি P অক্ষের সমান্তরাল হবে এবং এর কোটি সর্বত্র RT হবে। (অনুচ্ছেদ 1.4-এর চিত্র (iv) দেখুন)। বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে অনুভূমিক রেখার পরিবর্তে দুই রকমের লেখচিত্র পাওয়া যায়।

(i) হাইড্রোজেন, হিলিয়াম গ্যাসের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে PV-এর মান ক্রমশ বাড়তে থাকে। অর্থাৎ, সর্বত্র PV-এর মান প্রত্যাশিত মান অপেক্ষা বেশি।

(ii) অন্য গ্যাসের ক্ষেত্রে যেমন, মিথেন, নাইট্রোজেন, কার্বন ডাই-অক্সাইড প্রভৃতি গ্যাসের চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে PV-এর মান প্রত্যাশিত RT অপেক্ষা ক্রমাগত কমেতে থাকে এবং একটি সর্বনিম্ন বিন্দুতে পৌঁছায়। তারপর এই মান পুনরায় ক্রমাগত বৃদ্ধি পায় এবং RT-এর মান অতিক্রম করেও বৃদ্ধি পায়। এই PV নির্ণয়কালে উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকে।

উষ্ণতা হ্রাস করার সঙ্গে সঙ্গে সমোষণ রেখার অবতল অংশ আরও নেমে আসে এবং উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে অবতল অংশ কমে আসে এবং একটি উষ্ণতায় বিলুপ্ত হয়। এই অবস্থায় গ্যাসটি বয়েল সূত্র মেনে চলে এবং লেখচিত্রটি P অক্ষের সমান্তরাল হয়। এই উষ্ণতাকে বয়েল উষ্ণতা বলে। নাইট্রোজেনের বয়েল তাপমাত্রা 50°C । হাইড্রোজেনের বয়েল উষ্ণতার মান -165°C । সুতরাং, হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে -165°C -এর নিচে $P_V - P$ লেখচিত্রটি অন্যান্য গ্যাসের মত হবে। গাণিতিকভাবে বয়েল উষ্ণতাকে লেখা যায়,

$$\frac{\partial(PV)}{\partial P} = 0, \text{ যেখানে } P \rightarrow 0.$$

3.3 বাস্তব গ্যাসের আদর্শ গ্যাস থেকে চ্যুতি

(i) উপরে বর্ণিত PV – P লেখচিত্র থেকে বোঝা যায় যে, বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাস সমীকরণ মেনে চলে না।

(ii) প্রসারণ গুণক, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$ (3.1)

সুতরাং, α তাপমাত্রার ওপর নির্ভর করে এবং গ্যাসের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে না। কিন্তু দেখা যায় যে, সাধারণ চাপে বিভিন্ন গ্যাসের α -এর মান চাপের ওপর নির্ভর করে। এটা গ্যাস-সমীকরণের বিপরীত।

(iii) সংনম্যতা গুণক, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

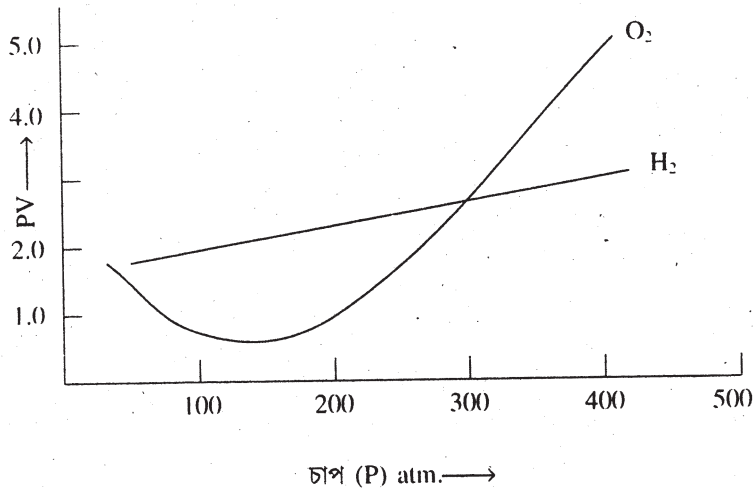
$$\beta = -\frac{1}{V} \cdot \frac{nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$
 (3.2)

সুতরাং, β শুধুমাত্র চাপের ওপর নির্ভর করে। কিন্তু বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে β -এর মান বিভিন্ন।

(iv) জুল টমসন প্রক্রিয়ার দ্বারা ঠাণ্ডা করার উপায়টি বাস্তব গ্যাসের আদর্শ গ্যাস থেকে বিচ্যুতি প্রকাশ করে।

3.4 সংনম্যতা গুণক (Compressibility factor)

PV–P লেখচিত্র (চিত্র 3.1) থেকে দেখা গেল, কম উষ্ণতায় সব বাস্তব গ্যাসই আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা বেশি সংনম্য এবং বেশি চাপে কম সংনম্য। সুতরাং, আদর্শ গ্যাস থেকে বাস্তব গ্যাসের আচরণের পার্থক্যের প্রধান



PV–P লেখচিত্র

চিত্র 3.1

কারণ, বাস্তব গ্যাসের সংনম্যতা। সংনম্যতা গুণকের সাহায্যে বাস্তব গ্যাসের সংনম্যতার পরিমাপ করা হয়।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণ : $PV = nRT$

কিন্তু বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণটি হবে, $PV = ZnRT$

কারণ এক্ষেত্রে, $PV \neq nRT$

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

Z-কে বলা হয় সংনম্যতা গুণক। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সকল উষ্ণতা ও চাপে $Z = 1$ ।

মনে করুন, একই উষ্ণতা ও চাপে একই গ্রাম-অণু সব আদর্শ গ্যাসের আয়তন = V_0 এবং বাস্তব গ্যাসের আয়তন V । সুতরাং, বাস্তব গ্যাস এবং আদর্শ গ্যাস তুলনা করলে আমরা পাই—

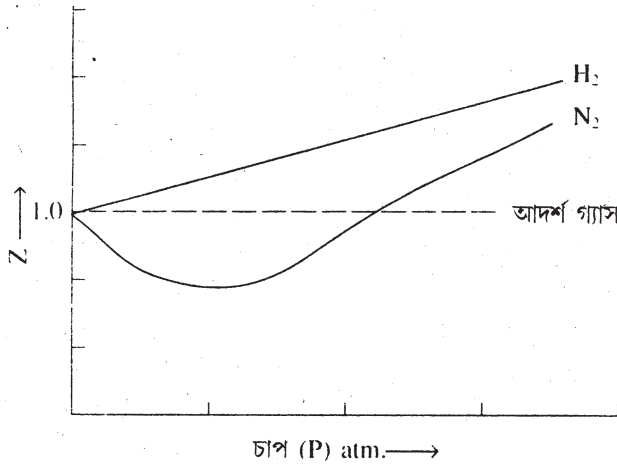
$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad \text{বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

$$\text{এবং আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, } 1 = \frac{PV_0}{nRT} \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

3.3-কে 3.4 দিয়ে ভাগ করে পাই

$$Z = \frac{V}{V_0} = \frac{\text{গ্যাসটির প্রকৃত আয়তন}}{\text{আদর্শ গ্যাসের আয়তন}}$$

অতএব, যখন $Z > 1$ বা, $V > V_0$, গ্যাসটি কম সংনম্য এবং যখন $Z < 1$ বা $V < V_0$, গ্যাসটি অধিক সংনম্য।



চিত্র 3.2

যখন $Z = 1$, তখন গ্যাসটি আদর্শ গ্যাসের মতো আচরণ করে। সুতরাং, Z-এর 1 থেকে দূরত্বই গ্যাসের আদর্শ বিচ্যুতির সূচক। (3.2 নং) চিত্রে কতগুলো গ্যাসের আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতি দেখানো হয়েছে। এখানে লক্ষ্য করলে দেখবেন যে, অল্প চাপে Z-এর মান 1-এর কাছাকাছি। অর্থাৎ, এই অঞ্চলে নাইট্রোজেন ও অন্যান্য বস্তুর গ্যাসগুলো আদর্শ গ্যাসের মতো আচরণ করে এবং অধিক চাপে $Z > 1$ এবং আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুত হয়।

সংনম্যতার কারণ : গভীর তত্ত্ব অনুযায়ী গ্যাসীয় অণুগুলিকে আয়তনহীন-বিলুপৎ ধরা হয়েছে। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে প্রতিটি অণুর নির্দিষ্ট আয়তন আছে। খুব অল্প চাপে গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি পায় এবং তখন গ্যাসের প্রতিটি অণুর আয়তন সমগ্র আয়তনের তুলনায় নগণ্য বলে ধরা যেতে পারে।

বাস্তব ক্ষেত্রে গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে আন্তঃআণবিক বল ক্রিয়া করে। চাপ প্রয়োগে গ্যাসের আয়তন কমে অণুগুলি কাছাকাছি এসে পড়লে একটি স্বল্প দূরত্বের বিকর্ষণী বল কাজ করে। আবার চাপ কমালে অণুগুলির ওপর একটি আকর্ষণী বল কাজ করে। এই বল অণুগুলির ভিতর দূরত্ব বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে কমেতে থাকে। এই বল দুটির মধ্যে কোনটি বেশি হবে তার ওপরেই বাস্তব গ্যাসের সংনম্যতা নির্ভর করে। অধিক উষ্ণতায় অণুগুলির গতিশক্তি এত বেড়ে যায় যে, এই বলগুলি বিশেষ কার্যকরী হয় না।

সুতরাং, উচ্চ উষ্ণতায় এবং খুব অল্প চাপে বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাস সমীকরণ মোটামুটি মেনে চলে।

3.5 বাস্তব গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ : ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ (VanderWaal's equation)

বাস্তব গ্যাসের আদর্শ ব্যবহার থেকে বিচ্যুতির কারণ ব্যাখ্যা করার সময় বিজ্ঞানী ভ্যানডারওয়ালস গতিতত্ত্বের দুটি সীকার্যের ত্রুটির কথা উল্লেখ করেন। যথা— (i) আয়তন-সংক্রান্ত ত্রুটি (ii) চাপ-সংক্রান্ত ত্রুটি। ভ্যানডারওয়ালস সংশোধনগুলি নিম্ন উপায়ে করেন।

(i) আয়তন সংশোধন : গতীয় তত্ত্বে অণুগুলিকে বিন্দুমাত্র কল্পনা করা হয়েছে এবং সেইজন্য এদের নিজেদের আয়তন গ্যাসের মোট আয়তনের তুলনায় নগণ্য।

অর্থাৎ, পাত্রের সমগ্র আয়তন সকল অণুর গম্যস্থান বলে মনে করা হয়। কিন্তু অণুগুলি যদি নিরেট ও অসংনম্য হয়, তবে এদের নিজস্ব আয়তন থাকবে এবং তা এদের অগম্য। অর্থাৎ, পাত্রের সমস্ত স্থানটুকু তাদের ছোঁটাছুঁটির জন্য পাওয়া সম্ভব নয়।

এক মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে এই আয়তনকে b বলে মনে করুন। তাহলে, এক মোল আদর্শ গ্যাসের আয়তন V থেকে এই আয়তন b বাদ দিলে যে আয়তন $(V - b)$ পাওয়া যায়, তা অণুগুলির চলাফেরার জন্য মুক্ত আয়তন অর্থাৎ, $(V - b)$ হ'ল সংশোধিত আয়তন।

b র মান নির্ণয় : ধরুন, প্রতি অণুর ব্যাসার্ধ $= r$ এবং প্রতি অণুর আয়তন $= \frac{4}{3} \pi r^3$

সংঘর্ষের সময় দুটি অণুর মধ্যে ন্যূনতম দূরত্ব $= 2r$ । সুতরাং, একটি অণুর কেন্দ্রকে ঘিরে $2r$ ব্যাসার্ধ নিয়ে যদি একটি প্রভাব বর্তুল আঁকা যায়, তবে সেটা হবে এই বর্তুলের আয়তন $\frac{4}{3} \pi (2r)^3$ পরিমাণ স্থান অপর অণুর কেন্দ্রের পক্ষে অগম্য (চিত্র 2.5a)। সুতরাং, দুটি অণুর অগম্য স্থান হল, $\frac{4}{3} \pi (2r)^3$ ।

যখন দুটি অণু কাছাকাছি আসবে, তখন প্রত্যেক অণুই মোটামুটি $\frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi (2r)^3$ আয়তন জুড়ে থাকবে।

সুতরাং, N -সংখ্যক অণু ($N =$ অ্যাভোগাদ্রো সংখ্যা) যে আয়তন জুড়ে থাকবে, তার আয়তন

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

$$= 4N \times \frac{1}{3} \pi r^3$$

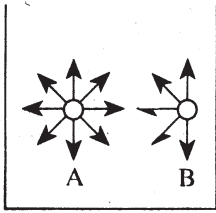
$$= 4 \times \text{অণুর সংখ্যা} \times \text{প্রতিটি অণুর আয়তন।}$$

$$= \text{অণুর মোট আয়তনের 4 গুণ।}$$

1 মোল N-সংখ্যক অণু যে আয়তন দখল করে থাকে, তাকে অণু সকলের কার্যকরী আয়তন বা সহ-আয়তন b বলে।

$$\text{অতএব, } b = \text{অণুর মোট আয়তনের 4 গুণ।}$$

গ্যাসের আয়তন থেকে এই b পরিমাণ আয়তন বাদ দিলে, গ্যাসের অণু-সঞ্চরণের প্রকৃত আয়তন পাওয়া যায়।



সুতরাং, সংশোধিত আয়তন $= (V - b)$, যেখানে b হ'ল অণুর মোট আয়তনের 4 গুণ।

চিত্র 3.3

বিদ্যমান [গ্যাসকে যে তরলে পরিণত করা যায়, সেটাই হল এই আকর্ষণ বলের উপস্থিতির প্রকৃত প্রমাণ]। চিত্র নং (3.3)-তে A অণুটি গ্যাসের মধ্যে অবস্থিত এবং এটা সবদিকে সমভাবে অন্যান্য অণুসব দিয়ে পরিবেষ্টিত এবং চারিদিক থেকে সমভাবে আকৃষ্ট। এর ফলে A অণুটি আকর্ষণমুক্ত। কিন্তু পাত্রের দেওয়ালের সন্নিকটে যে অণুটি (B) তার আকর্ষণ বল A অণুর মতো শূন্য নয়। যখন B অণুটি দেওয়ালে ধাক্কা মারতে উদ্যত তখন একে গ্যাসের ভিতরের দিকের অণুগুলি অভ্যন্তরের দিকে আকর্ষণ করবে। ফলে B অণুটি ধাক্কা খাবার সময় কিছুটা পিছুটান অনুভব করবে। এই পিছুটানের জন্য আদর্শ গ্যাসের আকর্ষণমুক্ত অণু দেওয়ালে প্রতি সেকেন্ডে যত ধাক্কা দিতে পারবে, এই বাস্তব গ্যাসের অণু তত ধাক্কা দিতে পারবে না। সুতরাং, বাস্তব গ্যাসের চাপ আদর্শ গ্যাসের চাপ থেকে কম হবে। মনে করুন, এই পিছুটানের জন্য চাপ হ্রাস $= P_i$ । যদি বাস্তব গ্যাসের দৃষ্ট চাপ P হয়, তবে আদর্শ অবস্থায় এর চাপ হ'ত $P + P_i$ ।

P_i -কে আকর্ষণজনিত অসুঃটান বলা হয়।

একটি অণু পাত্রের গায়ে আঘাত করবার পূর্ব মুহূর্তে অন্যান্য অণুগুলি দ্বারা আকৃষ্ট হয়। সুতরাং, প্রতিটি অণুর ওপর এই টান একক আয়তনে অণুর সংখ্যা বা গ্যাসের ঘনত্বের (d) সমানুপাতিক। আবার সংঘর্ষকারী মোট অণুর সংখ্যাও নির্ভর করে ঘনত্বের ওপর। সুতরাং, সংঘর্ষোদ্যত সব অণুর ওপর পিছুটান নির্ভর করে ঘনত্বের বর্গের উপর।

$$\text{অতএব, } P_i \propto d^2$$

$$\text{অথবা, } P_i \propto \frac{1}{V^2} \text{ যেহেতু, } d \propto \frac{1}{V}$$

$$\text{বা, } P_i = \frac{a}{V^2} \text{ [} a = \text{ধ্রুবক]}$$

$$\text{সংশোধনের পর 1 মোল গ্যাসের চাপ হবে } = P + P_i = P + \frac{a}{V^2}$$

সুতরাং, ভ্যানডারওয়ালস-এর শর্তানুযায়ী সংশোধনের পর এক গ্রাম-অণু গ্যাসের সমীকরণটি হবে

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

[a এবং b-কে ভ্যানডারওয়ালস ধ্রুবক বলা হয়।]

যদি n গ্রাম-অণু গ্যাস থাকে এবং আয়তন V হয় তবে, 1 গ্রাম-অণু গ্যাসের আয়তন V হবে।

$$V = \frac{V}{n}$$

এবং, (3.5)-নং সমীকরণটি হবে

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

$$\text{বা, } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

a এবং b ভ্যানডারওয়াল ধ্রুবক। এদের মান গ্যাসের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। ফলে এরা সার্বজনীন ধ্রুবক নয়। বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে এদের মান বিভিন্ন। কয়েকটি গ্যাসের ক্ষেত্রে এদের মান দেওয়া হল।

পরে অণুচ্ছেদ (3.7)-এ দেখান হবে যে, 'a'-এর একক হবে অ্যাটমসফিয়ার লিটার² মোল⁻² এবং 'b'-এর একক হবে লিটার মোল⁻¹।

গ্যাস	a অ্যাটমসফিয়ার লিটার ² মোল ⁻²	b লিটার মোল ⁻¹
হাইড্রোজেন	0.244	0.0266
অক্সিজেন	1.36	0.0318
নাইট্রোজেন	1.39	0.0394
কার্বন ডাই-অক্সাইড	3.59	0.0427
কার্বন মনোক্সাইড	1.49	0.0400

3.6 বাস্তব গ্যাসের আদর্শ গ্যাস থেকে বিচ্যুতির ব্যাখ্যা

ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ থেকে পাই

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

(i) এখন নিম্নচাপে V-এর মান বেশি এবং $V - b \approx V$ । কারণ b, V-র তুলনায় নগণ্য। আণবিক আকর্ষণের প্রভাব এক্ষেত্রে অধিক প্রবল হয়। ফলে সমীকরণটি দাঁড়ায়,

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

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

$$PV = RT - \frac{a}{V} \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

অর্থাৎ, $PV < RT$, সুতরাং, নিম্নচাপে ক্রমশ চাপ বাড়ালে PV কমতে থাকে।

(ii) চাপ যখন খুব বেশি, আয়তন অত্যন্ত কম এবং b , V -এর তুলনায় নগণ্য নয়। কিন্তু $\frac{a}{V^2}$, P অপেক্ষা অনেক কম এবং নগণ্য। অতএব, আয়তন সংশোধনী (b) প্রাধান্য পায়। সুতরাং, ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণটি হয়।

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

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

সুতরাং, PV , RT অপেক্ষা Pb -র পরিমাণ বেশি। অতএব, উচ্চচাপে চাপ যত বৃদ্ধি পাবে PV -এর মান RT অপেক্ষা তত বৃদ্ধি পাবে।

সুতরাং, দেখা যাচ্ছে যে, দুই প্রকার সংশোধনী বিপরীতমুখী। অর্থাৎ, আণবিক আকর্ষণের প্রভাব, PV -এর মানকে কমিয়ে দেয়, আর চাপ সংশোধনী PV -এর মানকে বাড়াতে থাকে। কাজেই কোনও মধ্যচাপে দুইই তুল্যমূল্যের হবে। এটাই বক্র আলেখের নিম্নতম বিন্দু বা PV -এর মানের সর্বান্নতা নির্দেশ করে।

(iii) উচ্চ উষ্ণতায় V -র মান যথেষ্ট বেশি হয়।

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

$$\text{বা, } PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$\frac{ab}{V^2}$ -এর মান অত্যন্ত ছোট, তাই উপেক্ষা করা যায়।

$$\text{সুতরাং, } PV + \frac{a}{V} - Pb = RT \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

এখন উচ্চ উষ্ণতায় V -এর মান যথেষ্ট বেশি হওয়ায় $\frac{a}{V}$ এবং b -র মান তুলনায় অতি নগণ্য হয়ে পড়ে। সুতরাং, 3.9 সমীকরণটি $PV = RT$ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণে পরিণত হয়।

(iv) হাইড্রোজেন এবং হিলিয়ামের অস্বাভাবিক ব্যবহারের কারণ হ'ল, ওদের অণুর ভর অত্যন্ত কম। ফলে আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বল, যা ভরের ওপর নির্ভরশীল, প্রায় উপেক্ষণীয়। $\frac{a}{V}$ -এর মান অত্যন্ত নগণ্য হওয়ায় উপেক্ষণীয়।

সুতরাং, 3.9 সমীকরণটি হয়

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

এই কারণেই হাইড্রোজেন এবং হিলিয়ামের PV-এর মান সাধারণ অবস্থায় প্রথম থেকেই বাড়তে থাকে।

উদাহরণ : 300K উষ্ণতায় 2 মোল অ্যামোনিয়ার আয়তন 5 লিটার। ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে গ্যাসটির চাপ কত? ($a = 4.17$ অ্যাটমসফিয়ার লিটার² মোল⁻² এবং $b = 0.0371$ লিটার মোল⁻¹)

n মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণটি নিম্নরূপ :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \\ &= \frac{2 \times 0.082 \times 300}{5 - 2 \times 0.0371} - \frac{(2)^2 \times 4.17}{(5)^2} \\ &= 9.99 - 0.67 \text{ অ্যাটমসফিয়ার} \\ &= 9.32 \text{ অ্যাটমসফিয়ার} \end{aligned}$$

3.7 ভ্যানডারওয়ালস ধ্রুবকগুলির একক ও মান

ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণে ব্যবহৃত ধ্রুবক a এবং b -কে ভ্যানডারওয়ালস ধ্রুবক বলা হয়। এদের মান বাস্তব গ্যাসের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। চাপ এবং আয়তনের এককের উপর a এবং b -র মান ও একক নির্ভর করে।

যদি চাপ, P -কে অ্যাটমসফিয়ার এবং আয়তন, V -কে লিটারে প্রকাশ করা হয়, $\frac{n^2 a}{V^2}$ এর একক অ্যাটমসফিয়ার।

$$\begin{aligned} a &= \text{অ্যাটমসফিয়ার} \times \frac{V^2}{n^2} \\ a &= \text{অ্যাটমসফিয়ার} \times \frac{\text{লিটার}^2}{\text{মোল}^2} \\ &= \text{অ্যাটমসফিয়ার লিটার}^2 \text{ মোল}^{-2} \end{aligned}$$

এবং, nb -এর একক লিটার

$$\begin{aligned} b &= \frac{\text{লিটার}}{n} \\ &= \frac{\text{লিটার}}{\text{মোল}} = \text{লিটার মোল}^{-1} \end{aligned}$$

এস. আই (S. I.) এককে a এবং b-এর মান

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

$$= \text{নিউটন মিটার}^4 \text{মোল}^{-2}$$

$$b = \frac{\text{আয়তন}}{\text{মোল}} = \frac{\text{মিটার}^3}{\text{মোল}} = \text{মিটার}^3 \text{মোল}^{-1} \quad [1 \text{ লিটার মোল}^{-1} = 10^{-3} \text{ মিটার}^3 \text{মোল}^{-1}]$$

কয়েকটি গ্যাসের দুই প্রকার এককে a এবং b-র মান দেওয়া হল।

গ্যাস	a (আটমসফিয়ার লিটার ² মোল ⁻²)	a (নিউটন মিটার ⁴ মোল ⁻²)	b (লিটার মোল ⁻¹)	b (10 ⁻³ মিটার ³ মোল ⁻¹)
হাইড্রোজেন	0.245	0.0247	0.0266	0.0266
হিলিয়াম	0.034	0.0035	0.0237	0.0237
অক্সিজেন	1.36	0.1378	0.0318	0.0318
নাইট্রোজেন	1.39	0.1408	0.0391	0.0391
ক্লোরিন	6.49	0.6577	0.0562	0.0562
কার্বন ডাই-অক্সাইড	3.59	0.3637	0.0428	0.0428
কার্বন মনোক্সাইড	1.49	0.1525	0.0400	0.0400
মিথেন	2.25	0.2279	0.0428	0.0428
সালফার ডাই-অক্সাইড	6.71	0.6780	0.0564	0.0564

3.8 ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে বয়েল উষ্ণতা নির্ণয়

বয়েল উষ্ণতায় একটি বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করে। ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ থেকে বয়েল উষ্ণতা নির্ণয় করা যায়।

1 মোলের ক্ষেত্রে ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণটি হ'ল

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

$$\text{অথবা, } P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

সুতরাং, $PV = \frac{VRT}{V-b} - \frac{a}{V}$ (V দিয়ে গুণ করে)

এই সমীকরণটির উভয় দিকে RT দিয়ে ভাগ করে পাই

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{VRT}$$

$$= \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{VRT} = \left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} - \frac{a}{VRT}$$

নিম্নচাপে $V \gg b$ এবং $\frac{b}{V}$ -এর মান 1 অপেক্ষা ছোট। $\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1}$ -কে প্রসারণ করে এবং উচ্চঘাতের পদগুলিকে অবহেলা করে পাওয়া যায়।

$$Z = 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots - \frac{a}{VRT}$$

$$Z = 1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots \quad \dots \dots \dots (3.10)$$

V-এর পরিবর্তে $\frac{RT}{P}$ বসাইয়া পাওয়া যায়

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) P + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 P^2 + \dots \quad \dots \dots \dots (3.11)$$

স্থির উষ্ণতায় P-র সাপেক্ষে অবকলন করে পাওয়া যায়

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_T + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + 2P\left(\frac{b}{RT}\right)^2 + \dots \quad \dots \dots \dots (3.12)$$

যখন, $P = 0$

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad \dots \dots \dots (3.13)$$

বয়েল উষ্ণতায় (T_b) Z - P লেখচিত্রের নতি শূন্য এবং $T = T_b$.

সুতরাং, $\left(b - \frac{a}{RT_b}\right) \frac{1}{RT} = 0$

অতএব, $b - \frac{a}{RT_b} = 0$

অর্থাৎ, $T_b = \frac{a}{Rb} \quad \dots \dots \dots (3.14)$

বয়েল উষ্ণতায় চাপের বেশ কিছুটা অঞ্চল ধরে বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করে। এখানে অণুগুলির আয়তন এবং আন্তঃআণবিক আকর্ষণ পরস্পর পরস্পরকে প্রশমিত করে। বয়েল উষ্ণতার ওপরে Z - P লেখচিত্রের নতি ধনাত্মক এবং $b > \frac{a}{RT}$, অথবা অণুর আয়তন দ্বারা গ্যাসের ব্যবহার চালিত হয়।

বয়েল উষ্ণতার নিচে $Z - P$ লেখচিত্রের নতি ঋণাত্মক হয় এবং $b < \frac{a}{RT}$. অথবা আন্তঃআণবিক আকর্ষণ দ্বারা গ্যাসের ব্যবহার চালিত হয়।

3.9 অবস্থার অন্যান্য সমীকরণ

গ্যাসের অবস্থা নির্দেশিত হয় P , V এবং T এই তিনটি নিয়ামকের সাহায্যে। এই তিনটির সম্পর্ক নির্দেশক সমীকরণকে অবস্থার সমীকরণ বলা হয়। গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন সময়ে $P - V - T$ -র মধ্যে নানারকম সমীকরণ পাওয়া যায়। যেমন, আদর্শ সমীকরণ $PV = RT$ । আবার ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ, $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, যেটা বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। কিন্তু ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণটিতেও কিছু ত্রুটি আছে। খুব উচ্চচাপে বা ক্রান্তিক উষ্ণতার কাছাকাছি অধিকাংশ বাস্তব গ্যাসই ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ মেনে চলে না। এই সমস্যা সমাধানের জন্য বাস্তব গ্যাসের ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ ছাড়াও আরও অনেকগুলি অবস্থার সমীকরণ প্রস্তাবিত হয়েছে। এদের কয়েকটি নিচে দেওয়া হ'ল।

(1) বার্থেলো সমীকরণ (Berthelot equation) :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad \dots\dots\dots (3.15)$$

এর আর একটি রূপ,

$$PV = nRT \left[1 + \frac{9PT_c}{128P_cT} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

P_c এবং T_c -কে ক্রান্তিক চাপ ও উষ্ণতা বলা হয়।

(2) ডাইটেরিসি সমীকরণ (Dieterici equation) :

$$P(V - b)e^{a/RTV} = RT \quad \dots\dots\dots (3.17)$$

(3) ক্লসিয়াসের সমীকরণ (Clausius equation) :

$$\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V - b) = RT \quad \dots\dots\dots (3.18)$$

(4) সাহা এবং বোস সমীকরণ (Saha & Bose equation) :

$$P = -\frac{RT}{2b} \log \left(1 - \frac{2b}{V} \right) e^{-a/RTV} \quad \dots\dots\dots (3.19)$$

(5) ভিরিয়াল সমীকরণ (Virial equation) : ওনস্ গ্যাসের $P - V - T$ -এর মধ্যে একটি সাধারণ সমীকরণ প্রস্তাব করেন।

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right) \quad \dots\dots\dots (3.20)$$

যেখানে B, C ইত্যাদি উষ্ণতা নির্ভর ধ্রুবক এবং দ্বিতীয়, তৃতীয় ভিরিয়াল ধ্রুবক বলা হয়। যে উষ্ণতায় B-র মান শূন্য হয়, তাকে বয়েল উষ্ণতা বলা হয়। কারণ, ঐ উষ্ণতায় গ্যাসটি বয়েল সূত্র মেনে চলে।

ভিরিয়াল সমীকরণটিকে ক্যামারলিঙ ওনস্‌ নিম্নরূপে প্রস্তাব করে

$$PV = A + B'P + C'P^2 + \dots \quad (3.21)$$

এই সমীকরণটিকে ক্যামারলিঙ ওনস্‌ সমীকরণও বলে।

নিম্নচাপে প্রথম ভিরিয়াল ধ্রুবকটির মান RT ।

যে কোনও সমীকরণকে ভিরিয়াল সমীকরণরূপে প্রকাশ করা যায়

এই সমস্ত অবস্থাবোধক সমীকরণগুলোর কোনও কোনটি আধা-তত্ত্বীয় প্রকৃতির, আবার কোনও কোনটি সম্পূর্ণ অনুমানভিত্তিক। কিন্তু এইরূপ কোনও সমীকরণেরই তত্ত্বীয়ভিত্তিক ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ অপেক্ষা উৎকৃষ্টতর নয়। গ্যাস সম্বন্ধীয় যে কোনও তত্ত্বীয় আলোচনায় ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণটিই সর্বোৎকৃষ্ট বলে সাধারণত ধরা হয়।

3.10 পদার্থের ত্রাস্তিক অবস্থা

গ্যাস এবং বাষ্প দ্বারা পদার্থের বায়বীয় অবস্থা প্রকাশ করা হয়। যে সমস্ত গ্যাসীয় পদার্থকে সহজে তরলে পরিণত করা যায়, তাকে বাষ্প বলে। যেমন, জলীয় বাষ্প, বেনজিন বাষ্প ইত্যাদি। গ্যাসকে তরলে পরিণত করতে হলে উষ্ণতা কমানো এবং চাপ বাড়ানো প্রয়োজন। কিন্তু কয়েকটি গ্যাসের ক্ষেত্রে অত্যধিক চাপ বৃদ্ধি করে এবং উষ্ণতা কমিয়েও তরলে পরিণত করা সম্ভব নয়। বিভিন্ন পরীক্ষার সাহায্যে দেখা যায় যে, প্রত্যেক গ্রামেরই একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতা আছে, যার নিচে না থাকলে যত চাপ বৃদ্ধি করা হোক না কেন, গ্যাসকে তরলে পরিণত করা যায় না।

যে নির্দিষ্ট উষ্ণতার ওপরে গ্যাসের ওপর প্রচুর চাপ প্রয়োগ সত্ত্বেও গ্যাসকে তরলে পরিণত করা যায় না, সেই উষ্ণতাকে ঐ পদার্থের ত্রাস্তিক উষ্ণতা (T_c) বলে। প্রত্যেক পদার্থের নির্দিষ্ট ত্রাস্তিক উষ্ণতা আছে। যেমন, কার্বন ডাই-অক্সাইডের ত্রাস্তিক উষ্ণতা 31.1°C ।

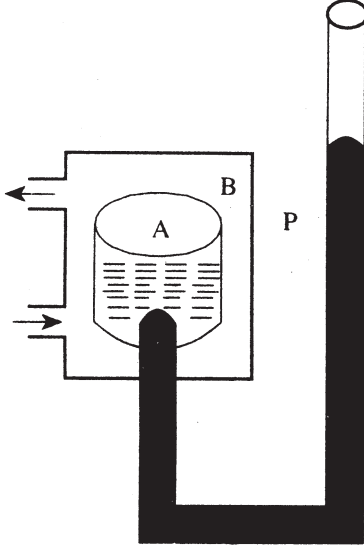
যে কোনও পদার্থের ত্রাস্তিক উষ্ণতায়, সর্বনিম্ন যে চাপে পদার্থটিকে গ্যাসীয় অবস্থা যত তরলে পরিণত করা সম্ভব, সেই চাপটিকে পদার্থের ত্রাস্তিক চাপ (P_c) বলে। কার্বন ডাই-অক্সাইডের ত্রাস্তিক চাপ 73 অ্যাটমসফিয়ার।

ত্রাস্তিক উষ্ণতা এবং ত্রাস্তিক চাপে 1 মোল পরিমাণ যে কোনও গ্যাসের আয়তনটিকে গ্যাসটির ত্রাস্তিক আয়তন (V_c) বলে। কার্বন ডাই-অক্সাইডের ত্রাস্তিক আয়তন 64.51 মিলিলিটার।

কোনও পদার্থের ত্রাস্তিক উষ্ণতা (T_c), ত্রাস্তিক চাপ (P_c) এবং ত্রাস্তিক আয়তনকে (V_c) ত্রাস্তিক ধ্রুবক বলা হয়।

3.11 পদার্থের ক্রান্তিক ধ্রুবক নির্ণয়

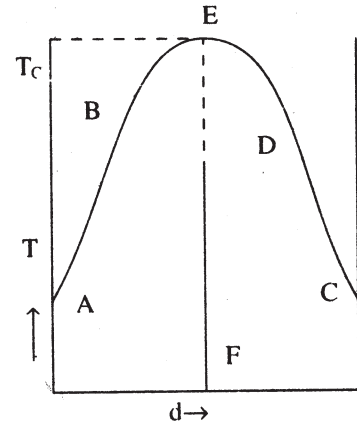
ক্রান্তিক উষ্ণতা ও চাপ নির্ণয় : (P_c and T_c) শক্ত কাচের তৈরি U আকৃতির একটি নল নেওয়া হয়। নলটির একপ্রান্ত (P) সরু, দীর্ঘ, উন্মুক্ত এবং অংশাঙ্কিত। নলটির অপরপ্রান্তে একটি বালব (R) থাকে। (চিত্র নং 3.4)। অল্প পরিমাণ কোনও তরল ঐ কুণ্ডে এমনভাবে ঢোকানো হল যাতে ঐ বালবে কেবল তরল ও এর



চিত্র 3.4

বাষ্প থাকবে। সম্পূর্ণ বায়ুরুদ্ধ অবস্থায় থাকবে। কুণ্ডটির বাকি অংশ এবং U নলটির অবশিষ্ট অংশ পারদপূর্ণ থাকবে। U নলটির উন্মুক্ত বাহুতে কিছু পরিমাণ শুষ্ক বায়ু রেখে ওর মুখটি সীল দিতে হবে। পারদস্তম্ভ এবং তার উপরকার বায়ু ম্যানোমিটারের কাজ করে। বালবটি ঘিরে থাকা একটি আবরণী বা জ্যাকেটের মধ্যে গরম বা শীতল জল চালনা করে বালবটি উত্তপ্ত বা শীতল করা যায়। থার্মোমিটারের সাহায্যে উষ্ণতা পরিমাপ করা হয়। R বালবে পরীক্ষণীয় তরল নিয়ে ধীরে ধীরে তার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে একটি উষ্ণতায় তরল ও বাষ্পের সীমারেখা লোপ পায়। এই সময় তরল ও গ্যাসীয় অবস্থার ঘনত্ব এক হয়ে যায়। এই উষ্ণতা থার্মোমিটারের সাহায্যে দেখা হয়। অতঃপর বালবের উষ্ণতা ধীরে ধীরে কমানো হয়। যখন বালবের মধ্যে কুয়াশা দেখা যায়, পুনরায় উষ্ণতা মাপা হয়। এই দুই উষ্ণতার গড়ই ক্রান্তিক উষ্ণতা (T_c)। এই অবস্থায় R-এর সঙ্গে যুক্ত ম্যানোমিটারের পাঠ থেকে ক্রান্তিক চাপ (P_c) নির্ণয় করা যায়।

ক্রান্তিক আয়তন : (V_c) ক্রান্তিক উষ্ণতায় ক্রান্তিক আয়তন নির্ভুলভাবে মাপা সম্ভব নয়। ক্রান্তিক ঘনত্ব নির্ণয় করে ক্রান্তিক আয়তন মাপা হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে প্রত্যেক তরলের ঘনত্ব ক্রমশ কমতে থাকে। তরল পদার্থের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় অবস্থিত পদার্থের সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্ব ক্রমশ বাড়তে থাকে এবং এই দুই অবস্থার ঘনত্ব নিকটবর্তী হয়ে ক্রান্তিক উষ্ণতায় সমান হয়ে যায়। ফলে তরল ও বাষ্পের সীমারেখা লোপ পায়। যদি d_l ও d_v তরল ও বাষ্পের ঘনত্ব হয় ক্রান্তিক অবস্থায় $d_l = d_v$ । এখন ঘনত্বকে x অক্ষ এবং উষ্ণতাকে y অক্ষ ধরে লেখচিত্র অঙ্কন করলে (চিত্র 3.5) ABE এবং CDE দুটি বক্ররেখা পাওয়া যায়। এই বক্ররেখাটি E বিন্দুতে মিলিত হয়। ABE এবং CDE যথাক্রমে সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্ব এবং তরলের ঘনত্ব প্রকাশ করে। E বিন্দুই হল ক্রান্তিক বিন্দু। যেহেতু দুটি বক্ররেখার সংযোগস্থল গোলাকার, সেহেতু ক্রান্তিক অবস্থায় ঘনত্ব নির্ণয় করা দুঃসাধ্য। এইজন্য ক্যাইলীটেট ও মাথীয়াসের নিয়মের সাহায্যে ক্রান্তিক ঘনত্ব নির্ণয় করা হয়। এই নিয়ম অনুযায়ী বিভিন্ন উষ্ণতায় তরলের ঘনত্ব



চিত্র 3.5

ও তার সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্বের গড় উষ্ণতার সঙ্গে সরলরেখায় (EF চিত্র নং 3.5) পড়বে এবং এই সরলরেখাকে সমীকরণ দিয়ে প্রকাশ করা যায়।

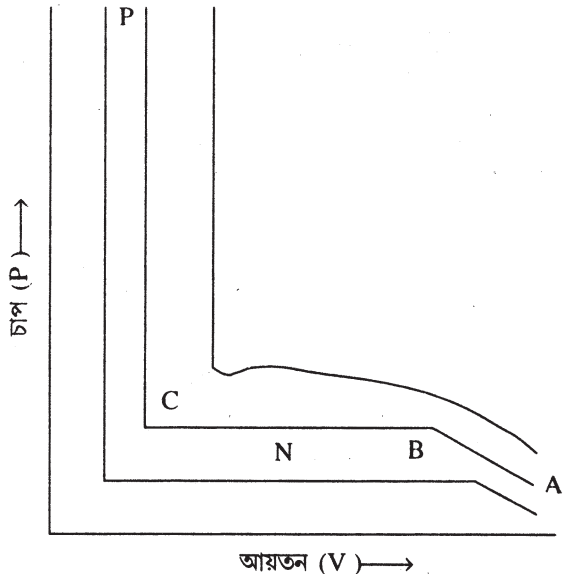
$$\frac{d_l + d_v}{2} = AT + B \quad \dots\dots\dots (3.22)$$

A ও B দুটি ধ্রুবক এবং d_l ও d_v যথাক্রমে T-উষ্ণতায় তরল ও সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্ব। এই রেখাটি (FE) এবং ABEDC বক্র যেখানে ছেদ করবে (E), সেই বিন্দু থেকে ক্রান্তিক উষ্ণতা (T_c) এবং ক্রান্তিক ঘনত্ব (d_c) পাওয়া যাবে। সুতরাং, ক্রান্তিক আয়তনও $V_c = \frac{M}{d_c}$ সহজেই নির্ণয় করা যাবে।

3.12 ক্রান্তিক অবস্থায় পদার্থের ব্যবহার

ক্রান্তিক অবস্থায় পদার্থের ব্যবহার : অ্যানড্রুজ CO_2 নিয়ে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপের সঙ্গে আয়তনের পরিবর্তন পরীক্ষা করেন এবং চাপ বনাম আয়তনের লেখচিত্র অঙ্কন করেন। CO_2 গ্যাস আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করলে লেখটি হত আয়ত পরাবৃত্ত (Rectangular hyperbola) কারণ, বয়েল সূত্র অনুযায়ী $PV =$ ধ্রুবক। কিন্তু উষ্ণতর উষ্ণতায় ($50^\circ C$) অ্যানড্রুজের পরীক্ষা হতে দেখা গেল যে, P – V লেখটি ঠিক আয়ত পরাবৃত্ত নয়, অনেকটা পরাবৃত্তাকার। বিভিন্ন উষ্ণতায় একই পরীক্ষা করে বিভিন্ন বক্ররেখা পাওয়া গেল। এই সকল P – V বক্ররেখাগুলিকে সম-উষ্ণরেখা (Isotherm) বলে (চিত্র নং 3.6)। সাধারণ বা আরও নিম্ন উষ্ণতায় P – V রেখা অঙ্কন করে দেখা গেল যে,

এই বক্ররেখাগুলির আকৃতি অন্য রকমের। যেমন, $10^\circ C$ উষ্ণতায় যদি CO_2 গ্যাসের ওপর ধীরে ধীরে চাপ বাড়ান যায়, তবে ABNCD এইরূপ বক্ররেখা পাওয়া যায়। A হতে ক্রমশ চাপ বৃদ্ধি করলে AB রেখা অনুযায়ী আয়তন কমতে থাকে। B বিন্দুতে ঐ নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতাতে আয়তন দ্রুত কমে C-তে পৌঁছায় এবং C-তে চাপ বাড়ালে আয়তনের খুব কম সঙ্কোচন হয়। CD রেখা চাপের সঙ্গে আয়তনের সঙ্কোচন নির্দেশ করে। CD রেখা তরল কার্বন ডাই-অক্সাইড নির্দেশ করে। কারণ, তরল কম সংনম্য। BNC রেখা গ্যাস এবং তরল কার্বন-ডাই-অক্সাইড উভয়ই নির্দেশ করে। আরও নিম্ন উষ্ণতায় BNC অংশের অনুরূপ



চিত্র 3.6

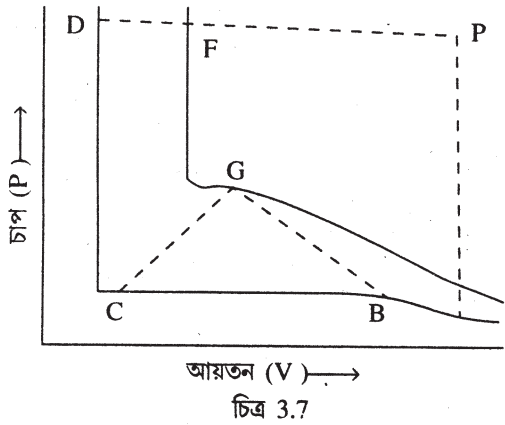
অনুভূমিক অংশ থাকে। উষ্ণতা যত বাড়ানো যায়, এই অনুভূমিক অংশ ক্রমশ কমতে থাকে। $31.1^\circ C$ উষ্ণতায় এই অনুভূমিক অংশটি একটি বিন্দুতে (F) পরিণত হয়। এই বিন্দুতে এসে একটি নির্দিষ্ট চাপে গ্যাসটি সম্পূর্ণ তরলে পরিণত হয়। গ্যাসের এবং তরলের আয়তন একই হয়ে পড়ে। সুতরাং, ঘনত্বও একই হয়। এই উষ্ণতাই

ক্রান্তিক উষ্ণতা। এই উষ্ণতার উর্ধ্ব সমোষ্ণরেখাগুলির কোনও অনুভূমিক অংশ পাওয়া যায় না। এই পরীক্ষা থেকে অ্যানড্রুজ সিদ্ধান্ত করেন যে, 31.1°C এর উর্ধ্ব শুধু চাপ বৃদ্ধি করে কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসকে তরলে পরিণত করা যাবে না।

শুধু CO_2 নয়, অন্যান্য গ্যাসের ক্ষেত্রেও এই একই ব্যবহার লক্ষ্য করা যায়। চিরন্তন গ্যাসের ক্ষেত্রে ক্রান্তিক উষ্ণতার মান সাধারণ উষ্ণতার অনেক নিচে।

3.13 অবস্থার অনবচ্ছেদ (Continuity of State)

ক্রান্তিক উষ্ণতার নিচে $P - V$ রেখাগুলি দেখলে মনে হয়, রেখাগুলি হঠাৎ বিচ্ছিন্ন হয়ে অনুভূমিক অংশে পরিণত হয়েছে। বাস্তবিক তা নয়। আয়তন কমে আসতে থাকলে অণুগুলি খুব নিকটবর্তী হয় এবং পারস্পরিক ফাঁক কমে যায়। অবশেষে আন্তঃআণবিক বল এমন হয় যে, পদার্থটির সরাসরি গ্যাস থেকে তরলে রূপান্তর ঘটে। চিত্রের (চিত্র নং 3.7) সাহায্যে দেখানো হয়েছে যে, ঐরূপ আকস্মিক পরিবর্তন ব্যতীতও অবস্থান্তরে যাওয়া সম্ভব। চিত্রে দুটি সমোষ্ণরেখা 10°C এবং 31.1°C -এ যথাক্রমে ABCD ও EGF দ্বারা দেখানো হয়েছে। বিন্দু অঙ্কিত ক্ষেত্রের বাইরে পদার্থটি হয় তরল, নয় গ্যাসীয়। A বিন্দুতে পদার্থটি গ্যাসীয় এবং ক্রান্তিক উষ্ণতার নিচে আছে। এখন এই অবস্থায় আয়তন স্থির রেখে AP বরাবর গ্যাসটিকে



উদ্ভূত করা হল, যাতে উষ্ণতা বৃদ্ধি পেয়ে ক্রান্তিক উষ্ণতার উর্ধ্ব ওঠে। এই বিন্দুতে পদার্থটি গ্যাসীয় অবস্থায় আছে। এখন স্থির চাপে PD বরাবর পদার্থটিকে ঠাণ্ডা করলে উষ্ণতা ক্রান্তিক উষ্ণতার নিচে নেমে আসে এবং D বিন্দুতে পৌঁছে যায়। এই স্থানে পদার্থটি সম্পূর্ণ তরলে পরিণত হয়ে যায়। কিন্তু কোথায় যে গ্যাসটি তরলে পরিণত হল, তা ধরা যাবে না। অনুরূপভাবে, DPE পথে তরলটি গ্যাসীয় অবস্থায় পরিণত হবে। ঘটনাকেই অবস্থার অনবচ্ছেদ বলে।

3.14 ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ এবং ক্রান্তিক অবস্থা

3.8 নং চিত্রে বিন্দু দ্বারা পরীক্ষালব্ধ সমোষ্ণ রেখা এবং রেখা দ্বারা ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত সমোষ্ণ রেখা দেখানো হয়েছে। উচ্চতাপে (ক্রান্তিক উষ্ণতা এবং তার উপরে) তাত্ত্বিক এবং পরীক্ষাপ্রাপ্ত রেখা প্রায় মিলে যায়। কিন্তু ক্রান্তিক উষ্ণতার নিচে দুটি রেখার মধ্যে গরমিল পাওয়া যায়, বিশেষ করে যেখানে তরল এবং গ্যাস সহাবস্থান করে। নিম্ন তাপমাত্রায় তাত্ত্বিক রেখা থেকে ~ আকারের রেখা পাওয়া যায়, যেখানে পরীক্ষালব্ধ ফল থেকে অনুভূমিক রেখা পাওয়া যায়। 10°C উষ্ণতায় তাত্ত্বিক রেখাটিকে

PQRSTUV দ্বারা প্রকাশ করা হল। তরল অবস্থায় PQ এবং গ্যাসীয় অবস্থায় uv পরীক্ষালব্ধ রেখার সাথে মিলে যায়। কিন্তু যেখানে তরল এবং গ্যাস উভয়ই অবস্থান করে, দুই প্রকার রেখার মধ্যে পার্থক্য দেখা যায়, (qrstv এবং qsu)। কিন্তু তাত্ত্বিক রেখার rst অংশে দেখা যায়, চাপ বৃদ্ধিতে আয়তন বৃদ্ধি পায়। এটা বাস্তবে কখনই সম্ভব নয়। এই অংশে গ্যাসের আচরণ প্রকাশ করতে ব্যর্থ। ~ আকারের রেখাটির সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন বিন্দুটি ক্রান্তিক উষ্ণতায় মিলে যায় এবং এই উষ্ণতার উপরে গ্যাসটিকে তরলে পরিণত করা যায় না। যেহেতু ক্রান্তিক উষ্ণতায় (c) সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন বিন্দু মিলে যায়, এখানে প্রথম

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ দ্বিতীয় $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$ অবকলের মান শূন্য হবে। ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ থেকে পাই, $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

$$\text{অতএব } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

ক্রান্তিক উষ্ণতায় $T = T_c$, $P = P_c$ এবং $V = V_c$

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \dots\dots\dots(i)$$

$$\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{6a}{V_c^4} \dots\dots\dots(ii)$$

(i)-কে (ii) দিয়ে ভাগ করলে পাওয়া যায়

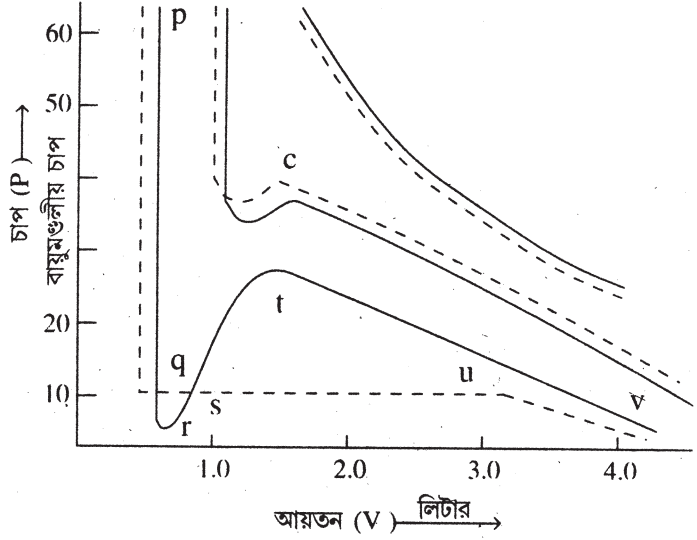
$$\frac{V_c-b}{2} = \frac{V_c}{3}$$

$$\text{বা, } V_c = 3b \dots\dots\dots(iii)$$

(iii)-এর মান (i)-এ বসিয়ে পাই

$$T_c = \frac{2a(V_c-b)^2}{RV_c^3} \text{ বা, } T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\begin{aligned} \text{সুতরাং, } P_c &= \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} \\ &= \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{2b} - \frac{a}{9b^2} \end{aligned}$$



CO₂-এর PV লেখচিত্র

চিত্র 3.8

অতএব, $P_c = \frac{a}{27b^2}$

অতএব, ভ্যানডারওয়ালস্ গ্যাসের ক্ষেত্রে ক্রান্তিক ধ্রুবকগুলির মান হ'ল

$$V_c = 3b, P_c = \frac{a}{27b^2} \text{ এবং } T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \dots\dots\dots (3.23)$$

ভ্যানডারওয়ালস্ ধ্রুবক a এবং b-কে ক্রান্তিক ধ্রুবকগুলি দ্বারা প্রকাশ করলে

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \qquad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

$$b = \frac{1}{3} V_c$$

$$a = 3P_c V_c^2$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

এই সমস্ত মান থেকে আরও দেখান যায় যে, $\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8a}{27b} \times \frac{27b^2}{a} \times \frac{1}{3b} = \frac{8}{3} = 2.67$

3.15 অনুরূপ অবস্থার সূত্র (Law of Corresponding states)

যেহেতু গ্যাসের ক্রান্তিক ধ্রুবকগুলি গ্যাসের বিশেষ ধর্ম, সেহেতু চাপ, আয়তন ও উষ্ণতাকে ওদের ক্রান্তিক ধ্রুবকের বিশেষ গুণিতক রূপে প্রকাশ করা যায়, যেমন—

$$P = \pi P_c, V = \phi V_c, T = \theta T_c$$

যেখানে, π , ϕ এবং θ -কে যথাক্রমে পরিমিত চাপ (reduced pressure), পরিমিত আয়তন (reduced volume) এবং পরিমিত উষ্ণতা (reduced temperature) বলে।

ভ্যানডারওয়ালস্ সমীকরণটিতে P, V ও T-এর মান পরিমিত চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

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

$$\left(\pi P_c + \frac{a}{\phi^2 V_c^2}\right) (\phi V_c - b) = R\theta T_c$$

এবার, P_c , V_c ও T_c -এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\left(\frac{\pi a}{27b^2} + \frac{a}{9\phi^2 b^2}\right) (3\phi b - b) = R\theta \frac{a8}{27Rb}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right) (3\phi - 1) = 8\theta \quad \dots\dots\dots (3.24)$$

সমীকরণটিকে ভ্যানডারওয়ালস্ অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ বলা হয়।

এই সমীকরণটি ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের একটি রূপান্তর মাত্র। এতে গ্যাসের ধর্মের নির্ভরশীল কোনও রাশি a , b নেই। এমনকি আণব গ্যাস ধ্রুবক R পর্যন্ত নেই। সুতরাং, সমীকরণটি একটি সার্বিক সমীকরণ। এই সমীকরণ থেকে বলা যায়, 'একই পরিমিত উষ্ণতায় একই পরিমিত আয়তনের বিভিন্ন গ্যাসের পরিমিত চাপ একই হবে'। গ্যাসের এই ধরনের অবস্থাকে বলা হয় গ্যাসের অনুরূপ অবস্থা (corresponding states of gas)।

ক্রান্তিক উষ্ণতায় এই সমীকরণ প্রযোজ্য নয়। কারণ, ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ প্রকৃতপক্ষে গ্যাসের অবস্থার একটি আসন্ন সমীকরণ।

3.16 ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের ত্রুটি

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ প্রযোজ্য, কিন্তু এই সমীকরণের প্রয়োগ ক্ষেত্র সীমাবদ্ধ। তাই ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ ত্রুটিমুক্ত নয়। ত্রুটিগুলি নিচে উল্লেখ করা হল।

- (i) ভ্যানডারওয়ালস ধ্রুবকগুলি a ও b উষ্ণতার সঙ্গে, এমন কি চাপের সঙ্গেও পরিবর্তনশীল।
- (ii) ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ অনুযায়ী ক্রান্তিক বিন্দুর নিচে সমোষণ রেখাগুলিতে একটি তরঙ্গায়িত অঞ্চল পাওয়া যায় (চিত্র নং 3.8)। কিন্তু পরীক্ষালব্ধ সমোষণ রেখাগুলিতে এই অঞ্চলটি অনুভূমিক।

$$(iii) \text{ ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ অনুযায়ী } V_c = 3b \text{ এবং } \frac{RT_c}{P_c V_c} = 2.67$$

$$\text{কিন্তু, পরীক্ষা দ্বারা দেখা যায়, } V_c = 2b \text{ এবং } \frac{RT_c}{P_c V_c} = 3.7$$

- (iv) ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে বয়েল উষ্ণতা (Boyle temperature) অর্থাৎ, যে উষ্ণতায় বাস্তব গ্যাসটি মোটামুটি আদর্শ ব্যবহার দেখায়, গণনা করলে নিম্নরূপ দাঁড়ায় $T_b = 3.37 T_c$

কিন্তু পরীক্ষালব্ধ নির্ণীত মান, $T_b = 2.98 T_c$ (স্থূলত)

- (v) ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ সকল পদার্থের ক্ষেত্রে সকল উষ্ণতায় মোটামুটি প্রযোজ্য হলেও ক্রান্তিক উষ্ণতায় প্রযোজ্য নয়।

3.17 গ্যাসের তরলীকরণ (Liquification of Gases)

অনুচ্ছেদ (3.10) থেকে আমরা জানতে পারি যে, কোনও গ্যাসকে তরল করতে হ'লে, সেই গ্যাসটিকে ক্রান্তিক উষ্ণতার নিচে আনতে হবে এবং তারপর চাপ প্রয়োগ করতে হবে। ক্রান্তিক উষ্ণতার যত নিচে থাকবে, তরলীকরণের জন্য চাপও তত কম প্রয়োগ করতে হবে। উষ্ণতা হ্রাস করার জন্য যে সমস্ত কৌশল ব্যবহৃত হয় সেগুলি হল :

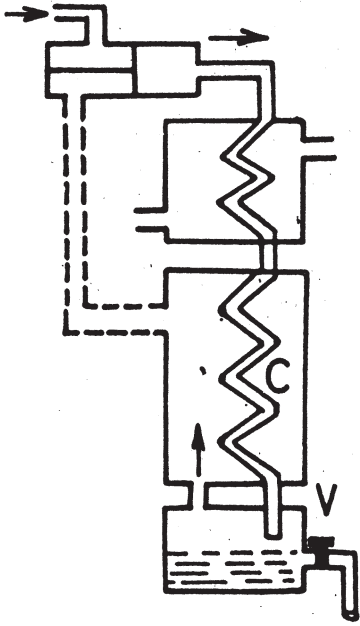
- (i) **হিমমিশ্র ব্যবহার :** বিভিন্ন লবণসহ বরফ হিম মিশ্র রূপে ব্যবহার করা হয়। কঠিন কার্বন ডাই-অক্সাইড ইথারসহ একটি হিম মিশ্র। কিন্তু অধিক শীতল করবার জন্য হিম মিশ্র পাওয়া কঠিন।

সেইজন্য গ্যাসের তরলীকরণে হিম মিশ্রের ব্যবহার কম।

(ii) উদ্বায়ী তরল এবং তরলীকৃত গ্যাসের বাষ্পীভবন : তরলের বাষ্পীভবনের জন্য লীন তাপ প্রয়োজন। তরল যদি বাষ্পীভবনের সময় এই লীন তাপ কোনও গ্যাস থেকে সংগ্রহ করে, তাহলে গ্যাসটি শীতল হবে এবং গ্যাসটির উষ্ণতা যদি ক্রান্তিক উষ্ণতার নিচে নেমে আসে, তখন চাপ প্রয়োগেই গ্যাসটিকে তরল করা যাবে। এইভাবে পিকটেট কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসের চারদিকে তরল সালফার ডাই-অক্সাইড বাষ্পীভূত করে কার্বন ডাই-অক্সাইডকে শীতল করে চাপ দিয়ে তরলে পরিণত করেন। পরে আবার ঐ CO₂-এর বাষ্পীভবনের দ্বারা অক্সিজেন গ্যাসের উষ্ণতা -140°C-এ কমান সম্ভব হয়েছিল।

(iii) জুল-টমসন ক্রিয়া : কোনও গ্যাসকে যথেষ্ট চাপে সংনমিত করে একটি সচ্ছিন্ন ছিপির মধ্যে দিয়ে কম চাপে ছেড়ে দিলে গ্যাসটি শীতল হয়। এটাই জুল-টমসন ক্রিয়া। সম্প্রসারণকালে গ্যাসটি তার আভ্যন্তরীণ আণবিক আকর্ষণের বিরুদ্ধে কাজ করে এবং এতে অন্তর্নিহিত শক্তির ব্যয় হয় এবং এই কারণে গ্যাসটি শীতল হয়। লিন্ডে (Linde) প্রথম এই প্রণালীতে বায়ুকে তরলে পরিণত করতে সক্ষম হয়েছিলেন।

প্রথমে, বায়ুকে জলীয় বাষ্প এবং কার্বন ডাই-অক্সাইড মুক্ত করে শোধন করা হয়। তা না হলে ঐ সকল



চিত্র 3.9

পদার্থ ঠাণ্ডায় জমে গিয়ে পথ রোধ করে। তারপর বিশুদ্ধ বায়ু (চিত্র 3.9) 200 গুণ বায়ুমণ্ডলীয় চাপে সংনমিত করে ঠাণ্ডা কুণ্ডলী আকৃতির একটি নলের (C) মধ্যে দিয়ে পাঠানো হয়। এখন সংনমিত শীতল বায়ু সরু ছিদ্রপথে ভালভের (V) মধ্য দিয়ে একটি প্রকোষ্ঠে পাঠানো হয় এবং নিম্নচাপে (50 বায়ুমণ্ডলীয় চাপ) প্রকোষ্ঠটির মধ্যে সম্প্রসারণ করতে দেওয়া হয়। এইভাবে বায়ু শীতল হয়, এই শীতল বায়ু পুনরায় কুণ্ডলী আকৃতি (C) নলের পাশ দিয়ে উপরে উঠবার সময় C নলের মধ্যস্থিত বায়ুকে শীতল করে। সম্প্রসারিত ঠাণ্ডা বায়ুকে আবার সংনমিত করে C নলের ভিতর দিয়ে পরিচালনা করা হয়। এই প্রক্রিয়ার পুনঃ পুনঃ আবর্তনের ফলে বায়ু ক্রমশ ঠাণ্ডা হয়। অবশেষে তরলে পরিণত হয় এবং প্রকোষ্ঠের নিচে জমা হয়।

সাধারণ উষ্ণতায় হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ক্ষেত্রে জুল-টমসন ক্রিয়া বিপরীত। এদের ক্ষেত্রে ঠাণ্ডা হওয়ার পরিবর্তে গ্যাস গরম হয়ে যায়। হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে (-80°C) এবং হিলিয়ামের ক্ষেত্রে (-240°C)-এর নিচে রেখে জুল-টমসন প্রভাবে প্রসারিত করলে এদের তরলে পরিণত করা যায়। এই উষ্ণতাকে ওদের বিলোমক উষ্ণতা (Inversion temperature) বলে।

উপরোক্ত পদ্ধতিগুলি ছাড়াও সংনমিত গ্যাসের রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণ, উপচুম্বকীয় পদার্থের রুদ্ধতাপ বিচুম্বকরণ প্রণালী ও শীতলীকরণে বিশেষ কার্যকর।

উদাহরণ :

1. 2 মোল ক্লোরোবেনজিন বাষ্পকে 298K-এ 10 dm³ পাত্রে রাখা আছে। যদি গ্যাসটি (a) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ (b) ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ মেনে চলে, দুই অবস্থায় চাপের তুলনা করুন। (a = 2.543 Nm⁴ mol⁻², b = 0.1453 × 10³ m³ mol⁻¹)

(a) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \text{ mol} \times 8.32 \text{ N mk}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}{10 \times 10^{-3}\text{m}^3}$$

$$= 4.994 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

(b) ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right)(v - nb) = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{N^2a}{V^2}$$

$$P = \frac{2 \times 8.32 \times 298}{(10 \times 10^{-3} - 2 \times 0.1453 \times 10^{-3})} - \frac{(2)^2 \times 2.543}{(10 \times 10^{-3})^2}$$

$$= 5.105 \times 10^5 - 1.03 \times 10^5$$

$$= 4.075 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{দুটি চাপের অনুপাত : } \frac{P \text{ আদর্শ}}{P \text{ ভ্যানডারওয়ালস}} = 1.225$$

2. 273K উষ্ণতায় 101.325 Nm⁻² চাপে CO₂ গ্যাসের সংনম্যতা গুণক 0.2007। এই একই অবস্থায় 0.1 মোল গ্যাস কত আয়তন দখল করবে?

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

$$V = \frac{ZnRT}{P}$$

$$Z = 0.2007, n = 0.1$$

$$R = 8.32 \text{ Nm}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$T = 273\text{K}, P = 101.325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\therefore V = \frac{0.2007 \times 0.1 \times 8.32 \times 273}{101.325} \text{ m}^3$$

$$= 4.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

3. HCl গ্যাসের ভ্যানডারওয়ালস ধ্রুবক a = 0.367 Nm⁴-mol⁻² এবং b = 0.0408 × 10³ m³ mol⁻¹ গ্যাসটির ত্রাস্তিক ধ্রুবকগুলি নির্ণয় করুন।

$$V_c = 3b$$

$$= 3 \times 0.0408 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$= 0.01224 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{0.367 \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2}}{27 \times (0.0408 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 8 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \times 0.367 \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2}}{27 \times 8.32 \text{ Nm k}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 0.0408 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}}$$

$$T_c = 321 \text{K}.$$

4. বেনজিনের $T_c = 561.6 \text{K}$ এবং $P_c = 48.52 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ভ্যানডারওয়ালস প্রবকগুলি নির্ণয় কর।

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} = \frac{27 \times (8.32 \text{ Nm k}^{-1} \text{ mol}^{-1})^2}{64 \times 48.52 \text{ Nm}^{-2} \times 10^5} = 18.98 \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{8.32 \text{ Nm k}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 561.6 \text{K}}{8 \times 48.52 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}}$$

$$= 0.12 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$$

3.18 সারাংশ

এই এককে আলোচনা করা হয়েছে, বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগটের পর্যবেক্ষণ, আদর্শ গ্যাস থেকে চ্যুতি, সংনমাতা গুণক বিভিন্ন অবস্থার সমীকরণ। এর মধ্যে ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণটির বিস্তারিত বিবরণ দেওয়া হয়েছে। এছাড়া আলোচনা করা হয়েছে, ভ্যানডারওয়ালস প্রবক, ত্রাস্তিক অবস্থা, প্রবক নির্ণয়, প্রবকগুলির পারস্পরিক সম্পর্ক নির্ণয়, ত্রাস্তিক অবস্থায় পদার্থের ব্যবহার, অবস্থার অনবচ্ছেদ, অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ ও ভ্যানডারওয়ালস সমীকরণের ত্রুটি। গ্যাসের তরলীকরণের জন্য যেসব প্রযুক্তি ব্যবহার করা হয়, তারও সংক্ষিপ্ত বিবরণ দেওয়া হয়েছে এই ইউনিটে (এককে)।

3.19 প্রশ্নাবলী

- কোনও গ্যাসের $T_c = 154.2^\circ \text{K}$ এবং $P_c = 49.7 \text{ atmosphere}$ হলে ভ্যানডারওয়ালস প্রবকগুলি নির্ণয় করুন।
- 3 মোল একটি ভ্যানডারওয়ালস গ্যাস 27°C উষ্ণতায় 20 লিটার আয়তন দখল করলে এর চাপ কত?
[$a = 6.5 \text{ atm. lit}^2 \text{ mol}^{-1}$, $b = 0.056 \text{ lit mol}^{-1}$]
- বয়েল তাপমাত্রা কাকে বলে? সংকট তাপমাত্রার সঙ্গে এর সম্পর্ক নির্ণয় করুন।
- গ্যাসের গতিতত্ত্বের যে বিবৃতিগুলি বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য নয়, সেগুলি বিবৃত করুন।

5. কোন শর্তে একটি বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করবে?
6. NH_4Cl -এর অস্বাভাবিক বাষ্পঘনত্বের কারণ কী? এইরূপ অস্বাভাবিক বাষ্পঘনত্ব দেখা যায় এরূপ দুটি পদার্থের নাম লিখুন। $4.5 \text{ gm } \text{PCl}_5$ বাষ্পীভূত করলে $1.01325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ চাপে, 1.7 dm^3 আয়তন দখল করে, যখন তাপমাত্রা 227°C । PCl_5 -এর বিয়োজন হার নির্ণয় করুন।
7. হিলিয়ামের ভ্যানডারওয়ালস্ ধ্রুবক $b = 2.433 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, হিলিয়াম পরমাণুর ব্যাস নির্ণয় করুন।
8. 298K উষ্ণতায় $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ আয়তন দখল করে আছে $22 \times 10^{-3} \text{ kg } \text{CO}_2$ । গ্যাসটির চাপ নির্ণয় করুন যখন,
- (a) ভ্যানডারওয়ালস্ সমীকরণ এবং (b) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ মেনে চলে। [$a = 0.0368 \text{ Nm}^4 \text{ mol}^{-2}$ এবং $b = 0.4267 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$]
9. CH_4 , CO_2 , HI -এর আয়তন সংশোধন নির্ণয় কর যেখানে,
- $\sigma_{\text{CH}_4} = 3.82 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\sigma_{\text{CO}_2} = 4.49 \times 10^{-10} \text{ m}$ এবং $\sigma_{\text{HI}} = 3.50 \times 10^{-10} \text{ m}$
10. CH_4 , CO_2 এবং He -এর বয়েল উষ্ণতা নির্ণয় করুন।
- | দেওয়া আছে | $a \text{ (Nm}^4 \text{ mol}^{-2}\text{)}$ | $b \text{ (} 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$ |
|---------------|--|---|
| CH_4 | 0.2279 | 0.0428 |
| CO_2 | 0.3637 | 0.0428 |
| He | 0.0035 | 0.0237 |
11. নিচের গ্যাসগুলির ক্রান্তিক ধ্রুবকগুলি দেওয়া আছে। গ্যাসগুলির ভ্যানডারওয়ালস্ ধ্রুবক নির্ণয় করুন।
- | গ্যাস | $T_c \text{ (K)}$ | $P_c \text{ (} 10^5 \text{ Nm}^{-2}\text{)}$ |
|---------------|-------------------|--|
| CO_2 | 304.16 | 73.8 |
| Cl_2 | 417.1 | 77.1 |
| CH_4 | 190.2 | 46.2 |
12. একটি বাস্তব গ্যাসের আণবিক ভর $1.50 \times 10^{-1} \text{ kg mol}^{-1}$ এবং ভ্যানডারওয়ালস্ সমীকরণ মেনে চলে, গ্যাসটির $T_c = 373\text{K}$ এবং $P_c = 101.325 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ । নিম্নোক্ত কোন অবস্থায় গ্যাসটির সংনম্যতা গুণক (Z) I অপেক্ষা বেশি হবে?
- (a) 500 atm, 353K, (b) 500 atm, 393K, (c) 50 atm, 333K (d) 50 atm, 393K
3. কোন গ্যাসের তাপীয় প্রসারণ গুণক $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
- (a) আদর্শ গ্যাস এবং (b) ভ্যানডারওয়ালস্ গ্যাসের ক্ষেত্রে α -এর মান নির্ণয় করুন।
4. (a) দুটি ভ্যানডারওয়ালস্ গ্যাসের b -এর মান সমান, কিন্তু a -র মান বিভিন্ন। একই অবস্থায় কোন গ্যাসটির আয়তন বেশি হবে?
- (b) যদি দুটি গ্যাসের a -এর মান সমান হয়, কিন্তু b -এর মান আলাদা, তবে কোন গ্যাসটি অধিক সংকোচনশীল?

15. 47°C উষ্ণতার 1 লিটার ফ্লাস্কে 5 মোল CO₂ রাখা আছে। গ্যাসটির a = 0.3637 Nm⁴ mol⁻² এবং b = 0.0428 × 10⁻³ m³ mol⁻¹ গ্যাসটির চাপ নির্ণয় কর। যদি গ্যাসটি আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করে, তখন এর চাপের মান পূর্বের চাপের মান অপেক্ষা কতগুণ হবে?

3.20 উত্তরমালা

- (1) a = 1.38 Nm⁴ mol⁻², b = 0.032 × 10⁻³ m³ mol⁻¹.
- (2) P = 3.62 × 10⁵ Nm⁻² (3) অনুচ্ছেদ 3.8 দেখুন। (4) অনুচ্ছেদ 3.3 দেখুন।
- (5) উচ্চচাপ এবং নিম্নচাপে (6) 92.1% (7) 2.68 × 10⁻¹⁰ m
- (8) (a) 22.24 Nm⁻² (b) 24.75 Nm⁻²
- (9) CH₄ : 9.34 × 10⁻²⁸ m³, CO₂ : 7.19 × 10⁻²⁸ m³, HI : 1.52 × 10⁻²⁷ m³
- (10) (i) 641.47K (ii) 1025.35K (iii) 17.54K
- (11) b) (i) = 0.0237 × 10⁻³ m³ mol⁻¹ a) (i) = 0.365 Nm⁴ mol⁻²
(ii) = 0.0429 × 10⁻³ m³ mol⁻¹ (ii) = 0.659 Nm⁴ mol⁻²
(iii) = 0.0562 × 10⁻³ m³ mol⁻¹ (ii) = 0.229 Nm⁴ mol⁻²
- (12) (b)
- (13) (a) $\alpha = \frac{1}{T}$, (b) $\alpha = \frac{R(V-b)}{V\left(RT - \frac{2a(V-b)^2}{\sqrt{3}}\right)}$
- (14) (a) যে গ্যাসটির a-র মান কম (b) যে গ্যাসটির b-র মান কম
- (15) 7.82 × 10⁵ Nm⁻², 1.7 গুণ বেশি।

একক 4 □ তরল পদার্থের ভৌতধর্ম

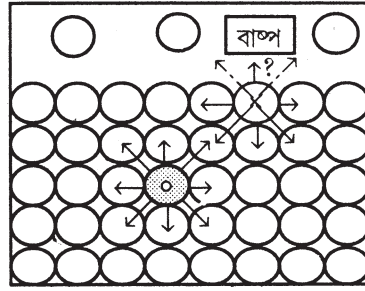
গঠন

- 4.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 4.2 তরলের পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তি
 - 4.2.1 পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠের স্থিতিশক্তির সম্পর্ক
 - 4.2.2 পৃষ্ঠটানের ঘাত
- 4.3 তরলের পৃষ্ঠটানের আণবিক ব্যাখ্যা
- 4.4 স্পর্শকোণ : প্রয়োজনীয়তা
 - 4.4.1 স্পর্শকোণের মান কার ওপর নির্ভরশীল
- 4.5 আসক্তিজনিত কাজ ও স্পর্শকোণ : ডুপ্রেস সমীকরণ
- 4.6 বক্র তরলপৃষ্ঠের দুই পাশে চাপের প্রভেদ
- 4.7 কৈশিকতা:
 - 4.7.1 কৈশিক নলে তরলের ওঠা-নামার ব্যাখ্যা
- 4.8 তাপমাত্রার সঙ্গে পৃষ্ঠটানের পরিবর্তন
- 4.9 পৃষ্ঠটানের মাপন
 - 4.9.1 তরলফোঁটার ওজন মাপন পদ্ধতি
 - 4.4.1 কৈশিক নলে তরলের উত্থান মেপে পৃষ্ঠটান নির্ণয়
- 4.10 সান্দ্রতা
- 4.11 তরলের প্রবাহ
 - 4.11.1 শাস্ত প্রবাহ
 - 4.11.2 অশাস্ত প্রবাহ
- 4.12 সান্দ্রতা গুণাঙ্ক : নিউটনের সূত্র
 - 4.12.1 η -এর ঘাত
 - 4.12.2 নিউটনীয় এবং অ-নিউটনীয় তরল
- 4.13 সরু নলে তরলের প্রবাহ : পয়েজুলির সমীকরণ
- 4.14 পড়ন্ত বস্তুর ওপর সান্দ্রতার প্রভাব
 - 4.14.1 সীমান্ত বেগ সংক্রান্ত স্টোকস্-এর সূত্র

4.2 পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তি

তরলের অভ্যন্তরে অবস্থিত যে কোনও একটি অণু অপর অণুগুলি দিয়ে সম্পূর্ণভাবে ঘিরে থাকে। এর ফলে এই অণুটির ওপর ক্রিয়মান মোট বলের মান শূন্য হয়। পৃষ্ঠতলে অবস্থিত কোনও অণুর ক্ষেত্রে তরলের ভেতরের দিকে একটি লব্ধি বল ক্রিয়মান হবে। কারণ, তরলের ভেতরের দিকে অণুর গাঢ়ত্ব বাষ্পীয় দশায় অণুর গাঢ়ত্ব অপেক্ষা অনেক বেশি।

এই অন্তর্মুখী টানের কারণে তরলপৃষ্ঠ সর্বদাই যথাসম্ভব কম ক্ষেত্রের মধ্যে সংকুচিত হ'তে চায়। [আমরা জানি, বল = চাপ \times ক্ষেত্রফল ; ক্ষেত্রফল কমে গেলে পৃষ্ঠতলের ওপর ক্রিয়াশীল মোট বল কমে যাবে।] যেহেতু একই আয়তনে গোলকের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল সবচেয়ে কম, তাই তরল সর্বদা গোলকাকার হবার চেষ্টা করে এবং অন্য কোনও বল ক্রিয়া না করলে গোলকের আকার ধারণ করে।



⊗ পৃষ্ঠটান আছে।
● লব্ধিবল শূন্য

কিছু উদাহরণ :

- পারার ছোট ছোট কণাগুলি আকারে প্রায় সম্পূর্ণ গোল। বড় কণাগুলি নিচের দিকে ক্রিয়াশীল ভারের প্রভাবে সামান্য চেপ্টা।
- কুয়াশার জলকণা ; পতনশীল অবস্থায় বৃষ্টির ফোঁটা আকারে গোল।
- সীসার ছোট ছোট 'বল' বানাবার জন্য গলানো সীসা ফোঁটা ফোঁটা করে জলে ফেলা হয়। পৃষ্ঠটানের জন্য তরল সীসা গোলকাকার হয়। জলের মধ্য দিয়ে যাবার সময় ঠাণ্ডা হয়ে শক্ত হয়।
- ভাঙা কাঁচের টুকরো বা নলের পাশগুলো খুব ধারালো হয়। তাপে গলালে তরল অবস্থায় পৃষ্ঠটানের কারণে ধারালো অংশগুলো গোলকাকার হয়ে মসৃণ হয়ে যায়।
- যে তরলের পৃষ্ঠটান কম, তা সহজে ছড়ায়। সাবানগোলা জলের পৃষ্ঠটান জলের চেয়ে কম। এই কারণে কোনও দ্রবণ স্প্রে করতে গেলে তাতে সাবান জল মেশানো হয়।
- পৃষ্ঠটানের অস্তিত্বের ফলেই জলের উপর সাবধানে সূচ ভাসানো যায় এবং কৈশিক নল সম্পর্কিত বিভিন্ন ঘটনা ঘটে।

চিত্র : 4.1 : পৃষ্ঠটানের উৎপত্তি

স্পষ্টতই, তরলের অভ্যন্তর থেকে একটি অণুকে তরলপৃষ্ঠে নিয়ে এসে তরলের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বাড়াতে হলে, পৃষ্ঠতলে ক্রিয়াশীল এই অতিরিক্ত টানের বিরুদ্ধে কাজ করতে হবে। তরল পৃষ্ঠের ক্ষেত্রফল 1 বর্গ সেমি. বৃদ্ধি করার জন্য যে পরিমাণ কাজ করতে হবে, তাকে বলা হয় "মুক্ত পৃষ্ঠশক্তি"। এই মুক্ত শক্তির অবস্থানের কারণেই তরলপৃষ্ঠ সংকুচিত হতে চায়।

এই সংকোচন প্রবণতার কারণে তরলপৃষ্ঠ যেন সর্বদাই 'টানে' থাকে। এর ফলে তরলপৃষ্ঠ যেন একটি প্রসারিত রবারের পর্দা দ্বারা আবৃত মনে হয়। এই 'পৃষ্ঠটানের' মান নির্ণয় এবং তরলপৃষ্ঠের ওপর প্রতি বিন্দুতে এবং সর্বদিকেই এই 'টানের' মান সমান হবে।

4.15 সান্দ্রতার ওপর চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব

4.15.1 তাপমাত্রার প্রভাব

4.15.2 চাপের প্রভাব

4.16 তরলের সান্দ্রতার পরীক্ষাগার নির্ণয়

4.17 বক্রতলের ওপরের বাষ্পীয় চাপ

4.18 সারাংশ

4.19 প্রশ্নাবলী

4.20 উত্তরমালা

4.1 প্রস্তাবনা

আমরা জানি যে কোনও পদার্থের তিনটি অবস্থা হয় : কঠিন, তরল ও গ্যাসীয়। এর মধ্যে কঠিন ও তরলকে বলা হয় ঘনীভূত অবস্থা—এই দুই অবস্থায় পদার্থ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়, নির্দিষ্ট আয়তন দখল করে এবং চাপের প্রভাব অত্যন্ত কম হয়। পক্ষান্তরে, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থাকে বলে ‘প্রবাহী’ অবস্থা—এই অবস্থায় বলের প্রয়োগে পদার্থের একটি স্তর অপর স্তরের ওপর দিয়ে প্রবাহিত হতে পারে।

দু’টি অণুর মধ্যে আকর্ষণ বল, অণু দু’টির দূরত্বের সপ্তম ঘাতের (r^7) ব্যাস্তানুপাতে পরিবর্তিত হয়। এর ফলে, দু’টি অণুর দূরত্ব যখন আণবিক ব্যাসের প্রায় সমান হয়, তখন এই আন্তঃ-আণবিক বলের মানও যথেষ্ট হয়। তরলের ক্ষেত্রে এরকম অবস্থা হবার ফলে সংসক্তি বল অত্যন্ত শক্তিশালী হয় এবং এই বল তরল অবস্থায় পদার্থের ধর্মকে প্রভাবিত করে। নিকট দূরত্বে অণুগুলির বিকর্ষণ বলও উল্লেখযোগ্য হয়। কিন্তু তরলের ক্ষেত্রে এই বিকর্ষণ বল, অন্তত কঠিনের ক্ষেত্রে এই বলের তুলনায়, অনেক কম।

স্বাভাবিক ভাবেই, তরলের ধর্ম গ্যাস ও কঠিনের ধর্মের মাঝামাঝি। তরলের ক্ষেত্রে পৃষ্ঠটান ও সান্দ্রতা—এই দুই ধর্ম অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ হয়ে ওঠে, যা কঠিন ও গ্যাসের ক্ষেত্রে ততটা গুরুত্বপূর্ণ নয়।

উদ্দেশ্য

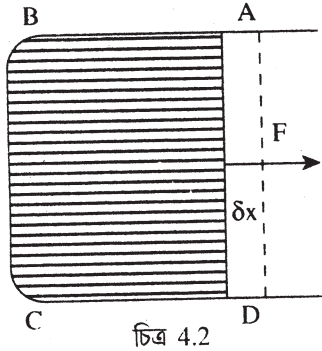
এই এককটি পাঠ করে আপনি

- তরলের প্রধান দু’টি ধর্ম—পৃষ্ঠটান ও সান্দ্রতা বিষয়ে বিভিন্ন তথ্য ও সমীকরণগুলি ব্যাখ্যা করতে সক্ষম হবেন।
- তরলের পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তির উৎপত্তি, স্পর্শকোণ-এর গুরুত্ব ও ব্যবহারিক প্রয়োগ ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- বিভিন্ন পদ্ধতিতে পরীক্ষাগারে তরলের পৃষ্ঠটান ও তরলের সান্দ্রতা নির্ণয় করতে সক্ষম হবেন।

কোনও তরলপৃষ্ঠে অবস্থিত 1 মিটার দৈর্ঘ্যের কোনও কল্পিত সরলরেখা বরাবর তার উলম্ব দিকে যত নিউটন বল ক্রিয়া করে, তাকে ঐ তরলের পৃষ্ঠটান (γ) বলে। S.I. পদ্ধতিতে এই পৃষ্ঠটান 'নিউটন প্রতি মিটার' এককে এবং C.G.S. পদ্ধতিতে 'ডাইন প্রতি সেন্টিমিটার' এককে প্রকাশ করা হয়।

4.2.1 পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠের স্থিতিশক্তির সম্পর্ক :

তারের তৈরি একটি চৌকো কাঠামো ABCD-কে অনুভূমিক অবস্থায় রাখা আছে। এর AD বাহু অন্য দুই বাহু AB ও CD-র ওপর দিয়ে বিনা ঘষায় যেতে পারে। চৌকো ABCD-কে সাবান জল বা অন্য কোনও



তরলে ডুবিয়ে তুলে নিয়ে এর ভেতরে তরলের একটি পাতলা পর্দা তৈরি করা হল। এই পর্দাটি পৃষ্ঠটানের দরুন গুটিয়ে ছোট হতে চাইবে এবং AD-কে টেনে নেবার চেষ্টা করবে। AD-কে নিজের জায়গায় রাখতে এর অভিলম্বে, মনে করি, বাইরের দিকে F বল প্রয়োগ করতে হ'ল। এদিকে পৃষ্ঠটান, AD-র একক দৈর্ঘ্যের ওপর γ টান প্রয়োগ করে। যদি ধরি AD-র দৈর্ঘ্য l , তবে যেহেতু পর্দাটির দু'টি পিঠ রয়েছে, সেক্ষেত্রে সাম্যাবস্থায় $F = 2 \cdot \gamma \cdot l$ (4.1)

এবার F-কে নিজের ক্রিয়ামুখে স্বল্প দূরত্ব δx সরানো হলে, পৃষ্ঠটানের বিরুদ্ধে মোট $F \cdot \delta x = 2\gamma \cdot l \cdot \delta x$ কাজ করা হয়। এতে পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল $2l \cdot \delta x$ একক বাড়ে [ঝিল্লীটির দু'টি পিঠ]। অতএব, প্রতি একক ক্ষেত্রফল বৃদ্ধির জন্য কৃতকাজের পরিমাণ $2 \cdot \gamma \cdot l \cdot \delta x / 2 \cdot l \cdot \delta x = \gamma$ । নব গঠিত পৃষ্ঠতলে এই কাজ স্থিতিশক্তি হিসেবে থাকে। অতএব, পৃষ্ঠটানের মান পৃষ্ঠের প্রতি একক ক্ষেত্রফলে স্থিতিশক্তির সমান।

মনে রাখতে হবে যে, এখানে তাপমাত্রা স্থির রাখার ব্যবস্থা করতে হবে, নয়ত γ -এর মান বদলে যাবে।

4.2.2 পৃষ্ঠটানের ঘাত :

$$\left. \begin{aligned} \text{পৃষ্ঠটান} &= \frac{\text{বল}}{\text{দৈর্ঘ্য}} = \frac{M \cdot L \cdot T^{-2}}{L} = M \cdot T^{-2} \\ \text{বা পৃষ্ঠটান} &= \frac{\text{শক্তি}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{M \cdot L^2 \cdot T^{-2}}{L^2} = M \cdot T^{-2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.2)$$

এ পর্যন্ত আমরা যা শিখেছি :

(ক) পৃষ্ঠটান কী? এর উৎপত্তি কীভাবে? এর প্রভাবে কী কী ঘটে থাকে।

(খ) পৃষ্ঠটানের সংজ্ঞা, একক, ঘাত।

পৃষ্ঠটানের উপস্থিতি পদার্থের দু'টি দশার মধ্যে সীমারেখার সৃষ্টি করে। যেমন তরল ও গ্যাস। পৃষ্ঠটান বা পৃষ্ঠশক্তির মান উভয় দশার ওপর নির্ভরশীল হবে। সাধারণত তরলের পৃষ্ঠটান বলে যে মান আমরা ব্যবহার করি তা হল, তরল এবং তরলের বাষ্প সম্পৃক্ত বায়ুর সীমারেখা বরাবর পৃষ্ঠটান।

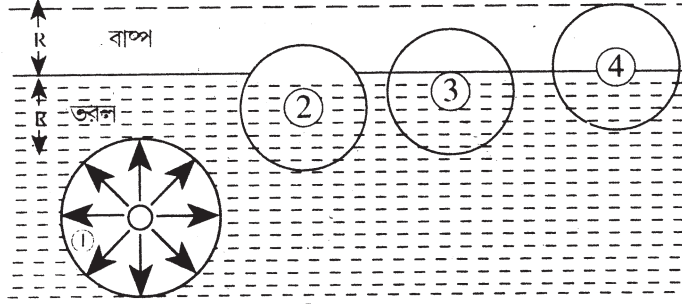
4.3 তরলের পৃষ্ঠটানের আণবিক ব্যাখ্যা

তরলের অণুগুলির ভেতর সংসক্তি বল ক্রিয়া করে এবং এই বল দূরত্ব বেড়ে যাবার সাথে অত্যন্ত দ্রুত কমে। আমরা আগেই বলেছি যে, এই বল অণুগুলির দূরত্ব (r)-এর সপ্তমঘাতের ব্যাস্তানুপাতে ($\propto \frac{1}{r^7}$) পরিবর্তিত হয়।

বোঝার সুবিধের জন্য আমরা ধরে নিচ্ছি যে, একটি অণুকে কেন্দ্র করে R ($\approx 10^{-7}$ cm) দূরত্ব পর্যন্ত এই সংসক্তি বল কাজ করে এবং তার বাইরে এটি নিষ্ক্রিয়। তাই, কোনও অণুকে কেন্দ্র করে R ব্যাসার্ধের একটি গোলক কল্পনা করলে, ঐ গোলকের ভেতরে অবস্থিত সব অণু দিয়ে ঐ কেন্দ্রিয় অণুটি আকর্ষিত হবে। কিন্তু এর বাইরের কোনও অণুর কোনও প্রভাব ঐ কেন্দ্রিয় অণুটির ওপর থাকবে না।

তরলপৃষ্ঠ থেকে যে অণুগুলি R অপেক্ষা বেশি নিচে, তাদের ঘিরে R ব্যাসার্ধের গোলক সম্পূর্ণ তরলের ভেতরেই থাকে। কেন্দ্রস্থ অণুটির ওপর গোলক-এর ভেতরের অন্যান্য অণুগুলির টান সবদিকে সমান হওয়াতে এই অণুটি কোনও দিকে কোনও অপ্রতিমিত (unbalanced) বল অনুভব করে না। কিন্তু, যে অণু তরল পৃষ্ঠ থেকে R দূরত্বের মধ্যে আছে, তাকে ঘিরে আঁকা সংসক্তি গোলকের একটি

অংশ তরলের বাইরে পড়বে [চিত্র 4.3]। বাইরের অংশে তরল না থাকায় নিচের অংশের সংসক্তি বল প্রতিমিত হবে না। ফলে ঐ কেন্দ্রস্থ অণুটির ওপর-নিচের দিকে অর্থাৎ, অভ্যন্তরের দিকে একটি টান কাজ করে। চিত্র 4.3 থেকে



চিত্র 4.3

বোঝা যায় যে, অণু তরল পৃষ্ঠের যত কাছে তার ওপর ভেতরের দিকে টান তত বেশি।

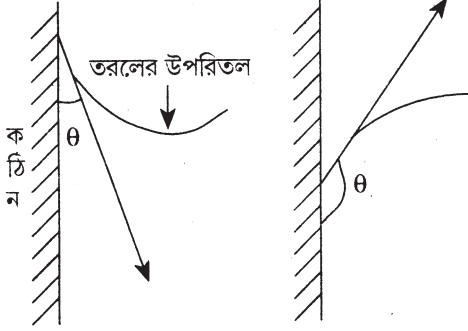
দেখা যায়, সংসক্তির জন্য তরলপৃষ্ঠে R বেধের সকল স্তরের অণুর ওপর-নিচের দিকে, পৃষ্ঠের অভিলম্বে একটি টান ক্রিয়া করে।

এই অতিরিক্ত আকর্ষণের কারণে পৃষ্ঠস্থ অণু ভেতরের দিকে যাবার চেষ্টা করবে এবং কাছের অন্য অণুর সঙ্গে এর দূরত্ব কমে যাবে। এর ফলে বিকর্ষণ বল কাজ করবে এবং আকর্ষণ-বিকর্ষণ-এর ফলে সাম্যাবস্থা তৈরি হবে। এই কারণে তরলের উপরিতলের অণুগুলি অভ্যন্তরের অণুগুলি অপেক্ষা কাছাকাছি থাকে এবং এর ফলে তরলের উপরিতলে অধিক শক্তি সঞ্চিত থাকে।

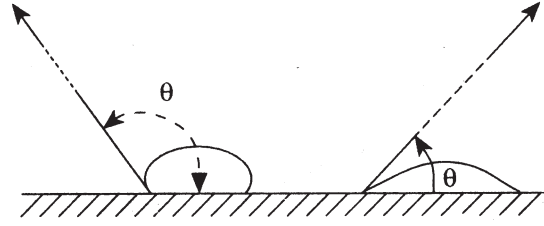
4.4 স্পর্শকোণ (Contact angle) : প্রয়োজনীয়তা

তরল ও কঠিন যখন একে অপরের সংস্পর্শে আসে, তখন দু'টি উপরিতলের মধ্যে একটি কোণ সৃষ্টি হয়। স্পর্শরেখার লম্বতলে স্পর্শবিন্দুতে টানা তরলপৃষ্ঠের স্পর্শক, কঠিনের সীমারেখার সঙ্গে তরলের মধ্য দিয়ে, যে কোণ উৎপন্ন করে, তাকে স্পর্শকোণ বলে।

চিত্র 4.4-এ কঠিনের সংস্পর্শে অবস্থিত তরলের একটি ছেদ দেখানো হয়েছে। এটি দুয়ের স্পর্শরেখার লম্বতলে নেওয়া। এক্ষেত্রে θ স্পর্শকোণ। θ -র মান প্রধানত কঠিন ও তরলের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে। θ সূক্ষ্মকোণ বা স্থূলকোণ হতে পারে।



চিত্র 4.4a



চিত্র 4.4b

অল্প একটু তরলকে কোনও কঠিন বা অন্য তরলের ওপর রাখলে, প্রথম তরলটি ছড়িয়ে যাবে, না গুটিয়ে থাকবে তা স্পর্শকোণের মানের ওপর নির্ভরশীল। স্পর্শকোণ সূক্ষ্ম হলে তরল অপর পৃষ্ঠের ওপর ছড়িয়ে পড়ে। বলা হয়, প্রথম তরলটি অপর পৃষ্ঠকে ভেজায়। স্পর্শকোণ প্রায় শূন্য হলে তরল আলোচ্যপৃষ্ঠে সম্পূর্ণ ছড়িয়ে পড়ে। স্পর্শকোণ যদি স্থূল হয়, তবে তরলটি গুটিয়ে থাকে।

কাচের পরিষ্কার পাতের ওপর এক ফোঁটা জল, কোহল বা বেনজিন ফেললে কাঁচের ওপর ছড়িয়ে পড়ে। এক্ষেত্রে স্পর্শকোণ খুব ছোট প্রায় শূন্য। কাঁচের ওপর পারা ($\theta = 140^\circ$), প্যারাফিন ($\theta = 126^\circ$) এবং তাপিন ($\theta = 117^\circ$) ছড়ায় না, কাচকে স্পর্শ করে গুটিয়ে থাকে। অপদ্রব্যের প্রভাবে স্পর্শকোণ বদলে যেতে পারে।

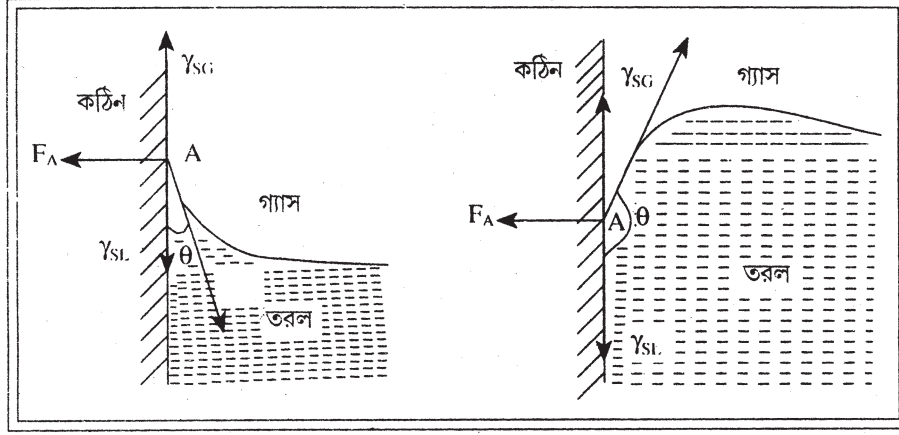
ব্যবহার : ডিটারজেন্ট এমন এক রাসায়নিক, যা স্পর্শকোণ স্থূল থেকে সূক্ষ্ম কোণে পরিণত করার ক্ষমতা রাখে। এখন জল ও প্যারাফিনের স্পর্শকোণ 107° , তাই প্যারাফিন-এর গায়ে জল ফোঁটার আকারে গুটিয়ে থাকবে। জলে উপযুক্ত ডিটারজেন্ট যোগ করে ঐ স্পর্শকোণ কমানো যায়। ফলে প্যারাফিনের ওপর ডিটারজেন্ট মিশ্রিত জল ছড়িয়ে পড়ে—প্যারাফিন অপসৃত হয়। এখন আমরা জানি, যে কোনও বস্তুতে যেমন জামা-কাপড়ে ময়লা মূলত প্যারাফিন জাতীয় পিচ্ছিল কারক দিয়ে লেগে থাকে। প্যারাফিন ডিটারজেন্ট মেশানো জল দিয়ে অপসৃত হওয়ায় কাপড় ইত্যাদি ময়লামুক্ত হয়। জল-অভেদ্যক বা ওয়াটারপ্রুফ তৈরি করা এর ঠিক বিপরীত প্রক্রিয়া। কাপড়ে এই জল-অভেদ্যক লাগিয়ে জলের সঙ্গে অভেদ্যকের স্পর্শকোণ 90° -এর বেশি হয়। ফলে জল কাপড়ে না ছড়িয়ে পৃষ্ঠতলে গুটিয়ে থাকে।

4.4.1 স্পর্শকোণের মান কার ওপর নির্ভরশীল :

চিত্র 4.5-এ কঠিন (S) ও গ্যাসের (G) সংস্পর্শে অবস্থিত তরলের (L) ছেদ দেখানো হয়েছে। মনে করি, A বিন্দুতে এই তিন পদার্থ মিলিত হয়েছে।

আরও ধরি, কঠিন-তরল স্পর্শতলে পৃষ্ঠটান = γ_{SL} , কঠিন-গ্যাস স্পর্শতলে পৃষ্ঠটান = γ_{SG} , এবং তরল-গ্যাস স্পর্শতলে পৃষ্ঠটান = γ_{LG}

γ_{LG} . A বিন্দুতে কঠিন পৃষ্ঠের সঙ্গে তরলের ভেতর দিয়ে θ কোণে তরল পৃষ্ঠের স্পর্শক বরাবর প্রিনয়মান।



চিত্র 4.5

সাম্যাবস্থায় কঠিনের অভিলম্বে এই বলের (γ_{LG}) উপাংশ, আঁসঞ্জ্ঞন-বল (adhesive force) F_A দিয়ে নিষ্ক্রিয় হয়। কঠিনের তলের সমান্তরালে γ_{LG} -র উপাংশ $\gamma_{LG} \cos \theta$ । অতএব, A বিন্দুতে অবস্থিত তরল কণার সাম্যাবস্থার শর্ত হবে :

$$\gamma_{LG} \cdot \cos \theta + \gamma_{SL} = \gamma_{SG} \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

$$\text{অতএব } \cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

এই সমীকরণ থেকে θ -র মান পাই। এখন,

- (i) $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ হলে $\cos \theta$ ধনাত্মক, অর্থাৎ θ সূক্ষ্মকোণ হবে।
- (ii) $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$ হলে $\cos \theta$ ঋনাত্মক, অর্থাৎ θ স্থূলকোণ হবে।
- (iii) $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} > \gamma_{LG}$ হলে $\cos \theta > 1$ হবে। কিন্তু $\cos \theta > 1$ হওয়া সম্ভব নয়। এর ফলে এক্ষেত্রে সাম্যও সম্ভব নয়। A বিন্দুতে অবস্থিত তরলকণা ক্রমশ সরে যাবে, অর্থাৎ তরল কঠিনের উপর সম্পূর্ণ ছড়িয়ে যাবে।
- (iv) (iii)-এর শর্তানুযায়ী, $\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$ হলে, $\cos \theta > 1$ হয়। আমরা জানি যে, কোনও ত্রিভুজে দুই বাহুর দৈর্ঘ্য সমষ্টি, তৃতীয় বাহু অপেক্ষা বড় হয়। সুতরাং, যদি γ_{SG} , γ_{SL} ও γ_{LG} -এর মানের সমান তিনটি বাহু দিয়ে কোনও ত্রিভুজ গঠন সম্ভব হয়, তবে $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} < \gamma_{LG}$ হবে, $|\cos \theta| < 1$ হবে। এক্ষেত্রে সাম্য সম্ভব। এই ত্রিভুজকে “নয়ম্যানের ত্রিভুজ” বলে। সুতরাং, নয়ম্যানের ত্রিভুজ গঠন সম্ভব হলে তরল কঠিনের ওপর গুটিয়ে থাকবে, সম্ভব না হলে (শর্ত iii) তরল কঠিনের ওপর সম্পূর্ণ ছড়িয়ে যাবে।

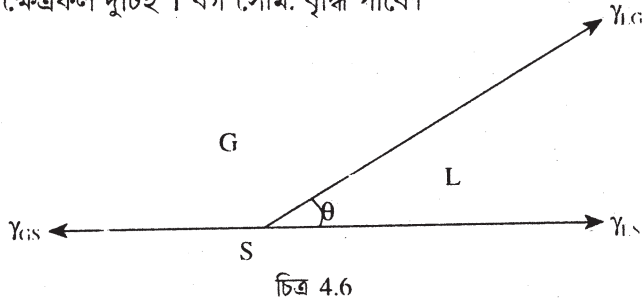
একই ভাবে, কোনও তরলের উপরিতলে এক ফোঁটা অন্য তরল রাখলেও সাম্যের যুক্তি একই হবে। যদি এক তরলের ওপর অন্য তরল ছড়িয়ে পড়ে, তবে বুঝতে হবে যে, ছড়ানো তরলের আন্তঃ-আণবিক বলের [সংসক্তি] তুলনায় দুই তরলের আন্তঃ-আণবিক বলের (আসক্তি) মান বেশি।

এ পর্যন্ত আমরা যা শিখেছি :

- (ক) পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তির উৎপত্তির ব্যাখ্যা।
- (খ) স্পর্শকোণ-এর সংজ্ঞা এবং গুরুত্ব।
- (গ) ব্যবহারিক জীবনে স্পর্শকোণের ধারণার প্রয়োজন।
- (ঘ) স্পর্শকোণ, নয়মানের ত্রিভুজের সাহায্যে তরল দিয়ে কঠিনকে ভেজানোর ব্যাখ্যা।

4.5 আসক্তিজনিত কাজ ও স্পর্শকোণ : ডুপ্ৰের সমীকরণ

স্পর্শকোণ ও তরলের কঠিন পৃষ্ঠ ভেজানোর মধ্যকার সম্পর্ক অন্য দৃষ্টিতেও দেখা যেতে পারে। L এবং S-এর সংযোগতল যদি l বর্গ সেমি কমানো হয়, সেক্ষেত্রে G, S এবং G ও L-এর সংযোগতলের ক্ষেত্রফল দুটিই l বর্গ সেমি. বৃদ্ধি পাবে।

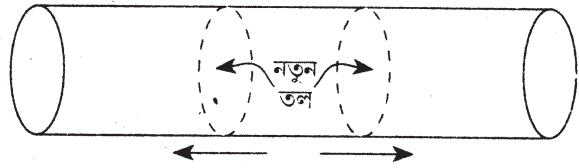


চিত্র 4.6

এর ফলে কৃতকার্যের পরিমাণ হবে $Y_{LG} + Y_{GS} - Y_{LS}$ । প্রকৃতপক্ষে, এটি হল কঠিনকে তরল থেকে পৃথক করার জন্য প্রয়োজনীয় কাজ বা আসক্তিজনিত কাজ (W_{LS})।

$$\text{অতএব, } W_{LS} = Y_{LG} + Y_{GS} - Y_{LS} \dots (4.5)$$

এখন মনে করি যে, একটি তরলের l বর্গ সেমি ক্ষেত্রতলবিশিষ্ট একটি চোঙের দু'দিকে টেনে, কোন পার্শ্বীয় সংকোচন ছাড়াই, এটিকে দু'টি অংশে ভাগ করা হল। এর ফলে l বর্গ সেমি. ক্ষেত্রফলের দুটি নতুন তলের সৃষ্টি হবে। এর জন্য প্রয়োজনীয় কাজের পরিমাণ হবে $2Y_{LG}$ । যেহেতু এই কাজ তরলের সংসক্তি বলের বিরুদ্ধে করতে হয়েছে, একে সংসক্তিজনিত কাজ বলে।



চিত্র 4.7

সমীকরণ 4.3 এবং 4.5 থেকে পাই

$$W_{LS} = Y_{LG} (1 + \cos \theta) \dots (4.6)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \cos \theta = \frac{W_{LS}}{Y_{LG}} - 1 \dots (4.7)$$

সুতরাং, স্পর্শকোণ θ , কঠিন ও তরলের আসঞ্জন বল (adhesive force) এবং তরলের সংসক্তি বলের (cohesive force) অনুপাতের ওপর নির্ভরশীল। এক কথায়, θ -র মান কঠিন ও তরলের মধ্যে

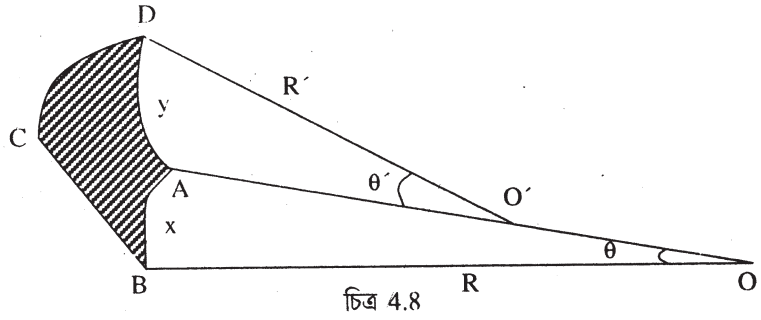
আন্তঃআণবিক আকর্ষণ এবং তরলের অণুগুলির আন্তঃআণবিক আকর্ষণের আপেক্ষিক মানের ওপর নির্ভরশীল। যদি সংসক্তিজনিত কাজ, আসক্তিজনিত কাজের অর্ধেকের কম হয়, অর্থাৎ কঠিনের জন্য তরলের আকর্ষণ, তরলের নিজের জন্য নিজের আকর্ষণের অর্ধেকের বেশি হয়, θ -র মান 90° -র কম হবে এবং তরল কঠিন পৃষ্ঠকে ভেজাবে।

4.6 বক্র তরলপৃষ্ঠের দুই পাশে চাপের প্রভেদ

বাঁকা তরল পৃষ্ঠের দুই পাশে চাপের মান এক হয় না। বাঁকা তল সমতল হবার চেষ্টা করে। একে বাঁকা রাখতে হলে পৃষ্ঠের যে পাশ অবতল সে পাশে চাপ বেশি, আর উত্তল পাশে চাপ কম হতে হবে।

আমরা তরলের একটি বুদ্ধ নিয়ে আলোচনা করছি। এর বিকল্পী দু'টি পিঠ, এবং যে কোনও বিন্দুতে বিভিন্ন ছেদে বক্রতা বিভিন্ন হবে।

মুখ্য ছেদ দিয়ে সীমাবদ্ধ বিকল্পীর খুব ছোট একটি আয়তাকার অংশ, ABCD, ধরা যাক। AB চাপের দৈর্ঘ্য x . বক্রতা কেন্দ্র O এবং বক্রতা ব্যাসার্ধ R । AD চাপের ক্ষেত্রে অনুরূপ রাশিগুলি যথাক্রমে y , O' এবং R' । $\angle AOB = \theta$ এবং $\angle AO'D = \theta'$ ।



চিত্র 4.8

ABCD ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফল $S = xy = R\theta \cdot R'\theta'$ । মনে করি, এই ক্ষেত্রকে নিজের অভিলম্বে δh দৈর্ঘ্য পরিমাণে কাল্পনিক সরণ ঘটানো হ'ল। অর্থাৎ, এর প্রতিবিন্দু তলের সেই বিন্দুস্থ অভিলম্ব বরাবর δh এগিয়ে গেল। এতে θ এবং θ' এক থাকে। কিন্তু R ও R' দুটিই δh পরিমাণে বেড়ে যায়। ABCD-র ক্ষেত্রফল এর ফলে বৃদ্ধি পাবে। এই বৃদ্ধির পরিমাণ হ'বে

$$\begin{aligned} \delta S &= (R + \delta h)\theta \cdot (R' + \delta h)\theta' - R \cdot \theta \cdot R' \cdot \theta' \\ &= \delta h (R + R') \theta \theta' \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

[δh অত্যন্ত ক্ষুদ্র, তাই δh -এর সাপেক্ষে $(\delta h)^2$ নগণ্য। এই কারণে $(\delta h)^2$ আছে এমন রাশিটি বাদ দেওয়া হয়েছে।] তরলের পৃষ্ঠটান γ হলে, বিকল্পীর দুই পিঠ আছে বলে, এই ক্ষেত্রফল বৃদ্ধিতে স্থিতিশক্তির বৃদ্ধি হবে

$$\delta E = 2 \gamma \cdot \delta S = 2 \cdot \gamma \cdot \delta h (R + R') \theta \theta' \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

বিকল্পীর অবতল পৃষ্ঠে চাপ P এবং উত্তল পৃষ্ঠে চাপ P_0 হলে, বিকল্পীর সরণে চাপ পার্থক্যের কারণে কৃতকার্য,

$$\delta W = (P - P_0) \delta v = (P - P_0) \delta h \cdot R R' \theta \theta' \quad \dots\dots\dots (4.10)$$

যেখানে, $\delta v =$ আয়তন পরিবর্তন $= R \cdot R' \cdot \theta \theta' \delta h$ । নতুন সাম্যাবস্থায়, স্থিতিশক্তির বৃদ্ধি δE এবং বৃদ্ধিত কৃতকার্য δW সমান হবে। অতএব,

$$(P - P_0) \delta h \cdot RR' \theta \theta' = 2 \cdot \gamma \cdot \delta h (R + R') \theta \theta'$$

$$\text{বা, } p = P - P_0 = 2\gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \dots \dots \dots (4.11)$$

তরলের একটি ফোঁটায় বা তরলের ভেতর বায়ু ঢুকিয়ে তরলের মধ্যেই বুদ্ধ তৈরি করলে, তরলের মাত্র একটি পৃষ্ঠ থাকে। সেক্ষেত্রে সমীকরণ 4.9-এ গুণক 2 থাকে না এবং সমীকরণ (4.11) পরিবর্তিত হয়ে দাঁড়ায়

$$p = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \dots \dots \dots (4.12)$$

তরলের পৃষ্ঠের আকার ঠিক গোলকের পৃষ্ঠের মত হলে, এর সর্বত্র $R = R' = r$ হবে। অতএব, বিচ্ছিন্ন ঘেরা গোল বুদ্ধে

$$p = \frac{4\gamma}{r}, \dots \dots \dots (4.13)$$

বুদ্ধে তরলের মাত্র এক পিঠ থাকলে, গোল বুদ্ধে বা ফোঁটায়

$$p = \frac{2\gamma}{r} \text{ হবে।} \dots \dots \dots (4.14)$$

4.7 কৈশিকতা

কৈশিকতা বলতে কৈশিক নলে (অত্যন্ত স্বল্প ব্যাসের সরু নলে) তরলের ওঠা বা নামা সংক্রান্ত ব্যাপার বোঝায়। কঠিনের স্পর্শে তরল পৃষ্ঠের বক্রতাও এর অন্তর্গত।

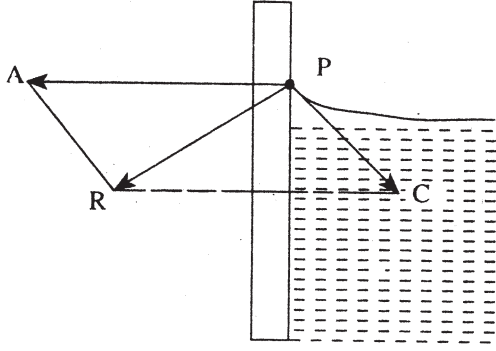
কাচের কৈশিক নল জলে ডোবালে নলের মধ্যে জল ওঠে। পারায় ডোবালে নলের ভেতর পারদ নেমে যায়। এই কারণে শোষণ কাগজ বা স্পঞ্জ জল শোষে, পলতেয় তেল টানে। মাটির সরু ছেঁদা দিয়ে নিচের ভেজা মাটি থেকে জল এই কারণে ওপরে উঠে মাটিকে সরস রাখে। বালি মাটির ছেঁদাগুলি বড় বলে নিচের জল বেশি উঠতে পারে না। সেজন্য বালি মাটির ওপরিতল শুকনো হয়।

কৈশিকতার জন্য পদার্থের যে যে ধর্ম দায়ী তারা হল :

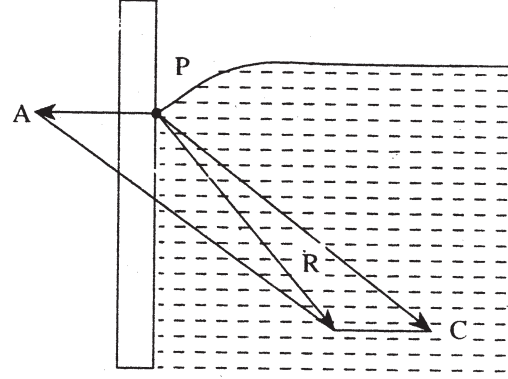
- (ক) তরলের অণুগুলির মধ্যে সংসক্তি বল, এবং তরল ও কঠিনের মধ্যে আসঞ্জন বল।
- (খ) তরল পৃষ্ঠ সর্বদা ছোট হতে চায়।
- (গ) তরলের বাঁকা পিঠের দু'দিকে চাপের প্রভেদ

$$p = \frac{2\gamma}{r} \text{ [অবতল পৃষ্ঠে চাপ উত্তল পৃষ্ঠের থেকে বেশি]}$$

(ঘ) তরল য়েহেতু স্পর্শক বলের ক্রিয়া প্রতিরোধ করতে পারে না, তাই তরল পৃষ্ঠ সর্বদা এর ওপর ক্রিয়াশীল বলের লম্বাভিমুখে থাকে।



চিত্র 4.9 (a)



চিত্র 4.9 (b)

স্পর্শকোণ-এর মান সংসক্তি ও আসঞ্জনের আপেক্ষিক মান দিয়ে স্থির হয়। কঠিনের স্পর্শে অবস্থিত তরল পৃষ্ঠের খুব ছোট একটা অংশের কথা (চিত্র 4.9-এর P বিন্দু) ভাবা যাক। সংসক্তি P বিন্দুকে তরলের ভেতরের দিকে, PC বরাবর টানবে। তরল না থাকলে P বিন্দুতে আসঞ্জনের বল কঠিন তলের অভিলম্বে, PA বরাবর হত। P-র নিচের অংশে তরল থাকায় P-তে আসঞ্জনের উর্ধ্বমুখী উপাংশ থাকা সম্ভব। এই উপাংশ তরল কণার ভর দিয়ে প্রশমিত হয় মনে করলে, P-তে অবস্থিত তরল কণার ওপর বল হবে PA এবং PC বলের লব্ধি PR।

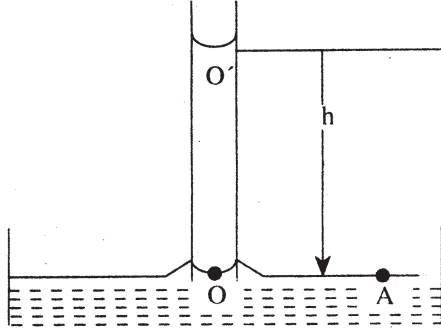
PA ও PC-র আপেক্ষিক মান ও এদের মধ্যবর্তী কোণের ওপর PR নির্ভর করবে। $PA > PC$ হলে PR তরলের বাইরে হবে। এবং তরল PR-এর অভিলম্ব অভিমুখে থাকে বলে বেঁকে ওপরে উঠে যাবে [চিত্র 4.9 a]। এক্ষেত্রে সাম্যাবস্থায় স্পর্শকোণ 90° অপেক্ষা ছোট হবে। $PA \gg PC$ হলে কোণ প্রায় 0° হয়। জল ও কাচের ক্ষেত্রে এই অবস্থা হয়।

PR যদি তরলের ভেতরের দিকে হয় (চিত্র 4.9 b), সেক্ষেত্রে তরলপৃষ্ঠ বেঁকে নিচের দিকে নামে। PC, PA-র তুলনায় যত বড় হবে, স্পর্শকোণও 90° অপেক্ষা বেশি হতে থাকবে। কাচ ও পারদের স্পর্শকোণ প্রায় 140° , এখানে $PC \gg PA$ হয়।

4.7.1 কৈশিক নলে তরলের ওঠা-নামার ব্যাখ্যা :

আমরা এ পর্যন্ত শিখেছি যে, তরলের উপরিতল সাধারণত বাঁকা হয় এবং এই বাঁকা তলের দু'দিকে চাপের পার্থক্য আছে এবং এই চাপের মান, তরল তলের বক্রতা ব্যাসার্ধ যত কমে, তত বেড়ে যায়। যদি তরলকে একটি কৈশিক নলে নেওয়া হয় তবে ব্যাসার্ধ অত্যন্ত কম বলে এই চাপের পার্থক্য খুব বেশি হবে। মনে করি, একটি কৈশিক নলকে একটি বড় পাত্রে রাখা তরলের মধ্যে ডোবানো হয়েছে। বড় পাত্রটির ব্যাসার্ধ অনেক বড় হওয়ায় এর তরল প্রায় সমতলে আছে। কৈশিক নলে তরলটি একটি বাঁকা তল সৃষ্টি করে, যার উন্মুক্ত দিক অবতল।

বাঁকা তলের ঠিক নিচে, অর্থাৎ উত্তল দিকে চাপ অবতল দিকের চাপের তুলনায় $\frac{2\gamma}{r}$ পরিমাণ কম। প্রকৃতপক্ষে অবতল দিকের চাপ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের সমান। এবং কৈশিক নলের বাইরে, বড় পাত্রের তরলের



চিত্র 4.10

উপরিতলে যে কোনও বিন্দুতে (A) চাপ ও বায়ুমণ্ডলীয় চাপের সমান [ধরি P_a]। সেক্ষেত্রে O বিন্দুতে চাপ $(P_a - \frac{2\gamma}{r})$ হবে। অর্থাৎ, তরলের মধ্যে A বিন্দুতে চাপ O বিন্দুর চেয়ে বেশি হবে। এই চাপের পার্থক্যের কারণে O বিন্দুস্থ তরল একটি উর্ধ্বমুখী চাপ অনুভব করবে। অর্থাৎ বাঁকাতল ওপরের দিকে উঠবে। সহজ যুক্তিতে, সাম্য তখন আসবে, যখন O বিন্দু h উচ্চতায় উঠে আসবে এবং O-এর নতুন অবস্থান O'-এর চাপ, A বিন্দুতে চাপের সঙ্গে সমান হ'বে। OO' (= h) দৈর্ঘ্যের

তরল স্তম্ভের উচ্চচাপ $h \cdot g \cdot (\rho - \rho')$ $\frac{2\gamma}{r}$ -এর সমান হ'লে এই সাম্য আসে।

$$\therefore \frac{2\gamma}{r} = h \cdot g (\rho - \rho') \quad \dots\dots\dots (4.15)$$

যেখানে, নগন্য ρ এবং ρ' যথাক্রমে তরল (জল) ও বায়ুর ঘনত্ব। ρ' যদি ρ এর তুলনায় নগন্য হয়

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot h \cdot g \cdot \rho \cdot r \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

যদি তরল ও কাচের মধ্যকার স্পর্শকোণ শূন্য হয়, তখন একটি সরু নলের ক্ষেত্রে বক্র তরলের উপরিতলের বক্রতা ব্যাসার্ধ প্রকৃতপক্ষে নলের ব্যাসার্ধের সমান হবে। অর্থাৎ, r কৈশিক নলের ব্যাসার্ধের সঙ্গে সমান হ'বে। [প্রকৃতপক্ষে $r = \frac{a}{\cos\theta}$, যেখানে a কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ। সেক্ষেত্রে $\gamma = \frac{1}{2} h g \rho \cdot \frac{a}{\cos\theta}$]।

যে সমস্ত তরল কাঁচকে ভেজায় না (যেমন পারদ), যাদের ক্ষেত্রে তরলের উপরিতল উত্তল হয়, তাদের ক্ষেত্রে কৈশিক নলে তরল স্তর নেমে যাবে। এক্ষেত্রে উপরিতলের ঠিক নিচের চাপ উত্তল তলে এবং বড় পাত্রে উন্মুক্ত উপরিতলের যে কোনও বিন্দুতে চাপ অপেক্ষা বেশি হওয়ায়, এই অতিরিক্ত চাপ কৈশিক নলের তরলের উচ্চতা কমাবে।

তরল কৈশিক নলের মধ্যে নিচের দিকে নেমে যাবে।

প্রশ্ন : একটি কৈশিক নলের ব্যবহারে জল 2 ফুট ওপরে উঠতে পারে। এ নলটি জলে ডুবিয়ে একে দু'ফুট উচ্চতায় ভেঙ্গে দিলে কী হবে?

- (ক) জল দু'ফুট পর্যন্ত উঠে দাঁড়িয়ে যাবে
- (খ) জল ঐ নল বেয়ে উঠে গড়িয়ে পড়বে
- (গ) জল ঐ ভাঙ্গা নল বেয়ে আদৌ উঠবে না!

উত্তরের ব্যাখ্যা দেবেন।

সূত্র : কৈশিক টানের কারণ চাপের পার্থক্য $\frac{2\gamma}{r}$ । নলের ভাঙ্গা মুখে $r = \infty$ হওয়ায় চাপপার্থক্য শূন্য হয়ে জল নলের মুখে উঠে দাঁড়িয়ে যাবে।

4.8 তাপমাত্রার সঙ্গে পৃষ্ঠটানের পরিবর্তন

তরলের পৃষ্ঠটান সাধারণত তাপমাত্রা বৃদ্ধির সঙ্গে কমেতে থাকে। ধাতব ক্যাডমিয়াম, লোহা ও তামার তরলে এর ব্যতিক্রম দেখা যায়। তরল ও গ্যাসের মধ্যকার সংকট তাপমাত্রায় পৃষ্ঠটান লোপ পায়। উষ্ণতার প্রভেদ অল্প হলে লেখা যায়।

$$\gamma' = \gamma \{ 1 - \alpha (t' - t) \} \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

এখানে γ ও γ' যথাক্রমে t ও t' উষ্ণতায় পৃষ্ঠটান এবং α একটি তরল প্রকৃতি-নির্ভর ধ্রুবক। একে পৃষ্ঠটান পরিবর্তনের উষ্ণতা গুণাঙ্ক বলে।

উষ্ণতার প্রভেদ বেশি হলে

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{t}{t_0} \right)^n \quad \dots\dots\dots (4.17)$$

সমীকরণটি ব্যবহার হয়। এখানে γ , $t^\circ\text{C}$ তাপমাত্রার পৃষ্ঠটান, γ_0 , 0°C -এ পৃষ্ঠটান ; $t^\circ\text{C}$ নির্দিষ্ট তরলে একটি বিশেষ মানের উষ্ণতা এবং n 1 থেকে 2-এর মধ্যে কোনও সংখ্যা।

সংকট তাপমাত্রায় তরল ও বাষ্পের মধ্যকার বিভেদতল বিলুপ্ত হয়, পৃষ্ঠটানের মান শূন্য হয়ে যায়। ইয়োটিভোস্ (Eotvos) সমীকরণ থেকে এটি অনুধাবন করা যায়,

$$\gamma(MV)^{3/2} = k(t_c - t) \quad \dots\dots\dots (4.18)$$

যেখানে, M হ'ল তরলের আণবিক ওজন, V আপেক্ষিক আয়তন, MV হল আণব আয়তন ; $(MV)^{3/2}$ তরলের এক মোলের ক্ষেত্রফলের সমানুপাতিক। k একটি সার্বজনীন ধ্রুবক। t_c সংকট তাপমাত্রা।

রামসে ও শিল্ড (Ramsay & Shield) প্রমাণ করেন যে, সংকট তাপমাত্রার খুব কাছাকাছি তাপমাত্রায় না হলে, পৃষ্ঠটানের সঙ্গে তাপমাত্রার পরিবর্তন পরিবর্তিত (4.19) হতে পাওয়া যাবে।

$$\gamma(MV)^{3/2} = k(t_c - t - 6) \quad \dots\dots\dots (4.19)$$

এই সমীকরণ থেকে বোঝা যায়, সংকট তাপমাত্রার ছয় ডিগ্রী নিচেই পৃষ্ঠটানের বিলোপ ঘটে। k -এর মান সাধারণ তরলের ক্ষেত্রে 2.1-এর সমান। তরলে যদি 'পরিমেলন' (association) বা বিয়োজন ঘটে, সেক্ষেত্রে k -র মান 2.1 হতে আলাদা হবে।

- প্রশ্ন :** (1) জল কাঁচকে ভেজায় পারদ তা করে না কেন? [স্পর্শকোণ দিয়ে ব্যাখ্যা দিন]
- (2) সাবান জল জিনিসপত্র পরিষ্কার করতে ব্যবহার করা হয় কেন? [4.4-ব্যবহার]
- (3) জলের তুলনায় গ্লিসারিন-এর পৃষ্ঠটান বেশি হবার কারণ কী? [4.3]
- (4) একটি তরলের পৃষ্ঠটান শূন্য হয় কখন? [সংকট তাপমাত্রায় সমীকরণ 4.18 দ্রষ্টব্য]

(5) সাঁচক উত্তরে দাগ দিন (V)

(ক) পৃষ্ঠটানের কারণে তরল ফোঁটা গোলাকার হয় কেন না

- (i) গোলাকার ফোঁটার আয়তন কম হয়
- (ii) গোলাকার ফোঁটায় মসৃণতার কারণে পৃষ্ঠটান কমে যায়।
- (iii) একই আয়তনে গোলকের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল সবচেয়ে কম।

(খ) পৃষ্ঠটানের আণবিক ব্যাখ্যায়

- (i) কেবল সংসক্তি গুরুত্বপূর্ণ
- (ii) কেবল আসক্তি গুরুত্বপূর্ণ
- (iii) সংসক্তি ও আসক্তি সমান গুরুত্বপূর্ণ

(গ) যে কোনও কঠিনকে তরলে পরিণত করে আবার কঠিন করে সহজে মসৃণ করা যায় কারণ,

- (i) তরলে কঠিনের কেলাস ভেঙ্গে যায়
- (ii) পৃষ্ঠটানের কারণে তরল গোলাকার মসৃণ ফোঁটায় পরিণত হয়, যাকে কঠিন করলে মসৃণ কঠিন পাই।
- (iii) তরল থেকে তৈরি কঠিনে আন্তঃআণবিক বল থাকে না।

5-এর উত্তরে (ক) iii (খ) iii (গ) ii

4.9 পৃষ্ঠটানের মাপন

পরীক্ষাগারে পৃষ্ঠটানের মাপনের বহুল পদ্ধতি রয়েছে। এখানে আমরা প্রথমে রসায়নগারে যে পদ্ধতিতে সাধারণত তরলের পৃষ্ঠটান মাপা হয় তার আলোচনা করব।

4.9.1 তরল ফোঁটার ওজন মাপন পদ্ধতি :

একটি নল থেকে পড়ন্ত একটি তরল ফোঁটার ওজন নলের ব্যাসার্ধ ও তরলের পৃষ্ঠটানের ওপর নির্ভরশীল। হারকিন্স ও ব্রাউন-এর পরীক্ষালব্ধ সমীকরণ (empirical equation) থেকে ; একটি নল থেকে পড়ন্ত একটি তরল ফোঁটার আপাত ভর m -এর সাথে নলের ব্যাসার্ধ (r)-এর সম্পর্ক পাই

$$mg = 2\pi r\gamma\phi \quad \dots\dots\dots (4.20)$$

যেখানে, $m = m_0 (\rho - \rho')/\rho$; m_0 বায়ু শূন্য স্থানে তরল ফোঁটাটির ওজন ; ρ এবং ρ' যথাক্রমে তরল ও তরলের পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের ঘনত্ব। এখানে ϕ একটি শুদ্ধিকরণ উপাদান সংখ্যা, যার মান $r/V^{1/2}$ এর ওপর নির্ভরশীল, যেখানে V হল তরল ফোঁটার আয়তন। বিভিন্ন মাপের জল এবং জানা পৃষ্ঠটানের তরল ব্যবহার

করে হারকিঙ্গ ও ব্রাউন ϕ -এর মান নির্ণয় করে লিপিবদ্ধ করেছেন। দেখা গেছে যে, তরলের একটি ফোঁটার ওজন আপাতভাবে স্পর্শকোণ নিরপেক্ষ।

মূলত ফোঁটার ওজন-মাপন পদ্ধতিকে দুটি তরলের পৃষ্ঠটানের (γ) তুলনার কাজে ব্যবহার করা হয়। একই নল দিয়ে প্রবাহিত দুটি তরলের জন্য

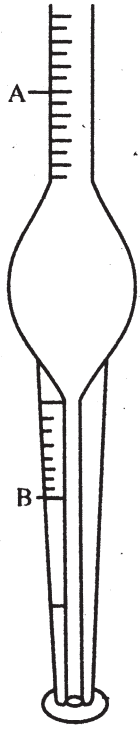
$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1 \phi_1}{m_2 \phi_2} \quad \dots\dots\dots (4.21)$$

যেখানে m_1 এবং m_2 যথাক্রমে তরল 1 এবং তরল 2-এর একটি ফোঁটার ওজন। দুটি ফোঁটার আয়তনের খুব বেশি পার্থক্য না থাকলে ϕ_1 এবং ϕ_2 প্রায় সমান হয় ; সেক্ষেত্রে

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad \dots\dots\dots (4.22)$$

একটি ফোঁটার আয়তন v এবং তরলের ঘনত্ব ρ হলে,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{V_1 \rho_1}{V_2 \rho_2} \quad \dots\dots\dots (4.23)$$



পৃষ্ঠটান মাপার এই পদ্ধতিতে স্ট্যালাগমোমিটার নামক যন্ত্র ব্যবহার করা হয়। এটি দেখতে একটি পিপেটের মত, যার শেষপ্রান্ত একটু চেপে অনুভূমিক করে দেওয়া হয়েছে। শেষপ্রান্তটি একটি কৈশিক নল দিয়ে তৈরি। নলটির দু'প্রান্তে আয়তন-মাপক দাগ কাটা আছে। দু'টি তরলকে এর যে কোনও দু'টি নির্দিষ্ট বিন্দু A ও B-র মধ্য দিয়ে প্রবাহিত করা হলে, একই আয়তনের তরল দু'ক্ষেত্রেই প্রবাহিত হবে। মনে করি, তরল 1-এর ক্ষেত্রে A ও B দাগ-এর মধ্য দিয়ে প্রবাহিত হতে n_1 -সংখ্যক এবং তরল 2-এর ক্ষেত্রে n_2 -সংখ্যক ফোঁটার সৃষ্টি হয়। যেহেতু প্রবাহিত তরলের পরিমাণ (v) উভয়ক্ষেত্রে এক ; অতএব তরল 1-এর একটি ফোঁটার আয়তন $v_1 = \frac{V}{n_1}$ এবং তরল 2-এর একটি ফোঁটার আয়তন $v_2 = \frac{V}{n_2}$ হবে। সমীকরণ (4.23) থেকে পাই,

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2 \cdot \rho_1}{n_1 \cdot \rho_2} \quad \dots\dots\dots (4.24)$$

স্ট্যালাগমোমিটার সাহায্যে n_1 ও n_2 বার করে এবং আপেক্ষিক গুরুত্ব বোতলের সাহায্যে ρ_1 ও ρ_2 বার করে সমীকরণ (4.24)-এ বসালে $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ অনুপাত পাই। একটি প্রমাণ তরল (যেমন জল) ব্যবহার করা হলে তার γ -র মান জানা থাকায় অপর তরলের γ পাওয়া যাবে।

$$\gamma = \gamma_{\text{জল}} \cdot \frac{n_{\text{জল}}}{n} \cdot \frac{\rho}{\rho_{\text{জল}}} \quad \dots\dots\dots (4.25)$$

মনে রাখা প্রয়োজন যে, এই পদ্ধতিটি আপেক্ষিক।

প্রশ্ন : কয়েকটি জ্ঞাত মাত্রার জল + অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণের পৃষ্ঠটান নির্ণয়ের মধ্য দিয়ে একটি অজ্ঞাতমাত্রার দ্রবণের গাঢ়ত্ব নির্ণয় কীভাবে সম্ভব?

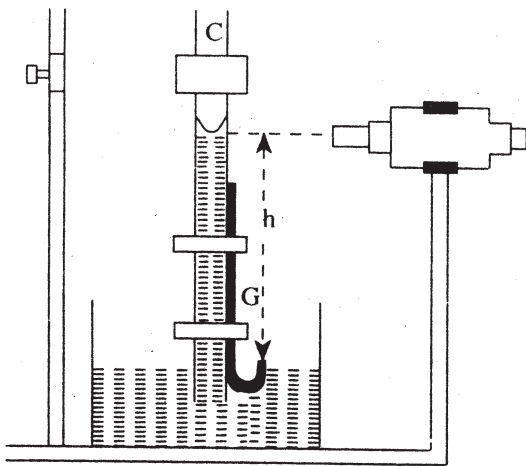
উত্তর সূত্র : উপরোক্ত পদ্ধতিতে ৫-৬টি জ্ঞাত মাত্রার দ্রবণের পৃষ্ঠটান (γ) নির্ণয় করে তাদের একটি লেখচিত্রে গাঢ়ত্বের সাপেক্ষে ঐকে একটি প্রমাণ লেখ ($\gamma - c$) পাবেন। এবার অজ্ঞাত গাঢ়ত্বের দ্রবণটির পৃষ্ঠটান নির্ণয় করে তাকে ঐ প্রমাণ লেখতে স্থাপিত করলে দ্রবণটির গাঢ়ত্ব পাওয়া যাবে।

4.9.2 কৈশিক নলে তরলের উত্থান মেপে পৃষ্ঠটান নির্ণয় (Capillary rise method) :

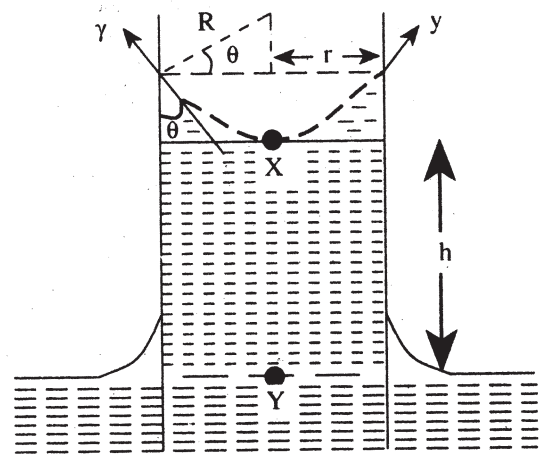
আমরা এর আগের পাঠে [অনুচ্ছেদ 4.9.1] রসায়নাগারে তরলের পৃষ্ঠটান নির্ণয় পদ্ধতি সবিস্তারে আলোচনা করেছি। এখানে পৃষ্ঠটান মাপার সবচেয়ে প্রচলিত পদ্ধতির আলোচনা করব।

যে সব তরল কাচের ওপর ছড়িয়ে পড়ে, একটি কাচের কৈশিক নলের সাহায্যে তাদের পৃষ্ঠটান সহজে মাপা যায়। চিত্রে [4.12.1] C একটি কাচের তৈরি সুমম ব্যাসের, পরিষ্কার, অতৈলাক্ত (non-greasy) কাঁচের কৈশিক নল। নলের সঙ্গে বঁড়শির মত একটি কাচের কাঁটা [G] লাগানো। একটি পাত্রসহ পরীক্ষণীয় তরলে কৈশিক নলটি ডোবালে তরল নলে উত্থিত হবে। নলটিকে উঁচু বা নিচু করে পাত্রটি এমনভাবে রাখা হল যে, কাঁটার সর্ব মাথা তরলের ঠিক উপরিতল ছুঁয়ে থাকবে।

চিত্র [4.12.2]-তে তরলে আংশিক ডোবানো একটি কৈশিক নল দেখানো হয়েছে। নলের ব্যাসার্ধ r এবং কঠিন ও তরলের স্পর্শকোণ $\theta < 90^\circ$ । নলে তরল মুক্ততল থেকে h উচ্চতায় উঠলে এবং $h \gg r$ হলে নলের ভেতরের তরল পৃষ্ঠকে $R = \frac{r}{\cos \theta}$ ব্যাসার্ধের গোলকের অংশ বলে ধরা যায়। মনে করি, বায়ুমণ্ডলের চাপ = $P_{ব}$ এবং তরলের বাঁকাতলের ঠিক নিচে তরলের ভেতর X বিন্দুতে চাপ $P_{ত}$ । স্পষ্টতই, $P_{ব} > P_{ত}$ । নলের ভেতর তরলের যুক্ততলের একই অনুভূমিক তলে অবস্থিত Y বিন্দুতে চাপ $P_{ব}$ । অতএব, তরলের ঘনত্ব ρ হলে, $P_{ব} = P_{ত} + h\rho g$ (4.26)



চিত্র 4.12.1



চিত্র 4.12.2 | সুবিধার জন্য নলটি মোটা করে দেখানো।

সমীকরণ (4.14) অনুযায়ী বাঁকা তলের দুই পাশের চাপের পার্থক্য

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{\text{বক্রতা ব্যাসার্ধ}}$$

$$\text{অতএব, } P_{\text{বা}} - P_{\text{ত}} = \frac{2\gamma}{R} \text{ বা ; } h\rho g = \frac{2\gamma}{r\cos\theta}$$

$$\text{বা, } \gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos\theta} \dots\dots\dots (4.27)$$

$$\theta = 0^\circ \text{ হলে } \cos\theta = 1 ; \gamma = \frac{1}{2} r h \rho g \dots\dots\dots (4.28)$$

চিত্র 4.12.2-এ আমরা $XY = h$ ধরেছি। প্রকৃতে, X-এর ওপরেও সামান্য তরল আছে। কাজেই h-এর মান একটু বেশি হবে। $\theta = 0^\circ$ হলে X-এর ওপরের তরলের আয়তন = (r ব্যাসার্ধের r উচ্চতার তরল স্তম্ভকের আয়তন) - (r ব্যাসার্ধের অর্ধগোলকের আয়তন) = $\pi r^3 - \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{1}{3} \pi r^3$ । এখন নলটির প্রস্থচ্ছেদ πr^2 ।

∴ এই আয়তনের তরল নলে $\frac{1}{3} r$ উচ্চতার তরলের সমান। এই শূদ্ধি প্রয়োগ করে সমীকরণ (4.28) দাঁড়ায়

$$\gamma = \frac{1}{2} r \rho g \left(h + \frac{r}{3} \right) \dots\dots\dots (4.29)$$

γ মাপন : চলমান মাইক্রোস্কোপের (Travelling Microscope)-এর পাটাতন অনুভূমিক করে তরলের বাঁকা তলের নিম্নবিন্দু ফোকাস করে নলে ঐখানে একটি দাগ দিতে হবে। পাত্র সমেত তরল সরিয়ে এবার মাইক্রোস্কোপ কাঁটার সরু মাথায় ফোকাস করি। মাইক্রোস্কোপের দুই অবস্থানের পাঠের তফাৎ = h। নলটির দাগ দেওয়া জায়গায় কেটে নিয়ে পরস্পর অভিলম্ব দু'দিকে এর ব্যাস মাপা হয়। এবার সমীকরণ (4.29)-এ h, r এবং ρ -এর মান বসিয়ে γ-র মান পাওয়া যাবে। অন্যভাবে, একই কৈশিক নলে (শুষ্ক, অতৈলাক্ত অবস্থায়) একটি নির্দেশক তরল (reference liquid) যেমন জল ভরে h-এর মান নির্ণয় করে নিয়ে জলের γ-র জ্ঞাত মান হতে কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করে নেওয়া যেতে পারে। এই পদ্ধতি আপেক্ষিক হওয়ায় এই 'r' ব্যবহারে নির্ণেয় γ-র মান অনেক বিশুদ্ধ হয়।

সারণী : তরলের পৃষ্ঠটান :

তরল	γ (বিভিন্ন তাপমাত্রায়) dynes/cm.					জলের γ বিভিন্ন তাপমাত্রায়	
	0°C	20°C	40°C	50°C	60°C	তাপমাত্রা (0°C)	γ dynes/cm.
অ্যাসিটিক অ্যাসিড		27.6	—	24.7	24.7	0	75.6
অ্যাসিটোন	26.2	23.7	21.2	18.6	18.6	5	74.9
বেঞ্জিন	31.6	28.9	26.3	25.6	23.7	10	74.22

তরল	γ (বিভিন্ন তাপমাত্রায়) dynes/cm.					জলের γ বিভিন্ন তাপমাত্রায়	
	0°C	20°C	40°C	50°C	60°C	তাপমাত্রা (0°C)	γ dynes/cm.
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	—	26.8	24.3	23.1	21.9	15	73.49
ক্লোরোবেঞ্জিন	—	33.2	—	29.6	—	20	72.75
ক্লোরোফর্ম	—	27.1	—	—	21.7	25	71.97
সাইক্লোহেক্সেন	—	25.3	—	—	—	30	71.18
ইথাইল অ্যাসিটেট	—	23.9	—	20.2	—	40	69.56
ইথাইল অ্যালকোহল	24.05	22.3	20.6	19.8	19.01	50	67.91
ফরমিক অ্যাসিড	—	18.4	—	16.3	—	60	66.18
n-হেক্সেন	—	22.6	—	20.1	—	70	64.4
মিথানল	24.5	22.6	20.9	—	—	80	62.6
টলুইন	30.7	38.4	26.1	25.0	23.7	100	58.9

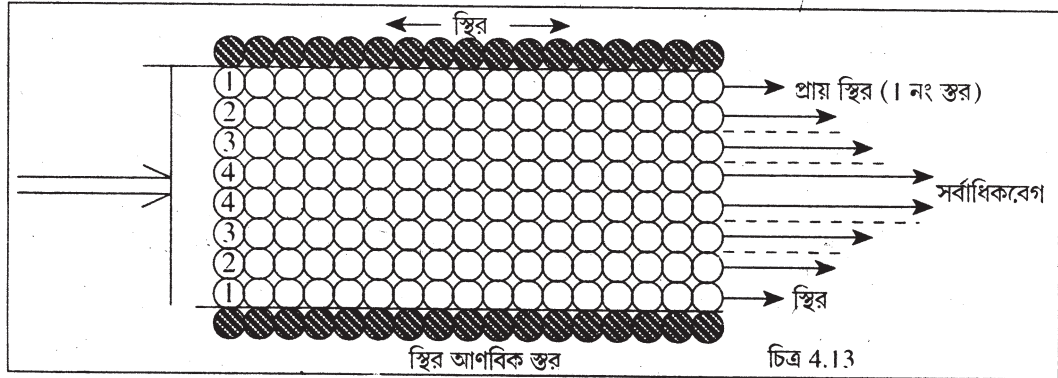
4.10 সান্দ্রতা (Viscosity)

প্রবাহমান তরল বা গ্যাসের দুই পাশাপাশি স্তরে প্রবাহ-বেগের তফাৎ থাকলে, কৃন্তন বলের ক্রিয়ায় এদের আপেক্ষিক বেগ কমে যেতে চায়, অর্থাৎ, দ্রুততর স্তর মন্থর স্তরকে দ্রুত করতে চায় ও মন্থর স্তর অন্যটির বেগ কমাতে চায়।

তরল বা গ্যাসের যে ধর্মের জন্য তারা পাশাপাশি স্তরের আপেক্ষিক বেগ কমাতে চায়, তাকে 'প্রবাহীর' সান্দ্রতা বলে।

সান্দ্রতার ব্যাখ্যা গ্যাস ও তরলের ক্ষেত্রে এক নয়। তরলের সান্দ্রতা তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে কমে যায়, গ্যাসের তাপমাত্রা বৃদ্ধি করলে সান্দ্রতা বেড়ে যায়। তরলের সান্দ্রতা তরলের ঘনত্ব-নির্ভর, গ্যাসের সান্দ্রতা গ্যাসের চাপ-নির্ভর নয়।

তরলের সান্দ্রতা সংসক্তি ও আসঞ্জন বল থেকে সৃষ্টি হয়। মনে করি, একটি নলে কিছু তরল নেওয়া হয়েছে।



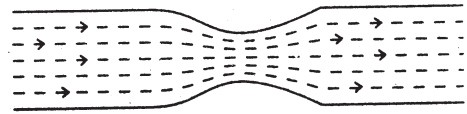
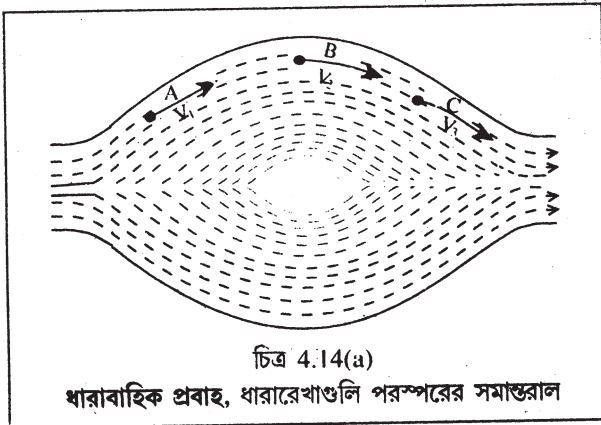
এখানে 1নং স্তর পাত্রের স্থির আণবিক স্তরের সঙ্গে সরাসরি লেগে আছে। এ অবস্থায় যদি কোনও চাপের প্রভাবে তরলকে প্রবাহিত করার চেষ্টা করা হয়, তবে আসঞ্জন বলের ক্রিয়ায় [কঠিন-তরল অণুর আন্তঃ-আণবিক আকর্ষণ] 1নং স্তরের তরল আদৌ প্রবাহিত হবে না অথবা খুব সামান্য পরিমাণে প্রবাহিত হবে। এর পরিমাণ আসঞ্জন বলের মান দিয়ে নির্ধারিত হবে। 1নং স্তরের অণুগুলি অল্পমাত্রায় সবল, এ অবস্থায় সংসক্তির প্রভাবে [যার মান সাধারণভাবে আসঞ্জন বল অপেক্ষা কম] 2নং স্তরের অণুগুলিও তাদের স্বাভাবিক গতি বজায় রাখতে পারবে না, শ্লথগতি হয়ে যাবে। যদিও 1নং স্তর অপেক্ষা বেশি বেগে প্রবাহিত হবে। একইভাবে সহজেই বোঝা যায় যে, 3নং স্তরের গতিবেগ 2নং স্তরের গতিবেগ অপেক্ষা বেশি হবে। এর ফলে পাত্রের দেওয়াল থেকে পাত্রের অক্ষমুখী একটি ক্রমবর্ধমান বেগের নতি তৈরি হবে। এবং পাত্রের অক্ষ বা তার কাছাকাছি স্তরগুলিতে স্বাভাবিক, সর্বোচ্চ গতিবেগ দেখা যাবে। তরলের পরপর অবস্থিত স্তরগুলি একে অন্যকে ত্বরান্বিত বা মন্থর করে আপেক্ষিক বেগ কমাতে চায়। এই বলের প্রকৃতি স্পর্শক। স্পর্শক বল দুই স্তরের স্পর্শতলে ক্রিয়া করে। দ্রুততর তলে এর ক্রিয়াগতির বিপরীতে এবং মন্থর তলে গতি-অভিমুখে। এই বলের মান (i) তরলের প্রকৃতি (সংসক্তি) (ii) স্পর্শতলের ক্ষেত্রফল এবং (iii) স্তরের দূরত্বের সঙ্গে বেগের পরিবর্তনের হার (বেগের নতি)-এর ওপর নির্ভর করে।

4.11 তরলের প্রবাহ

তরলের প্রবাহ দু' ধরনের হয়—(ক) শান্ত বা ধারাবাহিক (laminar flow) (খ) অশান্ত বা ঘোলা (turbulent flow)।

4.11.1 শান্ত প্রবাহ :

প্রবাহকালে প্রবাহপথের প্রত্যেক বিন্দুতে প্রবাহের বেগের দিক ও মান অপরিবর্তিত থাকলে তাকে শান্ত বা ধারাবাহিক প্রবাহ বলে। চিত্র 4.13-এ কোনও নলের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত তরলের একটি অংশ দেখানো হয়েছে। মনে করি, এর A, B, C এমন তিনটি বিন্দুতে কোনও এক সময়ে বেগ যথাক্রমে v_1 , v_2 এবং v_3 । স্রোতে বাহিত হয়ে যে কণাই যখন A-তে আসে, A-তে তার বেগ v_1 , B-তে বেগ v_2 , এবং C-তে v_3 ইত্যাদি হলে তাকে ধারাবাহিক বা শান্ত প্রবাহ বলে। শান্ত প্রবাহে কোনও কণা যে পথ ধরে চলে, তাকে 'ধারারেখা' বলে।



চিত্র 4.14(b)
চিত্র : অশান্ত প্রবাহ

4.11.2 অশাস্ত প্রবাহ :

প্রবাহপথের যে কোনও বিন্দুতে বেগের দিক ও মান স্থির না থেকে সময়ের সাথে এলোমেলো ভাবে বদলাতে থাকলে প্রবাহকে অশাস্ত বলে। পথের কোনও বিন্দুতে আগত কণা বিভিন্ন সময়ে বিভিন্ন দিকে চলে। তরলের কোনও কোনও অংশ আবর্ত সৃষ্টি করে স্রোতের সঙ্গে চলে। একে ঘূর্ণি বলে। তরলের গতিবেগ একটি নির্দিষ্ট মানের ওপর হলে এই আবর্ত সৃষ্টি হয়। এ গতিবেগকে তরলের সংকট বেগ বলে। এই বেগের মান তরলের প্রকৃতিতে, প্রবাহ খাতের প্রস্থ ও দেওয়ালের মসৃণতার ওপর নির্ভর করে।

4.12 সান্দ্রতা গুণাক্ষ : নিউটনের সূত্র

ধারাবাহিক, স্থিরিত প্রবাহের ক্ষেত্রে পাশাপাশি দুই তরল স্তরের মধ্যে ত্রিযাশীল স্পর্শক বল, F , স্পর্শতলের ক্ষেত্রফল A এবং বেগের নতি $\left(\frac{dv}{dz}\right)$ -এর সমানুপাতিক হয়। এটি নিউটনের সান্দ্রতা সূত্র। লেখা যায়,

$$F \propto A \cdot \frac{dv}{dz} \quad \text{বা} \quad F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dz} \quad \dots\dots\dots (4.30)$$

η -কে সান্দ্রতা গুণাক্ষ বলে। যখন, $A = 1$ এবং $\frac{dv}{dz} = 1$ $\eta = F$, তাই কোন তরলের সান্দ্রতা গুণাক্ষ হ'ল, বেগের একক নতিমাত্রায় তরলের একক বর্গক্ষেত্রের ওপর ত্রিযাশীল স্পর্শক বল।

4.12.1 η -এর ঘাত :

$$[\eta] = \frac{|F|}{|A| |dv/dz|} = \frac{M \cdot L \cdot T^{-2}}{L^2 \left(\frac{LT^{-1}}{L}\right)} = M \cdot L^{-1} T^{-1} \quad \dots\dots\dots (4.31)$$

সি. জি. এস পদ্ধতিতে η -এর একক হবে $gm \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$ । সাধারণত এই পদ্ধতিতে সান্দ্রতার একক ডাইন-সেকেন্ড/বর্গ সেন্টিমিটার ($dyne \cdot sec/cm^2$)-এ প্রকাশ করা হয়। এই একককে বলা হয় পয়েজ (Poise)। S. I. পদ্ধতিতে η -এর একক হবে $N \cdot S/m^2$ ।

4.12.2 নিউটনীয় এবং অ-নিউটনীয় তরল :

যে সকল তরল সান্দ্রতা সম্পর্কিত নিউটনের সূত্রটি মেনে চলে অর্থাৎ, যাদের ক্ষেত্রে স্থির তাপমাত্রায় ও চাপে η স্থির থাকে অর্থাৎ, $\frac{F}{A}$ রাশিটি $\frac{dv}{dz}$ -এর সমানুপাতিক হয়, তাদের নিউটনীয় তরল বলে। অন্যথা হ'লে সে তরলকে অ-নিউটনীয় তরল বলে।

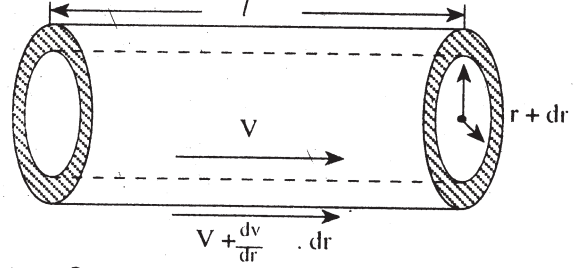
বিশুদ্ধ তরলমাত্র বা যে কোনও সমসত্ত্ব দ্রবণ নিউটনীয় তরল। অসমসত্ত্ব দ্রবণ, কলয়ডিয় দ্রবণ অ-নিউটনীয় তরল। রক্ত রং অ-নিউটনীয়।

4.13 সরু নলে তরলের প্রবাহ : পয়েজুলির সমীকরণ

কোনও নলে তরলের প্রবাহমাত্রা নলের ব্যাসার্ধ ও দৈর্ঘ্যের ওপর নির্ভরশীল। এছাড়াও তরলের দুই প্রান্তে চাপের পার্থক্য ও তরলের সান্দ্রতার ওপর এই প্রবাহ-হার নির্ভর করে।

একটি সরু গোলাকার নল নেওয়া হল। এর মধ্য দিয়ে তরলের প্রবাহ সুরিত হয়। অর্থাৎ নলের দেওয়ালের সংশ্লিষ্ট তরলের যে চোঙাকৃতি স্তরটি কল্পনা করা যায়, তা প্রায় স্থির। চোঙের প্রান্তদেশ হতে মূল অক্ষের দিকে অগ্রসর হলে পরপর যে চোঙাকৃতি তরল স্তর পাওয়া যাবে তাদের প্রত্যেকটিতে ক্রমান্বয়ে গতিবেগ বৃদ্ধি পাবে। মনে করি, নলটির দৈর্ঘ্য l x -অক্ষ বরাবর রয়েছে। এই নলের মধ্যে তরলের একটি চোঙাকৃতি স্তর কল্পনা করা যাক, যার অভ্যন্তরীণ ব্যাসার্ধ r এবং বহিস্থ ব্যাসার্ধ $r + dr$ ।

যদি এই স্তরটির x - দিকে বেগ v m/s হয়, তবে এক সেকেন্ডে, এই স্তরটি v m প্রবাহিত হবে এবং এই চোঙে অবস্থিত সমস্ত তরল এক সেকেন্ডে কোনও একটি বিন্দু অতিক্রম করবে। এখন চোঙাকৃতি স্তরটির [চিত্র 4.15-তে ছায়াবৃত অংশ] অন্তর্গত ক্ষেত্রফল = চোঙটির বহিস্থ স্তরের ক্ষেত্রফল - চোঙটির অভ্যন্তরীণ স্তরের ক্ষেত্রফল



চিত্র 4.15 চোঙাকৃতি তরলস্তরের প্রবাহ।

$$= \pi(r + dr)^2 - \pi r^2 = \pi \{ r^2 + 2 \cdot r \cdot dr + (dr)^2 - r^2 \} = 2 \cdot \pi r \cdot dr \quad (\text{প্রায়}) \quad \dots \dots \dots (4.32)$$

এখানে dr অত্যন্ত ক্ষুদ্র বলে $\pi(dr)^2$ -কে $2\pi dr$ -এর সাপেক্ষে নগণ্য বলে ধরে নেওয়া হয়েছে।

তাহলে একক সময়ে কোনও নির্দিষ্ট বিন্দু দিয়ে প্রবাহিত তরলের আয়তন হবে $2\pi r dr \times v = 2\pi r dr \cdot v$ সম্পূর্ণ নলটির যে কোনও নির্দিষ্ট বিন্দু দিয়ে প্রতি সেকেন্ডে প্রবাহিত তরলের পরিমাণ v নলের মধ্যে সম্ভাব্য এই রকম সকল স্তর বেয়ে প্রবাহিত তরলের পরিমাণের সমষ্টি হবে। তাই,

$$V = \int_0^a 2\pi r \cdot v \cdot dr \quad \dots \dots \dots (4.33)$$

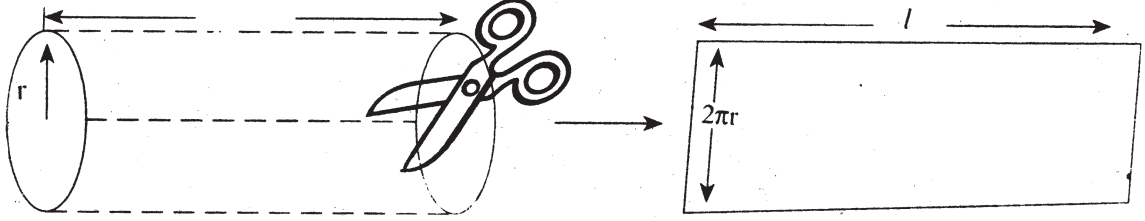
যেখানে a নলটির ব্যাসার্ধ। সমীকরণটির সমাধানের জন্য v -কে r -এর অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ করতে হবে।

এখন মনে করি, নলটির বাঁ দিকে চাপ P_1 এবং ডানদিকে চাপ P_2 । অতএব তরলের বাঁ হাতের স্তরে মোট ক্রিয়াশীল বল হবে $2\pi r dr \cdot p_1$ এবং ডান হাতের স্তরে $2\pi r dr p_2$ । অতএব, এই চাপ পার্থক্যের কারণে, x -অক্ষ বরাবর ক্রিয়াশীল মোট বল হবে

$$f_x = (P_1 - P_2) 2\pi r dr \quad \dots \dots \dots (4.34)$$

কল্পিত তরল স্তরটির প্রত্যেক বর্গ মিটারে সান্দ্রতাজনিত বল $-\eta \left(\frac{dv}{dr} \right)$, x -অক্ষের ধনাত্মক দিক বরাবর কাজ করে। এই তরল পাতটির ক্ষেত্রফল $S = 2\pi r \cdot l$, তাই পাতটির অভ্যন্তরীণ স্তরের ওপর মোট বল $-\eta S \left(\frac{dv}{dr} \right)$ । এই স্তরটিকে এর তুলনায় দ্রুতগামী অপর চোঙাকৃতি স্তরটি টেনে নিয়ে যাবে।

পাতটির বহিস্থ স্তরের ওপর মোট বল হবে $\eta s \frac{dv}{dr} + d \left(\eta s \cdot \frac{\partial v}{\partial r} \right)$ এবং এই স্তরটিকে দেওয়াল সংলগ্ন স্তরগতির তরল স্তর মন্দীভূত করবে।



চিত্র 4.16

সব মিলিয়ে কাল্পনিক তরল স্তরটির ওপর ত্রিঘ্নাশীল সাম্ভ্রতাজনিত বল হবে

$$f_x' = d \left(\eta s \cdot \frac{\partial v}{\partial r} \right) \dots\dots\dots(4.35)$$

চাপের পার্থক্যের কারণে বল f_x এবং সাম্ভ্রতাজনিত বল f_x' যখন বিপরীতমুখী ও সমান হবে তখন তরল স্থির বেগে চলমান হবে।

অর্থাৎ $f_x = -f_x'$

বা $d \left(\eta \cdot s \cdot \frac{\partial v}{\partial r} \right) = -2\pi r \cdot (P_1 - P_2) dr \dots\dots\dots(4.36)$

সমাকলন করে পাই,

$$\eta s \cdot \frac{\partial v}{\partial r} = -\pi (P_1 - P_2) r^2 + A \dots\dots\dots(4.37)$$

যেখানে A সমাকলন ধ্রুবক। এখন $S = 2\pi r l$, তাই

$$\frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{(P_1 - P_2)r}{2\eta l} + \frac{A}{2\pi\eta l r} \dots\dots\dots(4.38)$$

আবার সমাকলন করে পাই

$$v = -\frac{(P_1 - P_2)r^2}{4\eta l} + \frac{A}{2\pi\eta l} \ln r + B \dots\dots\dots(4.39)$$

যেখানে B আরেকটি সমাকলন ধ্রুবক। এখন $r = 0$ -তে বেগের মান সীমিত হতে হলে সমীকরণ (4.35)-এ ; $\ln r$ পদটি থাকতে পারবে না। তা করতে হলে $A = 0$ হতে হবে।

$$\therefore v = -\frac{(P_1 - P_2)r^2}{4\eta l} + B \dots\dots\dots(4.40)$$

নলটির কেন্দ্র থেকে ব্যাসার্ধের সমান (a) দূরত্বে, অর্থাৎ $r = a$ তে, তথা নলটির দেওয়াল সংলগ্ন স্তরে তরলের গতিবেগ $v = 0$, তাই

$$0 = -\frac{(P_1 - P_2)a^2}{4\eta l} + B$$

বা, $B = \frac{(P_1 - P_2)a^2}{4\eta l} \dots\dots\dots(4.41)$

সমীকরণ (4.40)-এ B-এর মান বসিয়ে পাই

$$v = \frac{(P_1 - P_2)(a^2 - r^2)}{4\eta l} \dots\dots\dots (4.42)$$

সমীকরণ [4.42] থেকে v-এর এই মান সমীকরণ (4.33)-তে বসিয়ে পাই

$$V = \frac{\pi (P_1 - P_2)}{2\eta l} \int_0^a (a^2 r - r^3) dr$$

বা,
$$V = \frac{\pi \cdot r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta l} \dots\dots\dots (4.43)$$

এটিই পয়েজুলির সমীকরণ।

4.14 পড়ন্ত বস্তুর ওপর সান্দ্রতার প্রভাব

তরলে কোনও ভারী বস্তু ওপর হতে ছেড়ে দিলে সেটি অভিকর্ষজ টানে পড়তে থাকে। বস্তুর বেগ বেড়ে যাওয়ার সঙ্গে সঙ্গে তরলের সান্দ্রতার কারণে বস্তুর গতির বিপরীতে একটি বল কাজ করতে শুরু করে। আসঞ্জননের জন্য বস্তুতে সংলগ্ন তরল স্তর বস্তুটির সঙ্গে চলতে থাকে। কিন্তু কাছাকাছি অন্য তরল স্তরগুলি স্থির থাকায় বস্তুটির কাছাকাছি তরল স্তরগুলির মধ্যে আপেক্ষিক বেগ সৃষ্টি হয়। বস্তুটির বেগ যেমন বাড়ে, এই মন্দন সৃষ্টিকারী বলও সেভাবেই বাড়ে। বাধা F এবং বস্তুটির ওজন mg হলে বস্তুর ওপর-নিচের দিকে মোট বল হয় mg - F। বেগ বৃদ্ধির সঙ্গে F বেড়ে একসময় F = mg হলে সাম্য উপস্থিত হয় ; বস্তুর বেগ আর বাড়ে না। এই অবস্থায় বস্তুর যে বেগ থাকে সেই বেগেই (v_{term}) বস্তুটি পড়তে থাকে। একেই বস্তুটির ঐ মাধ্যমে সীমান্ত বেগ (terminal velocity) বলে।

গ্যাস মাধ্যমে একই ঘটনা ঘটে। কিন্তু গ্যাসের সান্দ্রতা অনেক কম হওয়ায় অনেক দূর যাওয়ার পর সাম্য আসে।

4.14.1 সীমান্ত বেগ সংক্রান্ত স্টোকস্-এর সূত্র :

কোনও তরলের মধ্য দিয়ে শান্ত প্রবাহে একটি গোলক পড়তে থাকলে সান্দ্রতার জন্য একসময় গোলকের বেগ সীমান্ত বেগ u-তে পৌঁছবে। এই অবস্থায় গোলকের ওপর মন্দন সৃষ্টিকারী বল F গোলকের ব্যাসার্ধ a, তরলের সান্দ্রতা η এবং সীমান্ত বেগ u-র উপর নির্ভর করে বলে ধরলে দেখা যায়,

$$F = k \cdot a^x \cdot \eta^y \cdot u^z \dots\dots\dots (4.44)$$

এখানে k একটি সংখ্যা মাত্র। এই সমীকরণে দুইদিকের ঘাত সমান হবে। ঘাত-এর সমতা স্থাপন করে পাই

$$MLT^{-2} = L^x (M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1})^y (LT^{-1})^z \dots\dots\dots (4.45)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{উভয়পক্ষে M-এর ঘাত এর সমতা থেকে} \quad 1 = y \\ \text{উভয়পক্ষে L-এর ঘাত এর সমতা থেকে} \quad 1 = x - y + z \\ \text{উভয়পক্ষে T-এর ঘাত এর সমতা থেকে} \quad -2 = -y - z \end{array} \right\} \dots\dots\dots (4.46)$$

(4.46)-এর অন্তর্ভুক্ত তিনটি সমীকরণের সমাধান করে পাই ;

$$F = k \cdot a\eta u \quad \dots\dots\dots (4.47)$$

তরলের গতিবিজ্ঞান-এর সাহায্যে স্টোকস প্রমাণ করেন যে, তরল সীমাহীন এবং গতি শান্ত হলে $k = 6\pi$ ।

$$\text{অতএব } F = 6\pi a\eta u \quad \dots\dots\dots (4.48)$$

এটিই স্টোকসের সমীকরণ।

4.15 সান্দ্রতার ওপর চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব

পাঠ 4.10-এ বলা হয়েছে যে তরল ও গ্যাসের সান্দ্রতার ওপর চাপ ও তাপমাত্রার প্রভাব একরকম হয় না। এর কারণ হিসাবে বলা যায় যে, তরলের ক্ষেত্রে আন্তঃআণবিক বল (সংসক্তি ও আসক্তি) সান্দ্রতা সৃষ্টি করে। কিন্তু গ্যাসের সান্দ্রতার উৎপত্তি হিসাবে গ্যাস-অণুগুলির গতিবেগের পার্থক্য ও বিন্যাস দায়ী বলে মনে করা হয়।

4.15.1 তাপমাত্রার প্রভাব :

তরলের সান্দ্রতা তাপমাত্রার পরিবর্তনে প্রকটভাবে পরিবর্তিত হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে যে কোনও তরলেরই সান্দ্রতা কমে যায়। নিচের সারণী দু'টিতে এ সম্পর্কিত কিছু তথ্য দেওয়া হল :

সারণী 1 বিভিন্ন তাপমাত্রায় জলের সান্দ্রতা		সারণী 2 বিভিন্ন তাপমাত্রায় বিভিন্ন তরলের সান্দ্রতা		
তাপমাত্রা (°C)	সান্দ্রতা (C. P)	তরল	তাপমাত্রা(°C)	সান্দ্রতা (C. P)
0	1.7921	ইথানল	20°	1.200
15	1.1404		30°	1.003
20	1.0050		40°	0.834
25	0.8937	ইথিলিন গ্লাইকল	20°	19.9
30	0.8007		40°	9.13
35	0.7225	ফরমিক অ্যাসিড	20°	1.804
40	0.6560		30°	1.465
45	0.5988		40°	1.219
		গ্লিসারিন	20°	1490
			25°	954
			30°	629
		মিথানল	20°	0.597
			25°	0.547
			30°	0.510

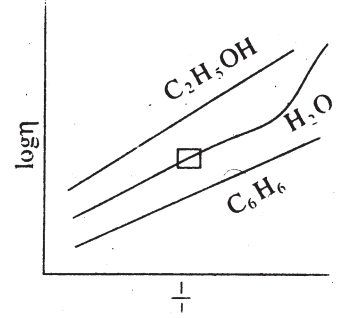
দেখা যাচ্ছে যে, তরলের সান্দ্রতার উপর তাপমাত্রার প্রভাব—গ্যাসীয় সান্দ্রতার উপর যে প্রভাব তার বিপরীত। এতে বোঝা যায় যে, সান্দ্রতাবর্ধনের উৎপত্তির মূল কারণই তরল ও গ্যাসের ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ বিভিন্ন। গ্যাসের ক্ষেত্রে, অণুসমূহের ইতস্তত লক্ষ্যহীন, যথেষ্ট চলন-গতির প্রভাবে বিভিন্ন গ্যাসীয় স্তরের মধ্যে ভরবেগের আদান-প্রদান (momentum transport) ঘটে এবং এর ফলেই গ্যাসীয় সান্দ্রতার উৎপত্তি হয়। তাপমাত্রা বৃদ্ধি পেলে এই ভরবেগের আদান-প্রদান বৃদ্ধি পায়, ফলে গ্যাসীয় স্তরগুলির গতিমন্দনও (retardation) বৃদ্ধি পায় অর্থাৎ গ্যাসের সান্দ্রতা বাড়ে। পক্ষান্তরে, তরলের সান্দ্রতা তার অভ্যন্তরীণ আসক্তি (internal cohesion) বা আন্তঃআণবিক আকর্ষণের (intermolecular attraction) হ্রাসবৃদ্ধির উপরে নির্ভরশীল; সুতরাং তাপমাত্রা বৃদ্ধি পেলে তরলের সান্দ্রতা কমে।

আরহেনিয়াস ও গুজম্যান (S. Arrhenius and J. de Guzman) η -র সঙ্গে তাপমাত্রা (T)-এর এই সমীকরণটি স্থাপন করেন :

$$\eta = A \cdot e^{E/RT} \quad \dots\dots\dots (4.49)$$

অথবা, $\log \eta = \frac{a}{T} + b$ যেখানে A এবং E অথবা, a এবং b তরল বিশেষের ধ্রুবক।

এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে, $\log \eta$ -কে $\frac{1}{T}$ -এর সাপেক্ষে আঁকলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাবে। (চিত্র 4.17)



সংস্রবহীন (non-associated) তরলের ক্ষেত্রে ব্যাটস্চিনস্কী (A. J. Batschinski) প্রস্তাবিত সমীকরণটি

$$\eta = \frac{c}{v - w} \quad \dots\dots\dots (4.50)$$

বিশাল তাপমাত্রা জুড়ে পালিত হ'তে' দেখা যায়। এখানে v হল ঐ তাপমাত্রায় তরলের আপেক্ষিক আয়তন; c এবং w তরলের জন্য নির্দিষ্ট দুটি ধ্রুবক। সমীকরণ (4.46)-কে সাজিয়ে পাই

$$v = w + \frac{c}{\eta} = w + c \cdot \phi \quad \dots\dots\dots (4.51)$$

সুতরাং অনেকটা তাপমাত্রা জুড়ে তরলের প্রবাহিতা ($\phi = \frac{1}{\eta}$) তার আপেক্ষিক আয়তনের সঙ্গে সরল রৈখিক সম্পর্ক বজায় রাখে। ব্যাটস্চিনস্কী দেখান যে w, সংকট আয়তন v_c -র সঙ্গে $w = 0.307 v_c$ সম্পর্কে আবদ্ধ। স্পষ্টতই w, ভ্যান্ডারওয়ালস গ্যাস-সমীকরণের b ($= \frac{1}{3} v_c$)-র সঙ্গে সমান। তার অর্থ হল $v = w$; $v = b$ -এর সমান হবে অর্থাৎ $v = w$ হল তরল অবস্থায় 'মুক্ত আয়তন' বা তরলের মধ্যে অবস্থিত ফাঁকসমূহের (holes) আয়তন। সুতরাং তরলের সান্দ্রতা তরলে অবস্থিত "ফাঁকসমূহের" ব্যস্তানুপাতে পরিবর্তিত হয়।

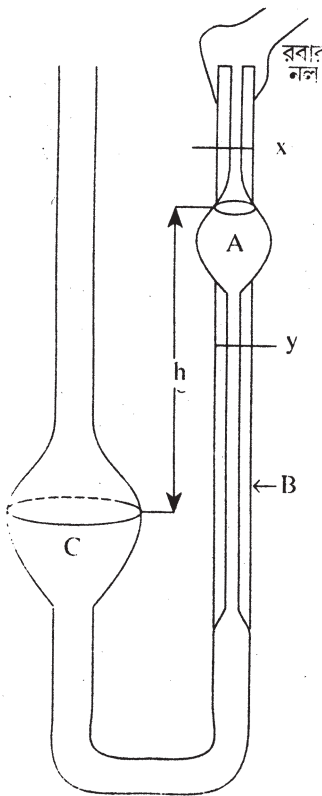
4.15.2 চাপের প্রভাব :

সাধারণত চাপ বাড়লে সান্দ্রতা দ্রুত বাড়ে। কিন্তু যে তরলের সান্দ্রতা কম তার ক্ষেত্রে এ বৃদ্ধির পরিমাণও কম। জলের ক্ষেত্রে 0°C-এর কাছাকাছি উষ্ণতায় চাপ বাড়লে সান্দ্রতা প্রথমে কমে পরে বাড়তে থাকে। সম্ভবত জলের ব্যতিক্রান্ত প্রসারণ ও 0°C-এর কাছাকাছি জলে অধিক পরিমাণে পঞ্চগুণক (Pentamer) অণু থাকার কারণে জলের 'ফাঁক'-এর পরিমাণ বেশি থাকায় এ ঘটনা ঘটে।

4.16 তরলের সান্দ্রতার পরীক্ষাগার নির্ণয়

(১) পয়েজুল সমীকরণের সাহায্যে অস্টোয়াল্ড প্রণালী : এই পদ্ধতির সাহায্যে রসায়নাগারে দুইটি তরলের সান্দ্রতার গুণক অতি সহজে তুলনা করা যায়। Poiseuille-এর সমীকরণ (4.43) থেকে কোনও নল বেয়ে প্রতি সেকেন্ডে প্রবাহিত তরলের পরিমাণ $v = \frac{\pi a^4 (P_1 - P_2)}{8\eta l}$

মনে করি, কোনও নলের প্রবাহিত তরলের দুই দিকে চাপের পার্থক্য $P (= P_1 - P_2)$ এবং t সময়ে প্রবাহিত তরলের পরিমাণ V । সেক্ষেত্রে



$$v = V \cdot t = \frac{\pi a^4 P t}{8\eta l}$$

$$\text{বা, } \eta = \frac{\pi a^4 P t}{8v l} \quad \dots \dots \dots (4.52)$$

নলটির ব্যাসার্ধ a এবং দৈর্ঘ্য l জানা থাকলে ; নির্দিষ্ট চাপ (P), নির্দিষ্ট সময়ে t প্রবাহিত তরলের আয়তন v জানা গেলে η -র মান পাওয়া যাবে।

কিন্তু বিশেষভাবে a -র মান পাওয়া কষ্টসাধ্য বলে রসায়নাগারে সাধারণত দুটি তরলের তুলনামূলক পরীক্ষা করে, একটি তরলের স্রুত η মানের সাহায্যে অপর তরলের η -র মান নির্ণয় করা যায়।

সাধারণত “ভিস্কোমিটার” বা সান্দ্রতামাপক বিশেষ যন্ত্রের সাহায্যে এই পরীক্ষা করা হয়। এর মধ্যে অস্টোয়াল্ডের যন্ত্রটি সহজলভ্য ও সহজতর পদ্ধতির বলে পরীক্ষাগারে সচরাচর ব্যবহার হয়। চিত্র 4.18-তে একে দেখানো হয়েছে এবং এর সাহায্যেই সান্দ্রতা মাপার পদ্ধতিটি আলোচনা করা হবে।

এই কাচ নির্মিত যন্ত্রে A একটি কুণ্ড যার ওপরে ও নিচে দুটি চিহ্ন x ও y আছে। এই বাবলটি Aর নিচের দিকে একটি কৈশিক নল Bর সঙ্গে যুক্ত।

B নলের অপরদিকে একটি সঞ্চায়ক কুণ্ড C রয়েছে। কিছু নির্দিষ্ট আয়তনের তরলকে বামদিকের নল দিয়ে C কুণ্ডে প্রবেশ করানো হয়। এবার ডানদিকে লাগানো একটি রবার নলের সাহায্যে টেনে তরলকে A কুণ্ডলীর ওপরে x দাগের ওপরে তুলে নেওয়া হয়।

চিত্র 4.18

এবার তরলটিকে নামতে দেওয়া হয়। একটি বিরাম-ঘড়ির (Stop-watch) সাহায্যে তরলটির x দাগ হতে y দাগ পর্যন্ত প্রবাহিত হতে যে সময় লাগে তা নির্ণয় করা হয়। এই তরলটির জন্য প্রবাহ-সময় নির্ণয় করা হয়ে গেলে [তিনবার পাঠ নিয়ে তার গড় নেওয়া হয়], দ্বিতীয় তরলটির জন্য একইভাবে, একই আয়তনের তরল সাম্রতামাপকে ভরে, এর $x \rightarrow y$ দাগ অন্তর্বর্তী দূরত্ব প্রবাহ-সময় নির্ণয় করা হয়।

যে কোনও মুহূর্তে কৈশিক নল B-এর ভেতর দিয়ে প্রবাহিত তরলের সঞ্চালক চাপ হবে $h\rho g$ । এখানে ρ তরলের ঘনত্ব ; g অভিকর্ষজ ত্বরণ। h কোনও মুহূর্তে যন্ত্রটির দু'টি বাহুতে তরলের উপরিতলের উচ্চতার পার্থক্য। পরীক্ষা চলাকালীন এই উচ্চতা h সমানে পাণ্টে যাবে। উভয় তরলের একই পরিমাণ আয়তন নেওয়া হলে প্রাথমিক ও অন্তিম উচ্চতা ও উভয়ক্ষেত্রে একই হবে। অর্থাৎ h -এর পরিবর্তন উভয় তরলের ক্ষেত্রে একই রকম হবে। তাই ধরে নেওয়া যায় যে, তরল দুটির ওপর সঞ্চালক চাপ তাদের ঘনত্বের সমানুপাতিক হবে।

দুটি তরলের জন্য একই কৈশিক নল ব্যবহার করা হয়েছে বলে a এবং l দু'ক্ষেত্রেই সমান। প্রবাহিত তরলের আয়তনও সমান। তাই (4.52) থেকে পাই দুটি তরল 1 এবং 2-এর জন্য $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 l_1}{\rho_2 l_2} \dots\dots(4.53)$

যেখানে t_1 এবং t_2 দুটি তরলের প্রবাহ সময়। ρ_1, ρ_2, t_1 এবং t_2 নির্ণয় করা হলে η_2 জানা থাকলে (জলের η -র মান ধরে) η_1 নির্ণয় করা সম্ভব।

এ পদ্ধতিটি স্বাভাবিকভাবেই আপেক্ষিক। এই পদ্ধতিতে একই দ্রাব ও দ্রাবকের কয়েকটি জ্ঞাত মাত্রার দ্রবণের সাম্রতা নির্ণয় করে নিয়ে প্রমাণ ($\eta_0 - c$) লেখ তৈরি করে ঐ দ্রাব ও দ্রাবকের কোনও অজ্ঞাতমাত্রার দ্রবণের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা সম্ভব।

(২) স্টোকস সূত্রের সাহায্যে :

আমরা অনুচ্ছেদ (4.14.1)-এ জেনেছি যে, তরলের ভিতর দিয়ে যদি একটি ছোট গোলক নিচের দিকে পড়তে থাকে, তবে সেটি একটি নির্দিষ্ট হারে বাড়ে, অর্থাৎ গোলকটি সমগতিতে বাড়ে। এর কারণ হল, এখানে নিচের দিকের পতনকারী বল (অর্থাৎ গোলকের ওজন) এবং তরলের সাম্রতাজনিত উপরের দিকের বিরুদ্ধ বল সমান হয়। Stokes প্রমাণ করেন যে, এই সাম্রতাজনিত বল হবে (সমীকরণ 4.48 থেকে)

$$F = 6\pi\eta ru.$$

η = সাম্রতা গুণাঙ্ক, r = গোলকটির ব্যাসার্ধ, u = সীমান্ত গতি।

$$\text{এখন গোলকের ওজন } w = v(d - d_l)g = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_l)g$$

d = গোলকের ঘনত্ব, d_l = তরলের ঘনত্ব, v = গোলকের আয়তন।

$$\text{অতএব, } 6\pi\eta ru = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_l)g.$$

$$\text{অর্থাৎ } \eta = \frac{2r^2(d - d_l)g}{9u} \dots\dots\dots(4.54)$$

খুব ছোট ছোট লোহার বল তরলের মধ্য দিয়ে নিচের দিকে পড়ার সময় তাদের গতিবেগ (u) মাপা হয়। তারপর (4.54) সমীকরণের সাহায্যে η -র মান নির্ণয় করা হয়।

4.17 বক্রতলের ওপরের বাষ্পীয় চাপ (Vapour pressure over curved surfaces)

তরলের পৃষ্ঠটানের ফলে কৈশিক নলে তরল ওঠে বা নামে, এ আমরা দেখেছি। তরলের বাষ্পীয় চাপও তরলপৃষ্ঠের বক্রতায় প্রভাবিত হয় তা আমরা দেখাতে পারি। এখানে প্রথমে বুদ্ধবুদ (bubble), রন্ধ (cavity) এবং ফোঁটার (droplet) সংজ্ঞা দেওয়া প্রয়োজন। বুদ্ধবুদ বলতে আমরা সেই জায়গাকে বুঝি যেখানে তরল বাষ্প এবং বায়ু তরলের একটি বিচ্ছিন্ন মধ্য আবদ্ধ হয়ে আছে। রন্ধ বলতে তরলের মধ্যে বাষ্পপূর্ণ গহ্বরকে বোঝায়। তরলের মধ্যে বুদ্ধবুদ বলতে আমরা প্রকৃতপক্ষে রন্ধকেই ইঙ্গিত করে থাকি। সত্যিকারের বুদ্ধবুদ-এর দুটি পৃষ্ঠতল থাকে, রন্ধে একটি মাত্র পৃষ্ঠতল। বাষ্প দিয়ে ঘেরা সাম্যাবস্থার তরলের একটি অল্প আয়তনকে ফোঁটা বলা হয়।

আমরা দেখেছি যে একটি তরলের বক্রতলের অভ্যন্তরের (অবতল পৃষ্ঠ) চাপ সর্বদাই বহিস্থ চাপের থেকে বেশি। এবং এই পার্থক্য হল $\frac{2\gamma}{r}$ । (সমীকরণ 4.14)- এ থেকে দেখা যায় যে বুদ্ধবুদ বা ফোঁটার বক্রতা ব্যাসার্ধ (radius of curvature) অসীম হলে (তরলপৃষ্ঠ যখন সমতল) এই চাপ পার্থক্য শূন্য হয়ে যাবে। ছোট রন্ধের ক্ষেত্রে বক্রতা ব্যাসার্ধ অত্যন্ত কম এবং এই চাপ-পার্থক্য অনেকটাই বেশি। যেমন 0.10 মিমি ব্যাসার্ধের একটি বুদ্ধবুদে যে চাপ-পার্থক্য থাকে তা 15 সেমি একটি জলস্তম্ভকে ধরে রাখতে পারে।

একটি তরলের বাষ্পচাপ তরলের উপরিস্থিত চাপের ওপর নির্ভর করে বলে আমরা এখন আশা করতে পারি যে বক্রতলের ওপর বাষ্পচাপ সমতলের ওপর বাষ্পচাপের থেকে আলাদা হবে।

এই অংশটি তাপগতি বিজ্ঞানের পাঠ সমাপ্তির পর পড়ুন। আপাতত চূড়ান্ত সমীকরণ 4.58-এর রূপটি মনে রাখুন। একটি তরলের কথা ভাবা যাক, যা তার বাষ্পের সঙ্গে সাম্যে আছে এবং উভয়ের স্পর্শতলটি সমতলীয়। মনে করি, এই অবস্থায় বাষ্প চাপ P_0 , তরল ও বাষ্পের সংযোগতল সমতল হওয়ার কারণে তরলের ঠিক ভেতরে চাপও P_0 হবে। পক্ষান্তরে আমরা যদি তরলের একটি ছোট ফোঁটাকে ঝুলিয়ে দিই তবে ফোঁটাটির ভেতরের চাপ, বহিস্থ চাপের থেকে বেশি হবে। এই চাপ বৃদ্ধির ফলে তরলের রাসায়নিক বিভব (chemical potential)-এর বৃদ্ধি $d\mu_t$ হবে; যেখানে $d\mu_t = \bar{V}_t dP_t$ যেখানে \bar{V}_t হল তরলের মোলার আয়তন। সাম্যাবস্থায় বাষ্পের রাসায়নিক বিভবকে সমপরিমাণে বাড়তে হবে অর্থাৎ

$$d\mu_{\text{বাষ্প}} = d\mu_t \quad \dots\dots\dots (4.55)$$

$$\text{স্থির তাপমাত্রায় } \bar{V}_{\text{বা}} \cdot dP = \bar{V}_t dP_t \quad \dots\dots\dots (4.56)$$

যেখানে P বাষ্পের চাপ। এখন, বাষ্পকে আদর্শ গ্যাস বলে ধরে, $\bar{V}_{\text{বা}} = \frac{RT}{P}$ হতে

$$\int_{P_1}^P \frac{RT}{P} dP = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_t dP_t$$

যেহেতু ∇ প্রায় ধ্রুবক ;

$$RT \ln \frac{P}{P_1} = \nabla (P_2 - P_1) = \nabla \left(\frac{2\gamma}{r} \right) \quad \dots\dots\dots (4.57)$$

(সমীকরণ 4.14) থেকে

যখন $r \rightarrow \infty$: $P = P_1 = P_0$; অতএব আমরা লিখতে পারি

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\nabla}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{r} \quad \dots\dots\dots (4.58)$$

জলের ফোঁটার ব্যাসার্ধ r -এর সাথে P/P_0 -এর সম্পর্ক এরকম :

r (মিটার)	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
P/P_0	1.0010	1.010	1.11	2.7

10^{-9} মিটার ব্যাসের একটি তরল ফোঁটায় অন্তত 10টি অণু-এর ব্যাস বরাবর থাকবে এবং মোট একশটি অণু থাকবে। এই গণনা থেকে পরিষ্কার যে, আমরা যদি তরল দশার অনুপস্থিতিতে জলীয় বাষ্পকে পেয়ণ করি (compress), তবে এই বাষ্প তরলফোঁটার সঙ্গে সাম্যে আসার আগে আমরা এর সম্পৃক্ত বাষ্পচাপের 2.7 গুণ চাপ সৃষ্টি করতে পারব। তাই, বহিস্থ কোনও 'কেন্দ্র'র অনুপস্থিতিতে জলবিন্দু সৃষ্টির আগে যথেষ্ট পরিমাণে অতিপৃক্ত একটি বাষ্প তৈরি করা সম্ভব। একমাত্র বহিস্থ কোনও 'কেন্দ্র' (Nucleus) সৃষ্টি করে তার ওপর এই বাষ্পকে ঘনীভূত করতে অতিপৃক্ততা (Super saturation) ঘটবে না। এর ফলে কতকগুলি আশ্চর্য ঘটনা সম্ভব। মেঘের সৃষ্টির ঘটনা ভাবা যাক। উষ্ণ, আর্দ্র বাতাস বাতাসের ওপর দিকে শীতল অংশে উঠে যায়, কোনও একটি নির্দিষ্ট উচ্চতায় তাপমাত্রা এত কমে যাবে যে বাষ্পদশা তাপগতিবিজ্ঞানীয় মতে অসুস্থ হয়ে যাবে এবং আমরা একে তরলফোঁটার মেঘে ঘনীভূত হবে বলে মনে করতে পারি। প্রাথমিক ধাপে একগুচ্ছ জল-অণু একটি ক্ষুদ্র জলকণায় পরিণত হবে। এই ফোঁটাটি এত ছোট যে এর বাষ্পচাপ অত্যন্ত বেশি হবে। এর ফলে বৃদ্ধি পাওয়ার বদলে এটি বাষ্পীভূত হবে। এই ঘটনার ফলে বাষ্পদশা সুস্থিত হবে, কারণ ঘনীভূত হওয়ার প্রারম্ভিক ঝোঁক, বাষ্পীভূত হওয়ার এই চেপ্তার ফলে প্রশমিত হবে। এই অবস্থার বাষ্পকে অতিপৃক্ত বাষ্প বলে। এটি তাপগতিবিজ্ঞানীয় তত্ত্ব অনুযায়ী একটি অসুস্থ দশা, কিন্তু গতিয় কারণে (kinetic effect) ঘনীভূত হতে পারছে না। আমরা জানি মেঘ সৃষ্টি হয়, অতএব কোনভাবে বাষ্প ঘনীভূত হয়।

আবহমণ্ডলে ধূলিকণা বা ঐ রকম কোনও কণা না থাকলে মেঘ সৃষ্টি বা বৃষ্টি কিছুই হত না।	খুব সম্ভবত আবহমণ্ডলে অবস্থিত ক্ষুদ্র ধূলিকণা বা এই রকম কোনও বহিস্থ কণার পৃষ্ঠতলের ওপরে এই বাষ্পকণাগুলি জমা হতে থাকে। এবং এই প্রক্রিয়ায় মেঘ তৈরি হয়।
--	--

4.18 সারাংশ

এই এককে তরল পদার্থের প্রধানত দুইটি ভৌতধর্ম, পৃষ্ঠটান ও সান্দ্রতা বিশদভাবে বর্ণনা করা হয়েছে। পৃষ্ঠটানের বেলায় পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তির সম্পর্ক, পৃষ্ঠটানের আণবিক ব্যাখ্যা, স্পর্শকোণের প্রয়োজনীয়তা,

বক্রতলের পৃষ্ঠের দুইপাশে চাপের প্রভেদ, কৈশিকতা ও বিভিন্ন পদ্ধতিতে পৃষ্ঠটানের মাপন সম্পর্কে বিস্তারিত বর্ণনা করা হয়েছে। সান্দ্রতার ক্ষেত্রে তরলের প্রবাহ, সান্দ্রতা গুণাক্ষ ও নিউটনের সূত্র, পয়েজুলির সমীকরণ, স্টোকস-এর সূত্র, সান্দ্রতার উপর তাপ ও চাপের প্রভাব এবং বিভিন্ন পদ্ধতিতে পরীক্ষাগারে তরলের সান্দ্রতা নির্ণয় সম্পর্কে বিস্তারিত আলোচনা করা হয়েছে। উভয় ক্ষেত্রেই ছোট ছোট উদাহরণের সাহায্যে শিক্ষার গভীরতা পরীক্ষা করা হয়েছে। সর্বশেষে বক্রতলের ওপরের বাষ্পীয় চাপের সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে। এই আলোচনাতে তাপগতি-বিজ্ঞানের দু-একটি সূত্রের সাহায্য নেওয়া হয়েছে—এই বিষয়ে পরে বিশদভাবে আলোচনা করা হবে।

4.19 প্রশ্নাবলী

I

1. তরল ও কঠিন এবং তরল ও গ্যাসের ধর্মের মিল ও অমিল কী কী?
2. উদ্বায়ী তরলের পৃষ্ঠটান ও সান্দ্রতার মান কম হয়—ব্যাখ্যা দিন।
3. পৃষ্ঠটানের আণবিক ব্যাখ্যা দিন। তরলপৃষ্ঠে স্থিতিশক্তি থাকার কারণ কী? এই স্থিতিশক্তির সঙ্গে পৃষ্ঠটানের সম্পর্ক কী?
4. স্পর্শকোণ কী? স্পর্শকোণ 90° হতে (ক) বেশি (খ) কম হলে তরল কঠিনের সংস্পর্শে কীভাবে থাকে ছবি এঁকে দেখান।
5. দু'টি সাবানের ফেনাকে একটি নল দিয়ে যোগ করা হয়েছে। বড় ফেনাটি আরও বড় হয়ে ফেটে যাবে আর ছোট ফেনাটি ছোট হতে হতে চুপসে যায় কেন?
6. কৈশিক নলে তরলের ওঠা বা নামা ছবি এঁকে বোঝান।
7. মাটির তলায় জল থাকলে উপরিতল সরস থাকে, কিন্তু বালির উপরিতল শুষ্ক থাকে কেন?
8. শাস্ত ও অশাস্ত প্রবাহ কাকে বলে ছবি এঁকে বোঝান।
9. স্তরিত প্রবাহে বিভিন্ন স্তরে আপেক্ষিক বেগ থাকলে কোনও স্তরের ওপর সান্দ্রতাজনিত বল কীভাবে করে?
10. পয়েজুলির সমীকরণটি প্রতিষ্ঠা করুন এবং এটি কী শর্তে প্রয়োগযোগ্য তা বলুন।
11. ব্যবহারিক জীবনে পৃষ্ঠটানের প্রয়োগ উল্লেখ করুন।
12. পৃষ্ঠটান তাপমাত্রার সাথে কীভাবে পরিবর্তিত হয়? কোন তাপমাত্রায় তরলের পৃষ্ঠটান থাকে না?
13. তরলফোঁটার ওজন-মাপন পদ্ধতিতে কোনও তরলের পৃষ্ঠটান নির্ণয় পদ্ধতির আলোচনা করুন। পদ্ধতিটি আপেক্ষিক বলা হয় কেন?
14. সান্দ্রতা ও সান্দ্রতা সহগ-এর সংজ্ঞা দিন।
15. তরলের প্রবাহিতা ও সান্দ্রতার সম্পর্ক কী? প্রবাহিতা কীভাবে আপেক্ষিক আয়তনের সাপেক্ষে পরিবর্তিত হয়?
16. তাপমাত্রার সঙ্গে তরল ও গ্যাসের সান্দ্রতার পরিবর্তন আলোচনা করুন।
17. সান্দ্রতা মাপার সময় দু'টি তরল এক পরিমাণে না নিলে কী হবে?

18. উচ্চ সান্দ্রতা সম্পন্ন তরলের উদ্বায়ীতা কম হবে—কেন? [সংসক্তি বেশি]
19. গ্লিসারিনের সান্দ্রতা জল অপেক্ষা বেশি—কেন? [আন্তঃ-আণবিক সংসক্তি]
20. তরলের সান্দ্রতা তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে বৃদ্ধি পায়—কেন? (4.15 (ক) দেখুন)
21. প্রমাণ করুন যে, গ্যাস ও তরলের সান্দ্রতার উৎপত্তির কারণ আলাদা। (4.10 ও 4.15 (ক), (খ) দেখুন)
22. (ক) এদের কোনটি নিউটনীয় (N) কোনটি অ-নিউটনীয় (x)
- (i) দুধ (ii) চিনির জল (iii) রক্ত (iv) গ্লিসারল
- (v) জল-কোহল মিশ্রণ
- (খ) তরলের প্রবাহ শাস্ত না ঘোলা হবে তা নির্ভর করে [$\sqrt{}$ চিহ্ন দিন]
- (i) তরলে অদ্রব্য কিছুর উপস্থিতির ওপরে
- (ii) সংকট বেগের মান-এর ওপর
- (iii) তরলকে বিপরীত দিক থেকে বাধা দেওয়ার ওপরে।
- (গ) সংকট বেগ যে যে ধর্মের ওপর নির্ভর করে তারা হ'ল [$\sqrt{}$ দিয়ে]
- (i) তরলের প্রকৃতি (ii) চাপ পার্থক্য (iii) প্রবাহ খাতের প্রস্থ
- (iv) দেওয়ালের মসৃণতা (v) প্রবাহ সময় (vi) অতিক্রম্য দূরত্ব।
- (ঘ) কোনও তরলের মধ্য দিয়ে পতনশীল বস্তুর সীমান্ত বেগ নির্ভর করে
- (i) বস্তুর ভর (ii) বস্তুর পতনের উচ্চতা (iii) তরলের সান্দ্রতা
- (iv) পতনকাল এর ওপর।
- (ঙ) সান্দ্রতার পরীক্ষাগার নির্ণয়ে সান্দ্রতা-মাপককে
- (i) অনুভূমিক রাখতে হবে (ii) উলম্ব রাখতে হবে (iii) যে কোনও কোণে খাড়া করে রাখলেই হবে।

II

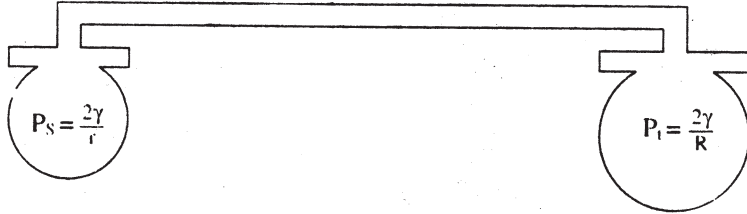
1. 0.06 গ্রাম ওজনের একটি গোলাকাকার তরল ফোঁটাকে একটি পিচকিরির সাহায্যে 100টি ক্ষুদ্র গোলকাকার ফোঁটায় পরিণত করা হল। এদের প্রত্যেকের ব্যাসার্ধ হল 0.043 সেমি। এতে পৃষ্ঠশক্তির মোট বৃদ্ধি নির্ণয় করুন [দেওয়া আছে $\rho = 1.2$ গ্রাম/সি.সি. এবং পৃষ্ঠটান $\gamma = 27$ ডাইন / সেমি.]
2. একটি তরলের ঘনত্ব 1.3 গ্রাম/সি.সি. এবং পৃষ্ঠটান (γ) 65 ডাইন/সেমি, একটি 0.1 মিমি ব্যাসের কৈশিক নলে ঐ তরল কত উচ্চতায় উঠবে ($g = 980$ সেমি /সে²)?
3. স্ট্যালাগমোমিটারের সাহায্যে একটি তরল A-র পৃষ্ঠটান নির্ণয় করার সময় সমআয়তন তরলের প্রবাহের জন্য তরল A 55টি ফোঁটা দেয়, জল দেয় 25টি ফোঁটা। একটি আপেক্ষিক গুরুত্ব বোতলে জল ভর্তি করে ওজন হল 26.8252gm. আর তরল ভর্তি করে ওজন হল 22.9666 গ্রাম। জলের ঘনত্ব 0.996 গ্রাম/সি. সি. আর পৃষ্ঠটান 72 ডাইন/সেমি হলে তরলটির পৃষ্ঠটান কত?

4. কোনও পাত্রের তলায় ছোট একটি ছেঁদা আছে। একে জলের নিচে 40 cm চেপে ধরলে ছেঁদা দিয়ে জল ঢোকে। ছেঁদার ব্যাস কত? [জলের পৃষ্ঠটান 73 ডাইন /সেমি।]।
5. একটি ওসওয়াল্ড সান্দ্রতামাপক যন্ত্রে জলের ও ইথাইল বেঞ্জিন-এর প্রবাহ-সময় যথাক্রমে 59.2 সেকেন্ড এবং 46.2 সেকেন্ড। 25°C তাপমাত্রায় পরীক্ষাটি করা হয় এবং ঐ তাপমাত্রায় ইথাইল বেঞ্জিন ও জলের ঘনত্ব যথাক্রমে 0.867 গ্রাম/সিসি এবং 0.9967 গ্রাম/সিসি। জলের সান্দ্রতা সহগ (η) 0.895 সেন্টিপয়েস হলে, ইথাইল বেঞ্জিনের সান্দ্রতা কত?
6. একটি গভীর পাত্রে 54 পয়েস সান্দ্রতা এবং 1.8 গ্রাম/সিসি. ঘনত্ব সম্পন্ন একটি তরলের মধ্যে 2 মিমি ব্যাসার্ধের কতগুলি লোহার গুলি ফেলে দেওয়া হল। কিছুদূর যাবার পর বলগুলি 1 সে.মি. / সেকেন্ড সমবেগে অর্জন করল। লোহার ঘনত্ব কত?
7. জল ও চিনির কতকগুলো দ্রবণ নিয়ে তাদের সান্দ্রতা মাপা হ'ল। নিচের সারণীর তথ্যগুলো ব্যবহার করে অজ্ঞাত গাঢ়ত্বের দ্রবণের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করুন।

1.20 উত্তরমালা

I

- (1) এই পাঠের প্রস্তাবনা দেখুন। (2) আন্তঃআণবিক সংসক্তি বলের মান দিয়ে ব্যাখ্যা করুন। (3) অনুচ্ছেদ (4.2) দেখুন। (4) অনুচ্ছেদ 4.4 এবং চিত্র 4.4(h) দেখুন।
- (5)



চিত্রে বুদবুদ দুটি দেখানো হল। দুই বুদবুদ একই তরল ও গ্যাসের সমবায়ে তৈরি; γ দু'ক্ষেত্রেই এক। উভয়ের ওপর বহিস্থ চাপ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের সমান। এক্ষেত্রে বুদবুদ দু'টির ভেতরের দিকে একটি অতিরিক্ত চাপ $\left(= \frac{2\gamma}{\text{ব্যাসার্ধ}} \right)$ কাজ করবে। বড় বুদবুদে (L) এটি $P_L = \frac{2\gamma}{R}$ এবং ছোট বুদবুদে (S) এটির মান $P_S = \frac{2\gamma}{r}$ । স্পষ্টতই $r < R$ হওয়ায় $P_L < P_S$ । তাই ছোট বুদবুদ থেকে বাতাস বড় বুদবুদে স্থানান্তরিত হবে। বড় বুদবুদ আরও বড় হতে থাকবে। ছোট বুদবুদ ছোট হয়ে চূপসে যাবে।

(7) মাটির কণাগুলির ফাঁক কম, ফলে মাটির ওপর থেকে নিচে যে সব ছিদ্রগুলি আছে তারা অত্যন্ত সরু কৈশিক নলের মত হওয়ায় কৈশিক টান বেশি। তাই জল মাটির উপরিতল পর্যন্ত উঠে আসে। বালিকণার মধ্যে এই ফাঁক বেশি হওয়ায় কৈশিক নলগুলির (কাল্পনিক) ব্যাসার্ধ অনেক বেশি হওয়ায় জল উপরিতল পর্যন্ত উঠতে পারে না। দানা যত মোটা হবে বালির উপরিতল তত শুষ্ক হবে।

(8) 4.11.1 ও 4.11.2 দেখুন।

(9) 4.10 দেখুন। (10) 4.13 দেখুন। (11) 4.2 দেখুন। (12) 4.8 দেখুন। (13) 4.9 দেখুন।
(14) 4.10 এবং 4.12 দেখুন। (15) 4.15.1 দেখুন (16) 4.15.1 দেখুন (17) এক্ষেত্রে h আলাদা হওয়ায়
সমীকরণ (4.53) কাজে লাগবে না। (18) সংসক্তি বেশি। (19) আন্তঃআণবিক সংসক্তি বেশি (20) 4.15.1 দেখুন
(21) অনুচ্ছেদ 4.15.1 দেখুন (22) (ক) (i), (iv), (v) নিউটনীয় ; (i), (iii) অ-নিউটনীয়। (খ) (ii), (গ) (i), (iii)
ও (iv), (ঘ) (i) ও (iii), (ঙ) (ii)

II

(1) 45.03 আর্গ। (2) 20.41 সেমি। ($\gamma = \frac{4h\rho g}{2}$ সূত্র ব্যবহার করুন)

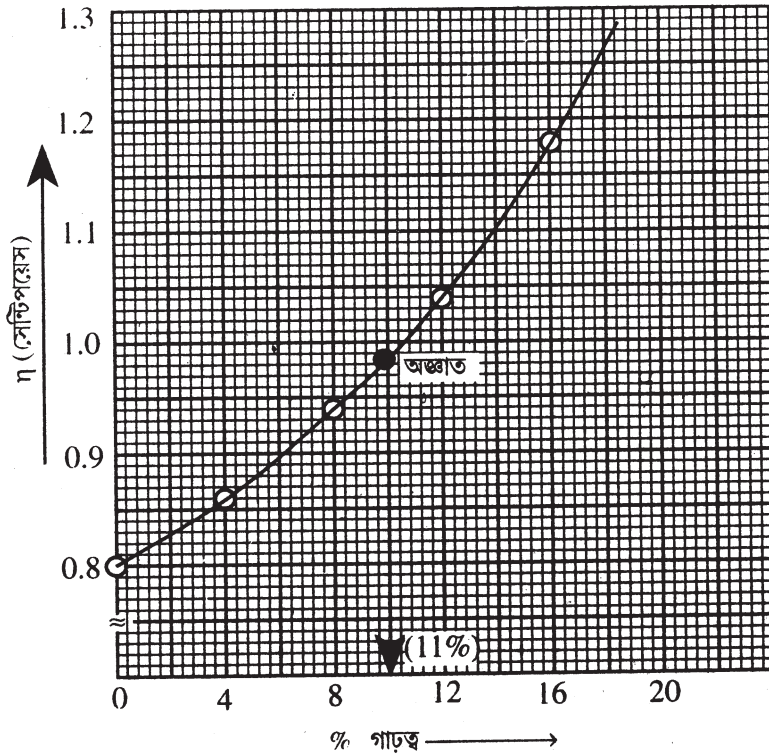
(3) 26.28 ডাইন/সে.মি. ($\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_1\rho_1}{n_2\rho_2}$ সূত্র ব্যবহার করুন)

(4) 0.074 মি.মি.

(5) 0.608 সে. বা ($\eta = \eta_{\text{water}} \times \frac{\rho_1 t_1}{\rho_{\text{water}} t_{\text{water}}}$ সমীকরণটি ব্যবহার করুন)

(6) 7.999 গ্রাম/সি.সি.

(7) 11% (তথ্যগুলি দিয়ে একটি লেখচিত্র আঁকুন। এই প্রমাণ লেখচিত্র থেকে অজ্ঞাত গাঢ়ত্ব পাওয়া যাবে। নমুনা
নিচে দেখান হল)।



একক 5 □ কঠিন পদার্থের গঠন ও কেলাসাকৃতির পাঠ

গঠন

- 5.1 প্রস্তাবনা
- 5.2 উদ্দেশ্য
- 5.3 কেলাস : সংজ্ঞা
 - 5.3.1 জালক বিন্দু ও ত্রিমাত্রিক জালক
 - 5.3.2 কেলাসের “ভিত্তি” ও “গঠন”
- 5.4 কেলাসের উপস্থাপনা : কেলাস-বিজ্ঞানের সূত্র
 - 5.4.1 কেলাসের জ্যামিতিক উপস্থাপন
- 5.5 একক কোষ ও জালক-পরিমিতি
- 5.6 জালক তলের সূচককরণ
- 5.7 কেলাসের প্রতিসাম্য ও জালক শ্রেণী
 - 5.7.1 জালকের শ্রেণীবিন্যাস
 - 5.7.2 ব্রাহাইস জালক
- 5.8 কেলাস শ্রেণীতে পরপর দু'টো hk_l তলের মধ্যবর্তী দূরত্ব
- 5.9 X-রশ্মির অপবর্তন
- 5.10 লয়ে (Laue) ছাঁদ
- 5.11 সাধারণ খাঁজ ও কেলাস জালক তলের মধ্যে পার্থক্য
- 5.12 ব্র্যাগের সমীকরণ
- 5.13 কেলাস-অবয়ব নির্ণয়
- 5.14 সোডিয়াম ক্লোরাইড ও পটাশিয়াম ক্লোরাইডের গঠনাকৃতি
- 5.15 ঘনকাকার কেলাসের একটি একক কোষে গড়ে পরমাণু, অণু বা আয়নের সংখ্যা
- 5.16 কিছু প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা
- 5.17 ঘনকাকার কেলাসের জালক ধ্রুবক (a) ও বস্তুটির ঘনত্বের (ρ) সম্পর্ক
- 5.18 কঠিনের তাপগ্রাহীতা
 - 5.18.1 ডুলং পেটিটের সূত্র
 - 5.18.2 আইনস্টাইনের কোয়ান্টাম তত্ত্ব
 - 5.18.3 ডেবাই-এর তত্ত্ব

5.19 কঠিনের আপাত দৃশ্য শ্রেণী বিভাজন

5.20 সারাংশ

5.21 অনুশীলনী

5.22 উত্তরমালা

5.1 প্রস্তাবনা

পদার্থের কঠিন অবস্থার আলোচনা আমরা এই পাঠে করছি। কঠিন অবস্থার বিশেষত্ব হল, এখানে আন্ত-আণবিক (বা আন্তঃকণা) বল অত্যন্ত বেশি হওয়ায় কণাগুলি দৃঢ়সংবদ্ধ। এর ফলে কঠিন পদার্থের নির্দিষ্ট আয়তন ও আকৃতি আছে। এদের কেবলমাত্র সামগ্রিকভাবে স্থানান্তরন সম্ভব।

কঠিনের দু'টি অবস্থা সম্ভব—(ক) কেলাসাকার (খ) অনিয়তাকার। গঠনগতভাবে, একটি কেলাসাকার কঠিনের উপাদান (বা গঠক) কণাগুলি—পরমাণু, অণু বা আয়ন, ত্রিমাত্রিক তলে সুসজ্জিত, পুনরাবৃত্ত সজ্জায় থাকে। কেলাসে এই সুসজ্জা সুদূরপ্রসারী হয় বলে কেলাসের একটি ক্ষুদ্র অংশকে পর্যবেক্ষণ করেই কেলাসটিতে কোনও বিশেষ কণার অবস্থানের পূর্বানুমান করা সম্ভব। কাচ, পিচ প্রভৃতি অনিয়তাকার (amorphous) বস্তু কঠিন ও তরলের মধ্যবস্থা। এদের মধ্যে সাধারণত কোনও নির্দিষ্ট গঠনাত্মক বিন্যাস থাকে না, থাকলেও তা আংশিক।

কেলাসের গঠনাকৃতি পাঠ করে আমরা কী পাই? প্রথমত, কেলাস মানেই সুসজ্জিত গঠন। তাই কত ভাবে কিছু কণাকে সুসজ্জিত করা সম্ভব তা জানতে পারি। দ্বিতীয়ত, এই সুসজ্জা-বিন্যাস বিশ্লেষণ করে আমরা কঠিনে উপস্থিত বল, ইলেকট্রন বিন্যাস বা ইলেকট্রন সংকরায়ণ সম্পর্কে ধারণা করতে পারি।

5.2 উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি,

- কঠিন পদার্থের গঠন ও কেলাসাকৃতির বিশেষত্ব ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- কেলাস বিজ্ঞানের সূত্র অনুসারে বিভিন্ন কঠিন পদার্থের গঠনরূপ নির্ধারণ করতে পারবেন।
- কঠিনের উপস্থিত বল, ইলেকট্রন বিন্যাস এবং ইলেকট্রন সংকরায়ন ব্যাখ্যা করতে সক্ষম হবেন।
- এক্স-রশ্মির বিচ্ছুরণ দ্বারা কেলাসের আভ্যন্তরীণ গঠনের চিত্ররূপ নির্মাণ করতে পারবেন।

5.3 কেলাস : সংজ্ঞা

ত্রিমাত্রিক তলে পরমাণু, অণু বা আয়নের নিয়মিত, পুনরাবৃত্ত সজ্জায় তৈরি কঠিনকে কেলাস বলে।

5.3.1 জালক বিন্দু ও ত্রিমাত্রিক জালক (Lattice point, and three dimensional space lattice) :

একটি কেলাসের উপাদান কণার আয়োজনকে বলে কেলাসের গঠনাকৃতি। নিখুঁত কেলাসে এই গঠন অত্যন্ত নিয়মিত হয়। সাধারণত বিভিন্ন অক্ষ বরাবর এই পর্যাবৃত্তির ধরন বিভিন্ন হয়। কেলাসের উপস্থাপনার ক্ষেত্রে এক একটি উপাদানকে একটি বিন্দু বলে ধরে নেওয়া হয় (এতে মূল পরমাণু, অণু বা আয়নটি তার নিজস্বতা হারিয়ে একটি বিন্দুতে পবিণত হয়)। এই বিন্দুগুলিকে বলা হয় “জালক বিন্দু”। এবং এই বিন্দুসমূহের সাহায্যে কেলাসের জ্যামিতিক উপস্থাপনাকে বলে “ত্রিমাত্রিক জালক”।

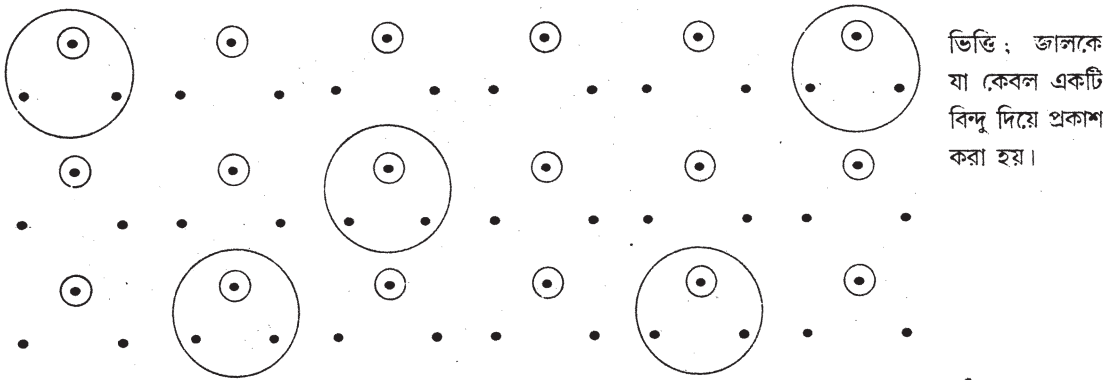
এখানে মনে রাখতে হবে যে, ত্রিমাত্রিক জালক (বা সংযুক্তি পিঞ্জর) ত্রিমাত্রিক কেলাসের দ্বি-মাত্রিক তলে জ্যামিতিক উপস্থাপনা মাত্র। এখানে একটি উপাদান বিন্দুর অন্যান্য, পারিপার্শ্বিক বিন্দুর সাপেক্ষে অবস্থান বোঝানো হয়েছে। কোনও অবস্থাতেই আমরা যেন একে কেলাস বলে ভুল না করি। কারণ কেলাসের গঠন ত্রিমাত্রিক তলে প্রকৃত অণু, পরমাণু বা আয়নের সুসজ্জিত ব্যবস্থাপনা—কতগুলি প্রতিনিধি বিন্দুর পারস্পরিক অবস্থান নয়।

5.3.2 কেলাসের “ভিত্তি (basis) ও গঠন”

একটি কেলাসের গঠন প্রকাশ করবার জন্য আমরা প্রত্যেকটি জালক বিন্দুকে একএকটি উপাদান কণার প্রতিনিধি হিসাবে ব্যবহার করে থাকি। আবার একাধিক উপাদান কণার একএকটি সমবায়, যা সম্পূর্ণ কেলাসে বারবার একই চেহারা পাওয়া যায়, তাকে বলি কেলাসের ভিত্তি বা প্রতিকৃতি। এই “ভিত্তি”কেই সমস্ত সম্ভাব্য দিকে পর্যাবৃত্তাকারে পুনরাবৃত্ত করলে আমরা কেলাসের প্রকৃত গঠন পাই। অর্থাৎ,

$$\text{জালক} + \text{ভিত্তি} = \text{কেলাসের গঠন}$$

জালকে একএকটি বিন্দু কিছু উপাদান কণার সমন্বয়। এই উপাদান কণার সমন্বয় হল ভিত্তি। তাই জালকের সঙ্গে ভিত্তি প্রকাশিত হলে মূল কেলাস গঠন প্রকাশ পায়।



চিত্র 5.1 : ভিত্তি, জালক ও কেলাসাকৃতির সম্পর্ক

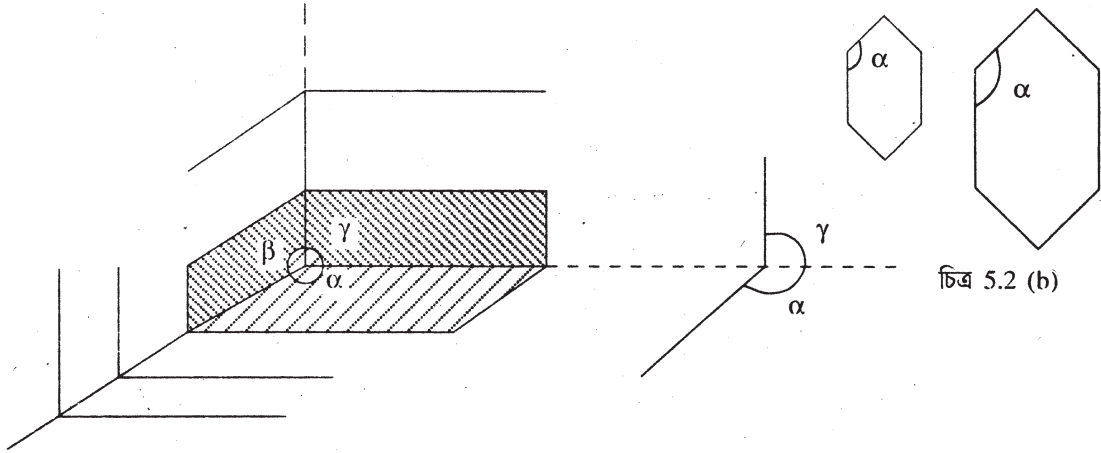
এখানে উল্লেখ করা দরকার যে, “ভিত্তি”গুলি সকলেই সংযুক্তি, গঠন ও বিন্যাসে এক।

5.4 কেলাসের উপস্থাপন : কেলাস বিজ্ঞানের সূত্র

দ্বি-মাত্রিক তলে কেলাসের উপস্থাপনা কেলাস বিজ্ঞানের তিনটি মূল সূত্রের ওপর স্থাপিত।

(ক) সন্ধিকোণ বা অন্তঃস্থলীয় কোণ সম্পর্কিত স্টেনোর সূত্র : এই সূত্র অনুযায়ী, একই বস্তুর বিভিন্ন কেলাসের বহিরাকৃতি তলের সংখ্যা ও আকারের ওপর নির্ভর করে বিভিন্ন হলেও নির্দিষ্ট যে কোনও দু'টি তলের সন্ধিকোণ-এর মান নির্দিষ্ট হবে।

কেলাসের বাহ্যিক আকৃতি (external shape or habit) তথা অভ্যাস নির্ভর করে কেলাস-কালে কী হারে বিভিন্ন পৃষ্ঠগুলি বাড়তে থাকে তার ওপর। কিন্তু আন্তঃপৃষ্ঠীয় কেলাস কোণগুলির (interfacial angles of the crystal) কোনও পরিবর্তন হয় না (চিত্র 5.2)। এইজন্য কেলাস বিদ্যায় এই সব কোণের গুরুত্ব সমধিক। গোনিও মিটার (Gonio meter) যন্ত্রের সাহায্যে এই সব কোণ নিখুঁতভাবে মাপা হয়ে থাকে।



চিত্র 5.2 (a)

এই কারণে, কেলাস জালকের জ্যামিতিক প্রকাশের সময় স্বাভাবিক মেরুবৃত্তীয় অক্ষ বা অনুলম্ব অক্ষ ব্যবহার না করে কেলাসের তলগুলির সন্ধিকোণের সমান কোণে আনত তিনটি প্রান্তরেখাকে অক্ষ হিসাবে ব্যবহার করা হয়।

(খ) মূলদ ছেদ সম্পর্কিত বিজ্ঞানী 'হয়'-এর সূত্র (Law of rational intercepts) :

এই সূত্র অনুযায়ী, একটি কেলাসের বিভিন্ন সম্মুখতলের অক্ষ তিনটির উপর ছেদ-এর দূরত্ব একটি প্রমাণ ন্যূনতম দৈর্ঘ্যের সরল গুণীতক হয়।

এই সূত্র থেকে আমরা বুঝি যে, কেলাসের বহিরাকৃতিতে দৃশ্য সুষম গঠন মূলত আভ্যন্তরীণ "একক"গুলির সুষম এবং পর্যাবৃত্ত ব্যবস্থাপনার প্রতিফলন মাত্র। 'হয়'-এর এই সূত্রই কেলাস বিজ্ঞান ও কেলাস শ্রেণীবিভাগের মূলে।

(গ) প্রতিসাম্য সূত্র (The law of Symmetry) :

একই পদার্থের সকল কেলাসে একই ধরনের প্রতিসাম্য বর্তমান।

কেলাসের প্রতিসাম্য বলতে কেলাসের সম্মুখতল ও প্রান্তরেখা সকলের সুনির্দিষ্ট সুসজ্জিত ব্যবস্থাপনা

বোঝায়। এই প্রতিসাম্য কতগুলি ব্যবহারিক পরীক্ষা বা প্রতিসাম্য পরীক্ষা দিয়ে চিহ্নিত হয়। প্রতিসাম্য পরীক্ষা হল এমন একটি পরীক্ষা, যা কোনও কেলাসের ওপর সংঘটিত হলে কেলাস বা তার পারিপার্শ্বিক অপরিবর্তিত থাকে। কেলাসে যে যে প্রতিসাম্য-মূল পাওয়া যায় তারা হল :

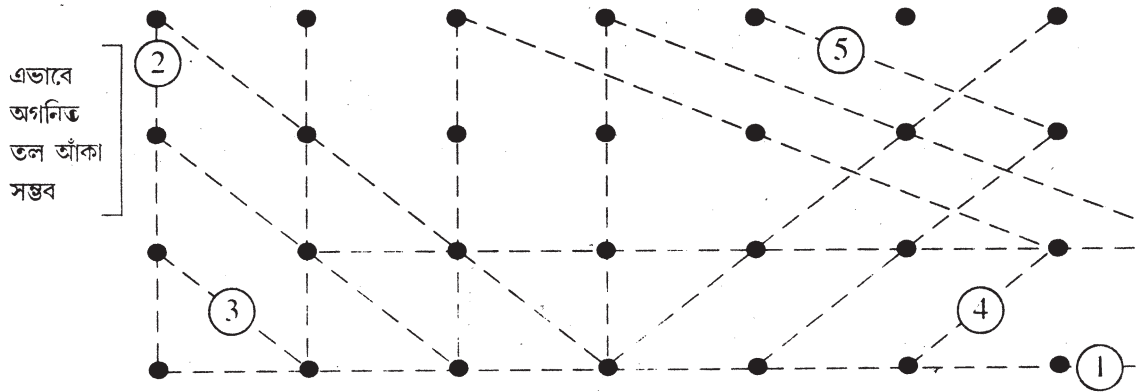
- প্রতিসাম্য কেন্দ্রবিন্দু (বা কেন্দ্র প্রতিসাম্য Centre of Symmetry)
- প্রতিফলন (বা প্রতিফলন তল) প্রতিসাম্য (Centre of Symmetry)
- ঘূর্ণন প্রতিসাম্য অক্ষ (বা অক্ষ-প্রতিসাম্য —Axis of Symmetry)

5.4.1 কেলাসের জ্যামিতিক উপস্থাপন :

কেলাস জালকের অক্ষন মূলত কেলাস বিজ্ঞানের প্রথম দুটি সূত্রের [(ক) ও (খ)] ওপর নির্ভরশীল। কেলাস জালকের জ্যামিতিক অক্ষন তাই নিম্নলিখিত প্রথার ওপর নির্ভর করে করা হয়।

- (i) কেলাসের উপাদান কণাগুলিকে ত্রিমাত্রিক প্রক্ষেপনে একএকটি বিন্দু হিসাবে উপস্থাপন করা হয়। এই অক্ষনকালে প্রত্যেকটি বিন্দুর [উপাদান কণা] পারিপার্শ্বিক যথাযথভাবে উপস্থাপনের ব্যাপারে যত্ন নেওয়া হয়।
- (ii) তিনটি মূল অক্ষ X, Y, Z-কে এমনভাবে নির্বাচন করা হয়, যাতে একএকটি অক্ষ কেলাসের এক-একটি ভ্রান্ত রেখার ওপর সম-পতিত হয় এবং অক্ষ তিনটির সন্ধিকোণ এবং ভ্রান্ত রেখাগুলির সন্ধিকোণ সমান হয়।
- (iii) এবার কেলাস জালকের “একক কোষ” (Unit Cell)-টিকে চিহ্নিত করে কেলাসের বিভিন্ন তলগুলি জালকের বিন্দুদের সমবায়ে আঁকা হয়। এই সময় কোনও অক্ষ বরাবর এই তলগুলির দূরত্ব অবশ্যই একক কোষ” এর দৈর্ঘ্যের সরল গুণীতক হবে।

একটি নির্দিষ্ট কেলাস জালকের ক্ষেত্রে একই বিন্দু-সামগ্রীর সাহায্যে একাধিক তল আঁকা সম্ভব। এর ফলে তলগুলির নামকরণ বা সূচকীকরণের প্রয়োজন। নিচে দ্বি-মাত্রিক তলে কিছু বিন্দুর জন্য সম্ভাব্য তলগুলি দেখানো হল।



চিত্র 5.3 দ্বি-মাত্রিক জালকে সম্ভাব্য তল

5.5 একক কোষ এবং জালক-পরিমিতি

জালকের বিভিন্ন তলের নামকরণের আগে, একক কোষ ও তার পরিমিতি আলোচনা প্রয়োজন।

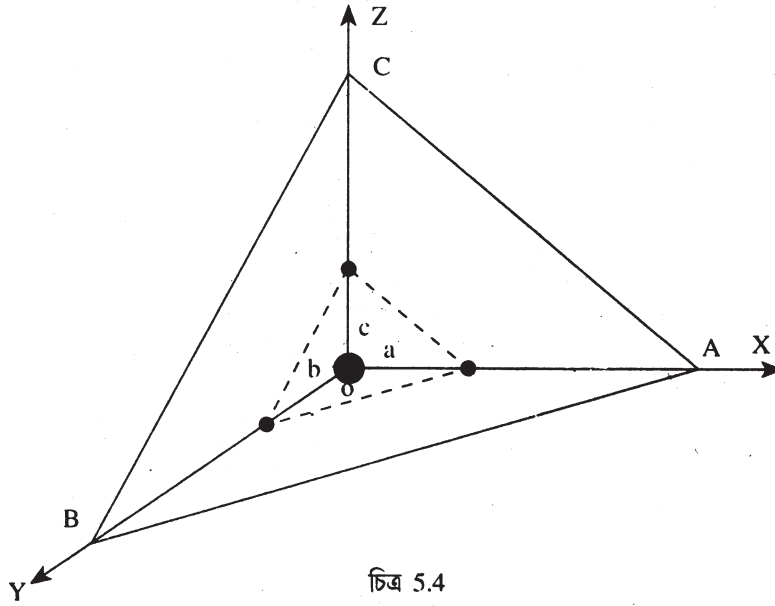
কোনও কেলাসে পারমাণবিক ব্যবস্থাপনার সুসজ্জা স্পষ্টভাবে নির্দেশ করে যে, কেলাসে কিছু পরমাণুর একটি সমন্বয় পুনরাবৃত্ত হতে থাকে। এই কারণে, কেলাসের গঠনাকৃতি বর্ণনায়, সম্পূর্ণ গঠনটিকে কতগুলি ক্ষুদ্রাতিতম কোষে বিভাজন করা সম্ভব—যে কোষগুলি পুনরাবৃত্ত হয়ে মূল কেলাসটির গঠনকে যথাযথভাবে উপস্থাপন করতে পারবে। এই ক্ষুদ্রাতিতম কোষকে বলা হয় ‘একক কোষ’—যাকে ভাঙলে মূল কেলাসের গঠন নষ্ট হয়ে যাবে।

“একক কোষ”-কে এমনভাবে নির্বাচন করা হয়, যাতে এরা কেলাসের প্রতিসাম্যকে সঠিকভাবে প্রতিফলিত করে এবং কেলাসের প্রতিটি পরমাণুর অবস্থান ‘একক কোষকে’ কোনও অক্ষ বরাবর স্থানান্তরিত করেই পাওয়া সম্ভব। ‘একক কোষ’ তাই জ্যামিতিকভাবে এবং অণু/পরমাণুর অবস্থানের সাপেক্ষে কেলাসাকৃতির মূল কাঠামো হিসাবে চিহ্নিত হয়।

5.6 জালকতলের সূচককরণ

এই নামকরণের ব্যাপারে প্রথমে ভাইস্-এর সূচক ব্যবহার হলেও বর্তমানে মিলারের সূচক ব্যবহার করা হয়।

কেলাসের সম্মুখতল সহ অন্য সমস্ত তলগুলিকে সাধারণত তিনটি বিষমতলীয় অক্ষের সাপেক্ষে নির্দেশ করা হয়। মনে করি, X, Y, Z এইরকম তিনটি অক্ষ। (চিত্র 5.4) ABC একটি কেলাস-তল এই অক্ষ তিনটিকে



চিত্র 5.4

A, B এবং C বিন্দুতে যথাক্রমে OA, OB, OC দূরত্বে ছেদ করেছে। যদি X, Y, Z অক্ষ বরাবর দূরত্বের একক (একক কোষের দৈর্ঘ্য) a, b এবং c বলে ধরা যায়, সেক্ষেত্রে তল তিনটির স্পর্শমাত্রা হবে OA/a , OB/b এবং OC/c একক। এদের অন্যান্য (reciprocal) হবে a/OA , b/OB এবং c/OC । সাংখ্যমান পরিবর্তন করে এমন তিনটি অক্ষ নির্বাচন করা সম্ভব যাতে a/OA , b/OB এবং c/OC সকলেই সরল পূর্ণ সংখ্যা হয়।

যদি h, k এবং l এরকম তিনটি ক্ষুদ্র পূর্ণ সংখ্যা হয় যাতে $a/OA = h$, $b/OB = k$ এবং $c/OC = l$ তাহলে, h, k, l ABC তল দিয়ে ছেদ করা অংশের অন্যান্যক এর মান, “একক কোষের” দৈর্ঘ্য-মানের সাপেক্ষে প্রকাশ করে। মিলান-এর সূচক-এ এই hkl কে তলের সূচক হিসাবে ব্যবহার করা হয়। “মিলার এর সূচক” এ $h : k : l$ এর অনুপাতকেই উল্লেখযোগ্য ও গুরুত্বপূর্ণ বলে মনে করা হয়।

মিলার সূচক নির্ণয়ের জন্য প্রয়োজনীয় ধাপ :

(ক) প্রথমে তলটি তিনটি জালক অক্ষকে যে দূরত্বে ছেদ করেছে, তার মান “একক কোষের পরিমিতি”র সাপেক্ষে বার করতে হবে। চিত্র 5.4-এ

X	Y	Z
OA	OB	OC
3a	3b	3c

(খ) এই সংখ্যাগুলিকে ‘একক কোষের পরিমিতি’ দিয়ে ভাগ করে [একক কোষের পরিমিতি মান বাদ দিয়ে দিতে হবে] নিতে হবে।

X	Y	Z
$3a/a = 3$	$3b/b = 3$	$3c/c = 3$

(গ) এই সংখ্যাগুলির অন্যান্যক বার করতে হবে

$1/3$	$1/3$	$1/3$
-------	-------	-------

(ঘ) সংখ্যাগুলির সবাই বা কেউ কেউ যদি ভগ্নাংশ হয়, তবে এদের হরের ল. সা. গু. দিয়ে সংখ্যাগুলিকে গুণ করে এদের সবাইকে ক্ষুদ্রতম পূর্ণ সংখ্যায় পরিণত করে প্রথম বন্ধনীর মধ্যে প্রকাশ করতে হবে।
উদাহরণ : এক্ষেত্রে হরগুলির ল. সা. গু. = 3 ; 3 দিয়ে সংখ্যাগুলি গুণ করে এদের প্রথম বন্ধনীতে প্রকাশ করলে দাঁড়ায় (111)।

অতএব, ABC তলটির মিলার সূচক হ'ল (111)।

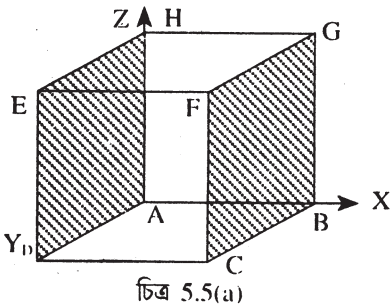
মিলার সূচকের সংজ্ঞা : কোনও একটি কেলাসতল কেলাস জালকের অক্ষ তিনটিতে যে ছেদ করে তার অন্যান্যককে ক্ষুদ্রতম সংখ্যায় প্রকাশ করা হলে যে তিনটি সংখ্যা পাওয়া যায়, তাই হল ঐ তলের মিলার সূচক।

মিলার সূচকের গুরুত্বপূর্ণ জ্ঞাতব্য তথ্য :

- (ক) সমস্ত সমান্তরাল সমদূরত্ব তলের মিলার সূচকের মান এক। অর্থাৎ, মিলার সূচক একগুচ্ছ সমান্তরাল তলকে নির্দেশ করে।
- (খ) দু'টি তলের মিলার সূচকের অনুপাত এক হলে (যেমন 844 এবং 422 বা 211) এরা একে অপরের সমান্তরাল হবে।
- (গ) মিলার সূচকে একক কোষের পরিমিতির মান না থাকায় এরা ‘চরম মান’ হিসাবে বিবেচিত হতে পারে।

কিছু ত্রি-মাত্রিক তলের মিলার সূচক :

উদাহরণ 1. BCFG তলের মিলার সূচক:



চিত্র 5.5(a)

তলটি X-অক্ষকে a দূরত্বে

Y-অক্ষকে ∞ দূরত্বে

এবং, Z-অক্ষকে ∞ দূরত্বে ছেদ করেছে।

[তলটি Y এবং Z-অক্ষের সমান্তরাল। আরও ভালভাবে লক্ষ্য করলে দেখা যাবে যে, এই তলটি বা এর সমান্তরাল কোনও তল Y এবং Z-অক্ষকে ধারণ করেছে।]

অতএব ছেদ বিন্দুগুলি হ'ল :

$$a, \infty, \infty \quad (\text{ক})$$

এবার একক কোষের পরিমিতি দিয়ে ভাগ করে পাই

$$1, \infty, \infty \quad (\text{খ})$$

এদের অন্যান্যক হল

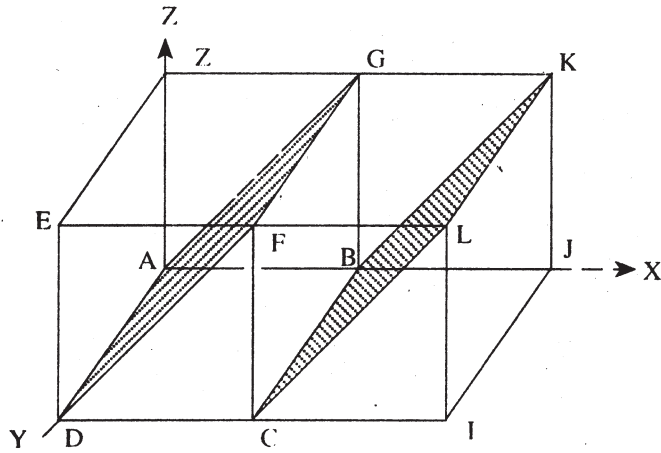
$$1, 0, 0 \quad (\text{গ})$$

অতএব, নির্ণেয় মিলার সূচক হল

$$(100)$$

যেহেতু ADEH তলটি BCFGর সমান্তরাল, তাই ঐ তলের মিলার সূচক হবে (100)।

উদাহরণ 2. ADFG তল/BCLK তল :



চিত্র 5.5(b)

BCLK তল

X-অক্ষকে a দূরত্বে

Y-অক্ষকে ∞ দূরত্বে

Z-অক্ষকে c দূরত্বে ছেদ করেছে।

[এখানে BCLK তল Y-অক্ষকে ধারণ করেছে।]

অতএব, (ক) ছেদবিন্দুগুলি a, ∞, c

(খ) একক কোষের পরিমিতি দিয়ে ভাগ করার পর $1, \infty, 1$

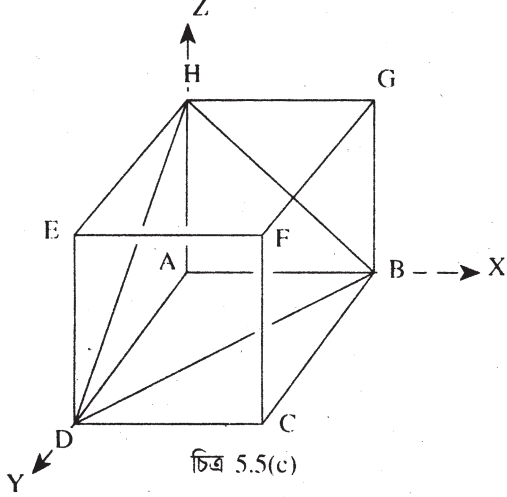
(গ) অন্যান্যক $1, 0, 1$

(ঘ) নির্ণেয় মিলার সূচক (101)

যেহেতু ADFG তল \parallel BCLK তল তাই, ADFG তলের মিলার সূচকও (101) হবে।

[দ্রষ্টব্যঃ মূল বিন্দুগামী তলের সূচক সরাসরি নির্ণয় না করে ঐ তলের সমান্তরাল তলের সূচক নির্ণয় করে নেওয়া সহজতর হয়।]

উদাহরণ 3. BDH তলের মিলার সূচক :



BDH তলটি

X-অক্ষকে a দূরত্বে

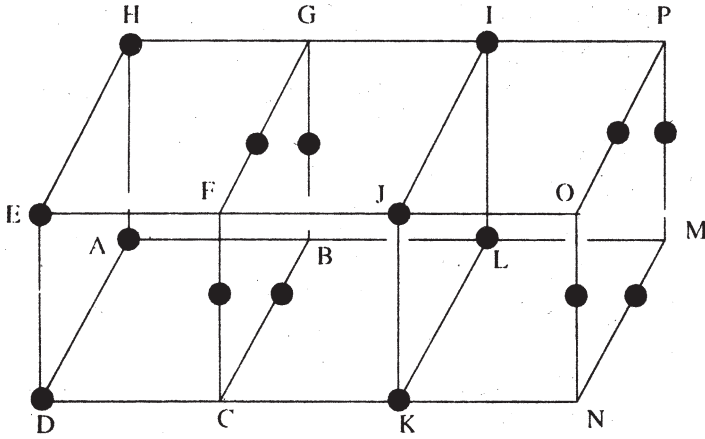
Y-অক্ষকে b দূরত্বে

Z-অক্ষকে c দূরত্বে ছেদ করেছে।

এর মিলার সূচক হবে (111)

চিত্র 5.5(c)

উদাহরণ 4. 200 তল :



চিত্র 5.5(d)

এখানে একটি কথা মনে করিয়ে দেওয়া জরুরি, যে কোনও জালক তল সৃষ্টি হয় কিছু বিন্দুর সমন্বয়ে, যে বিন্দুগুলি এক-একটি অণু, পরমাণু বা আয়ন। এবং এদের সংযোগকারী রেখাগুলি একেবারেই কাঙ্ক্ষনিক। ফলে দুটি তল একই ধরনের কিনা তা স্থির হবে এতে অবস্থিত বিন্দুগুলির প্রকৃতি ও অবস্থান দিয়ে। যেমন, চিত্র 5.5(d)-তে ADEH এবং

BCFG তল দুটি সমতুল্য নয়। পক্ষান্তরে, ADEH, IJKL তল দুটি এবং BCFG, MNOP তল দুটি নিজেদের মধ্যে একে অপরের সমতুল্য।

চিত্র 5.5(d)-তে পাই ALKDEJIH একটি একক কোষ। এখন $DK = a$, $AD = b$, $AH = c$ ধরলে IJKL তলের মিলার সূচক হবে (100) এবং এই তলের সমান্তরাল এবং X-অক্ষ বরাবর a দূরত্বে অবস্থিত যে কোনও তলই (100) হবে। যেহেতু, $DC = \frac{a}{2}$; BCFG তলের মিলার সূচক হবে (200) এবং BCFG তলের সমান্তরাল এবং একে অপরের সাথে $\frac{a}{2}$ দূরত্বে X-অক্ষ বরাবর অবস্থিত সমস্ত তলই 200 তল হবে।

তাই, ADEH, IJKL তলগুলি (100)

এবং, ADEH, BCFG, IJKL, MNOP সমস্ত তলই (200)।

মনে রাখতে হবে যে, (200), (211), (220), (222), বা (300) ধরনের তল পেতে হলে কেলাস জালকের একক কোষের দু'টি তলের মধ্যবর্তী একটি অসমতুল্য তলের উপস্থিতি আবশ্যিক।

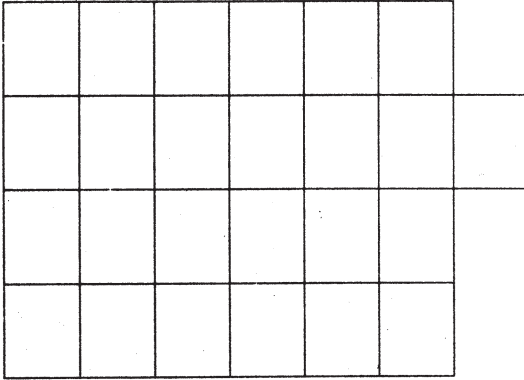
অনুশীলনী : (001), (010), (011), (222), (211) মিলার সূচক—এমন তলগুলি আঁকুন।
[উত্তর সূত্র : উদাহরণ 1-4 দ্রষ্টব্য]

5.7 কেলাসের প্রতिसাম্য ও জালক শ্রেণী

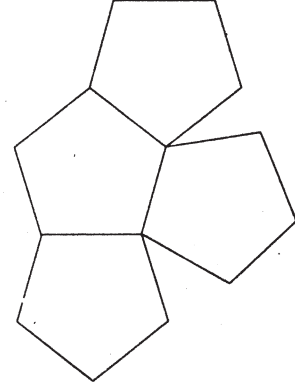
আপাত দৃষ্টিতে, সম্মুখ তলে প্রতिसাম্য আছে এমন একটি কেলাসকে কাল্পনিকভাবে X, Y এবং Z অক্ষস্থিত তল বরাবর বিভাজন করতে করতে এমন একটি কার্বনের টুকরো পাওয়া সম্ভব যাকে আর বিভাজন করলে মূল কেলাসের উপস্থিত প্রতिसাম্য ধর্মগুলি আর পাওয়া যাবে না।

এই ক্ষুদ্রতম কঠিন, যার মধ্যে কেলাসের সমস্ত প্রতिसাম্য ধর্ম বর্তমান, তাকে বলা হবে একক কোষ। এই একক কোষকে জ্যামিতিক রেখাঙ্কনে তিনটি একক ভেক্টর a, b এবং c দিয়ে উপস্থাপিত করা যাবে। এখন প্রশ্ন হল, কতভাবে এই একক ভেক্টরগুলি নির্বাচন ও ব্যবহার করা যাবে।

আমরা প্রথমে একটি দ্বি-মাত্রিক তল জালক নিয়ে আলোচনা করছি। এখানে দু'টি একক ভেক্টর-এর প্রয়োজন হবে। এই একক ভেক্টর দু'টি একটি দ্বি-মাত্রিক তলকে নির্দিষ্ট করবে এবং এই একক তলের পুনরাবৃত্তি সম্পূর্ণ দ্বি-মাত্রিক স্থানটিকে পূরণ করবে। খোলা চোখেই অনুমান করা যায় যে, এখানে বর্গক্ষেত্রকে একক হিসাবে ব্যবহার করা সম্ভব, কিন্তু সুযম পঞ্চভুজ একক সম্ভব নয়।



চিত্র 5.6(a)



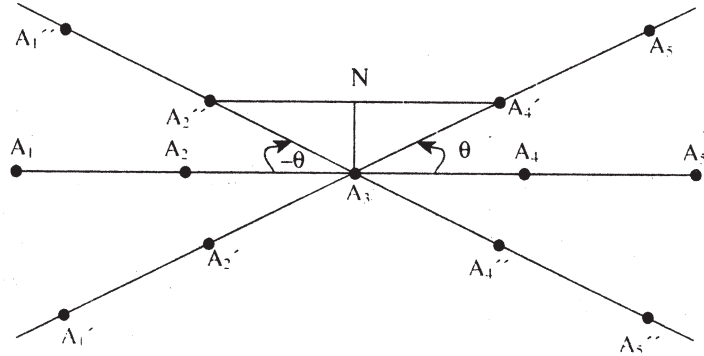
চিত্র 5.6(b) নিয়মিত পঞ্চভুজ, সম্পূর্ণ
দ্বি-মাত্রিক তল আচ্ছাদনে অক্ষম

এছাড়াও, আমরা প্রমাণ করতে পারি যে, কোনও কেলাসে যে কোনও প্রতिसাম্য অক্ষ থাকা সম্ভব নয় :

আমরা একটি একমাত্রিক কেলাস [বা, কোনও ত্রি-মাত্রিক কেলাসের প্রান্তীয় রেখা] A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 কল্পনা করি। এখানে A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 কেলাসটির ঐ তল বরাবর অবস্থিত একএকটি বিন্দু [ত্রি-মাত্রিক কেলাস জালকে এরা প্রকৃতপক্ষে একএকটি কেলাস তল]। ধরি একক ভেক্টরের মান a অর্থাৎ,

$A_1A_2 = A_2A_3 = A_3A_4 = A_4A_5 = a$ মনে করি, কেলাসটি 'n' মাত্রার প্রতিসাম্য ঘূর্ণন অক্ষের আছে। অর্থাৎ, কেলাসটিকে যে কোনও বিন্দুর সাপেক্ষে $\theta = 360^\circ/n$ কোণে ঘড়ির কাঁটার আবর্তে বা বিপরীত আবর্তে ঘোরালে একটি সমতুল্য অবস্থানে পৌঁছানো যাবে।

আমরা প্রথমে, কেলাস রেখাটিকে A_3 বিন্দুর সাপেক্ষে $+\theta$ কোণে আবর্তন করি। এতে A_1 বিন্দু A_1' -এ, A_2 বিন্দু A_2' -এ পৌঁছায়। একইভাবে রেখা-কেলাসটিকে A_3 বিন্দুর সাপেক্ষে $-\theta$ কোণে আবর্তন করায় A_1 বিন্দু A_1'' -এ, A_2 বিন্দু A_2'' -এপৌঁছায়। প্রতিসাম্য



চিত্র 5.7

অক্ষের সংজ্ঞানুযায়ী ; A_1', A_2' এবং A_1'', A_2'' এই বিন্দুগুলি মূল কেলাসজালকের বিন্দু হতে হবে। স্পষ্টতই A_2'', A_4' রেখাটি $A_1 A_2 A_3 A_4 A_5$ রেখাটির সমান্তরাল হবে এবং $A_2'' A_4'$ এর দূরত্ব a-র সরল গুণিতক হবে। অর্থাৎ

$$A_2'' A_4' = A_2'' N + A_4' N \quad (N : A_3 \text{ থেকে}) \quad (5.2)$$

$A_2'' A_4'$ -এর ওপর অঙ্কিত লম্বের পাদ-বিন্দু)

$$\begin{aligned} \text{আবার, } A_2'' N &= A_3 A_2'' \cos(-\theta) \\ &= a \cos \theta \end{aligned} \quad (5.3a)$$

$$\begin{aligned} \text{এবং, } A_4' N &= A_3 A_4' \cos \theta \\ &= a \cos \theta \end{aligned} \quad (5.3b)$$

5.1, 5.2 এবং 5.3a, 3b থেকে পাই

$$ma = 2a \cos \theta$$

$$\therefore \cos \theta = \frac{m}{2} \quad (\because a \neq 0) \quad (5.4)$$

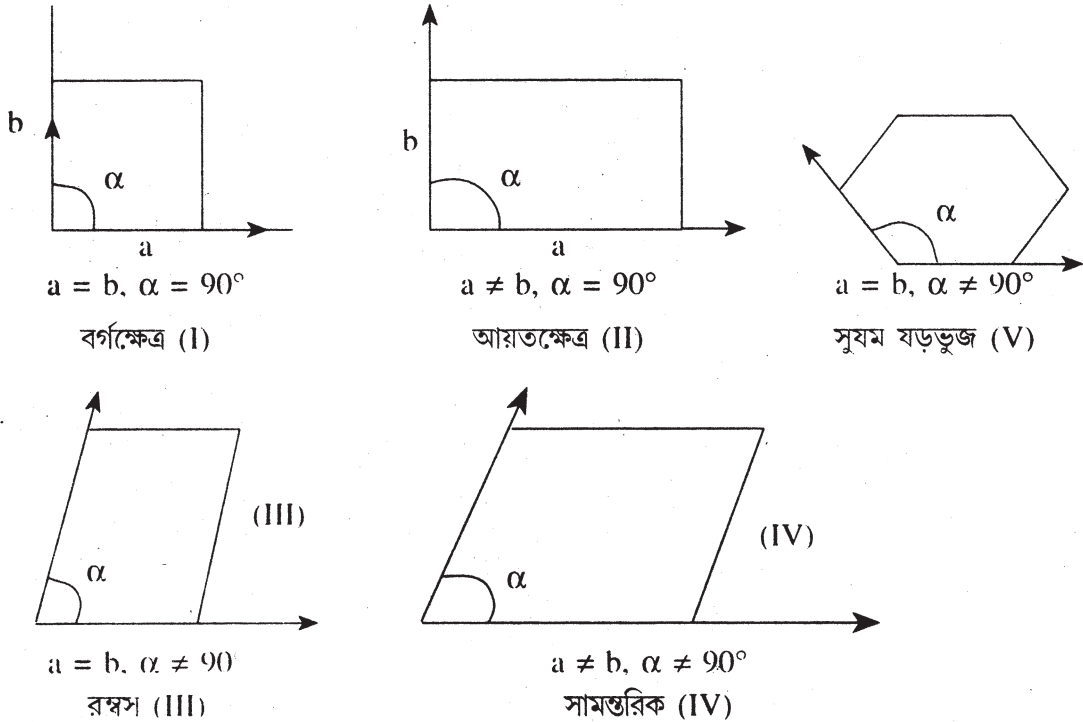
m-এর সম্ভাব্য মানগুলি এমন হতে হবে যেন, $\cos \theta$ এর মান +1 থেকে -1 এর মধ্যে থাকে। নিচের সারণীতে m, $\cos \theta$, এবং n-এর সম্ভাব্য মান দেওয়া হল।

m	Cosθ	θ	n
+2	1	0°, 360°	1
+1	1/2	60°	6
0	0	90°	4
-1	-1/2	120°	3
-2	-1	180°	2

এই সারণী থেকে বোঝা যায় যে, কেলাসের C_5 অক্ষ এবং $n > 6$ প্রতিসাম্য অক্ষ সম্ভব নয়।

5.7.1 জালকের শ্রেণী বিন্যাস :

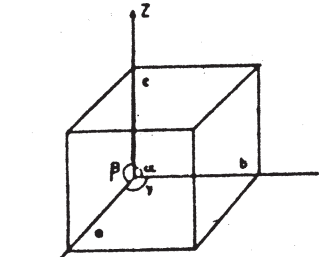
আমরা প্রথমে দ্বি-মাত্রিক জালকের সম্ভাব্য শ্রেণীগুলি খুঁজে বার করব। এখানে আমাদের দুটি ভেক্টর প্রয়োজন (a এবং b)। a এবং b সমান হতে পারে বা অসমান হতে পারে। a এবং b সমান হলে সম্ভাব্য দ্বি-মাত্রিক একক জালকগুলি হবে সামান্তরিক (c_2) ; বর্গক্ষেত্র (c_4) বা ষড়ভুজ (c_3/c_6)। ভেক্টর দুটি অসমান হলে সামান্তরিক (c_2) বা আয়তক্ষেত্র হবে সম্ভাব্য একক জালক কোষ। এছাড়া দ্বি-মাত্রিক তলে আর কোষ একক কোষ সম্ভব নয়।



চিত্র 5.8 : দ্বি-মাত্রিক জালক কোষ

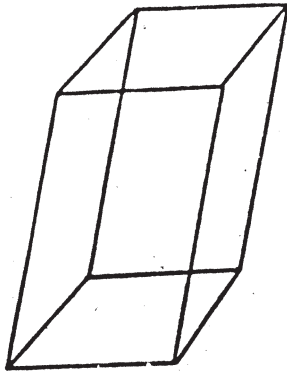
যেহেতু ত্রি-মাত্রিক জালক প্রকৃতপক্ষে দ্বি-মাত্রিক জালকের তৃতীয় অক্ষ বরাবর বৃদ্ধির ফল [কতগুলি দ্বি-মাত্রিক জালক একের ওপর আরেকটি সারিবদ্ধ সজ্জায় ত্রি-মাত্রিক জালক সৃষ্টি হয়], কাজেই ত্রি-মাত্রিক জালকেরা চিত্র (5.8)-এ দেখানো দ্বি-মাত্রিক জালকগুলি থেকে তৈরি হবে। মনে রাখতে হবে যে, ত্রি-মাত্রায় একটি ভেক্টর সংখ্যা (c) বৃদ্ধি পাবে। একক কোষগুলি a, b, c দিয়ে সংজ্ঞায়িত হবে। সম্ভাব্য জালকগুলি এদের সাহায্যে গঠিত হবে এবং মনে রাখতে হবে যে 1, 2, 3, 4 এবং 6 মাত্রিক প্রতিসাম্য অক্ষই কেবলমাত্র সম্ভব। এভাবে সাতটি শ্রেণীর জালক তৈরি করা সম্ভব।

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



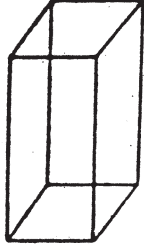
ঘনকাকৃতি [I থেকে পাই]

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

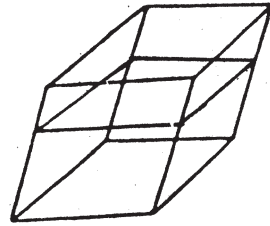


ত্রি-নতিক [IV থেকে]

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

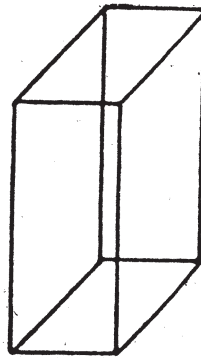


$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
[I ও II থেকে]
চতুষ্কোণিক

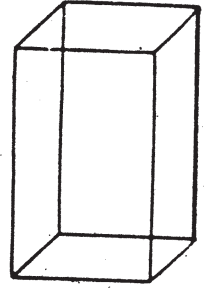


ত্রি-মিতিক
[III থেকে]

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

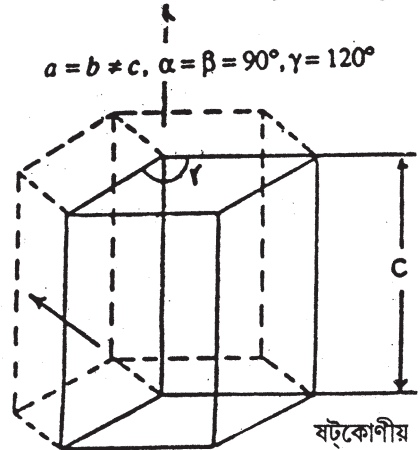


বিষমমিতি
[II থেকে]



একাক্ষনিক
[IV থেকে]

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



[V থেকে]

চিত্র 5.9 : সম্ভাব্য ত্রি-মাত্রিক একক জালক কোষ

যে কোনও কেলাসকেই উপরের এই সাতটি শ্রেণীর একটিতে ফেলা যায়। চিত্র 5.9-তে এদের দেখানো হল।

অনুশীলনী : একটি ঘনকে যে কটি প্রতিসাম্য উপাদান আছে তা নির্ণয় করুন।

উত্তর : কোনও কেলাসের জালকে r অবস্থান-ভেক্টর দিয়ে সূচিত যে কোনও জালক বিন্দুর জন্য যদি r অবস্থানে একটি প্রতিসঙ্গী বিন্দু (corresponding point) পাওয়া যায়, তবে কেলাসটিতে বিপরীতায়ন প্রতিসাম্য বিন্দু আছে বলা হয়। বিপরীতায়ন প্রকৃতপক্ষে একটি বিন্দুর সাপেক্ষে প্রতিফলন-প্রতিসাম্যর সমতুল্য।

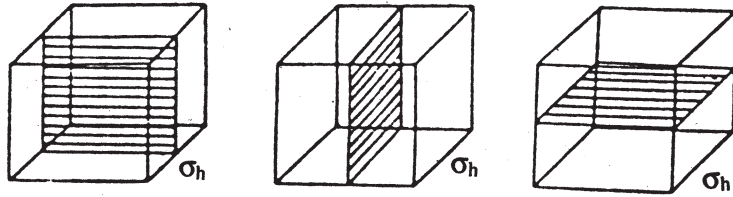
স্পষ্টতই ঘনকাকার কেলাসে বিপরীতায়ন প্রতিসাম্য বিন্দু আছে।

এছাড়াও কোনও কেলাসে প্রতিফলন প্রতিসাম্য তল থাকে। ঘনকে এই রকম তিনটি তল আছে যারা কেলাস তলগুলির একটির সমান্তরাল (σ_h) এবং ছ'টি তল আছে যারা কেলাস তলগুলির সঙ্গে কোণাকুণিভাবে আছে (σ_d)। চিত্র 5.10-এ এদের দেখানো হয়েছে।

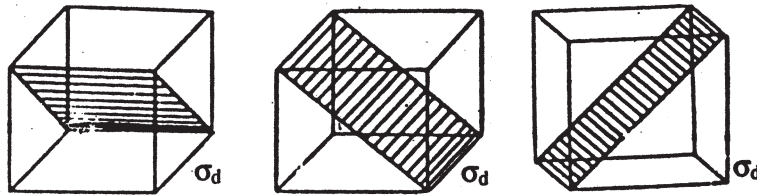
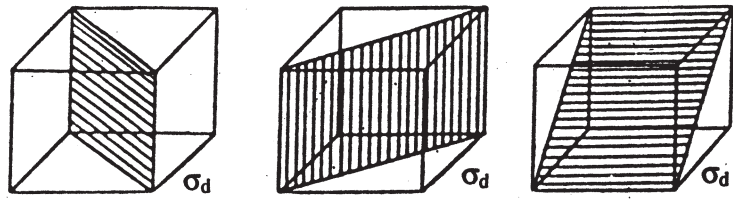
আর, কোনও কেলাসে প্রতিসাম্য ঘূর্ণন অক্ষ থাকে। ঘনকে দ্বি-মাত্রিক (c_2) অক্ষ রয়েছে ছটি ; ত্রি-মাত্রিক (c_3) অক্ষ চারটি এবং চার-মাত্রিক (c_4) আছে তিনটি। (চিত্র 5.10) এভাবে একটি ঘনকে মোট প্রতিসাম্য উপাদান হবে 23টি।

বিপরীতায়ন প্রতিসাম্য বিন্দু (i)	1টি
σ_h	3
σ_d	6
c_4	3
c_3	4
c_2	6
মোট	<hr/> 23

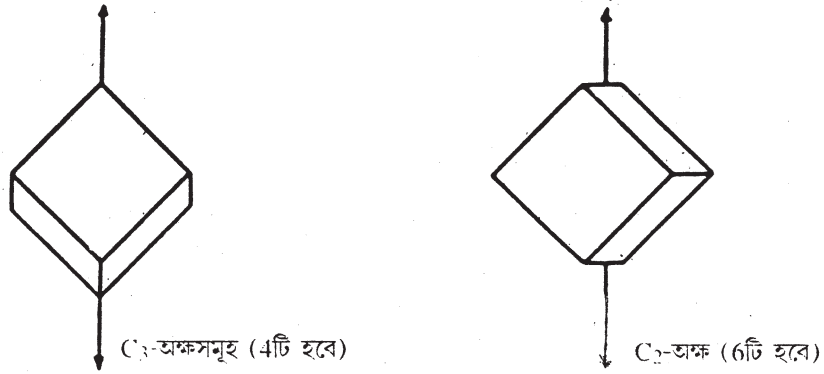
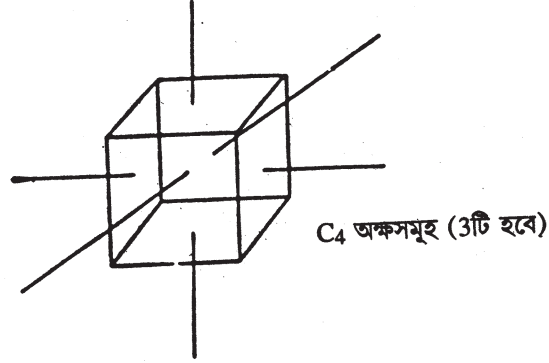
বিপরীতায়ন প্রতিসাম্য বিন্দু



σ_h তলসমূহ



σ_d তলসমূহ



চিত্র 5.10 : ঘনকাকার কেলাসের প্রতिसাম্য উপাদানসমূহ

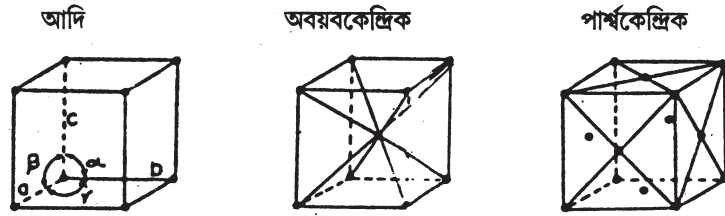
কোনও ঘনকাকার কেলাস যেরকম হোক না কেন (আদি, অবয়বকেন্দ্রিক বা পার্শ্বকেন্দ্রিক) এ ক'টি প্রতिसাম্য উপাদান তাতে থাকতেই হবে।

5.7.2 ব্রাভাইস জালক :

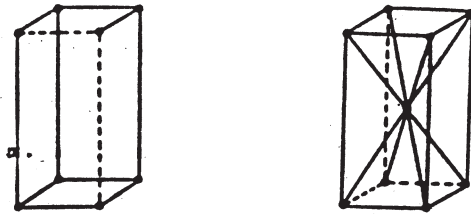
এ পর্যন্ত আমরা কেলাস-জালকের সম্ভাব্য শ্রেণী বিভাগকে যুক্তি দিয়ে তৈরি করেছি। মনে রাখতে হবে যে, মূল কেলাসে কতগুলি “ভিত্তি” সুসজ্জিত থাকে। একএকটি বিন্দু একএকটি “ভিত্তি”-কে সূচিত করে এবং আমাদের আঁকা রেখাগুলি কাল্পনিক মাত্র। তাই প্রকৃত কেলাসে, আটটি কোণায় আটটি “ভিত্তি” থাকা আবশ্যিক।

যদি কেলাস জালকের একক কোষগুলি কেবলমাত্র আট কোণায় আটটি বিন্দু দিয়ে তৈরি হয়, তবে একে বলা হয় প্রাথমিক বা আদি কোষ [Primitive, P]। এর বাইরেও, মূল কেলাস শ্রেণীর প্রতिसাম্য চরিত্রকে কোনওভাবে পরিবর্তন না করে, একক কোষের অবয়ব কেন্দ্রে বা পার্শ্বতল কেন্দ্রে বিন্দু বসিয়ে নতুন ধরনের একক কোষ পাওয়া সম্ভব। এভাবে প্রাপ্ত একক কোষগুলির সমন্বয়ে 14টি বিভিন্ন ধরনের কেলাস জালক পাওয়া সম্ভব, যার প্রতিটি বিন্দুর পারিপার্শ্ব একই রকম হবে। এই 14টি জালককে “ব্রাভাইস জালক” বলে। এভাবে

অবয়বকেন্দ্রিক (I-ধরনের) এবং পার্শ্বকেন্দ্রিক (F-ধরনের) জালক পাওয়া সম্ভব। এছাড়াও ভূমিকেন্দ্রিক (C-ধরনের) জালক হয়।



ঘনকাকার একক কোষ
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

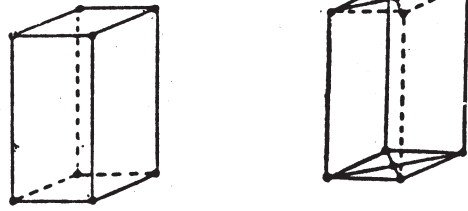


আদি P-

অবয়ব কেন্দ্রিক I-

চতুষ্টয়িক

$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

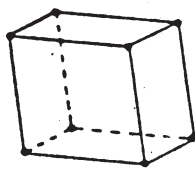


সাধারণ P-

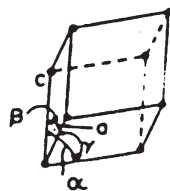
ভূমিকেন্দ্রিক (C-)

একাক্ষতিক

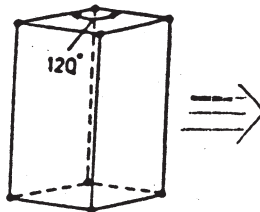
$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$



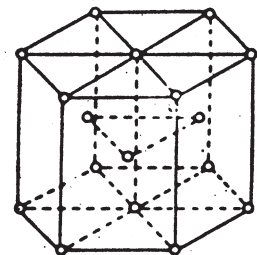
$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
 ত্রি-মিতিক

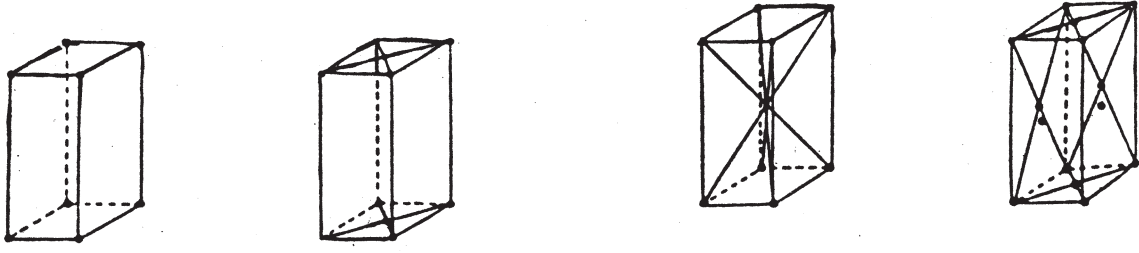


$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 ত্রি-মিতিক



$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
 ষট্‌কোণীয়





আদি / সাধারণ (P-)

ভূমিকেন্দ্রিক (C-)

অবয়ব কেন্দ্রিক (I-)

পার্শ্বকেন্দ্রিক (F-)

বিষমমিতিক

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

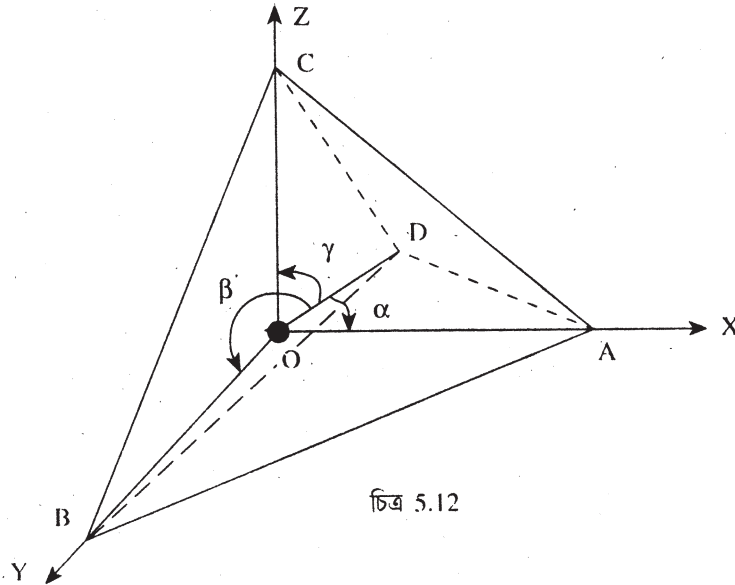
চিত্র 5.11 : ব্রাভাইস জালক সমূহ।

চিত্র 5.11-তে সম্ভাব্য সকল ধরনের ব্রাভাইস জালক দেখানো হয়েছে। ঘনকের তিনটি জালক (P-, I- এবং F-ধরনের) ; চতুর্ভুজিক এর দু'টি (P-, I-ধরনের) ; বিষমমিতিক-এর চারটি (P-, I-, F- ও c-ধরনের) ; দু'টি একাক্ষনিক (P- ও C-ধরনের) এবং একটি করে ত্রিনতিক (P-) ; ত্রি-মিতিক (P-) এবং ষট্‌কোণীয় সম্ভব। এভাবে মোট চৌদ্দটি ব্রাভাইস জালক পাই।

5.8 প্রতিলম্ব অক্ষ সম্বলিত কেলাস শ্রেণীতে পরপর দুটি hk_l তলের অন্তর্বর্তী দূরত্ব

সাধারণ জ্যামিতির সাহায্যে দুটি hk_l তলের মধ্যবর্তী দূরত্ব নির্ণয় করা যায়।

আমরা জানি যে, মিলার সূচক একগুচ্ছ সমান্তরাল তলকে সূচিত করে, যাদের একটি অবশ্যই মূলবিন্দু দিয়ে যাবে। কাজেই মূলবিন্দু থেকে নিকটতম hk_l তলের ওপর একটি লম্ব টানা হলে এই লম্ব-দূরত্ব d_{hk_l} প্রকৃতপক্ষে পরপর দুটি hk_l মিলার সূচক সম্বলিত তলের মধ্যবর্তী দূরত্বকে সূচিত করবে। মনে করি, অক্ষিত লম্ব, OD, তিনটি অক্ষের সাথে α , β এবং γ কোণে আনত।



চিত্র 5.12

মনে করি, ABC হল উদ্ভিষ্ট hk/l তল যা X-অক্ষ, Y-অক্ষ ও Z-অক্ষকে যথাক্রমে A, B ও C বিন্দুতে ছেদ করেছে। স্পষ্টতই,

$$\left. \begin{aligned} OA &= a/h \\ OB &= b/k \\ OC &= c/l \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5.5)$$

যেখানে, a, b, c তিনটি একক কোষ পরিমিতি।

D-কে পৃথক পৃথকভাবে A, B ও C বিন্দুর সঙ্গে যোগ করা হল। যেহেতু OD, ABC তলের ওপর লম্ব তাই, D বিন্দুগামী, ABC তলে অবস্থিত যে কোনও রেখা OD-র সঙ্গে লম্ব হবে। অর্থাৎ,

$$\angle ODA = \angle ODB = \angle ODC = 90^\circ \text{ এবং}$$

$$\begin{aligned} \text{আমরা ধরেছি যে,} \quad \angle AOD &= \alpha \\ \angle BOD &= \beta \\ \angle COD &= \gamma \end{aligned}$$

জ্যামিতি থেকে পরিষ্কার যে,

$$\left. \begin{aligned} \frac{OD}{OA} &= \cos \alpha \\ \frac{OD}{OB} &= \cos \beta \\ \frac{OD}{OC} &= \cos \gamma \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5.6)$$

এখন α, β, γ তিনটি কঠিন কোণ বলে,

$$\alpha + \beta + \gamma = 360^\circ$$

$$\text{এবং ত্রিকোণমিতির সাহায্যে } \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \dots\dots\dots (5.7)$$

সমীকরণ 5.5, 5.6, এবং 5.7 থেকে পাই,

$$\left(\frac{h}{a}\right)^2 d_{hk/l}^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 d_{hk/l}^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 d_{hk/l}^2 = 1$$

$$\text{বা, } \boxed{\frac{1}{d_{hk/l}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \dots\dots\dots (5.8)$$

এটিই হল আমাদের প্রয়োজনীয় সমীকরণ।

ঘনকের ক্ষেত্রে

$$\begin{aligned} a &= b = c \\ \frac{1}{d_{hk/l}^2} &= \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \end{aligned}$$

$$\text{বা, } \boxed{d_{hk/l} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}} \dots\dots\dots (5.9)$$

5.9 X-রশ্মির অপবর্তন (diffraction)

তরঙ্গের একটি ধর্ম হল ব্যতিচার। দু'টি তরঙ্গ যোগ হলে, এদের লব্ধি-তীব্রতা বেড়ে যায়। একে বলা হয় ধনাত্মক বা গঠনমূলক ব্যতিচার। তরঙ্গ দু'টি বিপরীত দশায় একে অপরের ওপর আপতিত হলে এরা বিযুক্ত হয়। লব্ধি-তীব্রতা এক্ষেত্রে হ্রাস পায়, একে ঋণাত্মক ব্যতিচার বা ধ্বংসাত্মক ব্যতিচার বলে।

আলো বা তরঙ্গের গতিপথে রাখা কোনও খাঁজকাটা বস্তুর উপস্থিতিতে তৈরি হওয়া ব্যতিচারকে তরঙ্গের অপবর্তন বলে। এবং অপরিবর্তিত তীব্রতার [কিছুক্ষণ পরপর বর্ধিত ও হ্রাসপ্রাপ্ত তীব্রতার] যে ছাঁদটি তৈরি হয়, তাকে অপবর্তন ছাঁদ (diffraction pattern) বলে।

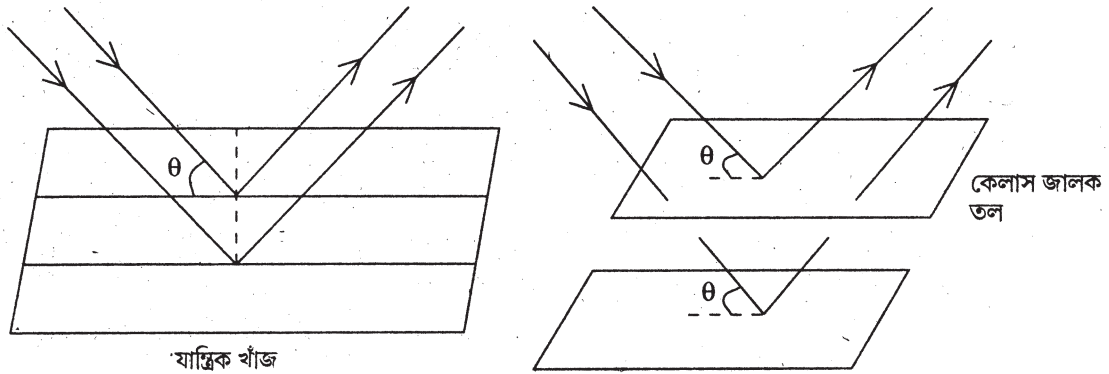
5.10 লয়ে (Laue) ছাঁদ

বিজ্ঞানী লয়ে'র মত অনুযায়ী, কেলাসের জালক তলগুলির দূরত্ব X-রশ্মির তরঙ্গ-দৈর্ঘ্যের প্রায় সমান হওয়ায়, X-রশ্মি কেলাসের মধ্যে দিয়ে অপবর্তিত হতে পারে। জিঙ্ক ব্লেন্ড কেলাসের মধ্যে দিয়ে পাঠিয়ে X-রশ্মিকে অপবর্তিত করা হয়। প্রাপ্ত অপবর্তন ছাঁদে একটি কেন্দ্রীয় বিন্দুর চতুর্দিকে নির্দিষ্ট ব্যবস্থাপনায় স্থাপিত একাধিক বিন্দু পাওয়া গেছে। বিন্দুগুলির এই সুযম ব্যবস্থাপনাকে লয়ে ছাঁদ বলা হয়। এ থেকে প্রমাণ হয় যে, X-রশ্মিও তড়িৎ-চুম্বকীয় বিকিরণমাত্র।

5.11 সাধারণ খাঁজ ও কেলাস জালক তলের মধ্যে পার্থক্য

সাধারণ বা যান্ত্রিক খাঁজে অপবর্তন কেন্দ্রগুলি একই তলে অবস্থিত থাকে, তাই এটি একতলীয় খাঁজ। কেলাসের জালক তলগুলির ক্ষেত্রে অপবর্তন কেন্দ্রগুলি পরস্পরের সমান্তরাল অর্থাৎ, কেলাসগুলি হ'ল ত্রি-মাত্রিক খাঁজ বা স্থানিক খাঁজ (space gratings)।

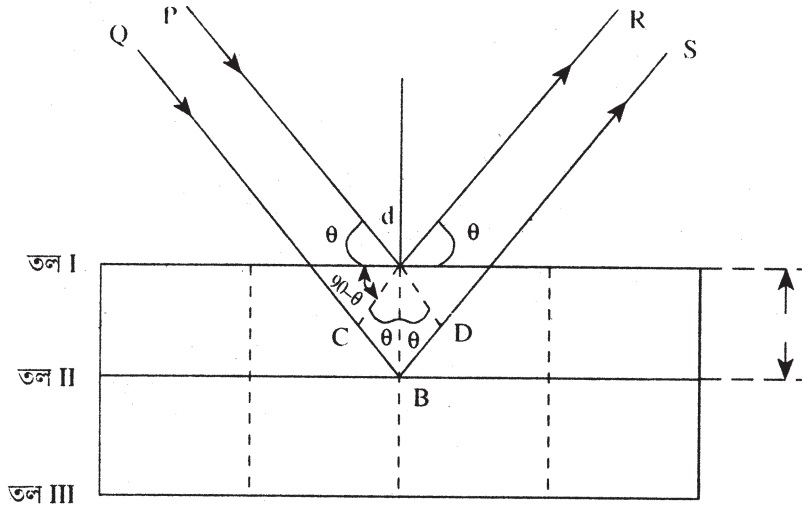
X-রশ্মির তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য : 2×10^{-4} কিমি./সেকেন্ডে গতিশীল ইলেকট্রন প্রবাহ এবং মন্দীভূত নিউট্রন কণা প্রবাহ এদের সকলের তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য $\sim 10^{-8}$ cm বা Å। এগুলি সবই আন্তঃআণবিক দূরত্ব তথা জালক তল দূরত্বের তুল্য। তাই এই সমস্ত তরঙ্গকে কেলাস দিয়ে অপবর্তন করা সম্ভব।



চিত্র 5.13

5.12 ব্র্যাগের সমীকরণ

কেলাসের ভেতর থেকে X-রশ্মির অপবর্তনের ব্যাখ্যা দেন বিজ্ঞানী ব্র্যাগ [W. L. Bragg]। তার মত অনুযায়ী এই ‘অপবর্তন ছাঁদ’ তৈরি হয় X-রশ্মিগুলির বিভিন্ন কেলাসতল থেকে প্রতিফলনের ফলে। এবং এদের তীব্রতা মাত্রার পার্থক্যের প্রাথমিক কারণ হল, বিভিন্ন তলে বিভিন্ন সংখ্যায় ও ভিন্নধর্মী প্রচুর পরমাণুর (বা আয়ন বা অণুর) অবস্থান। এই পরমাণু বা কণাগুলিই X-রশ্মিকে বিচ্ছুরিত করে। একটি তল এই কণাগুলির দ্বারা মোট বিচ্ছুরণকে প্রকাশ করে। একে ব্র্যাগের বিচ্ছুরণ বলে।



চিত্র 5.14

PA একটি রশ্মি যা তল I-এর A বিন্দু থেকে AR দিকে প্রতিফলিত হয়েছে। রশ্মিটির নিষ্ক্ষেপ কোণ θ । অপর একটি সমান্তরাল রশ্মি Q B, তল II-এর B বিন্দুতে নিষ্ক্ষেপ কোণ θ -এ আপতিত হয়ে BS দিকে প্রতিফলিত হয়েছে। প্রতিফলিত রশ্মি AR ও BS-কে একটি লেসের সাহায্যে একত্রিত করার ব্যবস্থা আছে।

A বিন্দু থেকে QB এবং BS-এর ওপর দু'টি লম্ব AC ও AD আঁকা হল। এখন প্রতিফলিত রশ্মি দু'টির (AR ও BS) মধ্যে একটি পথ দূরত্ব সৃষ্টি হয়েছে। স্পষ্টতই, দ্বিতীয় রশ্মিটি CB + BD পথ অতিরিক্ত যায়। যদি CB + BD, তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ -র সমান বা সরল গুণিতক হয়, তবে প্রতিফলিত রশ্মি দু'টি সমদশা সম্পন্ন হবে। এর ফলে এদের মিলনে সৃষ্ট লব্ধি তরঙ্গের তীব্রতা বৃদ্ধি পাবে এবং আমরা একটি উজ্জ্বল বিন্দু পাব। অর্থাৎ, অপবর্তন ছাঁদে উজ্জ্বল বিন্দু পাবার শর্ত হল,

$$CB + BD = n\lambda ; n = \text{সরল পূর্ণ সংখ্যা} \quad \dots\dots\dots (5.10)$$

এখন চিত্র 5.13 থেকে

$$\left. \begin{aligned} CB &= AB \sin\theta = d \sin\theta \\ \text{এবং } BD &= AB \sin\theta = d \sin\theta \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (5.11)$$

5.9 ও 5.10 থেকে

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots (5.12)$$

যেখানে d দু'টি সমান্তরাল তলের মধ্যকার দূরত্ব এবং, $n = 1, 2, 3 \dots\dots\dots$ ইত্যাদি।

সমীকরণ 5.12-কে বলে ব্র্যাগের সমীকরণ।

5.13 কেলাস অবয়ব নির্ণয় :

ব্র্যাগের পদ্ধতি :

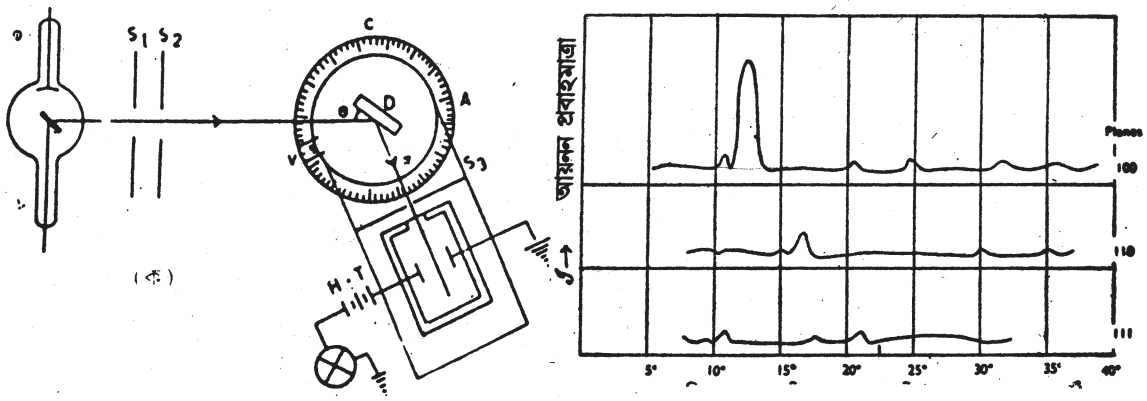
ব্র্যাগের ব্যবহৃত যন্ত্রটিকে বলা হয় X-রশ্মি-কেলাস বর্ণালী মাপক যন্ত্র। কুলির নল থেকে উৎপন্ন X-রশ্মিকে $S_1, S_2 \dots\dots\dots$ ইত্যাদি কতগুলি সরু ছিদ্রের ভেতর দিয়ে পাঠিয়ে একটি সরু রশ্মি তৈরি করে ঘূর্ণায়মান টেবিলের ওপর রাখা একটি একক কেলাস D -র ওপর আপতিত করা হয়। একক কেলাসটি ঘূর্ণায়মান টেবিলের ঘূর্ণনের সাহায্যে ঘুরিয়ে নিষ্ক্ষেপ কোণ θ -কে পান্টানো সম্ভব। একটি আলোকচিত্র পাত (photographic plate) বা আয়নন কক্ষকে আলোর তীব্রতা মাপার জন্য ব্যবহার করা হয়। যে কোণ θ -র জন্য প্রতিফলিত রশ্মির তীব্রতা সর্বাধিক হবে। তার জন্য, $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$ হবে। এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন তল থেকে $\sin\theta$ -র মান নির্ণয় করা হয়। এখন,

$$n = 1\text{-এর জন্য } \lambda = 2d \sin\theta_1$$

$$n = 2\text{-এর জন্য } 2\lambda = 2d \sin\theta_2 \dots\dots\dots \text{ইত্যাদি হবে।}$$

যেখানে, θ_1, θ_2 এরা হল যথাক্রমে $n = 1$ এবং $n = 2$ এর জন্য সর্বাধিক তীব্রতার নিষ্ক্ষেপ কোণ।

$$\therefore \sin\theta_1 : \sin\theta_2 : \sin\theta_3 = 1 : 2 : 3 \quad (5.13)$$



চিত্র 5.15

(খ) নিষ্ক্ষেপ কোণ (θ)

যদি পরীক্ষালব্ধ ফল থেকে উপরোক্ত অনুপাত সত্য প্রমাণিত হয় তবে ব্র্যাগের X-রশ্মি অপবর্তন তত্ত্ব সত্য বলে স্থাপিত হয়।

পরীক্ষালব্ধ ফল : সোডিয়াম ক্লোরাইড বা পাথুরে লবণের কেলাস নিয়ে ব্র্যাগের পদ্ধতিতে তার বিশ্লেষণ করে প্রাপ্ত ফলাফল একটি লেখচিত্রে আয়নন বিদ্যুৎ প্রবাহমাত্রার তীব্রতাকে নিক্ষেপ কোণের সাপেক্ষে আঁকা হয়েছে। [চিত্র 5.15 খ]।

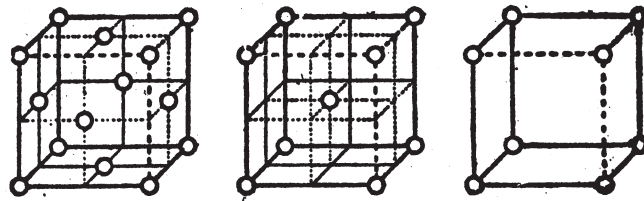
প্যালাডিয়াম অ্যান্টি ক্যাথোড জাত X-রশ্মি ব্যবহার করে দেখা গেছে যে, $n = 1$ এর জন্য (100) (110) এবং (111) তল হতে যথাক্রমে 5.9° , 8.4° এবং 5.2° নিক্ষেপ কোণে সর্বাধিক প্রতিফলন পাওয়া গেছে।

$$\text{ব্র্যাগের সমীকরণ থেকে, } d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{যখন } n = 1) \quad \dots\dots\dots (5.14)$$

$$\begin{aligned} \therefore d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\sin\theta_1} : \frac{1}{\sin\theta_2} : \frac{1}{\sin\theta_3} \\ &= \frac{1}{\sin 5.9^\circ} : \frac{1}{\sin 8.4^\circ} : \frac{1}{\sin 5.2^\circ} \\ &= 9.73 : 6.84 : 11.04 \\ &= 1 : 0.703 : 1.14 \\ &= 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

প্রাপ্ত অনুপাতটি পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকের জন্য $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ -এর সমীকরণ (5.9) থেকে পাওয়া তদ্বীয় অনুপাতের সমান।

আমরা জানি, একটি ঘনকের স্পেস ল্যাটিস তিন রকমের হতে পারে যথা—(১) সাধারণ (আদি) ঘনকাকার (simple cubic), (2) অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার (body-centered cubic) এবং (৩) পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার (face-centered cubic)। জ্যামিতিক গণনায় অথবা সমীকরণ (5.9)-এর সাহায্যে এই তিন প্রকার



চিত্র 5.15 (গ)—তিন প্রকারের ঘনবর্গীয় মূলখন্ডের একক।

ঘনকাকার ল্যাটিসে বিভিন্ন জাতীয় তলের দূরত্বের অনুপাত বের করা যায়। দূরত্বের অনুপাতগুলি নিচে দেওয়া হল।

$$\text{সাধারণ ঘনকাকার } d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 0.707 : 0.577$$

অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার $d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2\sqrt{3}} = 1 : 1.414 : 0.577$

পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার $d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 0.707 : 1.154$

অতএব, সোডিয়াম ক্লোরাইড-এর গঠন হবে পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার।

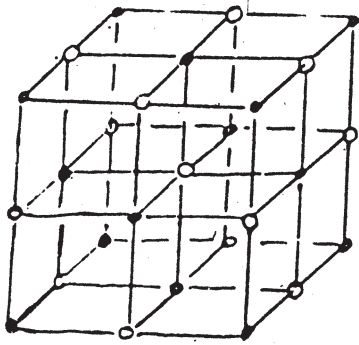
এছাড়াও ডেবাই-স্কারার পদ্ধতিতে একক কেলাসের বদলে অনেকগুলি সূক্ষ্ম কেলাসগুঁড়ো ব্যবহার করে কেলাসের গঠনাকৃতি নির্ণয় করা যায়। এর জন্য,

- (i) Physical Chemistry—G. W. Castellau
- (ii) Physical Chemistry—P. W. Atkins
- (iii) Physical Chemistry (vol. I)—K. L. Kapoor বা Crystallography-র ওপর যে কোনও কোনও বই দেখতে পারেন।

5.14 সোডিয়াম ক্লোরাইড ও পটাশিয়াম ক্লোরাইড-এর গঠনাকৃতি :

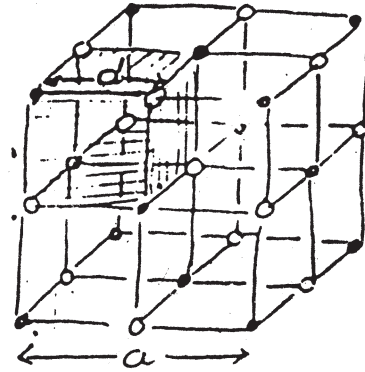
সোডিয়াম ক্লোরাইড ও পটাশিয়াম ক্লোরাইড উভয়ের কেলাস এদের সূক্ষ্মাতিসূক্ষ্ম কেলাসের মতই ঘনকাকার হবে। অর্থাৎ, Na^+ (বা K^+) এবং Cl^- আয়নগুলি যে কোনও একটি ঘনকাকার গঠনে সজ্জিত থাকবে।

ডেবাই-স্কারার পদ্ধতিতে সোডিয়াম ক্লোরাইড-এর গঠন পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার এবং পটাশিয়াম ক্লোরাইড এর গঠন 'আদি ঘনকাকার' বলে পাওয়া যায়। চিত্র 5.16(a) ও (b)-তে এদের একক কোষগুলি দেখানো হল।



চিত্র 5.16(a)

সোডিয়াম ক্লোরাইড একক কোষ :
প্রকৃতপক্ষে দুটি পরস্পরভেদী পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার একক কোষের সমন্বয়। একটি একক কোষ Na^+ দিয়ে এবং অপরটি Cl^- দিয়ে তৈরি।



চিত্র 5.16(b)

পটাশিয়াম ক্লোরাইড এর একক কোষ :
মূলত এটিও সোডিয়াম ক্লোরাইড এর মতই। কিন্তু K^+ ও Cl^- X-রশ্মির সাপেক্ষে অভিন্ন বলে এখানে মোট ৪টি একক কোষ আছে। যাদের প্রত্যেকটি একটি NaCl একক কোষের $1/8$ ভাগ।

NaCl এবং KCl এর গঠনাকৃতি অন্য বিভিন্ন পরীক্ষা থেকে একরকম বলে জানা গেছে। যেমন, NaCl এবং KCl একটানা কঠিন দ্রবণের সারি তৈরি করতে পারে অর্থাৎ, Na^+ যে কোনও অনুপাতে K^+ -কে প্রতিস্থাপিত করতে পারে।

কিন্তু KCl এর কেলাসাকৃতি “আদি ঘনকাকার”। এর কারণ হিসাবে বলা হয় যে, K^+ এবং Cl^- এর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস (Ar-এর বিন্যাস) এক হওয়ায় X-রশ্মিকে বিচ্ছুরণ করার ক্ষমতার সাপেক্ষে K^+ এবং Cl^- অভিন্ন। চিত্র 5.16(b) থেকে বোঝা যায়, K^+ এবং Cl^- অভিন্ন হলে একক-কোষগুলি ছোট এবং আদি ঘনকাকার বলে মনে হবে।

অনুশীলনী : (1) একটি প্রদত্ত X-রশ্মির জন্য সবচেয়ে ছোট কোন d_{hkl} (দু’টি তলের অন্তর্বর্তী দূরত্ব) মানের জন্যও X-রশ্মি অপবর্তন পাওয়া সম্ভব।

(2) নির্দিষ্ট d -এর জন্য X-রশ্মির তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য λ -র সবচেয়ে বেশি মান কত হতে পারবে।

উত্তর : পথনির্দেশ : $n\lambda = 2d\sin\theta$ থেকে

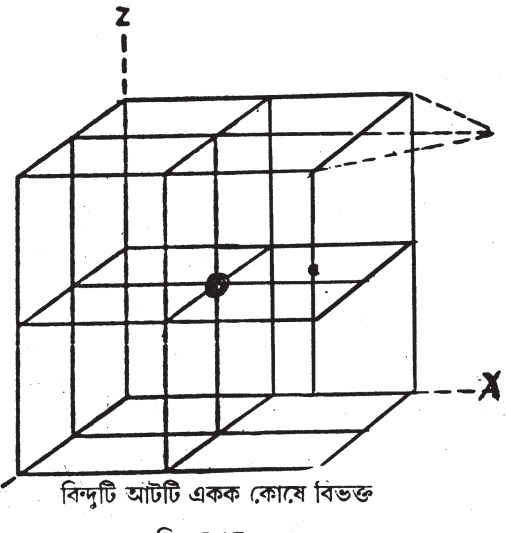
$\sin\theta$ র সর্বোচ্চ মান 1 ধরে ; n -এর সর্বনিম্ন মান 1 ধরে $d_{\min} = \lambda/2$ [d_{\min} = সর্বনিম্ন মান]

বা, $\lambda_{\max} = 2d$

5.15 একটি ঘনকাকার কেলাসের একক কোষে গড়ে কটি পরমাণু, অণু বা আয়ন থাকতে পারে

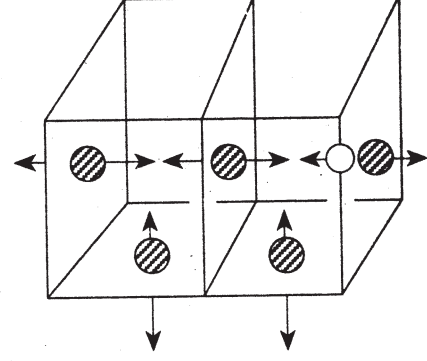
(ক) সাধারণ বা আদি ঘনকাকার কেলাসের (simple cubic) একটি একক কোষের আটটি কোণায় একটি করে মোট আটটি বিন্দু আছে। প্রতিটি কৌণিক বিন্দু আবার আটটি করে একক কোষের মধ্যে ভাগ করা। অতএব একটি একক কোষে বিন্দুর সংখ্যা $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$ [চিত্র 5.17a দেখুন]

(খ) অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসের (body-centered cubic) একটি একক কোষে আটটি কোণায় আটটি বিন্দু ছাড়াও অবয়বকেন্দ্রে একটি বিন্দু আছে, যা একক কোষটির নিজস্ব আটটি কৌণিক বিন্দুর প্রত্যেক আটটি কোষে বিভাজিত। সুতরাং, অবয়বকেন্দ্রিক একক কোষে গড়ে মোট বিন্দুসংখ্যা $= 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ।



(গ) পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসের (face-centred cubic) একক কোষে আটটি কোণার আটটি এবং প্রতিটি পার্শ্বতলের কেন্দ্রে একটি করে মোট ছটি বিন্দু আছে। কৌণিক বিন্দুগুলির প্রত্যেকটি আটটি করে একক কোষে বিভাজিত। পার্শ্ববিন্দুগুলি দুটি একক কোষের মধ্যে বিভাজিত। চিত্র 5.17(b)-তে এরকম কিছু পার্শ্ববিন্দুর বিভাজন দেখানো হয়েছে।

$$\therefore \text{একক কোষটিতে মোট বিন্দু সংখ্যা (গড়ে)} \\ = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$$



চিত্র 5.17 (b)

একটি সমস্যা :

একটি পার্শ্বকেন্দ্রিক কেলাসের জালকে, কৌণিক বিন্দুগুলি A পরমাণু দিয়ে তৈরি আর পার্শ্বতলের কেন্দ্রস্থিত বিন্দুগুলি B পরমাণু দিয়ে তৈরি যৌগটির সরল-সংকেত কী?

উত্তর : একক কোষটিতে কৌণিক বিন্দু তথা A পরমাণুর সংখ্যা = 4; পার্শ্বতলকেন্দ্রিক বিন্দু তথা B পরমাণুর সংখ্যা = 3

\therefore যৌগটির সরল-সংকেত AB_3

5.16 কিছু প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

- (ক) **সম্মিলন সংখ্যা (Coordination number)** : কেলাসের একটি পরমাণু থেকে সম দূরত্বে যে কটি প্রতিবেশী পরমাণু থাকে, সেই সংখ্যাকে কেলাসটির সম্মিলন সংখ্যা (N_c) বলে।
- (খ) **নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব** : কোনও কেলাসের দুটি নিকটতম প্রতিবেশীর পরমাণুর কেন্দ্রবিন্দুগুলির দূরত্বকে নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব বলে। r একটি পরমাণুর ব্যাসার্ধ হলে, এই দূরত্ব হবে $2r$ ।
- (গ) **পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক (Atomic Packing factor) [পা. স. গু]** : কেলাসের একটি একক-কোষের মোট আয়তনের যে অংশ পরমাণুগুলি অধিকার করে থাকে, তাকে পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক বা সংকলন গুণনীয়ক বলে। বিভিন্ন ধরনের ঘনকাকার কেলাসের পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক প্রশ্নমালার 12নং ও 13নং প্রশ্নে নির্ণয় করে দেখান হয়েছে।
- (ঘ) **আদর্শ ঘনত্ব (ideal density)** : কোনও কেলাসের সম্পূর্ণ আয়তন যদি কেলাসটির গঠন একক (পরমাণু, অণু বা আয়ন) দিয়ে পূর্ণ করা হয়, তাহলে কেলাসটির যে ঘনত্ব হত, তাকে কেলাসটির আদর্শ ঘনত্ব বলে। ঘনকাকার কেলাসের নিম্নলিখিত সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়।

$$\rho = \frac{Mn}{N_A \cdot a^3} \quad \dots\dots\dots (5.15)$$

যেখানে M হল কেলাস-গঠন বস্তুটির আণবিক বা পারমাণবিক ওজন ; a একক কোষের দৈর্ঘ্য ; n একটি একক কোষে পরমাণু বা অণু সংখ্যা ; N_A অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা। সমীকরণটি নিচে প্রমাণ করা হল।

5.17 ঘনকাকার কেলাসের জালক ধ্রুবক(a) ও বস্তুটির ঘনত্বের(ρ) সম্পর্ক

একটি ঘনকাকার একক কোষ নেওয়া হল যার জালক ধ্রুবক a (একক-কোষের দৈর্ঘ্য)। ধরি, একটি একক কোষে পরমাণু (বা অণু বা আয়ন) সংখ্যা n এবং ρ হল বস্তুটির ঘনত্ব। মনে করি, গঠন বস্তুর পারমাণবিক ওজন [বা আণবিক গুরুত্ব] M । অতএব, $\left[\frac{M}{\rho}\right]$ আয়তনে N_A সংখ্যক পরমাণু (বা অণু বা আয়ন) থাকবে। যেখানে N_A অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা। অতএব, n পরমাণু $\left(\frac{M}{\rho}\right)$ $\left(\frac{n}{N_A}\right)$ আয়তন দখল করবে। একক কোষটির আয়তন a^3 ।

$$\therefore a^3 = \frac{Mn}{\rho N_A} \quad \text{বা, } a = \left(\frac{Mn}{\rho N_A}\right)^{1/3} \quad \dots\dots\dots 5.15(a)$$

$$\text{এবং, } \rho = \frac{Mn}{N_A \cdot a^3} \quad \dots\dots\dots 5.15$$

5.18 কঠিনের তাপগ্রাহীতা (Heat Capacity) :

কঠিনের তাপগ্রাহীতার প্রথম সূত্রটি পাই ডুলং-পেটিট-এর কাছ থেকে। এই সূত্রানুযায়ী “যে কোনও কঠিনের তাপগ্রাহীতা একটি ধ্রুবক রাশি, যার মান 6.0 ক্যালোরি/মোল/ডিগ্রী বা 25 জুল/মোল/ ডিগ্রী”।

5.18.1 ডুলং-পেটিটের সূত্র :

এ সূত্রটি শক্তি সমবিভাজন নীতি (Equipartition principle) থেকে প্রমাণ করা যায়। কোনও কঠিনে অনুতল গতি (translational motion) বা ঘূর্ণন (rotation) সম্ভব নয়। কিন্তু কঠিনে কম্পন সম্ভব এবং একটি কঠিনের একটি পরমাণুর তিনটি সম্ভাব্য দিকে কম্পন সম্ভব। অর্থাৎ, তিনটি করে কম্পন স্বাতন্ত্র্যমাত্রা (degree of freedom) সম্ভব। প্রতিটি কম্পন স্বাতন্ত্র্যমাত্রার শক্তি হবে kT , যেখানে k বোল্জমান ধ্রুবক [গ্যাসের পাঠে দ্রষ্টব্য]। তিনটি কম্পন স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মোট শক্তি $3kT$ হবে। এক মোল এরকম পরমাণুর জন্য মোট শক্তি হবে $3kT \cdot N_A$, যেখানে N_A অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা বা $3RT$ ।

$$U = 3RT \text{ হলে,}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \text{ থেকে পাই [এ সম্পর্কের জন্য তাপগতিবিজ্ঞানের পাঠ-এ দেখুন]}$$

$$C_v = 3R = 25 \text{ জুল /মোল / ডিগ্রী} \quad \dots\dots\dots (5.16)$$

প্রকৃতপক্ষে, C_v তাপমাত্রার সঙ্গে পরিবর্তিত হয় এবং উচ্চ তাপমাত্রায় 25 জুল/মোল/ডিগ্রী মানে পৌঁছায়। মনে রাখতে হবে যে, ডুলং-পেটিট সূত্রের উল্লেখযোগ্য ব্যতিক্রম (হীরকে!) পাওয়া গেছে এবং কম তাপমাত্রায় এই সনাতনী তত্ত্ব সম্পূর্ণভাবে বিফল হয়।

5.18.2 আইনস্টাইনের কোয়ান্টাম তত্ত্ব :

এখানে একটি কঠিনকে N -সংখ্যক স্বাধীন সরল সমঞ্জস দোলক হিসাবে কল্পনা করা হয়। প্রত্যেকটি দোলকের শক্তি (E), দোলকটির কম্পাঙ্কের (ν) সঙ্গে $E = n \cdot h \cdot \nu$ সম্পর্ক দ্বারা যুক্ত, যেখানে $n =$ সরল ধনাত্মক পূর্ণ সংখ্যা, $h =$ প্ল্যাঙ্কের ধ্রুবক, $\nu =$ দোলন কম্পাঙ্ক। দোলক কণাগুলির শক্তি $E, 2E, 3E, \dots$ ইত্যাদি হবে।

প্ল্যাঙ্কের কোয়ান্টাম তত্ত্বের সাহায্যে দেখানো যায় যে, দোলকের গড় শক্তি হবে,

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/RT} - 1} \quad \dots \dots \dots (5.17)$$

যেহেতু প্রত্যেকটি কঠিন দশার দোলকের তিনটি করে কম্পনশক্তি আছে; তাই N -সংখ্যক দোলক কণার জন্য মোট কম্পন শক্তি হবে $3N\bar{E}$ ।

সুতরাং, কঠিনটির মোট শক্তি $U = 3N\bar{E} = 3 \cdot N \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/RT} - 1} \quad \dots \dots \dots (5.18)$

সুতরাং, আইনস্টাইন প্রস্তাবিত এই প্রতিমূর্তি (model) অনুযায়ী তাপগ্রাহীতা C_v -র মান হবে।

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{3 \cdot N \cdot k \cdot \left(\frac{h\nu}{RT} \right)^2 \cdot e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/RT} - 1)^2} \\ &= 3 \cdot \frac{Nk}{3k} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{h\nu/RT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad \dots \dots \dots (5.19) \end{aligned}$$

উচ্চ তাপমাত্রায় : $h\nu \ll kT, \frac{h\nu}{kT} \ll 1,$

অতএব, $e^{h\nu/kT} = 1$ এবং $e^{h\nu/kT} - 1 = \left(1 + \frac{h\nu}{kT} - 1 \right) = \frac{h\nu}{kT}$

সুতরাং, $C_v = \frac{3 \cdot N \cdot k (h\nu/kT)^2}{(h\nu/kT)^2} = 3 \cdot N \cdot k$

$= 3R$ [1 মোলের জন্য $N = N_A$ এবং $N_A \cdot k = R$]

স্পষ্টতই C_v -র এর উচ্চ তাপমাত্রার প্রান্তিক মান “সনাতনী তত্ত্বের” মান (3R)-এর সঙ্গে সমান।

নিম্ন তাপমাত্রায় : $h\nu \gg kT, h\nu/kT \gg 1 ; e^{h\nu/kT} \gg 1$

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{3 \cdot R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot e^{h\nu/kT}}{e^{2h\nu/RT}} \quad \quad \quad [1 \text{ মোলের জন্য }] \\ &= 3R \cdot \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot e^{h\nu/kT} \quad \dots \dots \dots (5.20) \end{aligned}$$

যখন $T \rightarrow 0$ (শূন্যর দিকে অগ্রসর হয়) $e^{-hv/kT}$ পদটি সমগ্র সমীকরণ (5.20)-কে পরিচালনা করে এবং $C_v \rightarrow 0$ হয়। যা C_v -র পরীক্ষালব্ধ প্রান্তিক মানের সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ। যদিও নিম্ন তাপমাত্রায় তাপগ্রাহীতার সূচকীভূত ক্ষয় (exponential decrease) পরীক্ষালব্ধ ফল অপেক্ষা দ্রুত মাত্রায় ঘটে। পরীক্ষালব্ধ ফল প্রকৃতপক্ষে T^3 -এর ওপর নির্ভরশীল দেখা যায়।

C_v -র সমীকরণে (5.19) একমাত্র অজানা রাশি হল v , কম্পনের কম্পনাঙ্ক। পরীক্ষালব্ধ ফলসমূহকে সমীকরণে বসিয়ে প্রত্যেকটি কঠিনের জন্য বিশিষ্ট একটি কম্পনাঙ্ক মান পাওয়া সম্ভব। অনেক সময় এই কম্পাঙ্কের বদলে 'তাপমাত্রাকে' কঠিনটির স্বকীয় রাশি হিসাবে ব্যবহার করা সুবিধাজনক হয়। এদের দু'জনের সম্পর্ক হল

$$hv_E = k \cdot \theta_E \quad \dots\dots\dots (5.20. a)$$

অনেক সাধারণ অজৈব কেলাসের জন্য $\theta_E \sim 200K$, যাতে $v_E \sim 4 \times 10^{12}$ হার্জ। সাধারণত $0.2\theta_E$ নিম্ন তাপমাত্রা পর্যন্ত তড়ির সঙ্গে পরীক্ষালব্ধ ফলের সাযুজ্য পাওয়া যায়। এর নিচের তাপমাত্রায় তাপগ্রাহীতার তড়িগত মান অত্যন্ত অস্বাভাবিক দ্রুততায় কমে যায়।

সীমাবদ্ধতা : (i) আইনস্টাইন-এর কঠিন সম্পর্কিত প্রতিমূর্তি মাঝারি থেকে ($T > 0.2\theta_E$) উচ্চ তাপমাত্রায় সঠিক বলে প্রমাণ হয়।

(ii) নিম্ন তাপমাত্রায় সর্বনিম্ন শক্তিস্তরগুলির মধ্যকার অন্তর ($= hv_E$) অত্যন্ত বেশি হয়ে যায়। এর ফলে তাপগ্রাহীতা এই তড়ি অনুযায়ী অত্যন্ত দ্রুত কমেতে থাকে।

5.18.3 তাপগ্রাহীতা সম্পর্কিত ডেবাই (DEBYE)-এর তড়ি :

ডেবাই-এর তড়ি অনুযায়ী কঠিনের দোলক কণাগুলির গতি প্রকৃতি একে অপরের নিরপেক্ষ নয়, বরং এরা পরস্পরের সঙ্গে ক্রিয়াশীল। এই তড়ি অনুযায়ী যে কোনও কঠিন একটি সমসত্ত্ব সন্ততি [homogeneous centinuum] এবং সম্ভাব্য স্পন্দন শক্তি স্তরগুলি গঠিত হবে সম্পূর্ণ কেলাসের জন্য।

এবার আমাদের কাজ হল স্পন্দনের মোট শক্তি নির্ণয় করা। এর জন্য আমাদের জানা প্রয়োজন যে, কোনও নির্দিষ্ট কম্পাঙ্কে কতগুলি স্পন্দক আছে। মনে করি, এটিকে $f(v)$ দিয়ে চিহ্নিত করা হল। এই $f(v)$ -কে কঠিনের স্থিতিস্থাপকতা তড়ির সাহায্যে গণনা করা যায়। দেখা যায় যে, $f(v) \propto v^2$ । এখন v এবং $v + dv$ কম্পাঙ্কের মধ্যবর্তী অন্তরের যতগুলি কম্পন সম্ভব তা হল $f(v).dv$ । যেহেতু মোট পরমাণু সংখ্যা N , মোট কম্পন সংখ্যা হবে $3N$ অর্থাৎ,

$$\sum_v f(v). dv = 3N \quad \dots\dots\dots (5.21)$$

এই সমীকরণটির একটি গুরুত্বপূর্ণ দিক হল যে, $f(v)$ এবং v কেউই অসীম পর্যন্ত বিস্তার লাভ করতে পারবে না, কিন্তু একটি সীমান্ত মানে পৌঁছাবে। এই সীমান্ত কম্পাঙ্কে ডেবাই-এর স্বতন্ত্র, বিচ্ছিন্ন স্পন্দনাঙ্ক,

ν_D [cut-off frequency] বলে। এই প্রতিমূর্তি অনুযায়ী স্পন্দিত কঠিনটির শক্তিস্তরগুলি অত্যন্ত কাছাকাছি থাকে এবং তাই সমীকরণ (5.2)-কে আমরা সমাকলন দিয়ে প্রতিস্থাপিত করতে পারি।

$$\int_0^{\nu_D} f(\nu) \cdot d\nu = 3N \quad \dots\dots\dots (5.22)$$

$$\int_0^{\nu_D} a \cdot \nu^2 d\nu = 3N \quad [a \text{ হ'ল ভেদের প্রবক}]$$

$$\text{বা, } a = \frac{9N}{\nu_D^3} \text{ এবং } f(\nu) = \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3} \quad \dots\dots\dots (5.23)$$

সুতরাং, কেল্লাসের মোট কম্পন শক্তি হবে

$$U = \int_0^{\nu_D} \bar{E} \cdot f(\nu) \cdot d\nu \quad \dots\dots\dots (5.24)$$

যেখানে, \bar{E} = একটি স্পন্দনের গড়শক্তি = $\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$ (সমীকরণ 5.17)

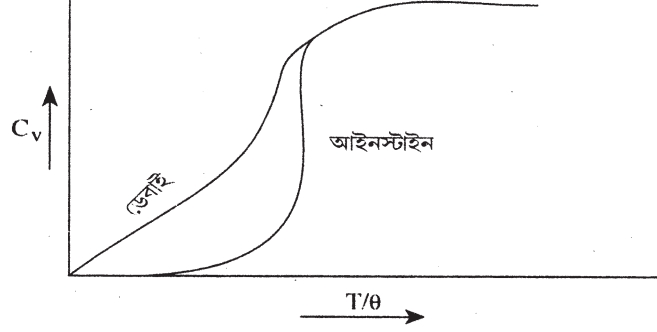
$$\text{বা, } U = \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \frac{9N \cdot \nu^2 d\nu}{\nu_D^3} \quad \dots\dots\dots (5.25)$$

এখানে ν_D -কে বিশিষ্ট তাপমাত্রা θ_D দিয়ে প্রতিস্থাপন করা যেতে পারে $h\nu_D = k \cdot \theta_D$ -র সাহায্যে। আমরা মনে করি, $u = h\nu/kT$ এবং সমীকরণ (5.25)-এ U -এর অবকলন করে পাই ; তাপগ্রাহীতা

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 9 \cdot R \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u^3 \cdot e^{-u}}{(e^u - 1)^2} du \quad \dots\dots\dots (5.26)$$

নিম্ন তাপমাত্রায় : $\theta_D/T \rightarrow \infty$ এর ফলে সমাকলন-এর ভেতরের অংশটি তাপমাত্রা-স্বাধীন রাশিতে পরিণত হয়। এর ফলে তাপগ্রাহীতা $C_v \cdot \frac{T^3}{\theta_D^3}$ -এর সমানুপাতিক হয়। এখানেও তাপগ্রাহীতা C_v , তাপমাত্রা T এবং বিশিষ্ট তাপমাত্রা, θ_D -র অনুপাতের ওপর নির্ভরশীল। θ_D হল একমাত্র রাশি যা কোনও কঠিনের স্বকীয়। তাই, যদি θ_D -র মান ঠিকমত পাওয়া যায়, তবে সমস্ত কঠিন C_v -র সঙ্গে T/θ_D -র লেখচিত্রে একই

লেখতে অবস্থান করবে। একই কথা আইনস্টাইন-এর প্রতিমূর্তির ক্ষেত্রেও সত্যি হবে। অর্থাৎ, সমস্ত কঠিন C_v -র সঙ্গে T/θ_D -র একই লেখতে অবস্থান করবে। পরীক্ষালব্ধ ফল (চিত্র 5.18) আমাদের এই প্রত্যাশা পূরণে সক্ষম। কিন্তু আইনস্টাইন প্রতিমূর্তি প্রাপ্ত তাপগ্রাহীতা নিম্ন তাপমাত্রায় অত্যন্ত অস্বাভাবিক দ্রুততায় কমে যায়, যা ডেবাই তাপগ্রাহীতার ক্ষেত্রে ঘটে না।



চিত্র 5.18

অত্যন্ত নিম্ন তাপমাত্রায় ডেবাই তত্ত্ব যেহেতু সত্য, তাই অত্যন্ত অল্প তাপমাত্রায় C_v -র পরীক্ষালব্ধ মানকে পরমশূন্য তাপমাত্রা পর্যন্ত জ্যামিতিক বিস্তার করা সম্ভব।

উচ্চ তাপমাত্রায় : $h\nu \ll kT$; $h\nu/kT \ll 1$; $e^{h\nu/kT} = 1 + h\nu/kT$

$$U = 9 \cdot N_A \cdot k \cdot T \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx ; \text{ যেখানে } x = \frac{h\nu}{kT}$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3 \cdot N_A \cdot k = 3R$$

যা পরীক্ষালব্ধ ও সনাতনী ফলাফলের সঙ্গে সায়ুজ্যপূর্ণ। মধ্যম তাপমাত্রায় আইনস্টাইন-এর তাপগ্রাহীতা, ডেবাই-এর তাপগ্রাহীতা অপেক্ষা পরীক্ষালব্ধ ফলের অনেক নিকটবর্তী হয়।

5.19 কঠিনের আপাতদৃশ্য শ্রেণী বিভাজন :

কঠিনের কোনও নির্দিষ্ট শ্রেণী বিভাজন নেই। কঠিনের ভেতর ক্রিয়াশীল বলগুলির শ্রেণী হিসাবে কঠিনকে চারটি ভাগে ভাগ করা চলে। (ক) ধাতব (খ) আয়নীয় (গ) ভ্যান্ডারওয়ালধর্মী (ঘ) সমযোজী/হাইড্রোজেন বন্ধন দিয়ে আবদ্ধ কেলাসকে সাধারণত ভ্যান্ডারওয়ালধর্মী কেলাসের শ্রেণীভুক্ত করা হয়, কেন না দু'টি ক্ষেত্রে বন্ধনশক্তি প্রায় সমপরিমাণ হয়।

(i) আয়নীয় কেলাস :

আয়নীয় বা তড়িৎযোজী যৌগ মাত্রই শক্ত ও কেলাসাকার কঠিন দেয়। X-রশ্মি অপবর্তন পরীক্ষা থেকে দেখা গেছে যে, এই কেলাসের গঠক কণাগুলি পরমাণু নয়—আয়ন।

আয়নীয় কঠিনের গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক বেশি হবে। এর কারণ, স্থির তড়িতাকর্ষণ বন্ধনে আবদ্ধ আয়নগুলির এই বন্ধন ভেঙ্গে তাদের মধ্যে সচলতা আনতে প্রচুর শক্তির প্রয়োজন।

শুষ্ক ও বিশুদ্ধ আয়নীয় কঠিন তড়িতের অপরিবাহী, কারণ এতে কোনও 'সচল' তড়িৎবাহক উপস্থিত নেই। কিন্তু গলিত বা দ্রবীভূত অবস্থায় আয়নগুলি বা দ্রাবায়িত আয়নগুলি 'সচল' বাহকের কাজ করে। এ অবস্থায় এদের তড়িৎবিশ্লেষ্য বলে।

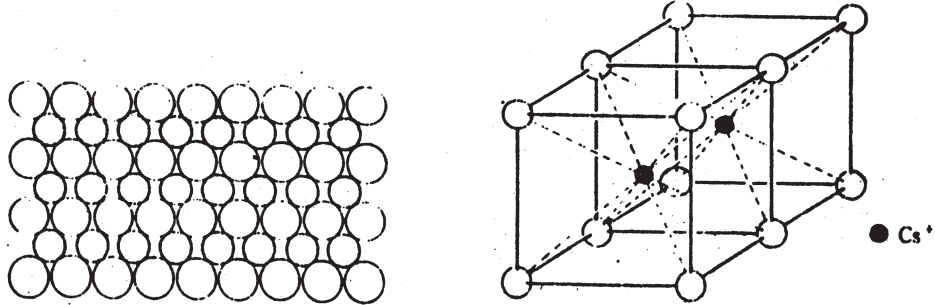
এরা জল বা এরকম ধ্রুবীয় দ্রাবকে সহজ দ্রাব্য। জল বা ধ্রুবীয় দ্রাবক দিয়ে দ্রাবকায়িত হয়ে এরা সূস্থিত হয়ে যায়। অধ্রুবীয় বা সমযোজী দ্রাবকে এরা দ্রবীভূত হয় না।

এরা অত্যন্ত শক্ত এবং চাপ দিলে এরা কিছু নির্দিষ্ট তল বরাবর বিভাজিত হয় ; ধাতব কেলাসের মত বিকৃতি বা ভঙ্গুরতা দেখায় না।

উদাহরণ NaCl, MgO, CsCl, KI, K₂O, LiH.

আয়নীয় কেলাসের সংকুলন (Packing) একটি বড় সমস্যা। এর কারণ হল, আয়নগুলির ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আধান।

1 : 1 তড়িৎযোজী যৌগের ক্ষেত্রে তড়িৎ সাপেক্ষে প্রশম একটি গঠন তৈরির জন্য ধনাত্মক আধানকে ঘিরে যে ক'টি ঋণাত্মক আয়ন থাকবে ; ঋণাত্মক আধানকে ঘিরে ঠিক ততটি ধনাত্মক আধান থাকা আবশ্যিক। আয়ন দু'টির আকারের পার্থক্য থাকলে এদেরকে সবচেয়ে ঘনিষ্ঠ অবস্থানে যে কাঠামোয় এর যে গঠন তৈরি হয়, তাকে বলা হয় অবয়বাকেন্দ্রিক ঘনকাকার গঠন। (5.7.2 পাঠ্য দ্রষ্টব্য)।



চিত্র 5.19 (a)

সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসে দু'টি পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস পরস্পরকে ভেদ করে আছে (চিত্র 5.16(a) দেখুন)

অসমান যোজ্যতার যৌগ CaF₂, Na₂O ইত্যাদিতে এই কেলাস গঠন অত্যন্ত কঠিন ও জটিল হয়ে যায়।

ব্যাসার্ধ-অনুপাত নিয়ম :

আয়নীয় কেলাসের একটি উল্লেখযোগ্য ধর্ম হল, এর ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের আকার (ব্যাসার্ধের) তফাৎ। পাউলিং প্রতিষ্ঠা করেন যে, বিভিন্ন আকারের দু'টি আয়নের ঘনিষ্ঠ সংকুলনের জ্যামিতিক প্রয়োজন

এদের ব্যাসার্ধের অনুপাত, $\rho = r_s/r_l$, এর সাহায্যে প্রকাশ করা যায়। এখানে r_s ছোট (s) আয়নের ব্যাসার্ধ, r_l , বড় আয়নটির (l) ব্যাসার্ধ। সাধারণ 1 : 1 আয়নীয় যৌগের ক্ষেত্রে এই নিয়মটি নিম্নরূপ :

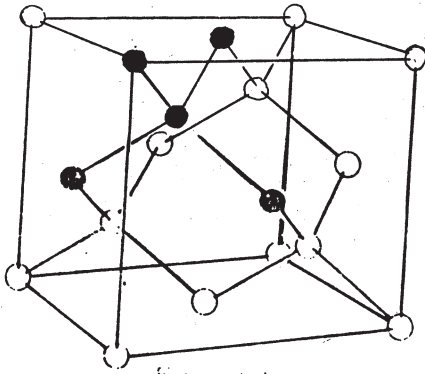
ρ	$\rho < 0.414$	$0.414 < \rho < 0.732$	$\rho > 0.732$
সন্নিবেশ সংখ্যা	4	6	8
গঠন	জিঙ্ক ব্লেন্ড	NaCl	CsCl

এই নিয়মের সাহায্যে কেলাসের ব্যাসার্ধ অনুপাত জানা থাকলে তার গঠনাকৃতি সম্বন্ধে ধারণা করা যায়।

(ii) সমযোজী কেলাস : সমযোজী কেলাসের ক্ষেত্রে ঘনিষ্ঠতম সন্নিবেশে সর্বাধিক সুস্থিরতা অর্জনের নিয়ম, আয়নীয় কেলাসের নিয়মের তুলনায় অন্য রকম। এখানে সুস্থিরতা অর্জনের সঙ্গে সর্বাধিক সন্নিবেশ সংখ্যা যুক্ত নয়। বরং যথাযথ দিকে সম্ভবপর সমযোজী বন্ধন গঠনই সুস্থিরতার মাপকাঠি।

প্রথমত, খুব অল্পসংখ্যক কঠিন আমরা পাই, যাদের মধ্যে কেবলমাত্র সমযোজী বন্ধনই উপস্থিত। সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ বেশিরভাগ কেলাসেই এর সাথে আয়নীয় বা ভ্যান্ডারওয়াল বন্ধন থাকতে দেখা যায়।

কেবলমাত্র যে সমস্ত পরমাণু চারটি সমযোজী বন্ধন গঠন করে, তারাই সমযোজী বন্ধন ব্যবহার করে ত্রি-মাত্রিক কেলাস গঠন তৈরি করে। হীরক একটি উদাহরণ। ডায়মন্ড-এর গঠনাকৃতি নিচে দেওয়া হল—এটি পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস। এখানে কোনও বিচ্ছিন্ন হীরক অণু পাওয়া সম্ভব নয়—সমগ্র কেলাসটি একটি বৃহদাকার অণু। চিত্র [5.19(b)]

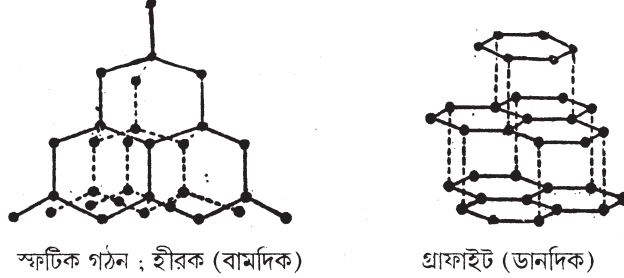


চিত্র 5.19 (b)

- সাধারণভাবে সমযোজী কেলাসের সন্নিবেশ সংখ্যা কম হওয়ায় এর ঘনত্ব কম হয়।
- সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ থাকায় এর বন্ধনগুলি পারমাণবিক কক্ষকের অধিক্রমণের দিকে থাকবে।
- সমযোজী কেলাস খুব শক্ত ও ভঙ্গুর হয় এবং প্রয়োজনে বাঁকতে পারে না।
- গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক আয়নীয় কেলাসের তুলনায় কম।
- প্রায় ক্ষেত্রেই এরা তড়িৎ-কুপরিবাহী।

গ্রাফাইটের কেলাস কতকগুলো সমতলীয় কার্বন পরমাণুর স্তর (layer of coplaner C-atoms) দ্বারা গঠিত। প্রতি স্তরস্থিত কার্বন-পরমাণুগুলো সমযোজ্যতায় বিধৃত এবং এদের পারস্পরিক দূরত্ব 1.42\AA । ছয়-সদস্যযুক্ত বেনজিন বলয়ের পরমাণু সজ্জার মত 'হেক্সাগোন্যাল-সিস্টেমে' সজ্জিত। একএকটি কার্বন পরমাণু অপর তিনটি পরমাণুর সাথে যুক্ত হয়ে পাত (sheet) বা স্তর তৈরি করে। দুই সমান্তরাল পাতের মধ্যে দূরত্ব 3.41\AA । একটি নির্দিষ্ট খাতে অবস্থিত পরমাণুগুলোর মধ্যের বল (force) আন্তঃস্তরীয় আকর্ষণ বল অপেক্ষা বেশি। সেই কারণেই গ্রাফাইট নরম ও পিচ্ছিল হয়ে থাকে এবং পাতগুলো সহজেই বিভক্ত হয়ে

যায়। গ্রাফাইটের ন্যায় গঠিত ল্যাটিসকে লেয়ার-ল্যাটিস (layer-lattice) বা স্তর-জালক বলা হয়। [চিত্র 5.19 (c)]

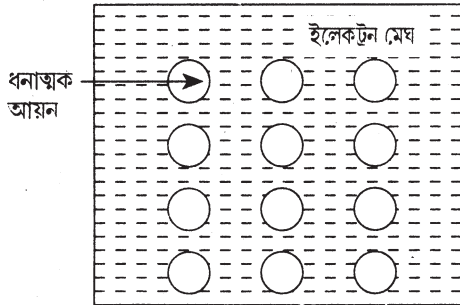


চিত্র 5.19 (c)

(iii) ধাতব কেলাস : ধাতব বন্ধন কিছু কিছু ক্ষেত্রে সমযোজী বন্ধনের মত হলেও ভীষণভাবেই আলাদা। এখানে যোজ্যতা ইলেকট্রনগুলি কোনও বিশেষ দু'টি পরমাণুর মধ্যে আবদ্ধ না থেকে সমগ্র ধাতব পাতটির সমস্ত পরমাণুকে আবদ্ধ করে এবং ইলেকট্রন এই পাতের যে কোনও জায়গায় মুক্তভাবে চলাচল করতে পারে।

ধাতুর আয়নন বিভব অত্যন্ত কম বলে ধাতব পাতের পরমাণুগুলি তাদের যোজ্যতা ইলেকট্রন দিয়ে “ইলেকট্রন গ্যাস” বা “ইলেকট্রন মেঘ” তৈরি করে, যা সম্পূর্ণ পাতটিতে বিস্তৃত থাকে। ইলেকট্রন দিয়ে দেবার পর পরমাণুগুলি প্রকৃতপক্ষে ধনাত্মক আধানে পরিণত হয়। অর্থাৎ, এখানে আয়নগুলি স্থির তড়িতাকর্ষণ বলে আবদ্ধ থাকে। এ ব্যাপারে ধাতব কেলাস আয়নীয় কেলাসের মত। [চিত্র 5.19(d)]

(ক) ধাতব কেলাসকে না ভেঙ্গে বিকৃত করা যায় এবং এই ধর্ম সাপেক্ষে এ অন্য কেলাস থেকে আলাদা।



চিত্র 5.19 (d)

- (খ) ধাতব আয়নগুলির ত্রিমাত্রায় সুযম বিন্যাসের কারণে ধাতুরা সবাই কেলাসাকার।
- (গ) ধাতুর গলনাঙ্ক মাঝারি থেকে উচ্চ হতে পারে।
- (ঘ) মুক্ত সচল ইলেকট্রনের আধিক্যের কারণে ধাতুরা তাপ ও বিদ্যুতের সুপরিবাহী।
- (ঙ) ধাতুরা আলোর সাপেক্ষে অসচ্ছ কারণ, এই “ইলেকট্রন গ্যাস” আলোকে শোষণ করে দেয়।

(iv) ভ্যান্ডারওয়ালসধর্মী কেলাস : এখানে লন্ডন বল, বিচ্ছুরণ বল, ধ্রুবীয়-ধ্রুবীয় বল, হাইড্রোজেন বন্ধন এই সমস্ত ‘দ্বিতীয়’ সারিত বল কার্যকরী থাকে। এরা মাত্রায় দুর্বল, কিন্তু সংখ্যায় অগণিত হওয়ায় মোট প্রভাব বেশি হয়। এই ধরনের কেলাসের গলনাঙ্ক স্ফুটনাঙ্ক কম হয় এবং সহজেই বিকৃতি লাভ করে।

5.20 সারাংশ .

এই এককে কঠিন পদার্থের গঠন ও কেলাসকৃতির পাঠ সম্বন্ধে আলোচনা করা হয়েছে। কেলাসের গঠন বুঝবার জন্য, কেলাস বিজ্ঞানের সূত্র, কেলাসের জ্যামিতিক উপস্থাপন, একক কোষ-ও জালক- পরিমিতি,

কেলাসের প্রতিসাম্য প্রভৃতি বিশদভাবে বর্ণনা করা হয়েছে। এক্স-রশ্মির বিচ্ছুরণ দ্বারা কেলাসের আভাস্তরীণ গঠনের চিত্ররূপ কিভাবে পাওয়া যায় সে বিষয়ে ব্র্যাগের সমীকরণের সাহায্যে বোঝানো হয়েছে। এছাড়া কঠিন পদার্থের তাপগ্রাহীতা সম্পর্কে আইনস্টাইন ও ডেবাই-এর তত্ত্ব দুটির ব্যাখ্যা দেওয়া হয়েছে। সর্বশেষ যোজ্যতা বন্ধন অনুসারে কেলাসের শ্রেণীবিভাগ দেখান হয়েছে।

5.21 প্রশ্নাবলী

I. (বড় আকারের প্রশ্ন) :

1. কেলাস কাকে বলে? জালক বিন্দু ও ত্রিমাত্রিক জালকের সংজ্ঞা কী?
2. কেলাস বিজ্ঞানের সূত্রগুলি কী কী?
3. মিলার সূচক কী? এর বিশেষত্ব কী?
4. কেলাস প্রতিসাম্য এবং জালকের শ্রেণী বিভাগ কী?
5. প্রমাণ করুন যে, কোনও কেলাসে C_5 অক্ষ থাকা অসম্ভব।
6. ব্রাভাইস জালক কাকে বলে? এদের নাম উল্লেখ করুন।
7. ঘনকাকার কেলাসের দু'টি সমান্তরাল তলের মধ্যে দূরত্ব নির্ণায়ক সমীকরণটি স্থাপনা করুন।
8. কেলাসের তল থেকে X-রশ্মির অপবর্তন সম্পর্কিত সমীকরণটি নির্ণয় করুন।
9. কেলাস অবয়ব নির্ণয় ব্র্যাগের পদ্ধতির আলোচনা করুন।
10. “সোডিয়াম ক্লোরাইড ও পটাশিয়াম ক্লোরাইড একই আকৃতি হবার কথা—পরীক্ষালব্ধ ফল তা বলে না”— ব্যাখ্যা করুন।
11. কঠিনের তাপগ্রাহীতা সম্পর্কিত আইনস্টাইন ও ডেবাই কল্পনার মধ্যে তুলনা করুন। ডুলং-পেটিট সূত্রটি লিখুন এবং দেখান যে, উচ্চ তাপমাত্রায় এই সূত্রটি আদর্শ।
12. সাধারণ (আদি) ঘনকাকার কেলাসের একক কোষের সন্নিবেশ সংখ্যা; নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব এবং পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক নির্ণয় করুন।
13. পার্শ্বকেন্দ্রিক ও অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসে ওপরের রাশিগুলির মান নির্ণয় করুন।
14. কেলাসের আদর্শ ঘনত্ব কী? আদর্শ ঘনত্বের সাথে কেলাসের জালক ধ্রুবকের সম্পর্ক নির্ণয় করুন।
15. প্রমাণ করুন যে, একটি কেলাসে C_6 -এর উপরের মাত্রার কেলাসাক্ষ থাকা সম্ভব নয়।
16. বিভিন্ন প্রকারের তলসমূহ থেকে অপবর্তিত রশ্মির তীব্রতার পার্থক্য হয় কেন?

II. (ছোট প্রশ্ন) :

1. সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসের গঠক কণা হল (i) NaCl অণু (ii) Na এবং Cl পরমাণু (iii) Na^+ এবং Cl^- আয়ন
2. সোডিয়াম ক্লোরাইড-এ একটি ক্লোরাইড আয়নের চারিদিকে (a) 8টি Na^+ (b) 6টি Na^+ (c) 4টি Na^+ (d) 12টি Na^+ আছে।

3. KCl-এর কেলাস সাধারণ (আদি) ঘনকাকার কারণ, (i) K^+ এবং Cl^- এর আয়তন সমান (ii) K^+ এবং Cl^- এর ইলেকট্রন বিন্যাস এক (iii) K ও Cl পরমাণুর সাধারণ বল দিয়ে আকর্ষিত হয়।
4. জালক হল (i) কেলাসের ছবি (ii) কেলাসের জ্যামিতিক উপস্থাপনা (iii) কেলাসের একক-কোষের বন্ধন
5. ভিত্তি হল (i) কেলাসের উপাদানগুলির সমন্বয়, যা কেলাসে আবর্তিত হয় (ii) যার ওপরে কেলাস তৈরি করা হয় (iii) একক কোষ
6. সাধারণ বা যান্ত্রিক খাঁজ-এর সাথে কেলাস খাঁজ এর তফাৎ হল, (i) প্রথমটি একতলীয়, দ্বিতীয়টি বহুতলীয় (ii) প্রথমটিতে ইলেকট্রন নেই। দ্বিতীয়টিতে ইলেকট্রন আছে (iii) প্রথমটি যন্ত্র দিয়ে তৈরি, দ্বিতীয়টি তা নয়
7. কেলাস থেকে অপবর্তনে X-রশ্মি ব্যবহার করার কারণ (i) X-রশ্মির ভেদ ক্ষমতা তীব্র (ii) X-রশ্মি ছবি তুলতে কাজে লাগে (iii) X-রশ্মির তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য 10^{-8} সেমি স্কেলে
8. কেলাস থেকে অপবর্তন পরীক্ষায় X-রশ্মি ছাড়া অন্য রশ্মি ব্যবহার করা (i) সম্ভব (ii) সম্ভব নয় (iii) বিশেষ শর্তে ($\lambda \approx 10^{-8}$ cm) সম্ভব
9. কঠিনের তাপগ্রাহিতা (i) তাপমাত্রা নির্ভর (ii) তাপমাত্রার ওপর নির্ভর করে না (iii) তাপমাত্রার ওপর নির্ভর করে কিনা তা কোনও মডেল ব্যবহার হলে তার সঙ্গে বদলে যায়
10. একই বস্তুর সকল কেলাসের (i) বহিঃগঠন এক হবে (ii) প্রতিসাম্য চরিত্র এক হবে (iii) আয়তন এক হবে (iv) কোনওটিই নয়।

III. গাণিতিক প্রশ্নাবলী :

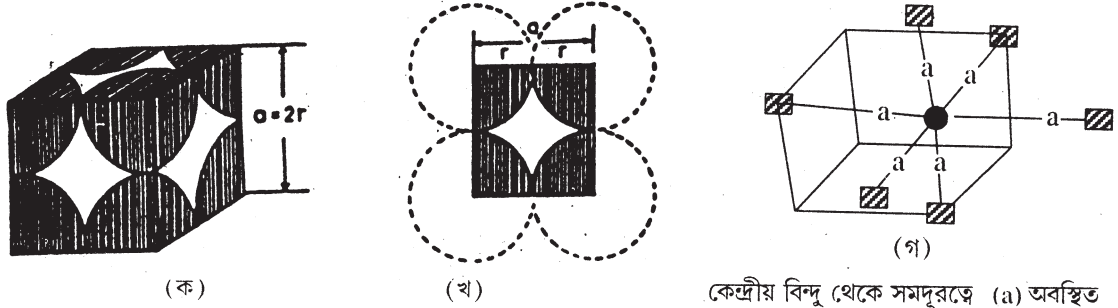
1. প্রতিলম্ব অক্ষ সম্বলিত একটি কেলাসের একক কোষের পরিমিতি হল $a = 1.5\text{\AA} : b = 1.7\text{\AA} : c = 2.8\text{\AA}$ -এর (111) তলগুলির দূরত্ব নির্ণয় করুন।
2. পটাশিয়াম অবয়বকেন্দ্রিক ঘনক হিসাবে কেলাসিত হয়। এর ঘনত্ব $= 0.856 \times 10^3$ কেজি মিটার $^{-3}$ । ঘনকটির একক কোষের প্রান্ত দৈর্ঘ্য নির্ণয় করুন এবং (200) তলগুলির এবং (100) তলগুলির নিজেদের মধ্যকার অন্তর্বর্তী দূরত্ব নির্ণয় করুন [K পরমাণুর ওজন = 39.1]
3. CaO [আণবিক গুরুত্ব 56] এর ঘনত্ব 3.35 kg m^{-3} এই অক্সাইডটি একটি ঘনকাকার কেলাস তৈরি করে, যার একক কোষ দৈর্ঘ্য $a = 480 \text{ pm}$ । একটি একক কোষে ক'টি অণু আছে। ঘনকাকার কোষটি কী ধরনের?
4. ব্র্যাগ-পরীক্ষায় NaCl-এর কেলাস গঠন নির্ণয় করার সময় (200) তল থেকে 5.9° কোণে প্রথম ক্রমের প্রতিফলন পাওয়া গেল। NaCl-এর আণবিক গুরুত্ব 58.45 এবং ঘনত্ব 2.17 kg m^{-3} দেওয়া আছে। এই পরীক্ষায় ব্যবহৃত X-রশ্মির তরঙ্গদৈর্ঘ্য নির্ণয় করুন।

5.22 উত্তরমালা

I. (বড় প্রশ্নাবলীর উত্তর-সূত্র :)

- (1) 5.3 দেখুন। (2) 5.4 দেখুন। (3) 5.6 দেখুন। (4) 5.7 দেখুন। (5) 5.7 দেখুন। (6) 5.7.2 দেখুন।

- (7) 5.8 দেখুন। (8) 5.12 দেখুন। (9) 5.13 দেখুন। (10) 5.14 দেখুন। (11) 5.19 দেখুন।
 (12) সাধারণ (আদি) ঘনকাকার কেলাসের গঠনাকৃতি নিচে দেওয়া হল :



চিত্র 5.20

স্পষ্টতই, সন্নিবেশ সংখ্যা $N = 6$

নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব $= 2r = a$ (জালক প্রস্থকের সমান)

একক কোষে (গড়) পরমাণু সংখ্যা $n = 8 \times \frac{1}{8} = 1$

জালক বিন্দু সংখ্যা $= 1$

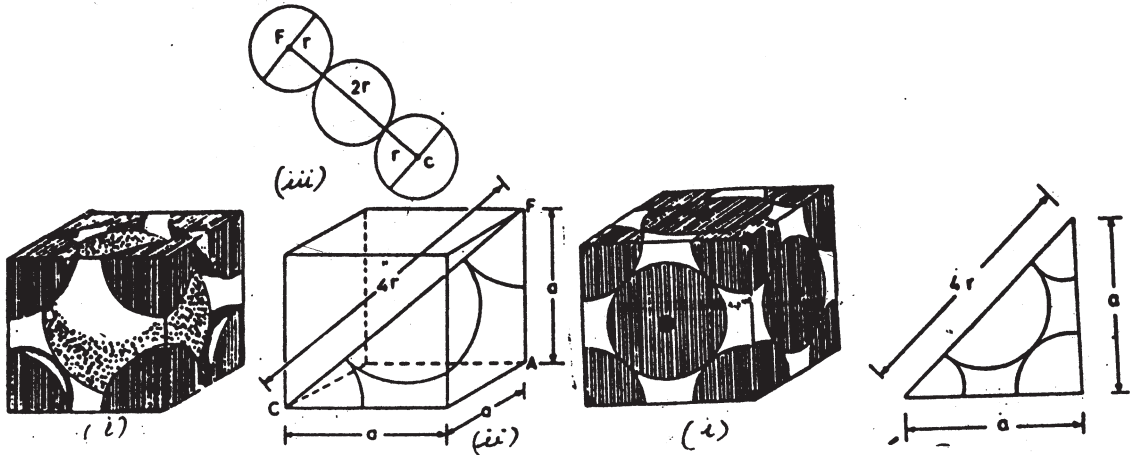
একক কোষে পরমাণু যতটা আয়তন দখল করে আছে

$$v = 1 \times \frac{1}{3} = \pi r^3$$

একক কোষের আয়তন $V = a^3 = (2r)^3$

পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক পা. স. গু. $= \frac{v}{V} = 0.52$ বা 52%

(13) পার্শ্বকেন্দ্রিক ও অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসের গঠনাকৃতি চিত্র 5.21-তে দেখানো হল।



অবয়বকেন্দ্রিক

চিত্র 5.21 (ক)

পার্শ্বকেন্দ্রিক

চিত্র 5.21 (খ)

অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস :

$$\text{সন্নিবেশ সংখ্যা (N)} = 8$$

$$\text{নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব } 2r = a \frac{\sqrt{3}}{2}$$

কারণ, চিত্র 5.20 (ক) (ii) থেকে

$$AC^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$FC^2 = AC^2 + AF^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$\text{বা, } (4r)^2 = 3a^2 \therefore a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

একক কোষে বিন্দু সংখ্যা = 2

একক কোষে পরমাণু দিয়ে অধিকৃত আয়তন

$$v = 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{একক কোষের আয়তন, } V = a^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$\text{পা. স. গু} = \frac{v}{V} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.68$$

বা 68%

অবয়বকেন্দ্রিক কেলাস আদি কেলাস অপেক্ষা অধিকতর ঘন সংকুলিত।

পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস :

$$\text{সন্নিবেশ সংখ্যা (N)} = 12$$

$$2a^2 = (4r)^2$$

$$\therefore a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$\text{নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব } 2r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

একক কোষে বিন্দু সংখ্যা = 4

একক কোষে পরমাণু দিয়ে অধিকৃত আয়তন

$$v = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3$$

একক কোষের আয়তন,

$$V = a^3 = \frac{64r^3}{2\sqrt{2}}$$

$$\text{পা. স. গু} = \frac{v}{V} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

বা, 74%

পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস সবচেয়ে ঘন সংকুলিত (close packed)

(14) 5.17 দেখুন।

(15) 5.7 দেখুন।

(16) অপবর্তিত রশ্মির তীব্রতা নিম্নলিখিত বিষয়গুলির ওপর নির্ভরশীল।

(ক) পরমাণুটির বা গুলির পারমাণবিক সংখ্যার ওপর বা পরমাণু, আয়ন বা অন্তত ইলেকট্রন সংখ্যার ওপর।

(খ) প্রতিফলনের ক্রমের ওপর (n বাড়লে তীব্রতা বাড়ে)

(গ) একটি তলে পরমাণু সংখ্যার ওপর। একটি তলে পরমাণু সংখ্যা যত বৃদ্ধি পায়, অপবর্তিত রশ্মির তীব্রতা তত বাড়ে।

II. ছোট প্রশ্নের উত্তর :

(1) iii (2) b (3) ii (4) ii (5) i (6) i (7) iii (8) iii (9) i (10) ii

III. গাণিতিক প্রশ্নাবলীর উত্তর :

(1) 1.044Å (2) 5.333Å, 2.667Å, 5.333Å (3) n = 4, পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার (f.c.c.)

(4) $\lambda = .1246\text{Å}$

E.CH — 06

**ভৌত রসায়ন-1
(স্নাতক পাঠ্যক্রম)**

পর্যায়

2

একক 6 □ তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র

গঠন

6.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

6.2 তাপগতিতত্ত্বের কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

তন্ত্র—বদ্ধ তন্ত্র, মুক্ত তন্ত্র, বিচ্ছিন্ন তন্ত্র

6.2.1 তন্ত্রের অবস্থা ও তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ

6.2.2 তাপগতির স্থিতিমাপ; স্বাতন্ত্র সংখ্যা

6.2.3 তন্ত্রের তাপগতীয় চল

6.2.4 অবস্থা অপেক্ষক

6.3 তাপগতিতত্ত্বে ব্যবহৃত কয়েকটি বিশেষ গাণিতিক পদ্ধতি

6.3.1 আংশিক অবকল

6.3.2 পথ-সমাকল

6.3.3 সম্পূর্ণ অবকল

6.3.4 অসম্পূর্ণ অবকল; সমাকল গুণিতক

6.3.5 আংশিক অবকলের অনুসিদ্ধান্ত

6.4 গাণিতিক উদাহরণ

6.5 অনুশীলনী

6.6 কার্য, তাপ ও আভ্যন্তরীণ শক্তি

6.7 তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তনে বিভিন্ন উপায়

6.4 তাপীয় সাম্য—তাপগতিতত্ত্বের শূন্যতম সূত্র

- 6.9 পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়া
- 6.10 আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, সমোষ্ণ ও পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রসারণ
- 6.11 গণনামূলক উদাহরণ
- 6.12 তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র
- 6.13 তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের প্রয়োগ
- জুলের পরীক্ষা
- স্থির চাপ এবং স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপের সম্পর্ক
- পরাবর্ত রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে অবস্থার সমীকরণ জুল—টমসনের পরীক্ষা
- পরাবর্ত সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখদ্বয়ের নতি
- অপরাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের চূড়ান্ত উষ্ণতা
- 6.14 অনুশীলনী 1–3 উত্তরমালা
- 6.15 সারাংশ
- 6.16 গণনামূলক উদাহরণমালা
- 6.17 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী
- অতি সংক্ষিপ্ত প্রশ্নাবলী
- সংক্ষিপ্ত প্রশ্নাবলী
- প্রশ্নাবলী
- গণনামূলক প্রশ্নমালা
- উত্তরমালা

6.1 প্রস্তাবনা

তাপশক্তির প্রয়োগে যান্ত্রিক শক্তির উদ্ভব এবং উভয় শক্তির পারস্পরিক রূপান্তরের সম্পর্ক থেকেই তাপগতিতত্ত্বের সূত্রপাত। 1824 সালে সডি কার্নো প্রথম তাপীয় ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতা থেকে তাপগতিতত্ত্বের একটি সুসংহত ধারণা দেওয়ার চেষ্টা করেন। পরবর্তীকালে হেলমহোলৎজ, মায়ার এবং জুল শক্তির নিত্যতা সূত্রের উপর ভিত্তি করে তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র বিবৃত করেন। বিভিন্ন প্রকার শক্তি সমূহের পারস্পরিক রূপান্তরই তাপগতি বিজ্ঞানের বিষয় বস্তু। তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে পদার্থের সমষ্টিগত অবস্থা সম্পর্কে জানা যায় এবং কেবলমাত্র বাহ্যিক পরিবর্তনই পরিমাপ করা যায়। অণুর আভ্যন্তরীণ গতি-প্রকৃতি তাপ গতিতত্ত্বের বিবেচনাধীন নয়। এই সীমাবদ্ধতা দূর করার জন্য অণু-পরমাণুর গতি প্রকৃতির ভিত্তিতে সনাতন তাপগতিতত্ত্বের সূত্র সমূহের ব্যাখ্যা করার চেষ্টাই পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের (Statistical Thermodynamics) সূচনা।

সডি কার্নোর তাপীয় ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতা থেকে এন্ট্রপি নামক যে তাপগতীয় ধর্ম পাওয়া যায় তার পরিবর্তনের প্রকৃতির সাহায্যেই থেকে প্রক্রিয়ার অভিমুখ নির্ণয় করা সম্ভব। তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র শক্তির রূপান্তরের গতিমুখ নির্দেশ করে এবং তার সীমা নির্ধারণ করে। দ্বিতীয় সূত্র থেকে আমরা কোন একটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থায় পরম এন্ট্রপি কত তা জানতে পারি না। নানুষ্টের তাপ-উপপাদ্যের সাহায্যে একটি সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপি কত তা জানা সম্ভব—এই ধারণা থেকেই তৃতীয় সূত্রের উৎপত্তি। তাপগতিতত্ত্বের দ্বারা সমষ্টিগত ধর্মের পরিবর্তন প্রকাশিত হয়। তাপগতিতত্ত্বের ধারণা আণবিক তত্ত্ব নিরপেক্ষ। সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে ভৌত ধর্মগুলির পরিবর্তন তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে সহজেই পরিমাপ করা যায়। গিবস্ এবং হেলমহোলৎজ কতকগুলি বিশেষ তাপগতীয় ধর্ম উপপাদন করেন। সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে এই ধর্মগুলির পরিবর্তনও সহজে গণনা করা যায়। এই ধর্মগুলির পরিবর্তনের (মুক্ত শক্তি, রাসায়নিক বিভব প্রভৃতি) প্রকৃতির সাহায্যে আমরা রাসায়নিক ও জীবরাসায়নিক বিক্রিয়ার অভিমুখ নির্ণয় করতে পারি এবং বহু অজানা বিক্রিয়ার সম্ভাবনার কথা জানতে পারি। কেবলমাত্র তাপীয় সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে ভৌত ধর্মে যে পরিবর্তন হয় তাও তাপগতিতত্ত্বের বিবেচনার মধ্যে অন্তর্ভুক্ত। তাপগতিতত্ত্বের এই বিশাল ব্যাপ্তিকে মনে রেখেই সাধারণভাবে একে ‘শক্তিতত্ত্ব’ (energetics) নামে অভিহিত করা হয়। রসায়নবিদদের কাছে এই তত্ত্ব বর্তমানে ‘রাসায়নিক তাপগতিতত্ত্ব’ হিসেবে সুপরিচিত।

একটি বিক্রিয়া আদৌ সম্পন্ন হবে কিনা এই প্রশ্নের উত্তর আমরা পেয়ে থাকি তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে; কিন্তু একটি বিক্রিয়া কত দ্রুত অথবা কত ধীরে সম্পন্ন হবে এর উত্তর তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে জানা সম্ভব নয়। তাপগতিতত্ত্বে আভ্যন্তরীণ অণু-পরমাণুর অস্তিত্ব এবং তাদের গতিবিধি সম্পর্কে কোন ধারণা করা হয় না, কেবলমাত্র বাহ্যিক পরিবর্তনই পরিমাপ করা হয়। অণুগুলির মধ্যে কিভাবে শক্তির বন্টন হয় তাপগতিতত্ত্বে সে সম্পর্কেও কোন ধারণা জন্মায় না।

তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি অভিজ্ঞতালব্ধ জ্ঞান সজ্জাত, বস্তুর সমষ্টিগত ধর্মের বাহ্যিক প্রকাশ মাত্র।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি—

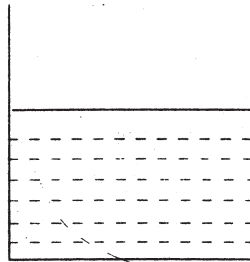
- তাপগতিতত্ত্বে ব্যবহৃত কয়েকটি বিশেষ গাণিতিক পদ্ধতি জানতে পারবেন
- তাপগতিতত্ত্বের শূন্যতম বা আদি সূত্রের প্রয়োজনীয়তা বুঝতে পারবেন
- তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের ব্যাখ্যা করতে ও বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় এই সূত্রের প্রয়োগ জানতে পারবেন
- পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার পার্থক্য বুঝতে পারবেন
- পরাবর্ত সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখদ্বয়ের নতির পার্থক্য ব্যাখ্যা করতে পারবেন

6.2 তাপগতিতত্ত্বের কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি আলোচনা করার আগে কয়েকটি তাপগতীয় সংজ্ঞা জানা প্রয়োজন, কারণ, তাপগতিতত্ত্বের আলোচনায় এই মৌল ধারণাগুলি ব্যবহার করা হবে।

তন্ত্র (System) : বস্তুজগতের যে অংশের উপর পরীক্ষা নিরীক্ষার দ্বারা সেই অংশের ভৌত ধর্মের পরিবর্তন নির্ণয় করা হয় তাকে তন্ত্র বা সিস্টেম বলে। তন্ত্রের বাইরের আর সমস্ত কিছুকেই বলা হয় পরিমণ্ডল (Surrounding)। তন্ত্র পরীক্ষণীয় পাত্রের সাহায্যে পরিমণ্ডলের সঙ্গে পার্থক্য বজায় রাখে। কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের ভৌতধর্মের স্থিতিমাপ নির্ণয়যোগ্য।

উদাহরণ : একটি বিকারে কিছু পরিমাণ জল গরম করা হ'ল। জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পেল। বিকারের জল একটি তন্ত্র বা সিস্টেম। (চিত্র (6.1))



(ক)

চিত্র 6.1 জল এবং বিকারের গাত্র তন্ত্র

এই সিস্টেম বা তন্ত্র ও তার পরিমণ্ডলের মধ্যে বস্তু বা শক্তির আদান প্রদান অবশ্যই সম্ভব। পরীক্ষা-নিরীক্ষার জন্য আমরা প্রধানতঃ বিশেষ তিনটি তন্ত্র গ্রহণ করি যথা :

- a) বদ্ধ তন্ত্র।
- b) মুক্ত তন্ত্র।
- c) বিচ্ছিন্ন তন্ত্র।

a) **বদ্ধ তন্ত্র (Closed System)** : অবস্থা পরিবর্তনে যদি তন্ত্রে বস্তুকণার প্রবেশ বা নির্গমন না ঘটে অথচ তন্ত্র ও পরিমণ্ডলের মধ্যে শক্তির আদানপ্রদান সম্ভব হয়, তাহলে তাকে বদ্ধ তন্ত্র বলে।

উদাহরণস্বরূপ, একটি পিষ্টন দ্বারা আবদ্ধ সিলিণ্ডারের গ্যাসকে যদি উত্তপ্ত করা হয় তাহলে গ্যাসীয় কণার নির্গমন ঘটে না অথচ পরিমণ্ডলের সাথে তাপশক্তির আদানপ্রদান ঘটে, একে বদ্ধ তন্ত্র বলে।

b) **মুক্ত তন্ত্র (Open system)** : অবস্থা পরিবর্তনে যদি তন্ত্র এবং পরিমণ্ডলের সঙ্গে বস্তুকণার বিনিময় ঘটে তাকে মুক্ত তন্ত্র বলে।

উদাহরণস্বরূপ, ঢাকনাবিহীন বিকারে জল গরম করা হ'লে তাকে মুক্ত তন্ত্র বলে।

c) **বিচ্ছিন্ন তন্ত্র (Isolated System)** : অবস্থা পরিবর্তনে তন্ত্রের সঙ্গে পরিমণ্ডলের যদি কোন প্রকার শক্তি বা বস্তুকণার বিনিময় না ঘটে তাহলে সেই তন্ত্রকে বিচ্ছিন্ন তন্ত্র বলে।

রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়া বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের একটি বিশেষ উদাহরণ। যে প্রক্রিয়ায় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তন্ত্রের কোন তাপ বিনিময় হয় না তাকে রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়া বলে।

6.2.1 তন্ত্রের অবস্থা (State of a system) ও অবস্থার সমীকরণ (Equation of State)

সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের স্থিতিমাপযোগ্য ভৌতধর্মগুলিকে তন্ত্রের অবস্থা বলা হয়। উষ্ণতা (T), চাপ (P) এবং আয়তন (V) গ্যাসীয় তন্ত্রের স্থিতিমাপযোগ্য ভৌত ধর্ম। আবার, উষ্ণতা, চাপ ও গাঢ়ত্ব (m) দ্রবণের ক্ষেত্রে স্থিতিমাপযোগ্য ভৌত ধর্ম। তন্ত্রের নির্দিষ্ট অবস্থা বলতে বোঝায় সেই সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের স্থিতিমাপযোগ্য ভৌতধর্মের মান। তন্ত্র সাম্যাবস্থায় না থাকলে বিভিন্ন অংশে স্থিতিমাপযোগ্য ভৌত ধর্মগুলির মান ভিন্ন ভিন্ন হয়। এইজন্য তাপগতিতত্ত্বে তন্ত্রের অবস্থা বর্ণনা করার জন্য সাম্যাবস্থা প্রয়োজনীয় শর্ত।

উদাহরণস্বরূপ, একটি গ্যাস 300K উষ্ণতায় এবং 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে একটি সিলিণ্ডারের মধ্যে সাম্যাবস্থায় আছে। এই গ্যাসীয় তন্ত্রের অবস্থা 300K উষ্ণতা ও 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপ।

তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ (Equation of a state of a system) : তন্ত্রের ভৌতধর্মের নিরপেক্ষ চলের (independent variable) সঙ্গে সাপেক্ষ চলের (dependent variable) সম্পর্কের সমীকরণকে অবস্থার সমীকরণ বলে।

যেমন, গ্যাসীয় তন্ত্রে তিনটি চল P, V এবং T-এর (দুটি চল নিরপেক্ষ এবং একটি চল সাপেক্ষ) পারস্পরিক সম্পর্কের সমীকরণকে অবস্থার সমীকরণ বলে।

এক গ্রাম অনু আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ : $PV = RT$

এক গ্রাম অনু ভ্যান ডার ওয়াল সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ : $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

6.2.2 তাপগতীয় স্থিতিমাপ (Thermodynamic parameters)

যে সমস্ত ভৌত ধর্মের সাহায্যে একটি তন্ত্রের অবস্থা নির্দিষ্ট করা যায় তাদের তাপগতীয় স্থিতিমাপ বলা হয়। গ্যাসের চাপ ও উষ্ণতা তাপগতীয় স্থিতিমাপ। সাম্যাবস্থা ছাড়া তাপগতীয় স্থিতিমাপ নির্ণয় করা যায় না। তন্ত্রের দুটি সাম্যাবস্থায় স্থিতিমাপযোগ্য তাপগতীয় ধর্মের অন্তর নির্ণয় করা হয়। তাপগতীয় স্থিতিমাপ পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করা যায়। তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তন যে সমস্ত তাপগতীয় স্থিতিমাপ দ্বারা চিহ্নিত করা সম্ভব তাদের মধ্যে বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য হ'ল আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন (ΔU), এনথ্যালপির পরিবর্তন (ΔH), এনট্রপির পরিবর্তন (ΔS), গিবস-এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন (ΔG), প্রভৃতি। এই সমস্ত তাপগতীয় স্থিতিমাপের সাহায্যে আমরা তন্ত্রের সাম্যাবস্থার ধারণা পেতে পারি। স্থির উষ্ণতায় এবং স্থির চাপে গিবস-এর মুক্ত শক্তি অপরিবর্তিত থাকলে তন্ত্র সাম্যাবস্থায় থাকে। যেমন, জল \rightleftharpoons জলীয় বাষ্প 373K উষ্ণতায়, 1 atm চাপে গিবস-এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন শূন্য, সাম্যাবস্থায় $\Delta G = 0$ ।

স্বাভ্র সংখ্যা (Degree of freedom) : ন্যূনতম যতগুলি নিরপেক্ষ চলের সাহায্যে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা বর্ণনা করা যায় তাকে সেই তন্ত্রের স্বাভ্র সংখ্যা বলে। যদি কোন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা x, y, z এই তিনটি স্বাভ্র সংখ্যা দ্বারা বর্ণনা করা যায়, তা হ'লে সেই তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ :

$$f(x, y, z) = 0 \quad \dots(6.1)$$

অপেক্ষক f-এর সমীকরণের সাহায্যে নিরপেক্ষ চলগুলির মধ্যে সম্পর্ক স্থাপিত হয়। যেমন, গ্যাসীয়তন্ত্রে সাম্যাবস্থায় অবস্থার সমীকরণ :

$$f(P, V, T) = 0 \quad \dots(6.2)$$

অপেক্ষক f-এর আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণ :

$$PV = RT \quad \dots(6.3a)$$

এবং ভ্যান ডার ওয়াল গ্যাসের সমীকরণ :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad \dots(6.3b)$$

6.2.3 তন্ত্রের তাপগতীয় চল (Thermodynamic Variables of a System)

তন্ত্রের তাপগতীয় চল দুটি শ্রেণীতে ভাগ করা যায়— সংকীর্ণ চল (intensive variable) ও ব্যাপক চল (extensive variable)।

সংকীর্ণ চল : তন্ত্রের যে সমস্ত তাপগতীয় চল পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভরশীল নয়, সেই সমস্ত চলকে সংকীর্ণ চল বলে। যেমন, চাপ, উষ্ণতা, পৃষ্ঠটান (Surface tension), রাসায়নিক বিভব (Chemical potential) প্রভৃতি স্থিতিমাপ তন্ত্রের সংকীর্ণ চল। সংকীর্ণ চলের সাহায্যে সাম্যাবস্থা বর্ণনা করা বাঞ্ছনীয়। কারণ, সংকীর্ণ চল পদার্থের পরিমাণ-নির্ভর নয়।

ব্যাপক চল : তন্ত্রের যে সমস্ত তাপগতীয় চল পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভরশীল সেই সমস্ত চলকে ব্যাপক চল বলে। যেমন, আয়তন, আভ্যন্তরীণ শক্তি, এনথ্যালপি, এনট্রপি, গিবস ও হেলমহোলৎজ-এর মুক্ত শক্তি প্রভৃতি স্থিতিমাপগুলি তন্ত্রের ব্যাপক চল।

উদাহরণস্বরূপ, গিবস-এর মুক্ত শক্তি G নিরপেক্ষ চল T , P -এর অপেক্ষক, আবার তন্ত্রের উপাদানগুলির মোল সংখ্যার অপেক্ষক। অতএব, গিবস-এর মুক্ত শক্তি G , নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যেতে পারে।

$$G = f(T, P, n_i) \dots\dots\dots (6.4)$$

গিবস-এর মুক্ত শক্তি একটি ব্যাপক চল।

6.2.4 অবস্থা-অপেক্ষক (State function)

যে কোন সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের প্রতিটি তাপগতীয় ধর্মের নির্দিষ্ট মান থাকে, সেইজন্য তাপগতীয় ধর্মগুলিকে অবস্থা-অপেক্ষক বলা হয়। এই তাপগতীয় ধর্মগুলির মান কেবলমাত্র তন্ত্রের অবস্থার উপর নির্ভরশীল। তন্ত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় যে পথেই উপনীত হোক না কেন তাপগতীয় ধর্মের পরিবর্তনের মান সর্বদা সমান হবে। যেমন, চাপ, উষ্ণতা, আভ্যন্তরীণ শক্তি, এনথ্যালপি, এনট্রপি প্রভৃতি তাপগতীয় চল অবস্থা-অপেক্ষক। আবার, তাপ, কার্য প্রভৃতি অপেক্ষকগুলি তাপগতীয় অবস্থা-অপেক্ষক নয়। তন্ত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় যে পথ পরিক্রমা করে উপনীত হয় তাপ, কার্য প্রভৃতি অপেক্ষকগুলি সেই পথের উপর নির্ভর করে। অবস্থা অপেক্ষক সম্পূর্ণ অবকল (exact differential)। কিন্তু তাপ, কার্য প্রভৃতি অসম্পূর্ণ অবকল। যে কোন অবস্থা অপেক্ষক একাধিক নিরপেক্ষ চলের উপর নির্ভরশীল।

$$P = f(V, T)$$

$$U = f(T, V)$$

$$G = f(T, P, n_i)$$

6.3 তাপগতিতত্ত্বে ব্যবহৃত কয়েকটি বিশেষ গাণিতিক পদ্ধতি

তাপগতিতত্ত্বে গাণিতিক প্রয়োগ মুখ্যত আংশিক অবকলনে (partial differential calculus) সীমাবদ্ধ। তাপগতিতত্ত্বে ব্যবহৃত কয়েকটি বিশেষ গাণিতিক পদ্ধতির বিষয় নিয়ে আলোচনা করা দরকার। পরে অনেকক্ষেত্রেই এই সিদ্ধান্তগুলিকে বারবার প্রয়োগ করা হবে।

6.3.1 আংশিক অবকল (Partial differential)

কোন তাপগতীয় ধর্ম একাধিক চলের উপর নির্ভরশীল হ'লে সেই ধর্মের পরিবর্তন নির্ণয় করতে হলে আংশিক অবকলন পদ্ধতি প্রয়োগ করা হয়। যেমন, গ্যাসীয় তন্ত্বে চাপ (P) আয়তন (V) ও উষ্ণতার (T) অপেক্ষক। অতএব, চাপের পরিবর্তন নির্ণয় করতে হলে আংশিক অবকলনের প্রয়োগ করা হয়।

$$P = f(V, T)$$

$$\text{চাপের মোট পরিবর্তন, } dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad \dots(6.5)$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে : $PV = RT$

$$\therefore \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2}$$
$$\text{এবং } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

অতএব আদর্শ গ্যাসের মোট চাপের পরিবর্তন :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} dv + \frac{R}{V} dT \quad \dots(6.6)$$

আবার, গ্যাসীয় তন্ত্বে আভ্যন্তরীণ শক্তি, $U = f(T, V)$

মোট আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots(6.7)$$

যেহেতু তাপগতীয় ধর্মগুলি একাধিক চলের উপর নির্ভরশীল। সেইজন্য এই ধর্মগুলির মোট পরিবর্তন সাধারণ অবকলন পদ্ধতি দ্বারা সম্ভব নয়। এই কারণে আংশিক অবকলন পদ্ধতির প্রয়োগ করা হয়।

6.3.2 পথ-সমাকল (Line-integral or path integral)

তাপগতীয় স্থিতিমাপগুলি একাধিক চলের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় সাধারণ সমাকলন পদ্ধতি প্রয়োগ করা সম্ভব নয়। সমাকলনের সময় পরিবর্তিত হয় এমন একাধিক চলের উপর নির্ভরশীল তাপগতীয় স্থিতিমাপের সমাকলনকে পথ সমাকলন বলে। তাপগতীয় গণনা অনুযায়ী কার্যের পরিমাপ।

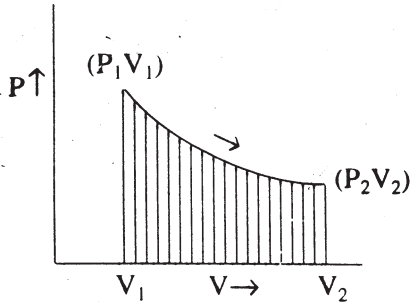
$$W = -\int_1^2 P(T, V) dv \quad \dots(6.8)$$

এই সমাকলনটি পথের উপর নির্ভরশীল, অতএব P – V লেখচিত্রে অঙ্কিত ক্ষেত্রফলের সঙ্গে সমান। (চিত্র 6.2 (a), (b), (c) দ্রষ্টব্য)।

P – V লেখচিত্রে প্রসারণজনিত [চিত্র 6.2(a)], সঙ্কোচনজনিত [চিত্র 6.2(b)] এবং আবর্ত-জনিত (চিত্র 6.2(c)) কার্যের পরিমাপ অঙ্কিত ক্ষেত্রফলের দ্বারা বোঝানো হয়েছে।

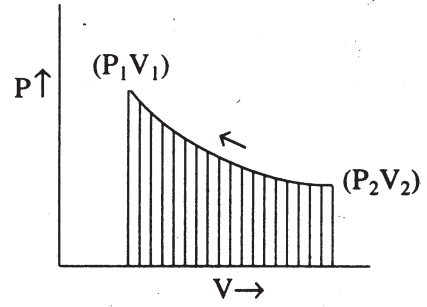
আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরিবর্তনে,

$$\begin{aligned} W &= -\int_1^2 \frac{RT}{V} dv \\ &= -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad \dots(6.9)$$



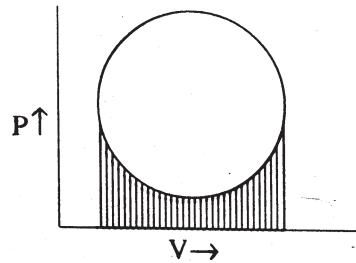
চিত্র 6.2(a)

আদর্শ গ্যাসের সম্প্রসারণজনিত কার্যের পরিমাপ অঙ্কিত ক্ষেত্রফলের দ্বারা চিহ্নিত।



চিত্র 6.2(b)

আদর্শ গ্যাসের সঙ্কোচনজনিত কার্যের পরিমাপ অঙ্কিত ক্ষেত্রফলের দ্বারা চিহ্নিত।



চিত্র 6.2(c)

আদর্শ গ্যাসের আবর্ত পরিবর্তনে কার্যের পরিমাপ অঙ্কিত ক্ষেত্রফলের দ্বারা চিহ্নিত।

আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে,

$$\begin{aligned}
 W &= - \int_1^2 \frac{dv}{V^\gamma} \\
 &= - \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(1-\gamma)} \\
 &= - \frac{R}{1-\gamma} (T_2 - T_1) = +C_v (T_2 - T_1) \quad \dots(6.10)
 \end{aligned}$$

অর্থাৎ, বিশেষ বিশেষ ক্ষেত্রে যেমন, সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে পথ-সমাকল সাধারণ সমাকলে পরিণত হয়।

6.3.3 সম্পূর্ণ অবকল (exact differential)

তন্ত্রের যে সমস্ত তাপগতীয় ধর্ম অবস্থা অপেক্ষক সেই সমস্ত ধর্মের অণু-পরিমাণ পরিবর্তনকে সম্পূর্ণ অবকল বলে। যেমন, dP , dT , dU , dH , dS , dG প্রভৃতি সম্পূর্ণ অবকল।

তন্ত্রের কোন তাপগতীয় ধর্ম যদি নিম্নলিখিত শর্তাবলী মেনে চলে তাহলে তাদের অণু-পরিবর্তনকে সম্পূর্ণ অবকল বলা হয় :

(a) কোন তাপগতীয় ধর্ম $M(x,y)$ দুটি নিরপেক্ষ চলার অপেক্ষক হ'লে :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right) \quad \dots(6.11)$$

সমীকরণ মান্যকারী তাপগতীয় ধর্মের অণু-পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল। অর্থাৎ অবকল গুণাংক নির্ণয়ে x ও y -এর ক্রম অপ্রাসঙ্গিক।

(b) আবর্ত পরিবর্তনে তাপগতীয় ধর্মের অণু-পরিবর্তনের সমাকলন শূন্য হ'লে

$$\oint dA = 0 \quad \dots(6.12)$$

dA একটি সম্পূর্ণ অবকল

যেমন, $\oint dU = 0$, অতএব, dU সম্পূর্ণ অবকল। $\oint dH = 0$, অতএব, dH একটি সম্পূর্ণ অবকল।

সম্পূর্ণ অবকলের প্রতীক d , এবং এই পরিবর্তনের সমাকলন সম্ভব।

সম্পূর্ণ অবকল বিশিষ্ট তাপগতীয় ধর্ম প্রারম্ভিক এবং চূড়ান্ত অবস্থার উপর নির্ভর করে, একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় যেতে পথের উপর নির্ভর করে না। অর্থাৎ, সম্পূর্ণ অবকল বিশিষ্ট তাপগতীয়

ধর্ম পথ-নিরপেক্ষ। যেমন, প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা 1 থেকে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা 2-এ তন্ত্র যে পথেই পৌঁছোক না কেন তাপগতীয় ধর্মের পরিবর্তন সর্বদা সমান হবে।

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

6.3.4 অসম্পূর্ণ অবকল (inexact differential) ; সমাকল গুণিতক (integrating factor)

অসম্পূর্ণ অবকল : তন্ত্রের যে সমস্ত তাপগতীয় স্থিতিমাপ অবস্থা অপেক্ষক নয়, সেই সমস্ত ধর্মের অণু-পরিবর্তনকে অসম্পূর্ণ অবকল বলে। অসম্পূর্ণ অবকলের প্রতীক হিসেবে δ অথবা δ ব্যবহার করা হয়।

তাপ এবং কার্যের অণু পরিবর্তন অসম্পূর্ণ অবকল। অসম্পূর্ণ অবকলের সমাকলন সম্ভব নয়। অসম্পূর্ণ অবকল পথ সাপেক্ষে পরিবর্তিত হয়। অতএব,

$$\oint \delta q \neq 0 \quad \dots(6.13)$$

$$\oint \delta w \neq 0 \quad \dots(6.14)$$

অসম্পূর্ণ অবকলের পরিবর্তনকে ΔQ , ΔW না লিখে Q , W লেখা হয়। অর্থাৎ, সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে Q এবং W -র নির্দিষ্ট পরিবর্তন হয় না—পরিবর্তন পথ-পরিক্রমের উপর নির্ভর করে।

সমাকল গুণিতক (integrating factor) : একটি অসম্পূর্ণ অবকলকে কোন অপেক্ষকের সাহায্যে গুণ করলে যদি তা সম্পূর্ণ অবকলে পরিণত হয়, তাহলে অপেক্ষকটিকে সমাকল গুণিতক বলে।

যেমন, $\delta q_{\text{পরাবর্ত}}$ একটি অসম্পূর্ণ অবকল। কিন্তু, T^{-1} দিয়ে গুণ করলে এটি সম্পূর্ণ অবকলে পরিণত হয়। অর্থাৎ, $\delta q_{\text{পরাবর্ত}}/T$ একটি সম্পূর্ণ অবকল। গাণিতিক পরিভাষায়,

$$\oint \delta q_{\text{পরাবর্ত}} \neq 0$$

$$\text{কিন্তু } \oint \delta q_{\text{rev}}/T = 0 \quad \dots(6.15)$$

সম্পূর্ণ অবকল ($\delta q_{\text{rev}}/T$) তাপগতিতত্ত্বে একটি গুরুত্বপূর্ণ স্থিতিমাপ এনট্রপির অণু পরিবর্তনের সমান।

$$\delta q_{\text{rev}}/T = dS \quad \dots(6.16)$$

$M(x, y)dx + N(x, y)dy$ সম্পূর্ণ অবকল নয়, কিন্তু $\mu(x, y) [M(x, y)dx + N(x, y)dy]$ সম্পূর্ণ অবকল হলে $\mu(x, y)$ সমাকল গুণিতক।

6.3.5 আংশিক অবকলনের অনুসিদ্ধান্ত

(a) গ্যাসীয় তন্ত্রে আয়তন চাপ ও উষ্ণতার অপেক্ষক $V = f(T, P)$

অতএব, আয়তনের মোট অণু-পরিবর্তন,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad \dots(6.17)$$

স্থির আয়তনে সমীকরণ, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \dots(6.18)$

আবার আয়তন প্রসারণ গুণাঙ্ক, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

অথবা, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$

আবার, সমোষ্ণ সংনম্যতা $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \beta V$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ এবং $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ -র মান সমীকরণ 6.18-এ বসালে $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha V}{\beta V}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad \dots(6.19)$$

(b) আয়তন চাপ ও উষ্ণতার অপেক্ষক : $V = f(T, P)$

অতএব, আয়তনের অণু পরিবর্তন : $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

স্থির আয়তনে, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \quad \dots(6.20)$

(c) সমীকরণ (6.20) থেকে পাই : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

আবার, সমীকরণ (6.20) থেকে পাই $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-\left(\partial V / \partial P\right)_T}{\left(\partial T / \partial P\right)_V}$

তাহলে, $-(\partial V / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V = \frac{-(\partial V / \partial P)_T}{(\partial T / \partial P)_V}$

অতএব, $(\partial P / \partial T)_V = \frac{1}{(\partial T / \partial P)_V}$... (6.21)

এই সম্পর্ককে অন্যান্য সম্পর্ক (reciprocity relation) বলা হয়।

(d) যদি কোন অবস্থা-অপেক্ষক স্থির থাকে তাহলে নিরপেক্ষ চলার অণুপরিবর্তন বৃত্তীয় সূত্রে (Cyclic rule) প্রকাশ করা যায়।

অবস্থা-অপেক্ষক, চাপ (P) আয়তন (V) এবং উষ্ণতার (T) অপেক্ষক :

$$P = f(V, T)$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

স্থির চাপে, $dP = 0$, অতএব, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 0$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

অথবা, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$... (6.22)

একে বৃত্তীয় সূত্র (Cyclic rule) বলে।

তাপগতীয় অবস্থা-অপেক্ষক, $U = f(T, V)$

অতএব, বৃত্তীয় সূত্র অনুযায়ী, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1$... (6.23)

6.4 গাণিতিক উদাহরণ

(a) P, V এবং T চলার যে কোন দুটি U-এর অপেক্ষক হ'লে, প্রমাণ করুন যে,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

সমাধান : ধরি, $U = f(P, V)$

$$\text{তাহলে, } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

আবার, $P = f(T, V)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\text{স্থির চাপে, } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

$$= -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

অতএব, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ প্রমাণিত।

(b) এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা চাপ ও আয়তনের অপেক্ষক হ'লে প্রমাণ করুন যে, dT একটি সম্পূর্ণ অবকল এবং তাপগতীয় চল উষ্ণতা একটি অবস্থা-অপেক্ষক।

সমাধান : আমরা জানি এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ হ'ল $PV = RT$,
অথবা $T = \frac{PV}{R}$

$$\text{সুতরাং } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R} \text{ এবং } \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \text{ অর্থাৎ } \frac{\partial^2 T}{\partial P \partial V} = \frac{1}{R}$$

$$\text{আবার } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{R} \text{ এবং } \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \text{ অর্থাৎ } \frac{\partial^2 T}{\partial V \partial P} = \frac{1}{R}$$

অতএব $\frac{\partial^2 T}{\partial P \partial V} = \frac{\partial^2 T}{\partial V \partial P}$, অর্থাৎ dT একটি সম্পূর্ণ অবকল প্রমাণিত হ'ল। সুতরাং উষ্ণতা (T) হ'ল একটি অবস্থা-অপেক্ষক।

(c) এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের যদি P চাপে dV পরিমাণ সামান্য আয়তন বৃদ্ধি পায় তবে প্রসারণজনিত কার্যের মান হবে $dW = -PdV$ । দেখান যে (1) dW একটি অসম্পূর্ণ অবকল এবং (2) dW -কে $\frac{1}{T}$ দিয়ে গুণ করলে এটি সম্পূর্ণ অবকলে পরিণত হয়, অর্থাৎ $\frac{1}{T}$ হ'ল সমাকল গুণিতক।

সমাধান : (1) আমরা জানি এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ হ'ল $PV = RT$

$$\text{অথবা } PdV + VdP = RdT$$

$$\text{সুতরাং } dW = -PdV = VdP - RdT = \frac{RT}{P}dP - RdT$$

$$\text{অতএব } \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P = -R \text{ এবং } \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial T} = 0$$

$$\text{এবং } \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \text{ এবং } \frac{\partial^2 W}{\partial T \partial P} = \frac{R}{P}$$

$$\text{সুতরাং } \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial T} \neq \frac{\partial^2 W}{\partial T \partial P}$$

অর্থাৎ dW একটি অসম্পূর্ণ অবকল, অতএব কার্যশক্তির অণুপরিবর্তন dW -কে $d'W$ অথবা δW হিসাবে লেখা উচিত।

যদি $\frac{1}{T}$ কে সমাকল গুণিতক হিসাবে ব্যবহার করা হয়, তবে $\frac{1}{T} dW = \frac{R}{P} dP - \frac{R}{T} dT$

ধরা যাক $\frac{1}{T} dW = d\phi$

তাহলে $\phi = f(T, P)$; অতএব, $d\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\phi}{\partial P}\right)_T dP$

তাহলে $\left(\frac{\partial\phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{T}$ এবং $\frac{\partial^2\phi}{\partial P\partial T} = 0$

আবার $\left(\frac{\partial\phi}{\partial P}\right)_T = \frac{R}{P}$ এবং $\frac{\partial^2\phi}{\partial T\partial P} = 0$

অর্থাৎ $\frac{\partial^2\phi}{\partial P\partial T} = \frac{\partial^2\phi}{\partial T\partial P}$

সুতরাং প্রমাণিত হ'ল যে $d\phi$ অর্থাৎ $\frac{dW}{T}$ একটি সম্পূর্ণ অবকল, যদিও dW হ'ল অসম্পূর্ণ অবকল এবং এর মান পথ সাপেক্ষে পরিবর্তিত হয়।

6.5 অনুশীলনী

- নিম্নলিখিত ধর্মগুলির মধ্যে কোনটি সংকীর্ণ ও কোনটি ব্যাপক চল বলুন?
 - উষ্ণতা;
 - আয়তন;
 - আভ্যন্তরীণ শক্তি;
 - পৃষ্ঠ-টান;
 - তড়িচ্চালক বল।
- নিম্নলিখিত তন্ত্রগুলির পরিবর্তনের প্রকৃতি কি হবে বলুন?
 - একটি তাপস্থাপকে (thermostat) গ্যাসের প্রসারণ করা হ'ল;
 - পরিমণ্ডলের সঙ্গে কোন তাপ বিনিময় না করে একটি ওজনহীন, ঘর্ষনহীন পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ গ্যাসের প্রসারণ করা হ'ল;
 - অনু পরিবর্তন চাপ হ্রাসে কিছু পরিমাণ জল জলীয় বাষ্পে পরিণত হ'ল, আবার অনু পরিবর্তন চাপ বৃদ্ধির ফলে জলীয় বাষ্প তরল জলে পরিণত হ'ল।
- কোনটি ঠিক, কোনটি ভুল বলুন :
 - প্রতিটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্রই আবদ্ধ তন্ত্র;
 - আবদ্ধ তন্ত্র মাঝেই বিচ্ছিন্ন তন্ত্র;
 - একটি তাপগতীয় প্রক্রিয়া বর্ণনা করতে প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা জানা প্রয়োজনীয় নয়;

(d) যে কোন অবস্থায় তাপগতীয় চল তাপগতীয় ধর্ম হিসেবে প্রকাশিত হ'তে পারে;

(e) তাপগতীয় ধর্মের যে কোন স্থিতিমাপ সাম্যাবস্থা ছাড়া জানা অসম্ভব।

4. প্রমাণ করুন যে, আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে আয়তন প্রসারণ গুণক ও সংনম্যতা গুণক যথাক্রমে $\alpha = \frac{1}{T}$ এবং $\beta = \frac{1}{P}$

$$\text{[সূত্র : } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ এবং } \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

উত্তর :

1. (a) সংকীর্ণ চল; (b) ব্যাপক চল; (c) সংকীর্ণ চল; (d) সংকীর্ণ চল।

2. (a) সমোষ্ণ প্রসারণ; (b) রুদ্ধতাপ প্রসারণ; (c) পরাবর্ত আবর্ত প্রক্রিয়া; (d) কার্যশক্তির তাপশক্তির রূপান্তর।

6.6 কার্য, তাপ ও আভ্যন্তরীণ শক্তি

তাপগতিতত্ত্বের আলোচনায় কার্য, তাপ ও আভ্যন্তরীণ শক্তি এই স্থিতিমাপগুলির তাপগতীয় তাৎপর্য জানা প্রয়োজন। কার্য, তাপ ও আভ্যন্তরীণ শক্তির তাপগতীয় সংজ্ঞা নিচে উল্লেখ করা হ'ল।

কার্য (Work) : সাধারণভাবে কার্য বলতে আমরা বুঝি যে, বলের বিরুদ্ধে অথবা বলের অভিমুখে বস্তুর সরণ। বলের বিরুদ্ধে বস্তুর সরণ হ'লে বস্তুর উপর কার্য করা হয়, আর বলের অভিমুখে বস্তুর সরণ হ'লে বস্তু কার্য করে। বলবিদ্যায় এবং তাপগতিতত্ত্বে কার্যের ধারণা এক নয়। বস্তুর কার্যের ফলে তত্ত্বের তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হ'লে তাকেই তাপগতিতত্ত্বে কার্য হিসেবে বিবেচনা করা হয়।

যেমন, কিছু পরিমাণ জলে ঘূর্ণন চক্রের সাহায্যে আলোড়ন সৃষ্টি করলে জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়— এই কার্যকে তাপগতীয় কার্য বলা হয়।

তাপ পরিবাহী দেওয়াল বিশিষ্ট একটি সিলিণ্ডারে কিছু পরিমাণ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণ ঘটালে পরিমণ্ডল থেকে গৃহীত তাপ তত্ত্বের দ্বারা সম্পন্ন কার্যের সমান হয়—একে তাপগতীয় কার্য বলে।

আবার, তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট একটি সিলিণ্ডারে কিছু পরিমাণ গ্যাসের প্রসারণ ঘটালে গ্যাসীয় উষ্ণতা হ্রাস পায় এবং তত্ত্ব আভ্যন্তরীণ শক্তির বিনিময়ে কার্য সম্পাদন করে। একে তাপগতীয় কার্য বলে।

কিন্তু, যদি এক বালতি জল একতলা থেকে দোতলায় ওঠানো হয়—তাহ'লে জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় না। তাই এই কার্যকে তাপগতীয় কার্য বলা যায় না।

বলের বিরুদ্ধে বা বলের অভিমুখে সরণ হ'লে কার্যের পরিমাণ,

$$W = -\int_1^2 f \cdot ds$$

কার্য সরণের উপর নির্ভরশীল বলে এই সমাকলটিকে পথ-সমাকল (line-integral) বলে। ঋণাত্মক চিহ্নটি দ্বারা বোঝা যায় বস্তুর দ্বারা কার্য সম্পন্ন হচ্ছে, না বস্তুর উপর কার্য সম্পন্ন করা হচ্ছে। বিশুদ্ধ ও

ফলিত রসায়নের আন্তর্জাতিক সংস্থা অনুযায়ী (IUPAC) ঋণাত্মক চিহ্নটি দ্বারা বোঝায় তন্ত্ৰের দ্বারা কাৰ্য সম্পন্ন করা হচ্ছে; এবং ধনাত্মক চিহ্ন দ্বারা বোঝায় তন্ত্ৰের উপর কাৰ্য সম্পন্ন করা হচ্ছে।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, কোন আদর্শ গ্যাস চাপের অণু-পরিবর্তন হ্রাস করে একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হলে, কাৰ্য সম্পন্ন করে,

$$W = -\int_1^2 PdV, \text{ যেখানে } P \text{ সাম্যচাপ।}$$

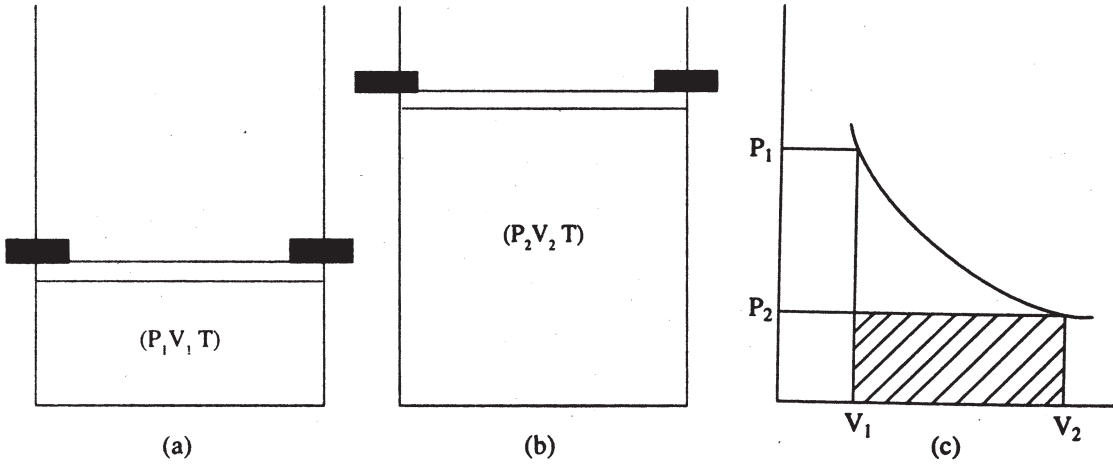
$\int_1^2 PdV$ একটি পথ-সমাকল। কাৰণ চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার অপেক্ষক। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপ কেবলমাত্র আয়তনের অপেক্ষক। এই শর্তে পথ-সমাকলটি সহজেই নির্ণয় করা যায় এবং কাৰ্যের পরিমাণ,

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(6.24)$$

আদর্শ গ্যাসের এক-স্তর প্রসারণে কাৰ্যের পরিমাণ :

$$W_1 = -P_2(V_2 - V_1) \quad \dots(6.25)$$

যেখানে, P_2 , V_2 এবং V_1 চল নিজস্ব তাৎপর্য বহন করে। লেখচিত্রের সাহায্যে কাৰ্যের পরিমাণ নির্ণয় করা যায় [চিত্র 6.3 (a), (b), (c)] দ্রষ্টব্য।



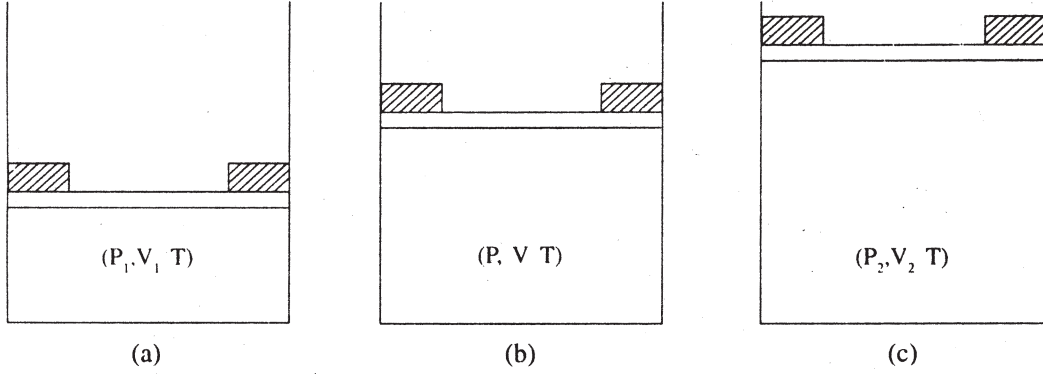
চিত্র নং 6.3 : সম্প্রসারণজনিত কাৰ্য

a থেকে b অবস্থার, P_1, V_1, T থেকে P_2, V_2, T অবস্থার সম্প্রসারণে কাৰ্যের পরিমাণ।

আদর্শ গ্যাসের দ্বি-স্তর প্রসারণে কাৰ্যের পরিমাণ :

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 \\ &= -P_1(V - V_1) - P_2(V_2 - V) \end{aligned} \quad \dots(6.26)$$

লেখচিত্রের সাহায্যে কার্যের পরিমাণ নির্ণয় করা সম্ভব। [চিত্র 6.4 (a), (b), (c) এবং (d) দ্রষ্টব্য]



চিত্র 6.4 : দ্বি-স্তর সম্প্রসারণ :

চিত্রে দ্বি-স্তর সম্প্রসারণ দেখানো হয়েছে। প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা (a) চিত্রে অঙ্কন করা হয়েছে। P_1, V_1, T সাম্যাবস্থা থেকে মধ্যবর্তী সাম্যাবস্থা P, V, T তে প্রসারিত হ'ল (চিত্র b)। অবশেষে, P, V, T থেকে P_2, V_2, T চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় প্রসারিত হয় (চিত্র c)।

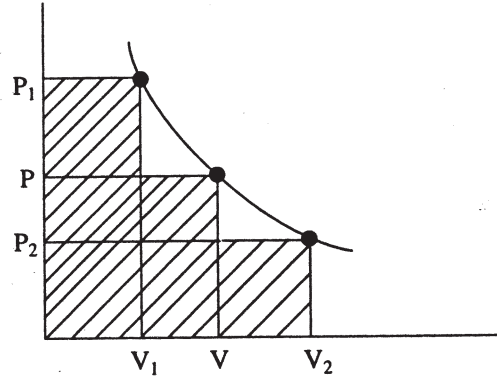
লেখচিত্রের মাধ্যমে দেখা যাচ্ছে, দ্বি-স্তর প্রসারণে এক-স্তর প্রসারণের চেয়ে কার্যের পরিমাণ বেশি। প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত অবস্থা নির্দিষ্ট থাকলে প্রসারণের স্তর বাড়িয়ে দিলে কার্যের পরিমাণ বাড়বে। প্রসারণ যদি অসীম সংখ্যক স্তরে হয়, অর্থাৎ, অণু-চাপ হ্রাসের ফলে প্রসারণ হ'লে কার্যের পরিমাণ সর্বোচ্চ হবে।

ধরা যাক, অণু-চাপ হ্রাসের ফলে গ্যাসটি P_1, V_1, T থেকে P_2, V_2, T -তে উপনীত হয় এবং তন্ত্র সর্বাপেক্ষা অধিক কার্য সম্পন্ন করে। কার্যের পরিমাণ,

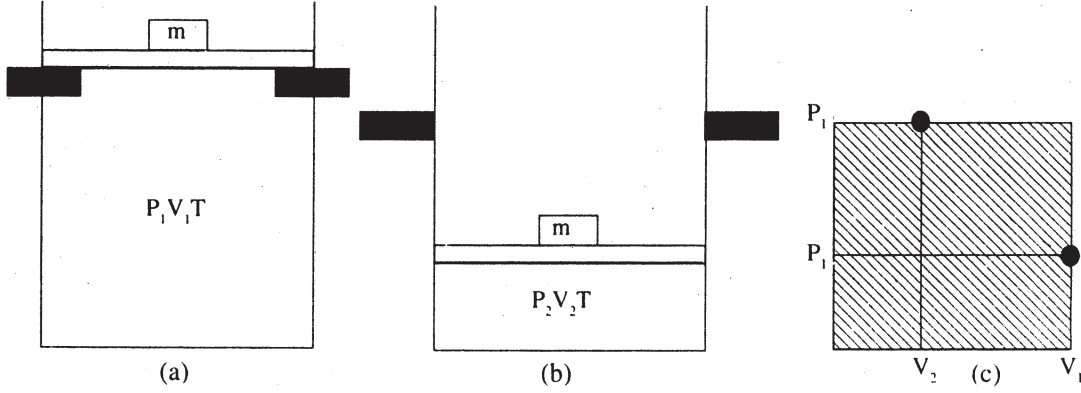
$$W = -\int_1^2 PdV \text{ (যেখানে } P \text{ হ'ল সাম্যচাপ)}$$

আবার, আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ সঙ্কোচনজনিত কার্যের পরিমাণ [চিত্র 6.5 (a), (b)] লেখচিত্র [6.5 (c)] এর অঙ্কিত ক্ষেত্রফলের দ্বারা বোঝানো হয়েছে।

$$W = -P_2(V_2 - V_1)$$



চিত্র 6.4(d) : দ্বি-স্তর সম্প্রসারণ
তন্ত্র দ্বি-স্তর প্রসারণজনিত কারণে যে কার্য সম্পন্ন করে তা চিত্রে দেখানো হয়েছে। সাম্যাবস্থার পরিবর্তন $P_1, V_1, T \rightarrow P, V, T \rightarrow P_2, V_2, T$



চিত্র 6.5 : সংকোচনজনিত কার্য

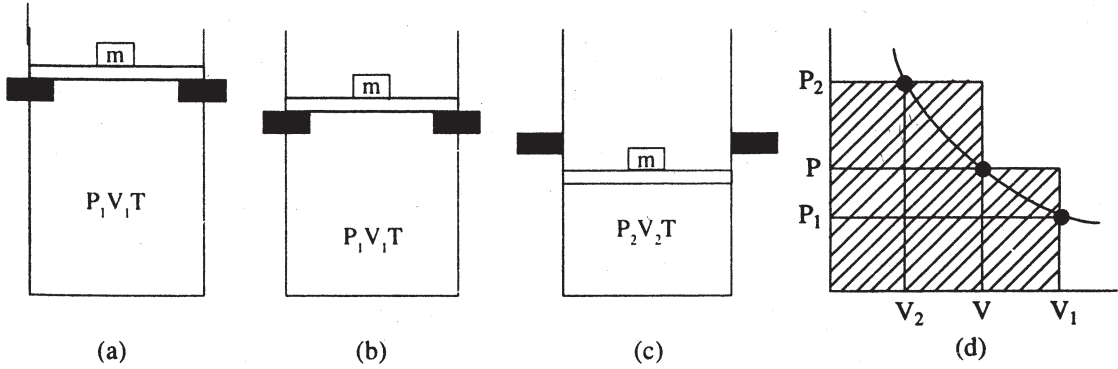
P_1, V_1, T প্রারম্ভিক অবস্থা থেকে P_2, V_2, T চূড়ান্ত অবস্থায় গ্যাসের সংকোচনের চিত্র।

(a) থেকে (b)-এ অবস্থার পরিবর্তনের জন্য যে পরিমাণ কার্য তন্ত্রের উপর সম্পন্ন করা হয় তার পরিমাণ (c)-এ লেখচিত্রে রেখাঙ্কিত ক্ষেত্রের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়েছে।

দ্বি-স্তর সংকোচনের ফলে কার্যের পরিমাণ :

$$\begin{aligned}
 W &= W_1 + W_2 \\
 &= -P(V - V_1) - P_2(V_2 - V)
 \end{aligned}$$

লেখচিত্রের সাহায্যে কার্যের পরিমাণ নির্ণয় করা সম্ভব। [চিত্র : 6.6 (a), (b), (c), (d)]।

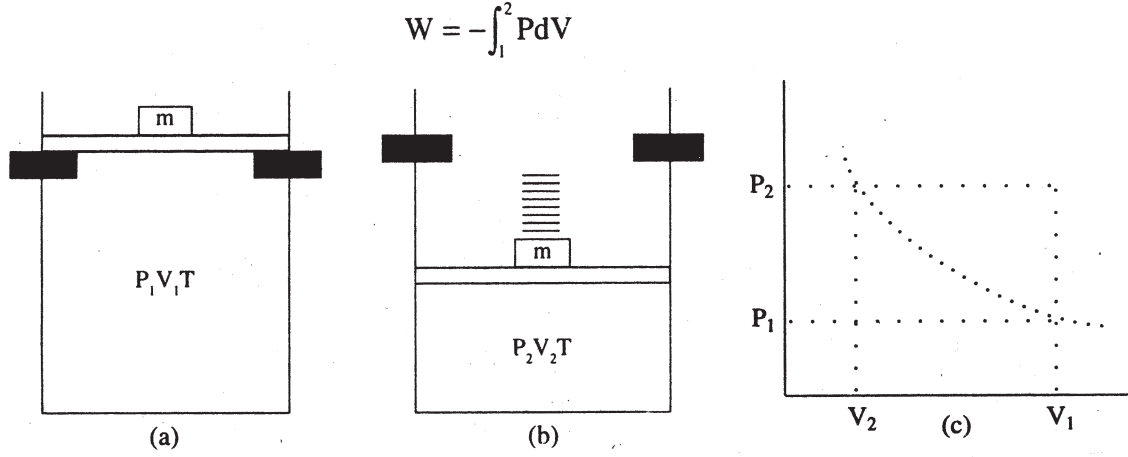


চিত্র 6.6 : দ্বি-স্তর সংকোচন

উপরে বর্ণিত চিত্রে (a থেকে c) দুটি স্তরে $a \rightarrow b$ এবং $b \rightarrow c$ অর্থাৎ, P_1, V_1, T থেকে P, V, T অবস্থায় এবং P, V, T থেকে P_2, V_2, T তে গ্যাসের সংকোচন চিত্র দেখানো হয়েছে।

a থেকে c-এ যে পরিমাণ কার্য তন্ত্রের উপর সম্পন্ন করা হয় তার পরিমাণ d রেখাঙ্কিত লেখচিত্রের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়েছে।

সঙ্কোচনের স্তর যত বাড়বে তন্ত্রের উপর কার্যের পরিমাণও তত বাড়বে। অসীম সংখ্যক স্তরে সঙ্কোচন হ'য়ে প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় পৌঁছোলে, অর্থাৎ, অণু-পরিবর্তন চাপ বৃদ্ধির ফলে তন্ত্রের উপর কার্যের পরিমাণ সর্বোচ্চ হবে। [চিত্র : 6.7 (a), (b), (c)]



চিত্র 6.7 : সঙ্কোচন জনিত কার্য

(a) থেকে (b) অবস্থায় পরিবর্তন অর্থাৎ P_1, V_1, T থেকে P_2, V_2, T

অবস্থা, অসীম সংখ্যক অনুচাপ বৃদ্ধির ফলে সম্ভব হয়েছে।

(c) লেখচিত্রে রেখাঙ্কিত ক্ষেত্রের মাধ্যমে তন্ত্রের উপর কার্যের পরিমাপ বোঝানো হয়েছে।

সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে, তাপগতীয় কার্য কেবলমাত্র তন্ত্রের বা সিস্টেমের প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত অবস্থার উপরই নির্ভর করে না—কিভাবে বা কোন পথে তন্ত্রের এক অবস্থা থেকে অন্য অবস্থায় পরিবর্তন হয়েছে তার উপরও নির্ভর করে। অর্থাৎ dW -এর সমাকলনটি হবে পথ-নির্ভর (path dependent) এবং এই কারণে dW একটি অসম্পূর্ণ অবকল।

সম্প্রসারণজনিত বা সঙ্কোচনজনিত কার্য ছাড়াও আরও নানা ধরনের কার্য তাপগতিতত্ত্বে আলোচিত হয়। যেমন, তলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধিজনিত কার্য, নিম্ন বিভব থেকে উচ্চ বিভবে তড়িতাধান পরিবহনজনিত কার্য ইত্যাদি। নিচের তালিকায় কার্যের ধরণ দেওয়া হল :

কার্য	সংকীর্ণ চল	ব্যাপক চল	অবকলন কার্য
উদস্থৈতিক	চাপ, P	আয়তন, V	$-PdV$
পৃষ্ঠ	পৃষ্ঠ টান, δ	ক্ষেত্রফল, σ	$-\gamma d\sigma$
প্রসারণ	বল, f	দৈর্ঘ্য, l	$-fdl$
বৈদ্যুতিক	বিভব প্রভেদ, ϕ	তড়িৎ আধান, Q	$-\phi dQ$

তাপ (Heat) : কোন তত্ত্বকে অধিক উষ্ণতা সম্পন্ন অথবা কম উষ্ণতা সম্পন্ন কোন বস্তুর সংস্পর্শে রাখলে তত্ত্বের উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটে। অনুমান করা হয়, অধিক উষ্ণতা সম্পন্ন কোন বস্তুর সংস্পর্শে এলে তত্ত্বের ভিতর 'এমন কিছু' প্রবেশ করে যা তত্ত্বের উষ্ণতা বাড়ায়। আবার কম উষ্ণতা সম্পন্ন কোন বস্তুর সংস্পর্শে এলে তত্ত্ব থেকে 'এমন কিছু' বেরিয়ে যায় যার ফলে তত্ত্বের উষ্ণতা হ্রাস পায়। একেই 'তাপ' বলা হয়। অর্থাৎ যা তত্ত্বের ভিতর প্রবেশ করলে অথবা তত্ত্ব থেকে নির্গত হ'লে তত্ত্বের অবস্থার পরিবর্তন ঘটে তাকে তাপ বলে। অতএব, তাপ এক প্রকার শক্তি যা পরিবাহী দেওয়ালের ভিতর দিয়ে প্রবেশ অথবা প্রস্থান ক'রে তত্ত্বের অবস্থার পরিবর্তন ঘটাতে পারে। এখানে, তত্ত্বের অংশ বিশেষের পরিবহনের ফলে অবস্থার পরিবর্তনকে বাদ দেওয়া হয়েছে।

কেবলমাত্র তত্ত্বের অবস্থার পরিবর্তনের দ্বারাই তাপশক্তি বা কার্যশক্তি প্রকাশিত হয়। রুদ্ধতাপ ব্যবস্থায় একটি ঘূর্ণন-চক্রের সাহায্যে নির্দিষ্ট পরিমাণ জলের উষ্ণতায় যে পরিবর্তন ঘটে জ্বলের পরীক্ষায় তা সহজেই জানা যায়। কার্য এবং তাপের সম্পর্ক নির্ণয় করে দেখা যায় যে, 1 গ্রাম জলের (14.5° সে. থেকে 15.5° সে.) 1° সে. উষ্ণতা বৃদ্ধি করতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন তাকে 1 ক্যালরি তাপ বলা হয়। এই হ'ল তাপের একক। 1 ক্যালরি পরিমাণ তাপ = $4.184 \text{ kgm}^2\text{s}^{-2} = 4.184 \text{ জুল}$ । জুল হ'ল তাপের এস. আই একক।

একটি গরম লোহার বল একটি জলের পাত্রে ফেলে দিলে জলের অবস্থার পরিবর্তন হবে। লোহা তাপশক্তি বর্জন করে, জল তাপশক্তি গ্রহণ করে। ফলে, লোহার উষ্ণতা হ্রাস পায় অথবা আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায় এবং জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়, অথবা আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পায়।

তাপশক্তির সঙ্গে অন্যান্য শক্তির পার্থক্য হ'ল :

1. তাপশক্তি সম্পূর্ণরূপে কার্যশক্তিতে রূপান্তরিত হতে পারে না। অন্যান্য শক্তি ক্রমাগত কার্যশক্তিতে রূপান্তরিত হ'তে পারে।
2. তাপশক্তির সঞ্চালন সর্বদা একমুখী প্রক্রিয়া। অধিক উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু থেকে নিম্ন উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তুর অভিমুখে তাপশক্তি সঞ্চালিত হয়। অন্যান্য শক্তির ক্ষেত্রে এটা লক্ষ্য করা যায় না।
3. বস্তুর সঞ্চিত শক্তিকে তাপশক্তি বলা যাবে না। তাপশক্তি হ'ল সঞ্চালিত শক্তি। স্থিতিশীল শক্তি হিসেবে তাপশক্তিকে চিহ্নিত করা যাবে না।

তা হ'লে তাপশক্তির সংজ্ঞা হ'ল :

দুটি ভিন্ন উষ্ণতা সম্পন্ন তত্ত্ব পরিবাহী দেওয়ালের মাধ্যমে সংযুক্ত হ'লে অধিক উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু যে শক্তি বর্জন ক'রে এবং নিম্ন উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু যে শক্তি গ্রহণ ক'রে সাম্যাবস্থা অর্জন করে তাকে তাপশক্তি বলে।

কোন তন্ত্র পরিমণ্ডল থেকে তাপ গ্রহণ করলে এই স্থিতিমাপকে ধনাত্মক ধরা হয়; তন্ত্র পরিমণ্ডলে তাপ বর্জন করলে ঐ স্থিতিমাপ ঋণাত্মক ধরা হয়।

যখন তন্ত্র কোন কার্য সম্পন্ন করে না, অথবা তন্ত্রের উপর কোন কার্য করা হয় না, তখন তন্ত্র পরিমণ্ডল থেকে যে তাপ গ্রহণ করে অথবা বর্জন করে, তা তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি বা হ্রাসের সঙ্গে সমান হয়। অতএব, যখন তন্ত্র কোন কার্য সম্পন্ন করে না তখন তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে,

$$\Delta U = Q \quad \dots(6.27)$$

সাম্যাবস্থার পরিবর্তন সত্ত্বেও যখন তন্ত্রের উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকে, তখন পরিমণ্ডল থেকে গৃহীত তাপ তন্ত্র কার্যে পরিণত করে। অর্থাৎ, সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে তন্ত্রের উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকলে,

$$Q = W \quad \dots(6.28)$$

আভ্যন্তরীণ শক্তি বা আন্তর শক্তি (Internal Energy) : আমরা জানি যে, কার্য সম্পন্ন করতে হলে শক্তির প্রয়োজন। যেমন, তাপশক্তির বিনিময়ে যান্ত্রিক শক্তি, তড়িৎ শক্তি, চৌম্বক শক্তি, আলোক শক্তি, শব্দ শক্তির বিনিময়ে কার্যশক্তি পাওয়া যায়।

কিন্তু, অনেকক্ষেত্রে দেখা যায় যে, তন্ত্র সম্পূর্ণ বিচ্ছিন্ন অবস্থায় কার্য সম্পন্ন করে। একটি গ্যাসীয় তন্ত্রের সম্পূর্ণ বিচ্ছিন্ন অবস্থায় প্রসারণ হলে গ্যাসীয় তন্ত্রের অন্তর্নিহিত শক্তির বিনিময়েই কেবল তা সম্ভব। এই অন্তর্নিহিত সঞ্চিত শক্তিকেই আভ্যন্তরীণ শক্তি বলা হয়। আভ্যন্তরীণ শক্তির পরম মান নির্ণয় করা সম্ভব নয়—কেবলমাত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হলে তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির অন্তর নির্ণয় করা সম্ভব। অর্থাৎ, তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তি প্রারম্ভিক এবং চূড়ান্ত অবস্থার উপর নির্ভর করে—পরিবর্তনের পথের উপর নয়। এই কারণে আভ্যন্তরীণ শক্তির অণু-মাপ সম্পূর্ণ অবকল।

কিন্তু, কার্যশক্তি ও তাপশক্তি পরিবর্তনের প্রক্রিয়ার পথের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় কার্যশক্তি ও তাপশক্তির অণু-মাপ অসম্পূর্ণ অবকল।

আগেই বলা হয়েছে, আভ্যন্তরীণ শক্তি তন্ত্রের অবস্থার উপর নির্ভরশীল। বিশুদ্ধ সমসত্ত্ব রাসায়নিক তন্ত্রে চাপ, উষ্ণতা এবং আয়তন সাম্যাবস্থার স্থিতিমাপ। চাপ, উষ্ণতা ও আয়তনের মধ্যে দুটি নিরপেক্ষ চল ও তৃতীয়টি অন্য দুটি স্থিতিমাপের অপেক্ষক। অর্থাৎ, আভ্যন্তরীণ শক্তি যে কোন দুটি নিরপেক্ষ স্থিতিমাপের অপেক্ষক।

$$U = f_1(P, V) = f_2(T, V) = f_3(P, T) \quad \dots(6.29)$$

আভ্যন্তরীণ শক্তি অবস্থার অপেক্ষক বলে তন্ত্র এক অবস্থা থেকে অন্য অবস্থায় গেলে আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত অবস্থার উপর নির্ভর করে। পরিবর্তনের প্রক্রিয়ার উপর নির্ভর করে না। এই কারণে আভ্যন্তরীণ শক্তির অণু-মাপ সম্পূর্ণ অবকল। ধরুন,

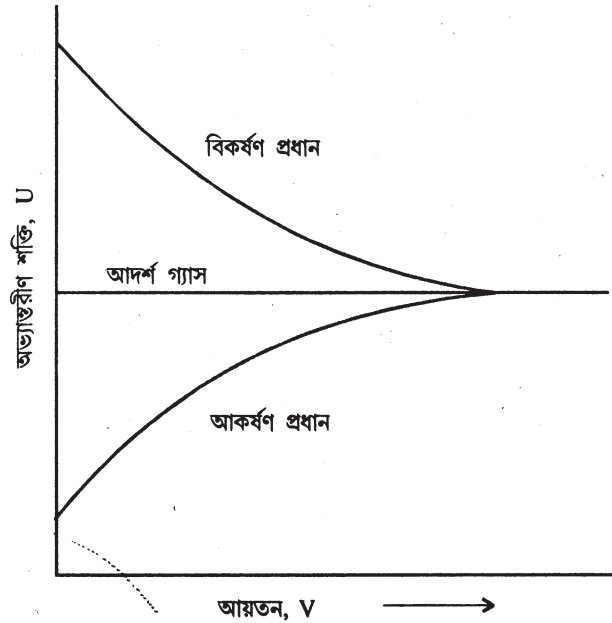
$$U = f(T, V)$$

$$\text{তাহলে, } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots(6.30)$$

তন্ত্রের পরিবর্তন যেভাবেই হোক না কেন (তাপ বিনিময়ে অথবা কার্য করবার ফলে) যদি তন্ত্র পুনরায় প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে তাহলে আভ্যন্তরীণ শক্তির কোন পরিবর্তন হয় না। অতএব, বলা যেতে পারে,

$$\Delta U = 0 \text{ অথবা } \oint dU = 0$$

যদিও আণবিক গতিতত্ত্বে অণুগুলির গতি এবং আন্তঃ আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তিই আভ্যন্তরীণ শক্তি হিসেবে প্রতিষ্ঠিত, তা হ'লেও আভ্যন্তরীণ শক্তির আণবিক তত্ত্ব এবং অণুগুলির সম্ভাব্য গতিপ্রকৃতি তাপগতিতত্ত্বে বিবেচ্য নয়। মোট শক্তির পরিবর্তন স্থিতিমাপগুলির পরীক্ষালব্ধ পরিমাপ দিয়ে তাপগতিতত্ত্বে বিবেচিত হয়। (লেখচিত্র 6.8 দ্রষ্টব্য)



চিত্র 6.8

আভ্যন্তরীণ শক্তি, U -আয়তন, V লেখচিত্র আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি আয়তন নির্ভর নয়। বিকর্ষণ প্রধান গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি আয়তন বৃদ্ধির সঙ্গে হ্রাস পায়; আকর্ষণ প্রধান গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি আয়তন প্রসারণে বৃদ্ধি পায়।

6.7 তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তনের বিভিন্ন উপায়

নিম্নলিখিত উপায়ে তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তন সাধন করা যায়।

(a) কেবলমাত্র কার্যের বিনিময়ে : রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির বিনিময়ে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন ঘটে। অর্থাৎ, তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে যে পরিমাণ কার্য তন্ত্র সম্পন্ন করে, অথবা যে পরিমাণ কার্য তন্ত্রের উপর সম্পন্ন করা হয় তা তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন সাধন করে। ফলে, তন্ত্রের উষ্ণতা পরিবর্তিত হয়। রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্র কার্য সম্পন্ন করলে আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায় এবং তন্ত্রের উষ্ণতা হ্রাস পায়। আবার রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের উপর কার্য সম্পন্ন করা হলে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পায় এবং তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়।

রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের স্থিতিমাপের অণু-পরিমাণ পরিবর্তনের জন্য যে পরিমাণ কার্য সম্পন্ন হয়, তা আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান।

$$dU = \delta W$$

সমীকরণটির সমাকলিত রূপ $\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta W$

বা, $\Delta U = \int_1^2 \delta W$... (6.31)

অর্থাৎ, এখানে বিশেষভাবে উল্লেখ্য যে, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় কার্যের অণু-পরিমাণ পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল, অর্থাৎ কার্য পথ-নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ। কিন্তু, সাধারণত কার্যের অণু-পরিমাণ পরিবর্তন অসম্পূর্ণ অবকল।

$$\int_1^2 \delta W_{\text{রুদ্ধতাপ}}^{1 \text{ নং পথ}} = \int_1^2 \delta W_{\text{রুদ্ধতাপ}}^{2 \text{ নং পথ}} \quad \dots (6.32)$$

(b) কেবলমাত্র তাপের বিনিময়ে : স্থির আয়তনে তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তন কেবলমাত্র তাপের বিনিময়ে সম্পন্ন হয়। কারণ, স্থির আয়তনে যান্ত্রিক কার্যের পরিমাণ শূন্য। অর্থাৎ, স্থির আয়তনে তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে তাপের অণুমাণ পরিবর্তন আভ্যন্তরীণ শক্তির অণুমাণ পরিবর্তনের সমান। অতএব,

$$dU = \delta Q$$

স্থির আয়তনের বিশেষ শর্তে δq সম্পূর্ণ অবকলে পরিণত হয়। অতএব, স্থির আয়তনে যে পথেই তাপশক্তি গ্রহণ বা বর্জন করা হোক না কেন তা সর্বদা সমান হবে।

$$\int_1^2 \delta Q^{1 \text{ নং পথ}} = \int_1^2 \delta Q^{2 \text{ নং পথ}}$$

$dU = \delta q$ এই সমীকরণটির সমালিভরূপ :

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q$$

$$\text{বা, } \Delta U = Q$$

অর্থাৎ, স্থির আয়তনে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের জন্য যে পরিমাণ তাপ গৃহীত বা বর্জিত হয় সেই পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি বা হ্রাস পায়।

(c) কার্য ও তাপের বিনিময় : যদি কোন রকম শর্ত ছাড়াই গ্যাসীয় তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যম থেকে তাপ গ্রহণ করে অথবা, পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে তাপ বর্জন করে তাহলে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি বা হ্রাস পায় এবং তন্ত্র কার্য সম্পন্ন করে অথবা তন্ত্রের উপর কার্য সম্পন্ন করা হয়। তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে স্থিতিমাপের অণু-পরিমাণ পরিবর্তনে যেহেতু তাপশক্তি সম্পূর্ণরূপে কার্যশক্তিতে রূপান্তরিত হতে পারে না সেইজন্য আভ্যন্তরীণ শক্তির অণু পরিবর্তন,

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \dots(6.33)$$

তন্ত্র নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ গ্রহণ অথবা বর্জন করলে সমীকরণটির সমাকলিত রূপ হবে

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W$$

$$\Delta U = Q + W \quad \dots(6.34)$$

তাপ গৃহীত হচ্ছে না বর্জিত হচ্ছে, তার উপর নির্ভর করবে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পাবে না হ্রাস পাবে। এই সমীকরণটি কার্যত প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ।

6.8 তাপীয় সাম্য : তাপগতিতন্ত্রের শূন্যতম বা আদি সূত্র

যখন দুটি তন্ত্র একটি পরিবাহী দেওয়ালের মাধ্যমে সংযুক্ত থাকে তখন উচ্চ উষ্ণতা সম্পন্ন তন্ত্র থেকে নিম্ন উষ্ণতা সম্পন্ন তন্ত্রে তাপশক্তি সঞ্চালিত হয়ে তাপীয় সাম্য প্রতিষ্ঠা করে, তখন তন্ত্রের উষ্ণতাকে সাম্য উষ্ণতা বলে। এই সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের বিভিন্ন অংশের উষ্ণতা ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা এক।

তন্ত্র সাম্যাবস্থায় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে যুক্ত হলে উষ্ণতা, বল ইত্যাদির অসমতার জন্য উভয়ের সাম্যাবস্থা বিঘ্নিত হয় এবং তন্ত্রগুলি নতুন সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। তন্ত্রের সাম্যাবস্থা স্থিতিশীল হতে হলে তন্ত্রের বিভিন্ন অংশ এবং তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের পৃথকভাবে তাপীয় সাম্য, যান্ত্রিক সাম্য ও রাসায়নিক সাম্য প্রতিষ্ঠিত হওয়া প্রয়োজন। এই রকম সাম্যাবস্থাকে তাপগতীয় সাম্য বলা হয়। এই সময় তন্ত্রের স্থিতিমাপগুলি নির্দিষ্টভাবে জানা সম্ভব।

তাপীয় সাম্যের সূত্রকে তাপগতিতত্ত্বের শূন্যতম সূত্র বা আদি সূত্র (Zeroth Law) বলা হয়। শূন্যতম সূত্রের বিবৃতি :

শূন্যতম সূত্র বা আদিসূত্র : দুই বা ততোধিক তন্ত্র অপর একটি তন্ত্রের সঙ্গে পরিবাহী দেওয়ালের মাধ্যমে সংযুক্ত হলে কিছু সময় পর তাপ বিনিময়ের মাধ্যমে সংযুক্ত তন্ত্রগুলি তাপীয় সাম্যে পৌঁছায়। সাম্যাবস্থায় তন্ত্রগুলির পরীক্ষালব্ধ উষ্ণতা (empirical temperature) সমান হয়।

যদি A, B, এবং C এই তিনটি তন্ত্রে B তন্ত্র A এবং C তন্ত্রের সঙ্গে পরিবাহী দেওয়ালের মাধ্যমে সংযুক্ত থাকে এবং যদি A তন্ত্র এবং C তন্ত্র B তন্ত্রের সঙ্গে তাপীয় সাম্যে থাকে তাহলে A এবং C তন্ত্র নিজেদের মধ্যে তাপীয় সাম্য বজায় রাখে। একে তাপগতিতত্ত্বের শূন্য বা আদি সূত্র বলা হয়।

তাপগতিতত্ত্বের শূন্য সূত্রের সাহায্যে উষ্ণতা সম্পর্কে প্রাথমিক ধারণা পাওয়া যায়।

1. দুটি তন্ত্র তাপীয় সাম্যাবস্থায় থাকলে একই উষ্ণতায় থাকে;
2. দুটি তন্ত্র তাপীয় সাম্যাবস্থায় না থাকলে একই উষ্ণতায় থাকে না।

কোন গ্যাসীয় তন্ত্রের অবস্থা নির্দিষ্টভাবে জানা যায় যদি সেই গ্যাসের সাম্যাবস্থায় দুটি নিরপেক্ষ চল জানা থাকে। যেমন, একটি গ্যাসের অবস্থা সম্পূর্ণরূপে প্রকাশিত হয় যদি ঐ গ্যাসের P, V অথবা T, V অথবা T, P জানা থাকে।

কিন্তু, যদি দুটি তন্ত্রের মধ্যে তাপীয় সাম্য বজায় থাকে তাহলে গ্যাসীয় তন্ত্রের অবস্থা একটি নিরপেক্ষ চলের উপর নির্ভর করে। তাপগতীয় তন্ত্রের উষ্ণতা চল যদি θ হয় তাহলে অন্যান্য নিরপেক্ষ চলের সঙ্গে উষ্ণতা চলের সম্পর্ক নিম্নরূপ :

$$f(x, y, \theta) = 0 \quad \dots(6.35)$$

গ্যাসীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রে (x, y) চলকে (P, V) চল ধরা যায়, তাহলে সমীকরণটি :

$$f(P, V, \theta) = 0 \quad \dots(6.36)$$

বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য অপেক্ষক f-এর সমীকরণ বিভিন্ন :

যেমন, এক অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে,

$$PV = RT$$

এক অণু ভ্যান-ডার ওয়াল গ্যাসের ক্ষেত্রে,

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

প্রতিটি প্রবাহীর ক্ষেত্রে অবস্থার সমীকরণ হল :

$$f(P, V) = \theta$$

উষ্ণতা চাপ ও আয়তনের গুণফলের সঙ্গে সমানুপাতিক। অর্থাৎ, উষ্ণতা চাপ ও আয়তনের গুণফলের রৈখিক অপেক্ষক। PV গুণফল নির্ণয়ের যন্ত্রকে গ্যাস থার্মোমিটার বলা হয়। বয়েলের সূত্রানুযায়ী নির্দিষ্ট ভরের গ্যাসের PV গুণফল কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক :

$$PV = \phi(\theta)$$

বয়েলের সূত্রের সাহায্যে $\phi(\theta)$ অপেক্ষককে নির্দিষ্টভাবে জানা যায় :

$$\frac{(PV)_1}{(PV)_2} = \phi(\theta_1, \theta_2) \quad \dots(6.37)$$

কিন্তু তন্ত্র অবস্থা-1 থেকে অবস্থা-2-এ পরিবর্তিত হলে PV-গুণফল-এর অনুপাত :

$$\frac{(PV)_2}{(PV)_1} = \phi(\theta_2, \theta_1) \quad \dots(6.38)$$

PV-গুণফলের অনুপাত পরীক্ষালব্ধ উষ্ণতার অনুপাত হিসেবে লেখা যায়।

তাপগতিতত্ত্বের শূন্য সূত্র বা আদি সূত্র অবলম্বনে উষ্ণতার যে মান পাওয়া যায় তার সীমাবদ্ধতা হ'ল:

1. উষ্ণতার সঙ্গে তাপমিতিগত ধর্মের সম্পর্ক রৈখিক হতে হবে;
2. আদর্শ গ্যাস ছাড়া অন্যান্য পদার্থের ক্ষেত্রে এই সম্পর্ক প্রযোজ্য নয়।

তাপগতিতত্ত্বের শূন্য সূত্র থেকে আমরা সেলসিয়াস উষ্ণতা মাপতে পারি, কেলভিন উষ্ণতা নয়। সেলসিয়াস বা ফারেনহাইট উষ্ণতা সার্বজনীন নয়, কেলভিন উষ্ণতা সার্বজনীন। কেলভিন উষ্ণতায় পরম শূন্য তাপমাত্রার মান ডিগ্রি সেলসিয়াসে রূপান্তরিত করা হয়।

তাপগতীয় উষ্ণতা স্কেল এবং আদর্শ গ্যাস উষ্ণতা স্কেল-এ উষ্ণতার মান এক হলেও এই দুই স্কেলের অন্তর্নিহিত ধারণা পৃথক। শূন্য চাপে গ্যাসের ধর্মের ভিত্তিতে আদর্শ গ্যাস উষ্ণতা স্কেল প্রবর্তন করা হয়েছে, অথচ তাপীয় ইঞ্জিনের ধর্মের ভিত্তিতে প্রবর্তিত হয়েছে তাপগতীয় উষ্ণতা স্কেল পরবর্তী অধ্যায়ে দ্বিতীয় সূত্রে কেলভিন উষ্ণতার আলোচনার সময় তুলনামূলক আলোচনা দেওয়া যাবে।

6.9 পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়া (Reversible and Irreversible Process)

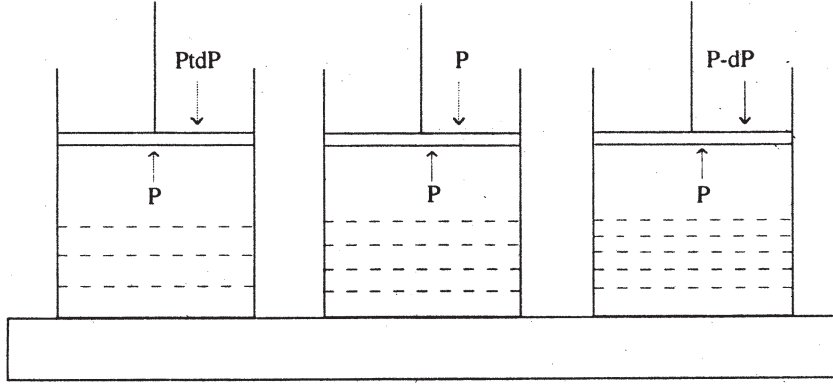
তাপগতিতত্ত্বের আলোচনায় পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়া সম্পর্কে ধারণা থাকা একান্ত প্রয়োজন। এই প্রক্রিয়া সম্পর্কে ধারণা না থাকলে পরবর্তী পর্যায়ে তাপগতিতত্ত্বের আলোচনা অর্থহীন হয়ে দাঁড়ায়।

পরাবর্ত প্রক্রিয়া (Reversible Process) : পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন সাধন না করে তন্ত্র যদি প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে অবস্থা পরিবর্তনের মাধ্যমে পুনরায় প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে তাহলে এই পরিবর্তনের যে কোন একটি দিককে পরাবর্ত প্রক্রিয়া বলে।

অণু পরিবর্তনের মাধ্যমে যদি অবস্থা A থেকে B এবং অবস্থা B থেকে A-এর পরিবর্তন হয়, তাহলেই কেবলমাত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন প্রকার পরিবর্তন সাধিত হবে না।

পরাবর্ত প্রক্রিয়াকে এই কারণে আদর্শ প্রক্রিয়া বলা হয়। কোন বাস্তব পরিবর্তন পরাবর্ত প্রক্রিয়া দ্বারা সাধিত হয় না। সমস্ত বাস্তব পরিবর্তনই অপরাবর্ত প্রক্রিয়া দ্বারা সম্পন্ন হয়।

উদাহরণ স্বরূপ, একটি বিকারে কিছু পরিমাণ জল নিয়ে একটি ঘর্ষণহীন, ওজনহীন পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ তন্ত্রে পরিণত করা হল। এই আবদ্ধ তন্ত্র 100° সেলসিয়াস উষ্ণতার একটি তাপস্বাপকে রাখা হ'ল। 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে 100° সেলসিয়াসে তন্ত্রের চাপ অণু পরিমাণ বাড়িয়ে দিলে বাষ্প তরলে পরিণত হবে, অণু পরিমাণ চাপ কমিয়ে দিলে সমপরিমাণ তরল বাষ্পে পরিণত হবে। এই রকম প্রক্রিয়ায় চালিকা বলের মান সর্বদা বাধাদানকারী বলের চেয়ে অণু পরিমাণ কম বা বেশী করে প্রক্রিয়াটিকে ইচ্ছানুযায়ী উভয় দিকেই যতদূর সম্ভব মস্তুর গতিতে পরিচালিত করা যায়। এই সব প্রক্রিয়াকে পরাবর্ত প্রক্রিয়া বলে। (চিত্র 6.9 দ্রষ্টব্য)



চিত্র নং 6.9

পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আবর্ত পরিবর্তনে কার্যের পরিমাপ গণনা করে দেখা যায় মোট কার্য,

$$W_{\text{আবর্ত}} = 0$$

$$W_{\text{সঙ্কোচন}} = -\int_1^2 PdV, P \text{ হ'ল সাম্যচাপ}$$

$$W_{\text{প্রসারণ}} = -\int_1^2 PdV$$

$$\therefore W_{\text{আবর্ত}} = W_{\text{সঙ্কোচন}} + W_{\text{প্রসারণ}}$$

$$= -\int_1^2 PdV - \int_2^1 PdV$$

$$= 0$$

...(6.39)

যদি কোন গ্যাসীয় তন্ত্রের অবস্থার মোট আবর্ত পরিবর্তনে কার্যের পরিমাপ শূন্য হয়, তাহলে সঙ্কোচন এবং প্রসারণ উভয় প্রক্রিয়াকেই পরাবর্ত প্রক্রিয়া বলা হয়। এর ফলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উপর প্রক্রিয়ার কোন প্রভাব পড়ে না। এই কারণে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আপাত সাম্য বজায় থাকে। পরাবর্ত পরিবর্তন একটি আদর্শ পরিবর্তন। প্রক্রিয়াটিতে সাম্যাবস্থা বজায় থাকে বলে পরাবর্ত পরিবর্তনের লেখচিত্র আঁকা সম্ভব।

পরাবর্ত প্রক্রিয়ার একটি উৎকৃষ্ট উদাহরণ হ'ল গ্যালভানিক কোষ। বাইরের তড়িচ্চালক বল কোষের তড়িচ্চালক বলের সঙ্গে সমান হলে গ্যালভানিক কোষের বিক্রিয়া বন্ধ হয়, আবার বাইরের তড়িচ্চালক বল বৃদ্ধি বা হ্রাস করলে কোষ-বিক্রিয়া চালু হয়। এই সব কোষকে পরাবর্ত কোষ বলা হয়।

অপরাবর্ত প্রক্রিয়া (Irreversible Process) : প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে অবস্থা পরিবর্তনের মাধ্যমে তন্ত্র পুনরায় প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে এলে যদি পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে পরিবর্তন সম্পন্ন হয়, তাহলে এই পরিবর্তনের প্রক্রিয়াকে অপরাবর্ত প্রক্রিয়া বলা হয়।

যেহেতু বাস্তব বা স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন সম্পন্ন না করে সম্ভব নয়, তাই সমস্ত বাস্তব বা স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের প্রক্রিয়াই অপরাবর্ত প্রক্রিয়া। তন্ত্রের পরিবর্তন অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে হওয়া সম্ভব নয়। আবার আপাত সাম্যীয় পদ্ধতিতে হলেও যদি শক্তিক্ষয়ী উপাদান থাকে (যেমন, রোধ, ঘর্ষণ, সান্দ্রতা, অস্থিতিস্থাপকতা, ইত্যাদি) তাহলেও পরিবর্তনের প্রক্রিয়াটি অপরাবর্ত প্রক্রিয়া হবে। অর্থাৎ, যান্ত্রিক কার্যের ক্ষেত্রে হঠাৎ করে প্রসারণ বা সঙ্কোচনকে অপরাবর্ত প্রক্রিয়া বলে। আবার এক বা একাধিক স্তরেও যদি কোন প্রসারণ বা সঙ্কোচন হয় তাহলে সেই প্রক্রিয়াকে অপরাবর্ত প্রক্রিয়া বলা হবে, যদি না তা অণুপরিবর্তনের মাধ্যমে সম্পন্ন হয়। অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় যেহেতু সাম্যাবস্থা থাকে না সেই কারণে অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার পথ নির্দেশ করা লেখচিত্রে সম্ভব নয়। সাম্যাবস্থা না থাকলে স্থিতিমাপ নির্দিষ্ট করা সম্ভব নয়; এবং নির্দিষ্ট স্থিতিমাপ জানা না থাকলে লেখচিত্রে পথ নির্দেশ করা সম্ভব নয়। অপরাবর্ত পথ বোঝাতে এখন থেকে ছেদযুক্ত রেখা আঁকা হবে।

অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ নিম্নলিখিত উপায়ে গণনা করা যায়। ধরা যাক, ঘর্ষণহীন, ওজনহীন পিষ্টনযুক্ত একটি সিলিণ্ডারে কিছু পরিমাণ গ্যাস নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থায় আছে (P_1, V_1, T)। পিষ্টনের উপর চাপ এমনভাবে কমানো হ'ল যে গ্যাস সম্প্রসারিত হ'য়ে যে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হ'ল তার স্থিতিমাপ (P_2, V_2, T)। তাহলে ধরে নেওয়া হয় যে চূড়ান্ত চাপই গ্যাস প্রসারণে সাম্য চাপ এবং কার্যের পরিমাপ:

$$W_{\text{প্রসারণ}} = -P_2(V_2 - V_1) \quad \dots(6.40)$$

চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা (P_2, V_2, T) থেকে প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থায় পৌঁছানোর জন্য পিষ্টনের উপর এমন চাপ একবারে সৃষ্টি করা হ'ল যাতে গ্যাসীয় তন্ত্র প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থায় পৌঁছাতে পারে। অতএব, এক-স্তর সঙ্কোচনজনিত কার্যের পরিমাপ হ'ল :

$$W_{\text{সঙ্কোচন}} = -P_1(V_1 - V_2)$$

অতএব আবর্ত পরিবর্তনের জন্য কার্যের পরিমাণ হ'ল :

$$\begin{aligned}
 W_{\text{আবর্ত}} &= W_{\text{প্রসারণ}} + W_{\text{সঙ্কোচন}} \\
 &= -P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_1 - V_2) \\
 &= -[P_2(V_2 - V_1) + P_1(V_1 - V_2)] \\
 &= -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)
 \end{aligned}$$

$$\text{অথবা, } W_{\text{আবর্ত}} = (P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \quad \dots(6.41)$$

কার্যের পরিমাণ $W_{\text{আবর্ত}}$, একটি ধনাত্মক রাশি, কারণ, $V_2 > V_1$ এবং $P_2 < P_1$ । অতএব, তন্ত্রে $W_{\text{আবর্ত}}$ পরিমাণ কার্য পারিপার্শ্বিক মাধ্যম দ্বারা সম্পন্ন হয়েছে। অর্থাৎ, পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে পরিবর্তন সম্পন্ন না করে তন্ত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় পৌঁছে আবর্ত পরিবর্তনের মাধ্যমে প্রারম্ভিক অবস্থায় পৌঁছাতে পারে না।

উচ্চচাপ থেকে নিম্ন চাপে গ্যাস প্রসারণ; প্রবাহী পদার্থের ব্যাপন; গ্যাসের মিশ্রণ; ইত্যাদি স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনকে অপরাবর্ত পরিবর্তন বলে। সমস্ত প্রাকৃতিক ঘটনাবলীকে অপরাবর্ত পরিবর্তনের দৃষ্টান্তস্বরূপ বলে ধরা যায়।

পরাবর্ত প্রক্রিয়া একটি আদর্শ প্রক্রিয়া ও প্রান্তিক শর্ত : ধরা যাক, ওজনবিহীন, ঘর্ষণবিহীন পিষ্টনযুক্ত একটি সিলিণ্ডারে কিছু পরিমাণ গ্যাস আছে। গ্যাসীয় তন্ত্র সাম্যাবস্থা P_1, V_1, T থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থা P_2, V_2, T তে পরিবর্তিত হ'লে গ্যাসীয় তন্ত্রের প্রসারণজনিত কার্যের পরিমাণ,

$$W_{\text{প্রসারণ}} = -P_2(V_2 - V_1)$$

তন্ত্র তাপীয় উৎস থেকে সমপরিমাণ তাপ গ্রহণ করে এবং ইহার ফলে তন্ত্রের উষ্ণতা স্থির থাকে। গ্যাসের সঙ্কোচন করা হ'লে কার্যের পরিমাণ,

$$W_{\text{সঙ্কোচন}} = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$\begin{aligned}
 \text{তাহলে } W_{\text{আবর্ত}} &= W_{\text{প্রসারণ}} + W_{\text{সঙ্কোচন}} \\
 &= (P_1 - P_2)(V_2 - V_1)
 \end{aligned}$$

সুতরাং গ্যাসের উপর এই অতিরিক্ত কার্যের ফলে গ্যাস তাপীয় উৎসে $Q = W$ পরিমাণ তাপ বর্জন করে।

যদি দুটি স্তরে প্রসারণ এবং দুটি স্তরে সঙ্কোচন হয় তাহলে দেখান যায় যে, ঐ আবর্তনে গ্যাসের উপর মোট কার্যের পরিমাণ হবে, $W_{\text{আবর্ত}} = \frac{1}{2}(P_1 - P_2)(V_2 - V_1)$...(6.42)

অনুরূপভাবে দেখানো যায় যে, যদি n -স্তরে পর্যায়ক্রমে গ্যাসের প্রসারণ এবং সংকোচন ঘটানো যায়

তাহলে।
$$W_{\text{আবর্ত}} = \frac{1}{n}(P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \quad \dots(6.42)$$

এখানে গ্যাসের উপর যে কার্য করা হয় এবং গ্যাস যে পরিমাণ তাপ তাপীয় উৎসে বর্জন করে তা তুলনায় কম।

সুতরাং কোন সসীম পরিবর্তনের জন্য পর্যায়ক্রম বাড়ালে অপরাবর্ততা হ্রাস পায়। প্রান্তিক সীমায় $n \rightarrow \infty, W \rightarrow 0$ । পরিবর্তনের পর গ্যাস প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন হয় না। অতএব, গ্যাসের পরাবর্ত পরিবর্তন হয়। পরাবর্ত পরিবর্তন একটি আদর্শ প্রক্রিয়া এবং একটি প্রান্তিক শর্ত।

6.10 আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত সমোষ্ণ ও পরাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রসারণে কার্যের মান (Work in a reversible isothermal and reversible adiabatic process)

(a) সমোষ্ণ পরাবর্ত প্রসারণ : ধরা যাক, ঘর্ষণহীন, ওজনহীন পিস্টনযুক্ত একটি সিলিণ্ডারে কিছু পরিমাণ আদর্শ গ্যাস আছে। সিলিণ্ডারটিকে নির্দিষ্ট উষ্ণতার তাপীয় উৎসের উপর রেখে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় প্রসারণ ঘটানো হ'ল। এইভাবে গ্যাস (P_1, V_1, T) থেকে (P_2, V_2, T) অবস্থায় পৌঁছায়। এই প্রক্রিয়ায় মোট কার্যের পরিমাণ নিম্নলিখিত উপায়ে গণনা করা যায়।

গ্যাসের প্রারম্ভিক চাপ P_1 । গ্যাসের উপর প্রযুক্ত বাহ্যিক চাপ কমিয়ে $P_1 - dP$ (dP হ'ল ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র স্বল্পমান) করা হলে গ্যাসটির আয়তন বেড়ে $V + dV$ হবে। গ্যাসটি দ্বারা কৃত কার্যের মান হবে $W_1 = -(P_1 - dP)dV \approx -P_1 dV$ ($dP \cdot dV$, এত ছোট যে এই গুণফলটি তুচ্ছ)। আবার দ্বিতীয় স্তরে বাহ্যিক চাপ আরও সামান্য কমিয়ে গ্যাসটিকে আরও একটু সম্প্রসারিত করলে $W_2 = -(P_1' - dP)dV \approx -P_1' dV$ । গ্যাসের নিজস্ব চাপের থেকে অতি স্বল্প পরিমাণ কম চাপ এইভাবে ক্রমাগত প্রয়োগ করে আস্তে আস্তে সম্প্রসারণটি নিষ্পন্ন করে অন্তিম অবস্থায় পৌঁছান যায়। এইরূপ পরিবর্তনে প্রত্যেক স্তরেই সিস্টেমটি পরিবেশের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকে।

মোট কাজের পরিমাণ হবে :

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + \dots \\ &= -(P_1 dV + P_1' dV + P_1'' dV + \dots) \end{aligned}$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} \quad (1 \text{ মোল-এর ক্ষেত্রে})$$

$$= -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{সুতরাং } W_{\text{পরাবর্ত}} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots(6.43)$$

$$\left[\text{স্থির উষ্ণতায় } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \right]$$

$V_2 > V_1$ অথবা $P_1 > P_2$ হলে তন্ত্র কার্য সম্পন্ন করে, আবার $V_2 < V_1$ অথবা $P_1 < P_2$ হলে তন্ত্রের উপর কার্য করা হয়।

পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তন্ত্র যে কার্য সম্পন্ন করে তা অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তন্ত্র যে কার্য সম্পন্ন করে তার চেয়ে বেশি। এই সিদ্ধান্তটি তাপগতিতত্ত্বে বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ এবং এটি নিম্নলিখিতভাবে প্রমাণ করা যায়।

গ্যাসের উপর চাপ যদি একবারে P_1 থেকে P_2 -তে নিয়ে যাওয়া হয়, তাহলে :

$$\begin{aligned} W_{\text{অপরাবর্ত}} &= -P_2(V_2 - V_1) \\ &= -P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) \\ &= -RT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \\ &= RT \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \end{aligned} \quad \dots(6.44)$$

$$\text{ধরা যাক, } \frac{V_2}{V_1} = x \quad \therefore \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{x}$$

$$\text{যেহেতু, } e^{-(1-\frac{1}{x})} = 1 - \left(1 - \frac{1}{x}\right) + \frac{1}{2!} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^2 - \frac{1}{3!} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^3 + \dots$$

$$\text{অতএব, } e^{-(1-\frac{1}{x})} = \frac{1}{x} + \varepsilon; \varepsilon \text{ একটি ধনাত্মক রাশি।}$$

$$> \frac{1}{x}$$

$$\text{এবং, } \ln e^{-(1-\frac{1}{x})} > \ln \frac{1}{x} = -\ln x$$

$$-\left(1 - \frac{1}{x}\right) > -\ln x$$

$$\left(1 - \frac{1}{x}\right) < \ln x$$

$$\text{অর্থাৎ, } \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) < \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\therefore W_{\text{পর্যবর্ত}} > W_{\text{অপর্যবর্ত}} \quad \dots(6.45)$$

আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পর্যাবর্ত প্রসারণ : ধরা যাক, একটি কুপরিবাহী সিলিন্ডারে একটি ওজনহীন, ঘর্ষণহীন, কুপরিবাহী পিষ্টন দ্বারা কিছু পরিমাণ আদর্শ গ্যাস আবদ্ধ আছে। অর্থাৎ, এই তন্ত্রের প্রসারণে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে কোন প্রকার তাপের আদান প্রদান হয় না। একে রুদ্ধতাপ প্রসারণ বলা হয় ($Q = 0$)। অণু পরিবর্তন চাপ হ্রাসের ফলে এই পরিবর্তন হয় বলে একে পর্যাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রসারণ বলা হয়। গ্যাস নিজের আভ্যন্তরীণ শক্তির বিনিময়ে কার্য সম্পন্ন করে বলে এই প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায়।

রুদ্ধতাপ পর্যাবর্ত প্রসারণের ফলে গ্যাস মোট কার্য সম্পন্ন করে,

$$W = -\int_1^2 P dV$$

যেহেতু, রুদ্ধতাপ পর্যাবর্ত প্রসারণে গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ :

$$PV^\gamma = K \quad (K \text{ একটি ধ্রুবক})$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\therefore W = -\int_1^2 \frac{K}{V^\gamma} dV$$

$$W = -K \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$= -\frac{K}{1-\gamma} \left[V^{-\gamma+1} \right]_1^2$$

$$= -\frac{1}{1-\gamma} [PV]_1^2$$

$$= -\frac{1}{1-\gamma} [P_2 V_2 - P_1 V_1] \quad \dots(6.46)$$

$$= -\frac{1}{1-\gamma} [RT_2 - RT_1]$$

মনে করি, প্রারম্ভিক উষ্ণতা T_1 এবং চূড়ান্ত উষ্ণতা T_2 ।

$$\begin{aligned}
 W &= -\frac{R}{1-\gamma}[T_2 - T_1] \\
 &= -\frac{R}{1-C_p/C_v}[T_2 - T_1] \\
 &= -\frac{R}{-(C_p - C_v)/C_v}[T_2 - T_1] \\
 &= CV[T_2 - T_1] \quad \dots(6.47)
 \end{aligned}$$

রুদ্ধতাপ পরাবর্ত প্রসারণের মোট কার্য উষ্ণতার পরিবর্তনের সঙ্গে সমানুপাতিক।

মোট কার্যের পরিমাণ থেকে জানা যায় যে, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের উপর কার্য সম্পন্ন করলে তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। আবার তন্ত্র কার্য সম্পাদন করলে তন্ত্রের উষ্ণতা হ্রাস পায়।

6.11 গণনামূলক উদাহরণ

1. ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের সমোষ্ণ, পরাবর্ত পরিবর্তনজনিত কার্য উপপাদন করুন।

উ: 1 মোল ভ্যান ডার ওয়ালস গ্যাসের সমীকরণ :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

$$\text{বা, } (P + a/V^2) = \frac{RT}{V - b}$$

$$\text{বা, } P = \frac{RT}{V - b} - a/V^2$$

সমোষ্ণ, পরাবর্ত পরিবর্তনে কার্য,

$$\begin{aligned}
 W &= -\int_1^2 PdV \\
 &= -\int_1^2 \left[\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right] dV \\
 &= -\int_1^2 \frac{RT}{V - b} dV + \int_1^2 \frac{a}{V^2} dV \\
 &= -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)
 \end{aligned}$$

2. $P(V - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের সমোষ্ণ, পরাবর্ত পরিবর্তনজনিত কার্য উপপাদন করুন।

উ: গ্যাসের সমীকরণ : $P(V - b) = RT$

$$\therefore P = \frac{RT}{V - b}$$

সমোষ্ণ, পরাবর্ত পরিবর্তনজনিত কার্য :

$$\begin{aligned} W &= -\int_1^2 PdV \\ &= -\int_1^2 \frac{RT}{V - b} dV \\ &= -RT \int_1^2 \frac{dV}{V - b} \\ &= -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \end{aligned}$$

3. সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসকে 27°C উষ্ণতায়, 10atm চাপ থেকে 1 atm চাপে প্রসারিত করা হলে কার্যের পরিমাণ নির্ণয় করুন।

$$\begin{aligned} W &= -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -8.31 \times 300 \times \ln 10 \\ &= -5.74 \text{ KJ.} \end{aligned}$$

4. সমোষ্ণ, অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসকে 27°C উষ্ণতায় 10 atm. থেকে 1 atm. চাপে প্রসারিত করা হলে কার্যের পরিমাণ নির্ণয় করুন।

$$\begin{aligned} W &= -RT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) \\ &= -8.31 \times 300 \times \left(1 - \frac{1}{10} \right) \\ &= -8.31 \times 300 \times .9 \\ &= -2.24 \text{ KJ.} \end{aligned}$$

6.12 তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র

উনিশ শতকের প্রথম দশক পর্যন্ত ধারণা ছিল যে তাপ একপ্রকার প্রবাহী পদার্থ যা বস্তুতে প্রবেশ করলে তত্ত্বের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় এবং যা বস্তু থেকে বেরিয়ে এলে তত্ত্বের উষ্ণতা হ্রাস পায়।

রামফোর্ড, ডেভি, মেয়ার এবং জুলের পরীক্ষা নিরীক্ষার মাধ্যমে প্রমাণিত হয় যে তাপ ও কার্য সমতুল্য। তাপ ও কার্যের এই সমতুল্যতা প্রথম সূত্রের অন্তর্নিহিত বিষয়। তাপ ও কার্যের সমতুল্যতার ফলে ক্যালরিক মতবাদের অবসান হয়।

জুলের ঘর্ষণচক্রের পরীক্ষার সাহায্যে দেখা যায়, কার্যশক্তি তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হয়। কার্য ছাড়াই কেবলমাত্র তাপ গ্রহণেও তত্ত্বের একই পরিবর্তন সম্ভব। প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থায় একটি তরল (P_1, V_1, T_1) তাপ গ্রহণ করে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা P_2, V_2, T_2 -তে পৌঁছাতে পারে। সেইজন্য W পরিমাণ কার্য Q পরিমাণ তাপের সমতুল্য।

$$-W = Q$$

রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে কার্য ও আভ্যন্তরীণ শক্তি : রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে তত্ত্বের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের জন্য যে পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করতে হয় তা আভ্যন্তরীণ শক্তির সমান। যদি রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে তত্ত্বের উপর কার্য করা হয় তা হ'লে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পায়, আবার যদি রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে তত্ত্ব কার্য সম্পন্ন করে তাহ'লে আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায়।

$$-W = U_f - U_i$$

যেখানে U_f এবং U_i যথাক্রমে তত্ত্বের চূড়ান্ত এবং প্রারম্ভিক আভ্যন্তরীণ শক্তি। আভ্যন্তরীণ শক্তি যেহেতু তাপগতীয় চলার অপেক্ষক সেই কারণে এই সমীকরণটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ।

রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তত্ত্বের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে W_1 -কার্যের প্রয়োজন হ'লে, সেই একই সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে Q_1 তাপের প্রয়োজন হয়। আবার তত্ত্বের ভিন্ন সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে যদি W_2 কার্যের প্রয়োজন হয় এবং সেই কার্য সম্পন্ন করতে Q_2 তাপের প্রয়োজন হয়, তাহলে,

$$\frac{W_1}{Q_1} = \frac{W_2}{Q_2} = J \text{ (একটি ধ্রুবক)}$$

জুল সর্বপ্রথম এই যান্ত্রিক তুল্যাক্ষের কথা বলেন এবং এই কারণে J -কে জুল-ধ্রুবক বা জুল-তুল্যাক্ষ বলা হয়। এই জুল-তুল্যাক্ষের সাহায্যে কার্যকে তাপে বা তাপকে কার্যের হিসেবে প্রকাশ করা যায়।

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র কার্যতঃ তাপ ও কার্যের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক স্থাপন করে। ব্যাপক অর্থে শক্তির নিত্যতা সূত্রই তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র। তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রকে নিম্নলিখিত উপায়ে বিবৃত করা যায়।

বিবৃতি 1 : শক্তি সৃষ্টি বা ধ্বংস করা যায় না, শক্তির কেবলমাত্র রূপান্তর সম্ভব।

বিবৃতি 2 : যে কোনো আবর্ত পরিবর্তনে তদ্বন্ধে যে পরিমাণ তাপশক্তি প্রযুক্ত হয় তদ্বন্ধ সেই পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে।

বিবৃতি 3 : প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন যন্ত্র সৃষ্টি করা সম্ভব নয়।

প্রথম সূত্রের তিনটি বিবৃতিই সমতুল। কারণ, সবকটি বিবৃতিই মূলতঃ শক্তির নিত্যতা সূত্র মেনে চলে। দ্বিতীয় বিবৃতি দ্বারা বোঝানো হচ্ছে যে, যে কোনো আবর্ত পরিবর্তনে, মোট নিযুক্ত তাপ শক্তি তদ্বন্ধ দ্বারা সম্পন্ন কার্য শক্তির সমান। অর্থাৎ, আবর্ত পরিবর্তনে তদ্বন্ধ প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে বলে আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন শূন্য হয় এবং তদ্বন্ধে প্রযুক্ত মোট তাপ শক্তি কার্য শক্তির সমান হয়। অতএব, এই বিবৃতিটি প্রকারান্তরে শক্তির নিত্যতা সূত্রেরই সমতুল। তৃতীয় বিবৃতি অনুযায়ী এমন একটি যন্ত্র কল্পনা করা হয়েছে যা কোন প্রযুক্ত শক্তি ছাড়াই নিয়ত গতিশীল থাকবে। এরকম যন্ত্র বাস্তবে সৃষ্টি করা সম্ভব না। এই বিবৃতিও কার্যত শক্তির নিত্যতা সূত্রকেই মেনে চলে। অতএব দেখা যাচ্ছে যে প্রথম সূত্রের তিনটি বিবৃতিই অভিন্ন।

শক্তির কেবলমাত্র রূপান্তর সম্ভব, বৃদ্ধি বা বিনাশ সম্ভব নয়, শক্তির এই সংরক্ষণের ভিত্তিতে ক্লাসিয়ামের প্রথম সূত্রের বিবৃতি হ'ল :

“বিশ্বের মোট শক্তি অপরিবর্তনীয়”।

সমস্ত বাস্তব অভিজ্ঞতালব্ধ জ্ঞানকে সুসংহত আকারে প্রকাশ করা যায় নিম্নলিখিত বিবৃতির মাধ্যমে :

রুদ্ধ-তাপ প্রক্রিয়ায় তদ্বন্ধের উপর যে কোন পদ্ধতিতেই কার্য সম্পন্ন করা হোক না কেন, প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় উপনীত হলে সমস্ত পদ্ধতিতেই মোট কার্য সমান হ'বে।

অর্থাৎ রুদ্ধ তাপ প্রক্রিয়ায় তদ্বন্ধের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে মোট কার্যের পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান। যেহেতু, আভ্যন্তরীণ শক্তি তাপগতীয় চলার অবস্থা-অপেক্ষক, সেইজন্য রুদ্ধ-তাপ প্রক্রিয়ায় কার্য শক্তিও অবস্থা অপেক্ষক। সুতরাং, তদ্বন্ধের উপর যে কোনোভাবে কার্য সম্পন্ন করা হ'লে মোট কার্যের পরিমাণ সর্বদা সমান হবে। ধরুন, dq তাপ গ্রহণ করে তদ্বন্ধ $+ dW$ পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে এবং তদ্বন্ধের আভ্যন্তরীণ শক্তি dU পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। তা'হলে

$$dU = dq + dW$$

রুদ্ধ-তাপ প্রক্রিয়ায়, $dq = 0$

$$\therefore dU = + dW$$

যেহেতু, U অবস্থা অপেক্ষক সেই কারণে W রুদ্ধ-তাপ প্রক্রিয়ায় অবস্থা-অপেক্ষক। যদিও সাধারণভাবে dW অসম্পূর্ণ অবকল। তাহলে রুদ্ধ তাপ প্রক্রিয়ায়, W অবস্থা-অপেক্ষক বলে dW সম্পূর্ণ অবকল।

প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ : কোন তন্ত্র dQ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করলে $+ dW$ পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে এবং dU পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পায়, তাহলে :

$$dU = dQ + dW \quad \dots(6.48)$$

মোট আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিমাণ :

$$\begin{aligned} \int_i^f dU &= \int_i^f dQ + \int_i^f dW \\ U_f - U_i &= Q + W \\ \Delta U &= Q + W \end{aligned} \quad \dots(6.49)$$

লক্ষ্য করুন, dq এবং dW -র মোট পরিমাণ q এবং W হিসেবে লেখা হয়েছে। অথচ dU -র মোট পরিমাণ ΔU হিসেবে লেখা হয়েছে। কারণ, dq এবং dW অসম্পূর্ণ অবকল।

ধরুন, তন্ত্র কেবলমাত্র যান্ত্রিক কার্য সম্পন্ন করে; তাহলে $dW = -PdV$

$$\text{অতএব, } dU = dQ - PdV \quad \dots(6.50)$$

আবার, $\Delta U = Q - P\Delta V$, $\dots(6.51)$ যদি P -সাম্যাচাপে তন্ত্রের আয়তন পরিবর্তন ΔV হয়।

তাহলে প্রথম সূত্রের বিভিন্ন গাণিতিক রূপ হ'ল

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ dU &= dQ - PdV \\ \Delta U &= Q + W \\ \Delta U &= Q - P\Delta V \end{aligned}$$

এনথ্যালপি অথবা তাপাধেয় বা মোটশক্তি (**Enthalpy or heat Content**) : স্থির আয়তনে কোন তন্ত্রের পরিবর্তন হ'লে, তন্ত্র দ্বারা কোন আয়তন বৃদ্ধিজনিত কার্য সম্পন্ন হয় না। যেহেতু আয়তন স্থির, $dV = 0$ এবং $W = 0$ । সুতরাং তাপগতিতন্ত্রের প্রথম সূত্র থেকে পাই,

$$\Delta U = Q_p + W = Q_v \quad \dots(6.52)$$

কিন্তু অধিকাংশ রাসায়নিক ও ভৌত পরিবর্তন স্থির চাপে অনুষ্ঠিত হয়। যদি চাপ স্থির থাকে অর্থাৎ ধরা যাক প্রমাণ চাপে তন্ত্রের পরিবর্তন হয়েছে, তাহলে তন্ত্র আয়তনবৃদ্ধিজনিত কার্য ব্যতীত অন্য কোন প্রকার কার্য না করলে, প্রথম সূত্র হতে আমরা পাই,

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = Q_p + W = Q_p - P(V_2 - V_1) \\ \text{অথবা, } (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) &= Q_p \end{aligned} \quad \dots(6.53)$$

Q_p হ'ল স্থির চাপে তন্ত্ব কর্তৃক শোষিত তাপ।

অতএব নতুন একটি তাপগতীয় অপেক্ষকের সংজ্ঞা দেওয়া যাক, যার নাম হ'ল এন্থ্যালপি বা মোট তাপ।

$$\text{অর্থাৎ, এন্থ্যালপি } H = U + PV \quad \dots(6.54)$$

তাহলে (6.53) সমীকরণ থেকে পাই,

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \quad \dots(6.55)$$

অর্থাৎ স্থির চাপে কেবলমাত্র তন্ত্বের আয়তনের পরিবর্তন ঘটলে তন্ত্বের মোট এন্থ্যালপির পরিবর্তন (ΔH) শোষিত বা বর্জিত তাপের সমান। U , P , V , যেহেতু সাম্যাবস্থায় নির্দিষ্ট, সেই কারণে এন্থ্যালপি সাম্যাবস্থার একটি ধর্ম। সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে এন্থ্যালপির পরিবর্তন হয়। সুতরাং H একটি অবস্থা-অপেক্ষক। বিভিন্ন পরিবর্তনের পরে তন্ত্ব প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে এলে,

$$\oint dH = 0 \quad \dots(6.56)$$

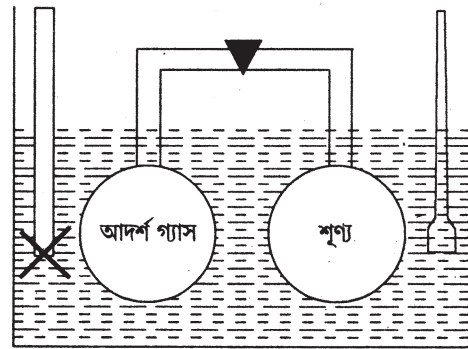
আন্তর শক্তির মতই নির্দিষ্টভাবে এন্থ্যালপি জানাও সম্ভব নয়।

চাপ ও আয়তনের গুণফলকে শক্তির এককে প্রকাশ করা হয় এবং এই শক্তিকে বাহ্যিক শক্তি (external energy) বলা হয়। আন্তর শক্তির সাথে এই PV শক্তি যোগ করলে মোট শক্তি বা এন্থ্যালপির মান পাওয়া যায়।

6.13 তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের প্রয়োগ

(a) জুলের পরীক্ষা : একটি তাপ-আন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট সমোষ্ণধার-এর জলে প্যাঁচকল দ্বারা পরস্পর সংযুক্ত দুটি ধাতব গোলককে সম্পূর্ণরূপে ডুবিয়ে রাখা হ'ল। গোলক দুটির একটি আদর্শ গ্যাসে পূর্ণ এবং অপরটি বায়ুশূন্য। জলাধারটি একটি আলোড়ক এবং একটি তাপমান যন্ত্র বিশিষ্ট। (চিত্র 6.10)

পরীক্ষা পূর্বে তাপমান যন্ত্রে জলাধারের উষ্ণতা দেখা হ'ল t° সেন্টিগ্রেড। এরপর, দুটি গোলকের মধ্যে সংযোগরক্ষাকারী প্যাঁচকলটি খুলে দেওয়া হ'ল। আদর্শ গ্যাস বায়ুশূন্য পাत्रে প্রবাহিত হয়ে সম্প্রসারিত হ'ল। কিছুক্ষণ পর আলোড়কের সাহায্যে জলাধারকে আলোড়িত করে জলাধারের উষ্ণতা মাপা হ'ল। দেখা গেল, পরীক্ষা শেষে জলাধারের উষ্ণতা t° সেন্টিগ্রেড। অর্থাৎ সম্প্রসারণের ফলে উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হ'ল না।



চিত্র 6.10 : জুলের পরীক্ষা

যেহেতু, জলাধারটি তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট সেই জন্য পরীক্ষার শর্তনুযায়ী, $dQ = 0$ । আবার পরীক্ষালব্ধ ফল অনুযায়ী $dT = 0$

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র অনুযায়ী,

$$dU = dQ + dW$$

পরীক্ষার শর্ত অনুযায়ী $dQ = 0$ এবং $dW = 0$, কারণ, তন্ত্র শূন্যচাপের বিরুদ্ধে প্রসারিত হচ্ছে। অতএব,

$$dU = 0$$

আবার, গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি তাপগতি চলার অবস্থা-অপেক্ষক :

$$U = f(T, V)$$

অতএব, আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন পাওয়া যাবে আংশিক অবকলনের সাহায্যে :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

যেহেতু, $dU = 0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0 \quad \dots(6.57)$$

পরীক্ষালব্ধ ফল : $dT = 0$

অতএব, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$

যেহেতু $dV \neq 0$

অতএব, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \dots(6.58)$

গ্যাসের $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ -র প্রকৃত ভৌত তাৎপর্য হ'ল আভ্যন্তরীণ চাপ। অতএব, আদর্শ গ্যাসের অণুর আভ্যন্তরীণ চাপ শূন্য। অর্থাৎ, আদর্শ গ্যাসের আন্তঃ আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি অনুপস্থিত।

লক্ষ্য করুন, গ্যাসের আণবিক তত্ত্বের পূর্বসিদ্ধান্ত হ'ল আদর্শ-গ্যাসের আন্তঃ আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি অনুপস্থিত।

(b) আদর্শ গ্যাসের স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ এবং স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপের সম্পর্ক : কোন গ্যাসীয় তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যম থেকে dQ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করলে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয় এবং তন্ত্রের উষ্ণতা dT পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। অতএব,

$$dQ \propto dT$$

$$dQ = CdT$$

$$\therefore C = \frac{dQ}{dT}$$

C একটি ধ্রুবক, যাকে তাপ-ক্ষমতা (heat capacity) বলে। একক ভরের বস্তুর তাপ ক্ষমতাকেই আপেক্ষিক তাপ বলা হয়।

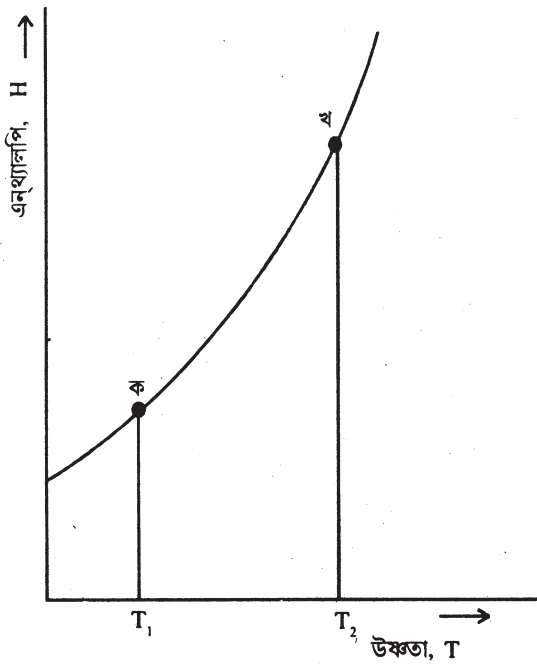
স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ (C_p)—স্থির চাপে একক ভরের একটি গ্যাসীয় তত্ত্বের এক ডিগ্রী সেলসিয়াস উষ্ণতা বৃদ্ধি করতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয় তাকে স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ বলা হয়।

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\because Q_p = \Delta H)$$

স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ (C_v) স্থির আয়তনে একক ভরের একটি গ্যাসীয় তত্ত্বের এক ডিগ্রী সেলসিয়াস উষ্ণতা বৃদ্ধি করতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয় তাকে স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ বলা হয়।

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (\because Q_v = \Delta U)$$

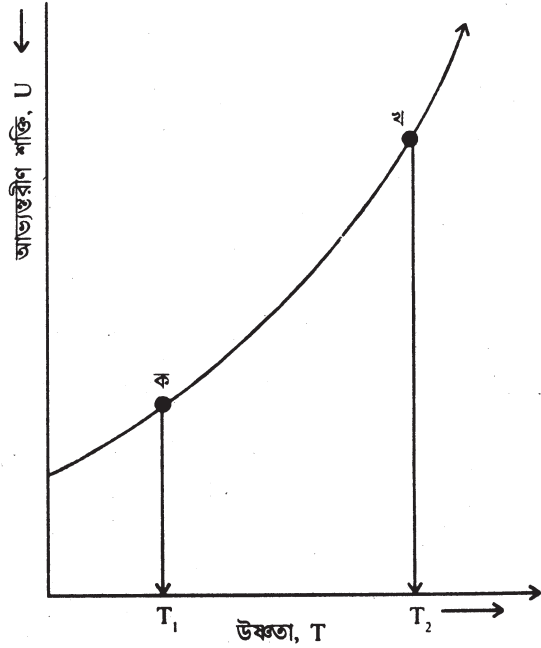
স্থির চাপে এবং স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপের সঙ্গে উষ্ণতার সম্পর্ক 6.11 (a), (b) এবং (c)



চিত্র 6.11(a)

এনথ্যালপি H-এর সঙ্গে উষ্ণতার সম্পর্কের লেখচিত্র।

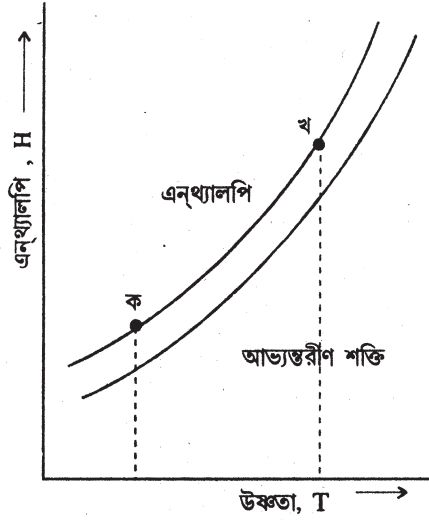
$$\text{নতি, } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$



চিত্র 6.11(b)

আভ্যন্তরীণ শক্তি U-এর সঙ্গে উষ্ণতার সম্পর্কের লেখচিত্র।

$$\text{নতি, } \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v \quad C_v\text{-র উষ্ণতার সঙ্গে নির্ভরশীলতা লেখচিত্রের নতি থেকে স্পষ্ট।}$$



চিত্র 6.11(c)

এনথ্যালপি এবং আভ্যন্তরীণ শক্তির উষ্ণতা নির্ভরতার লেখচিত্র। এনথ্যালপি উষ্ণতা লেখের নতি, আভ্যন্তরীণ শক্তি উষ্ণতা লেখের নতির চেয়ে বেশি। $C_p > C_v$

লেখচিত্রে দেখানো হয়েছে।

C_p ও C_v -র অন্তরফল :

$$C_p - C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p - \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad \dots(6.59)$$

প্রথম সূত্রানুযায়ী,

$$C_p - C_v = \left(\frac{dU - PdV}{dT} \right)_p - \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

$$= \left(\frac{dU}{dT} \right)_p - P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p - \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad \dots(6.60)$$

আবার, আভ্যন্তরীণ শক্তি U তাপগতীয় চলের অবস্থা-অপেক্ষক :

$$U = f(T, V)$$

অতএব, আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

হ্রির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে আভ্যন্তরীণ শক্তির অবকলন করলে :

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

অতএব, যে কোন গ্যাসীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রে :

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \quad \dots(6.61)$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (জুলের পরীক্ষালব্ধ ফল)

$$\text{অতএব, } C_p - C_v = P \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

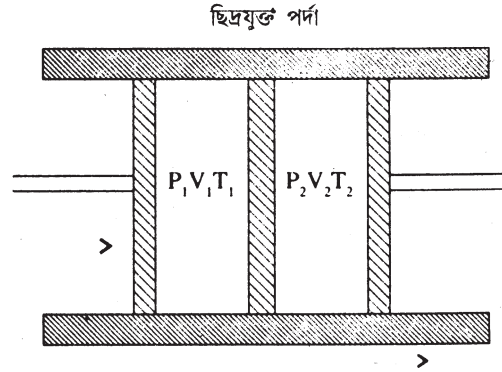
আবার, আদর্শ গ্যাস $PV = RT$ এই সমীকরণ মেনে চলে। অর্থাৎ,

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

অতএব, আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে :

$$C_p - C_v = R \quad \dots(6.62)$$

(c) জুল-টমসনের পরীক্ষা : তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট একটি সিলিণ্ডারের দু'দিকে দুটি ঘর্ষণহীন ও ওজনহীন পিস্টন এবং মাঝখানে একটি ছিদ্রযুক্ত পর্দা, বা সছিদ্র প্লাগ (Porus Plug) আছে পর্দার বাঁ দিক থেকে ডানদিকে পিস্টনের উপর চাপ দিলে গ্যাসের অণু ছিদ্রযুক্ত পর্দায় বাধাপ্রাপ্ত হয়ে ডানদিকে কম চাপে (P_2) প্রসারিত হয়। জুল-টমসন পরীক্ষা কার্যত একটি বিশেষ রুদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়া। (চিত্র : 6.12) জুল ও টমসন লক্ষ্য করেন যে, এইরূপ সম্প্রসারণের ফলে প্রায় সকল গ্যাসই শীতল হয়ে পড়ে। সাধারণ তাপমাত্রায় হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাস দুটি অনুরূপ প্রক্রিয়ার ফলে উত্তপ্ত হয়ে ওঠে।



চিত্র 6.12 জুল-টমসনের পরীক্ষা

বাঁ দিকে পিস্টনের উপর চাপ দিলে গ্যাসীয় তন্ত্রের উপর কার্য করা হয়। তাহলে কার্যের পরিমাণ, $W_1 = P_1 V_1$, কারণ, কার্য সম্পন্ন হয় P_1 ধ্রুবক বহিঃচাপের বিরুদ্ধে। আবার, ডান দিকে গ্যাসীয় প্রসারণের জন্য P_2 চাপের বিরুদ্ধে তন্ত্র কার্য সম্পন্ন করে, $W_2 = -P_2 V_2$ । সুতরাং তন্ত্রের উপর মোট কার্যের পরিমাণ $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$ । তন্ত্র তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট হওয়ার ফলে, $Q = 0$,

অতএব $\Delta U = W$

অথবা, $U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$

অথবা, $U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$

$(U + PV)_2 = (U + PV)_1$

অর্থাৎ $H_2 = H_1$... (6.63)

অতএব জুল-টমসনের পরীক্ষা অনুযায়ী, $H_2 = H_1$ অথবা, $dH = 0$

অতএব বলা যায়, জুল-টমসন প্রসারণে এন্থ্যালপি অপরিবর্তিত থাকে। ভিন্নভাবে বলা যায়, জুল-টমসনের পরীক্ষা একটি সম-এন্থ্যালপিয় পরিবর্তন। মনে রাখতে হবে, জুল-টমসনের পরীক্ষা একটি অপরাবর্ত প্রক্রিয়া। এখানে এন্থ্যালপির পরিবর্তন কেবলমাত্র প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত অবস্থায় বিবেচনা করা হয়েছে মধ্যবর্তী অবস্থায় নয়।

আবার, এ কথা বলা যায় এন্থ্যালপি তাপগতীয় চলের অবস্থা অপেক্ষক,

$$H = f(T, P)$$

এন্থ্যালপি H-এর মোট পরিবর্তন,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_P dP$$

আবার, জুল-টমসনের পরীক্ষা অনুযায়ী, $dH = 0$

অতএব, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_P dP = 0$

অথবা, $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}$... (6.64)

সংজ্ঞানুযায়ী, একক চাপ হ্রাস বা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে উষ্ণতার হ্রাস বা বৃদ্ধিকে জুল-টমসন গুণাঙ্ক বলে।

জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_{J,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$... (6.65)

অতএব, $\mu_{J,T} = -\frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}$... (6.66)

আমরা জানি, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

অতএব জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_{J,T} = -\frac{(\partial H / \partial P)_T}{C_p}$... (6.67)

জুল-টমসন গুণাঙ্কের মান থেকে যে অনুসিদ্ধান্ত গ্রহণ করা যায় :

1. কোন উষ্ণতায় জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_{J,T}$, ধনাত্মক রাশি হ'লে সেই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের শীতলীকরণ হয় এবং অবশেষে গ্যাসটি তরলে পরিণত হয়।
2. কোন উষ্ণতায় জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_{J,T}$, ঋণাত্মক হ'লে সেই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণীভবন হয়।
3. কোন উষ্ণতায় জুল-টমসন গুণাঙ্ক শূন্য হ'লে সেই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস বা বৃদ্ধি পায় না। এই নির্দিষ্ট উষ্ণতাকে তন্ত্রের উৎক্রমণ উষ্ণতা (inversion temperature) বলে।

জুল-টমসন গুণাঙ্ক ধনাত্মক রাশি হ'লে জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের শীতলীকরণ সম্ভব এবং অবশেষে তরলীকরণ করা যায়। চিত্রে (6.13) জুল-টমসন গুণাঙ্কের সীমারেখা আঁকা হয়েছে। অর্থাৎ, উষ্ণ-উৎক্রমণ উষ্ণতা (upper inversion temperature) এবং নিম্ন উৎক্রমণ উষ্ণতা (lower inversion temperature) যথাক্রমে চিত্রের সাহায্যে বোঝানো হয়েছে।

চিত্রে সীমারেখার ভিতর $\mu_{J,T} > 0$ এবং সীমারেখার বাইরে $\mu_{J,T} < 0$ । অর্থাৎ সীমারেখার ভিতর গ্যাসের জুল-টমসন প্রসারণে শীতলীকরণ ঘটে এবং সীমারেখার বাইরে জুল-টমসন প্রসারণ গুণাঙ্ক, যেখানে $\mu_{J,T} < 0$ সেখানে জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণীভবন ঘটে। তিনটি বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে (যথা, N_2 , H_2 এবং হিলিয়াম-এর) উৎক্রমণ উষ্ণতা চিত্রের সাহায্যে দেখানো হয়েছে (চিত্র 6.14)।

আদর্শ গ্যাসের জুল-টমসন গুণাঙ্ক :

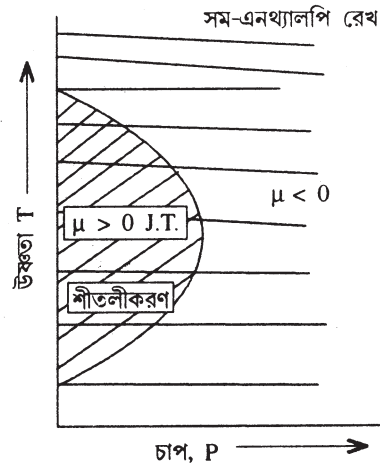
যে কোন গ্যাসের জুল-টমসন গুণাঙ্ক,

$$\mu_{J,T} = \frac{-(\partial H / \partial P)_T}{C_p}$$

আমরা জানি, $H = U + PV$

তাহলে এন্থ্যালপির মোট পরিবর্তন : $dH = dU + PdV + VdP$

$$\text{অতএব, } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$



চিত্র 6.13 জুল-টমসন গুণাঙ্কের সীমারেখা

সীমারেখার ভিতরে গ্যাসের শীতলীকরণ হবে কারণ, জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_{J,T} > 0$; সীমারেখার বাইরে জুল-টমসন গুণাঙ্ক $\mu_{J,T} < 0$; ফলে সীমারেখার বাইরে গ্যাসের উষ্ণীভবন হবে।

আদর্শ গ্যাস $PV = RT$ সমীকরণ
মেনে চলে।

অতএব, সমীকরণটির অবকলন করলে:

$$PdV + VdP = RdT$$

$$\therefore P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V = 0$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$$

আবার, আমরা জানি আভ্যন্তরীণ শক্তি
উষ্ণতা ও আয়তনের অপেক্ষক :

$$U = f(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

স্থির উষ্ণতায় চাপ সাপেক্ষে সমীকরণটি অবকলন করলে : $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$\text{আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \dots(6.68)$$

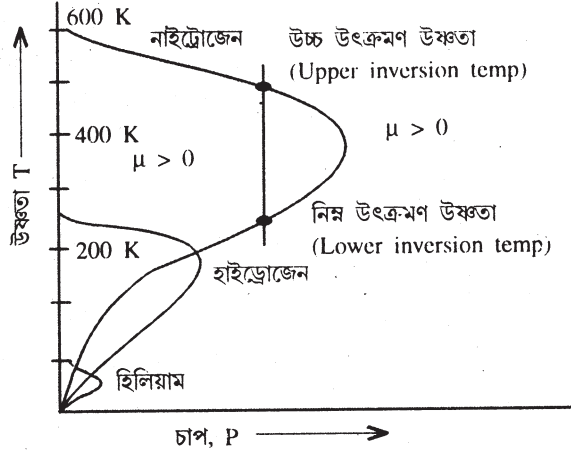
$$\text{সুতরাং } \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \quad \dots(6.69)$$

$$\text{অতএব, } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \quad \dots(6.70)$$

অতএব, আদর্শ গ্যাসের জুল-টমসন গুণাঙ্ক শূন্য। আদর্শ গ্যাসের জুল-টমসন প্রসারণে উষ্ণতা হ্রাস বা
বৃদ্ধি পায় না। যে সকল বাস্তব গ্যাস ভ্যান-ডার-ওয়ালস সমীকরণ মেনে চলে, তাদের ক্ষেত্রে দেখান যায়
যে $\mu_{J,T}$ -এর মান নিম্নরূপ:

$$\mu_{J,T} = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-টমসন গুণাঙ্কের বিষয়ে (Unit 9)-এ বিস্তারিত আলোচনা করা হয়েছে।



চিত্র 6.14 উৎক্রমণ উষ্ণতা
নাইট্রোজেন, হাইড্রোজেন এবং হিলিয়াম-এর উৎক্রমণ উষ্ণতা

তালিকা : কয়েকটি গ্যাসের 1 atm চাপে এবং 298K উষ্ণতায় জুল-টমসন গুণাঙ্ক (μ) এবং উৎক্রমণ উষ্ণতা।

গ্যাস	$T_1(K)$	$\mu_{J,T}$ (katm ⁻¹)
CO ₂	1500	1.11
N ₂	621	0.27
O ₂	764	0.31
He	40	-0.062
H ₂	202	-0.03

তালিকা থেকে বোঝা যাচ্ছে CO₂ গ্যাস সহজেই তরলীকরণ করা সম্ভব। আবার, H₂ এবং He গ্যাসের তরলীকরণ সাধারণ উষ্ণতায় সম্ভব নয়। CO₂, NH₃, H₂S প্রভৃতি সহজে তরলীকরণ করা যায় এবং জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতা কমে এবং অবশেষে তরল হয়। কিন্তু H₂, He প্রভৃতি গ্যাসের জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। যেহেতু সহজে তরলীকরণ করা যায় এমন গ্যাসের আন্তঃ আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি বিকর্ষণজনিত শক্তির চেয়ে বেশি, সেইজন্য জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতা কমে এবং অবশেষে তরলে পরিণত হয়। কিন্তু, H₂ এবং He গ্যাসের ক্ষেত্রে সাধারণ উষ্ণতায় আন্তঃ আণবিক বিকর্ষণজনিত শক্তি আকর্ষণজনিত শক্তির চেয়ে বেশি হওয়ায় জুল-টমসন প্রসারণে H₂, He উষ্ণ হয়।

কিন্তু, উৎক্রমণ উষ্ণতার চেয়ে কম উষ্ণতায় H₂(202K) এবং He(40K) জুল-টমসন প্রসারণ করলে H₂ এবং He গ্যাসের উষ্ণতা কমেবে।

(d) পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ : ধরা যাক, তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট এবং ওজনহীন, ঘর্ষণহীন পিস্টন বিশিষ্ট একটি সিলিন্ডারে কিছু পরিমাণ আদর্শ গ্যাস নেওয়া হ'ল। এবার, অণু-পরিবর্তন চাপ হ্রাস করলে গ্যাসীয় তন্ত্রের অণু-পরিবর্তন আয়তন বৃদ্ধি পেল। ফলে তন্ত্র যে পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে সেই পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায়।

এখানে $\delta Q = 0$ । তাপগতিতন্ত্রের প্রথম সূত্র অনুযায়ী :

$$dU = dW = -PdV$$

$$\text{বা, } dU + PdV = 0$$

কারণ, যান্ত্রিক কার্যের পরিমাণ PdV , যদি সাম্যচাপ P এবং অণু পরিবর্তন আয়তন dV হয়।

আবার আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, $dU = C_v dT$

তাহলে, $C_v dT + PdV = 0$

অথবা, $C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0$, 1 mol আদর্শ গ্যাস ধরলে।

অথবা, $\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$

অথবা, $\frac{dT}{T} + \frac{(C_p - C_v)}{C_v} \frac{dV}{V} = 0$

অথবা, $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$

সমীকরণটির সমাকলিত রূপ : $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln C$ (যেখানে, $C = \text{ধ্রুবক}$)

বা, $TV^{\gamma - 1} = C$

অতএব, পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ :

$$TV^{\gamma - 1} = \text{ধ্রুবক} \quad \dots(6.71)$$

অথবা, $\frac{PV}{R} \cdot V^{\gamma - 1} = \text{ধ্রুবক}$,

অর্থাৎ, $PV^{\gamma} = \text{ধ্রুবক} \quad \dots(6.72)$

আবার, $T \left(\frac{RT}{P} \right)^{\gamma - 1} = \text{ধ্রুবক}$,

অর্থাৎ $T^{\gamma} P^{1 - \gamma} = \text{ধ্রুবক}$

অথবা, $TP^{(1 - \gamma)/\gamma} = \text{ধ্রুবক} \quad \dots(6.73)$

অতএব আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের অবস্থার সমীকরণ :

$$PV^{\gamma} = \text{ধ্রুবক}$$

$$TV^{\gamma - 1} = \text{ধ্রুবক}$$

$$TP^{(1 - \gamma)/\gamma} = \text{ধ্রুবক}$$

সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখদ্বয়ের নতি : আপাতপরাবর্তসাম্যীয় সমোষ্ণ এবং রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে লেখচিত্র দ্রষ্টব্য (চিত্র — 6.15)। মনে করি $P - V$ তলে যথাক্রমে সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের লেখ 'ক' বিন্দুতে ছেদ করে। 'ক' বিন্দুতে সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখদ্বয়ের নতি যথাক্রমে $\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{সমোষ্ণ}}$ এবং $\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{রুদ্ধতাপ}}$ ।

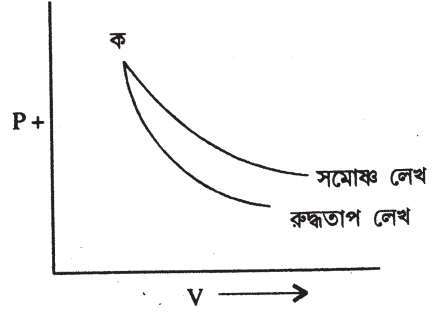
আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরিবর্তনের অবস্থার সমীকরণ :

$$PV = \text{ধ্রুবক}$$

$$P = \frac{\text{ধ্রুবক}}{V}$$

$$\text{বা, } \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{সমোষ্ণ}} = -\frac{\text{ধ্রুবক}}{V^2}$$

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{সমোষ্ণ}} = -\frac{PV}{V^2} = -\frac{P}{V} \quad \dots(6.74)$$



চিত্র 6.15 পরাবর্ত সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখ চিত্র

অতএব আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরিবর্তনের $P - V$ লেখ-এর নতি = $-\frac{P}{V}$ । আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে অবস্থার সমীকরণ : $PV^\gamma = \text{ধ্রুবক}$

$$\text{বা, } P = \frac{\text{ধ্রুবক}}{V^\gamma}$$

সমীকরণটি আয়তন সাপেক্ষে অবকলন ক'রলে

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{রুদ্ধতাপ}} = -\gamma \frac{\text{ধ্রুবক}}{V^{\gamma+1}}$$

$$\text{বা, } \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{রুদ্ধতাপ}} = -\gamma \frac{PV^\gamma}{V^{\gamma+1}}$$

$$\text{বা, } \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{রুদ্ধতাপ}} = -\gamma \left(\frac{P}{V} \right) \quad \dots(6.75)$$

পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় রুদ্ধতাপ এবং সমোষ্ণ পরিবর্তনে $P - V$ লেখচিত্রের নতি সর্বদা ঋণাত্মক। যেহেতু, γ 1 এবং 1.66-এর মধ্যে থাকে ($1 < \gamma < 1.66$)।

$$\text{অতএব, } \left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{রুদ্ধতাপ}} \right| > \left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{সমোষ্ণ}} \right| \quad \dots(6.76)$$

সুতরাং, পরাবর্ত রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের $P - V$ লেখচিত্রের নতি, পরাবর্ত সমোষ্ণ পরিবর্তনের $P - V$ লেখচিত্রের নতির চেয়ে বেশি ঢাল সম্পন্ন।

(e) অপরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের চূড়ান্ত উষ্ণতার পরিমাণ : তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র পরাবর্ত বা অপরাবর্ত প্রক্রিয়া নিরপেক্ষে প্রযোজ্য। রুদ্ধতাপ অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তদ্বৎ যে পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে বা তদ্বৎ উপর যে পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করা হয় তা তদ্বৎ আভ্যন্তরীণ শক্তির হ্রাস বা বৃদ্ধি ঘটিয়ে সাম্যাবস্থা পরিবর্তন করে। অপরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তদ্বৎ প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে চূড়ান্ত

সাম্যাবস্থায় উপনীত হ'লে প্রথম সূত্রের সমীকরণটি দাঁড়াবে $\Delta U = W$, যেহেতু, $Q = 0$

অর্থাৎ, কার্যের পরিমাপ : $W = C_V(T_2 - T_1)$, যেখানে $C_V =$ মোলার স্থির আয়তন আপেক্ষিক তাপ; $T_2 =$ চূড়ান্ত উষ্ণতা; $T_1 =$ প্রারম্ভিক উষ্ণতা।

তন্ত্রের উপর কার্য সম্পন্ন হলে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় এবং তন্ত্রের দ্বারা কার্য সম্পন্ন হ'লে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায়। অতএব, প্রথম ক্ষেত্রে কার্যের পরিমাণ ধনাত্মক হবে; দ্বিতীয় ক্ষেত্রে কার্যের পরিমাণ ঋণাত্মক হবে।

কার্যত, অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় গ্যাসের প্রসারণ বা সঙ্কোচনে কি পরিমাণ উষ্ণতা কমে অথবা বাড়ে সেই হিসেব আমরা উপরি-উক্ত সমীকরণ থেকে পাই :

$$\Delta U = W$$

$$\text{বা, } C_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

1 mol আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণটি হবে :

$$C_V(T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right)$$

$$\text{বা, } C_V(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

এক পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসের $C_V = \frac{3}{2}R$,

$$\frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\text{বা, } \frac{5}{2}T_2 = \frac{3}{2}T_1 + T_1 \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{বা, } \frac{5}{2}T_2 = T_1 \left(\frac{3}{2} + \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\text{বা, } T_2 = 0.4T_1 \left(1.5 + \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\text{অর্থাৎ, } T_2 = T_1 \left(0.6 + 0.4 \frac{P_2}{P_1} \right) \quad \dots(6.77)$$

দেখা গেল যে, এক পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসের অপরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় চূড়ান্ত উষ্ণতা উপরের সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়।

6.14 অনুশীলনী—2

- নিম্নলিখিত কোন্ কোন্ তন্ত্রে প্রতিটি প্রক্রিয়াই শক্তির সংরক্ষণ মেনে চলে :
 - বদ্ধ তন্ত্র;
 - মুক্ত তন্ত্র;
 - বিচ্ছিন্ন তন্ত্র;
 - রুদ্ধতাপ দেওয়ালে বদ্ধতন্ত্র।
- মনে করুন, একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্র একটি দৃঢ়, অভেদ্য, তাপ-প্রবাহী দেওয়ালের মাধ্যমে 1 এবং 2 এই দুই ভাগে ভাগ করা হ'ল—প্রমাণ করুন যে, দ্বিতীয় বিভাগ থেকে যে তাপ প্রবাহিত হয় তার মান $q_2 = -q_1$
[সূত্র : তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের ক্ষেত্রে বিবেচনা করুন।]
- কোন কোন সময় দেখা যায় যে, তাপ এবং কার্যশক্তির পরিমাণ হিসেবে Δq এবং ΔW লেখা হয়— q এবং W -র পরিবর্তন বোঝাতে Δ চিহ্নিত সঠিক কি না ব্যাখ্যা করুন। [সূত্র : dq এবং dW অসম্পূর্ণ অবকল]
- নিম্নলিখিত প্রক্রিয়াগুলির জন্য q , W , ΔU এবং ΔH ধনাত্মক, ঋণাত্মক না শূন্য :
 - 1 atm. চাপে এবং গলনকে বেঞ্জিনের গলন প্রক্রিয়ায়;
 - 1 atm. চাপ এবং 0°C উষ্ণতায় বরফের গলন প্রক্রিয়ায়;
 - (i) আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়ায়;
(ii) আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রসারণ প্রক্রিয়ায়;
 - শূন্য চাপের বিরুদ্ধে আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়ায়;
 - আদর্শ-গ্যাসের জুল-টমসন প্রসারণ প্রক্রিয়ায়;
 - স্থির চাপে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাস উত্তপ্ত করার প্রক্রিয়ায়;
 - স্থির আয়তনে আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত শীতলীভবন প্রক্রিয়ায় ;
 - স্থির উষ্ণতায় আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত সঙ্কোচন প্রক্রিয়ায়;
 - দৃঢ়, তাপরোধকারী দেওয়াল বিশিষ্ট বদ্ধ পাত্র বেঞ্জিনের দহন প্রক্রিয়ায়।

6.14 উত্তরমালা

- একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্র;
 - রুদ্ধতাপ দেওয়ালে বদ্ধ তন্ত্র।
- $Q > 0$, $W < 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$
 - $Q > 0$, $W > 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$

- (c) (i) $Q = 0, W < 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$
(ii) $Q > 0, W < 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$
- (d) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$
- (e) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$
- (f) $Q > 0, W < 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$
- (g) $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$
- (h) $Q < 0, W > 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$
- (i) $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$

6.15 সারাংশ

- তন্ত্রের তাপগতীয় চলগুলি অবস্থা-অপেক্ষক যেমন P, V, T, U, H প্রভৃতি।
- তাপ ও কার্যশক্তি অবস্থা-অপেক্ষক নয়।
- অবস্থা অপেক্ষকগুলির অণু-পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল—dP, dT, dU, dH প্রভৃতি সম্পূর্ণ অবকল।
- তাপ ও কার্যশক্তির অণু-পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল নয়। তাপ ও কার্যশক্তির অণু-পরিবর্তন dQ ও dW হিসেবে লেখা হয়।

- সম্পূর্ণ অবকলের সমাকলিত রূপ : $\int_1^2 dU = \Delta U$

অসম্পূর্ণ অবকলের মোট পরিবর্তন : 0

- তাপগতীয় চলের অবস্থা-অপেক্ষকগুলি একাধিক চলের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় মোট পরিবর্তন আংশিক অবকলন পদ্ধতিতে নির্ণয় করা হয় :

$$U = f(T, P)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

- পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের কার্যের অণু পরিমাণ পরিবর্তন অবস্থা-অপেক্ষক :

$$dU = dW$$

- আবর্ত পরিবর্তনে তন্ত্র পরিমণ্ডল থেকে যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে সেই পরিমাণ কার্য তন্ত্র সম্পন্ন করে।

$$dQ = -dW$$

- পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ :

$$PV^\gamma = \text{ধ্রুবক}; TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}; TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{ধ্রুবক।}$$

পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ প্রযোজ্য।

- রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের কার্য : $W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$

$$\text{সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের কার্যের পরিমাণ : } W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় গ্যাসীয় তন্ত্রের কার্যের পরিমাণ : } W = -P_2(V_2 - V_1)$$

- প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ : $dU = \delta Q + \delta W$

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

- তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের প্রয়োগ :

জুলের পরীক্ষা : আদর্শ গ্যাসের আন্তঃ আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি শূন্য, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$C_p - C_v = R, \text{ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে।}$$

জুল-টমসনের পরীক্ষা : জুল-টমসন পরীক্ষায় প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় এন্থ্যালপির পরিবর্তন শূন্য। $H_2 = H_1$ বা, $dH = 0$ ।

$$\text{জুল-টমসন গুণাক্ষ, } \mu_{J,T} = \frac{-(\partial H / \partial P)_T}{C_p}$$

কোন উষ্ণতায় $\mu_{J,T}$ ধনাত্মক রাশি হ'লে সেই উষ্ণতায় গ্যাসীয় তন্ত্রের জুল-টমসন প্রসারণে গ্যাসের শীতলীভবন হয় এবং অবশেষে তরলে পরিণত হয়।

6.16 গননামূলক উদাহরণমালা

1. 0°C উষ্ণতার 1.0 mole Ar কে 22.4 lit আয়তন থেকে 44.8 lit আয়তনে (a) পরাবর্ত প্রক্রিয়ায়; (b) স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে গ্যাসের চূড়ান্ত চাপ অবশেষে সাম্যচাপে পরিণত হ'লে; (c) স্বাধীনভাবে শূন্য চাপের বিরুদ্ধে সমোষ্ণ প্রসারণ ঘটালে প্রতিটি প্রক্রিয়ায় জন্য Q, W, ΔU এবং ΔH -এর মান নির্ণয় করুন।

উত্তর :

(a) পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সমোষ্ণ প্রসারণ :

পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সমোষ্ণ প্রসারণ ঘটালে $Q = -W$, যেহেতু $\Delta U = 0$,

$$\text{আবার, } RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (-)1 \times 8.31 \times 273 \times \ln \frac{44.8}{22.4} \text{ জুল}$$

$$W = -8.31 \times 273 \times 2.303 \times \log 2 \text{ জুল}$$

$$= -8.31 \times 273 \times 2.303 \times .3010 \text{ ”}$$

$$= -1572.621 \text{ জুল } = -1.5726 \text{ কিলোজুল}$$

$$q = + 1572.621 \text{ জুল } = + 1.5726 \text{ ”}$$

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$= 0 \text{ যেহেতু, } T_2 = T_1$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$$

$$= 0 \text{ যেহেতু, } T_2 = T_1$$

উত্তর : গ্যাসীয় তন্ত্র 1.5726 কিলো জুল তাপ গ্রহণ করে 1.5726 কিলোজুল কার্য সম্পন্ন করে আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন শূন্য। এন্থ্যালপির মোট পরিবর্তন শূন্য।

(b) স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে প্রসারণ :

স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে প্রসারণ অপরাবর্ত প্রক্রিয়া।

$$\text{অতএব, } Q = -W$$

$$Q = -[-P_2(V_2 - V_1)]$$

$$Q = P_2(V_2 - V_1)$$

$$= 1 \times (44.8 - 22.4) \text{ লিটার এটমস্}$$

$$= 22.4 \text{ লিটার এটমস্}$$

$$= 22.4 \times 101.341 \text{ জুল}$$

$$= 2270.04 \text{ জুল}$$

$$= 2.27 \text{ কিলোজুল}$$

$$W = -2.27 \text{ কিলোজুল}$$

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

উত্তর : গ্যাসীয় তন্ত্র স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে সমোষ্ণ পরিবর্তনে 2.27 কিলোজুল পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে 2.27 কিলোজুল পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে। আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন শূন্য এবং এন্থ্যালপির মোট পরিবর্তনও শূন্য।

(c) শূন্য চাপের বিরুদ্ধে স্বাধীন প্রসারণ :

শূন্য চাপের বিরুদ্ধে স্বাধীন প্রসারণ $W = 0$, অতএব, $Q = 0$

যেহেতু, পরিবর্তনটি সমোষ্ণ : $\Delta U = 0$

$$\Delta H = 0$$

উত্তর : শূন্য চাপের বিরুদ্ধে স্বাধীন সমোষ্ণ প্রসারণে Q , W , ΔU এবং ΔH এর মান শূন্য। অর্থাৎ Q , W , U এবং H -এর কোন পরিবর্তন হয় না।

2. 300K প্রারম্ভিক উষ্ণতায় এবং 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে 1 মোল এক-পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসকে স্থির আয়তনে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় 400K উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হ'ল। চূড়ান্ত চাপ, ΔU , Q এবং W নির্ণয় করুন।

$$\left[C_v = \frac{3}{2} R \right]$$

উত্তর : আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ অনুযায়ী :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

স্থির আয়তনে $V_1 = V_2$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\text{অতএব, } P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = 1 \times \frac{400}{300} \text{ atm.}$$

$$P_2 = 1.33 \text{ atm.}$$

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{3}{2} \times 8.31 \times (400 - 300) \text{ Joule}$$

$$= 1246.5 \text{ Joule}$$

$$= 1.2465 \text{ KJ.}$$

$$W = \int_{300K}^{400K} PdV$$

যেহেতু স্থির আয়তনে পরিবর্তন সাধিত হচ্ছে

$$dV = 0$$

$$\text{অতএব, } W = 0$$

$$Q = \Delta U$$

$$Q = 1.2465 \text{ KJ.}$$

3. 100°C সে. উষ্ণতায় 1 গ্রাম জলের সমোষ্ণ পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় বাষ্পীভবন হলে W, Q, ΔU এবং ΔH-এর মান নির্ণয় করুন। 100° সে উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবনের নর্মাল এন্থ্যালপির পরিবর্তন = 40.656 KJ mol⁻¹।

উত্তর : জলের বাষ্পীভবনের জন্য কার্যের পরিমাণ : $W = -P(V_2 - V_1)$

$V_2 = 1$ মোল জলীয় বাষ্পের 100° সে উষ্ণতায় আয়তন।

$V_1 = 1$ মোল তরল জলের আয়তন।

$P = 1$ বায়ুমণ্ডলীয় চাপ।

$$V_2 = 22.4 \times \frac{373}{273} \text{ লি.}$$

$$V_2 = 30.6 \text{ লি.}$$

$$V_1 = 18 \text{ সি. সি.}$$

$$= 18 \times 10^{-3} \text{ লি.}$$

$$W = -1 \times (30.6 - 18 \times 10^{-3}) \times 101.34 \text{ J.}$$

$$= -30.582 \times 101.34 \text{ J.}$$

$$= -3098.977 \text{ J.}$$

$$= -3.099 \text{ KJ.}$$

100° সে উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবনে নর্মাল এন্থ্যালপির পরিবর্তন = পারিপার্শ্বিক মাধ্যম থেকে যে পরিমাণ তাপশক্তি তুলে গ্রবেশ করে। যেহেতু, 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে এই পরিবর্তন সম্পন্ন হচ্ছে।

$$\text{অর্থাৎ, } Q = 40.656 \text{ KJ.}$$

$$\text{আবার, } \Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = (40.656 - 3.099) \text{ KJ.}$$

$$= 37.557 \text{ KJ.}$$

$$\Delta H = Q_p = 40.656 \text{ KJ.}$$

উত্তর : $Q = 40.656 \text{ KJ.}$

$$W = -3.099 \text{ KJ.}$$

$$\Delta U = 37.557 \text{ KJ.}$$

$$\Delta H = 40.656 \text{ KJ mol}^{-1}$$

4. 27°C উষ্ণতায় 1 মোল নাইট্রোজেন গ্যাসকে রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় (i) অণু-পরিবর্তন চাপ কমিয়ে, এবং (ii) স্থায়ী বহিঃচাপের বিরুদ্ধে, 10 atm. চাপ থেকে 1 atm. চাপে প্রসারিত করা হ'ল যতক্ষণ না সাম্যাবস্থায় চূড়ান্ত চাপে পৌঁছায়। চূড়ান্ত উষ্ণতা, Q , W , ΔU এবং ΔH নির্ণয় করুন। N_2 গ্যাসের $C_p = 7/2R$ এবং N_2 গ্যাসকে আদর্শ গ্যাস হিসেবে ধরা হয়।

উত্তর : (i) অণু-পরিবর্তন চাপ হ্রাসের ফলে গ্যাসীয় তন্ত্রের পরিবর্তনকে পরাবর্ত প্রক্রিয়া বলে।

রুদ্ধতাপ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

$$T_2 = 300 \times \left(\frac{10}{1} \right)^{(1-1.4)/1.4}$$

$$= 300 \times \frac{1}{(10)^{+2/7}}$$

$$= 300 \times 0.518$$

$$= 155.4 \text{ K}$$

রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায়, $q = 0$

অতএব, $W = \Delta U$

আবার, $\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$

$$= \frac{5}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{5}{2} \times 8.31 \times (155.4 - 300)$$

$$\Delta U = -3004.065 \text{ Joule}$$

$$= -3.004 \text{ KiloJoule}$$

$$W = -3.004 \text{ KJ.}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{7}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{7}{2} \times 8.31 \times (155.4 - 300) \text{ J.}$$

$$= -\frac{7}{2} \times 8.31 \times 144.6 \text{ J.}$$

$$= -4205.691 \text{ J.}$$

$$= -4.206 \text{ KJ.}$$

চূড়ান্ত উষ্ণতার মান 155.4K। রুদ্ধতাপ প্রসারণে তন্ত্রের উষ্ণতা হ্রাস পায়। কারণ এক্ষেত্রে গ্যাসীয় তন্ত্র 3.004 KJ পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তি ব্যয় করে 3.004 KJ পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে। গ্যাসীয় তন্ত্রে এনথ্যালপির পরিবর্তন -4.206 KJ।

(ii) স্থায়ী বহিঃচাপের বিরুদ্ধে (যতক্ষণ না সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়) রুদ্ধতাপ প্রসারণ একটি অপরাবর্ত প্রক্রিয়া:

$$\text{অতএব, } \Delta U = W$$

$$\text{বা, } \Delta U = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$\text{বা, } C_v(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$\text{বা, } C_v(T_2 - T_1) = -P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right)$$

$$\text{বা, } C_v(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

T_2, T_1 যথাক্রমে চূড়ান্ত এবং প্রারম্ভিক উষ্ণতা; V_2, V_1 যথাক্রমে চূড়ান্ত এবং প্রারম্ভিক আয়তন।

$$C_v = \frac{7}{2}R - R = \frac{5}{2}R$$

$$\text{অতএব, } \frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\frac{5}{2}(T_2 - 300) = -T_2 + 300 \times \frac{1}{10}$$

$$\therefore T_2 = 222.8 \text{ K.}$$

অতএব, $Q = 0$

$$\begin{aligned} W &= \Delta U = -C_v(T_1 - T_2) = -\frac{5}{2}R(300 - 222.8) \\ &= -\frac{5}{2} \times 8.31 \times 77.2 = -1.603 \text{ KJ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -C_p(T_1 - T_2) = -\frac{7}{2}R(300 - 222.8) \\ &= -\frac{7}{2} \times 8.31 \times 77.2 = -2.245 \text{ KJ.} \end{aligned}$$

$$\Delta H = -2.245 \text{ KJ.}$$

এই প্রক্রিয়ায় এন্থ্যালপির পরিবর্তন -2.245 KJ .

5. 25°C উষ্ণতায় 50 atm. চাপে বায়ুর জুল-টমসন গুণক $\mu_J = 0.2^\circ\text{C/atm}$ । 25°C উষ্ণতা ও 50 atm চাপে 58 গ্রাম বায়ুর জুল টমসন প্রসারণ ঘটিয়ে 1 atm চূড়ান্ত চাপে নিয়ে আসা হ'ল। চূড়ান্ত উষ্ণতা কত হবে?

উত্তর : জুল-টমসন প্রসারণ ঘটিয়ে 50 atm. চাপ থেকে 1 atm চাপে নিয়ে আসা হ'ল। অতএব,

$$dP = (1 - 50) \text{ atm} = -49 \text{ atm.}$$

$$\text{আবার } \mu_{J,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

$$\begin{aligned} dT &= \mu_{J,T} \cdot dP \\ &= -0.2 \times 49 \\ &= -9.8^\circ \end{aligned}$$

$$T_2 - T_1 = -9.8^\circ$$

$$T_2 = T_1 - 9.8$$

$$\begin{aligned} T_2 &= 298 - 9.8 \\ &= 288.2 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{চূড়ান্ত উষ্ণতা, } T_2 &= 288.2 - 273 \\ &= 15.2^\circ\text{C} \end{aligned}$$

6.17 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী

অতি সংক্ষিপ্ত প্রশ্নাবলী

- নিম্নলিখিত ধর্মগুলি সংকীর্ণ না ব্যাপক চল :
 - ভর, (b) ঘনত্ব, (c) চাপ, (d) অণুভগ্নাংশ, (e) আয়তন-প্রসারণ গুণাংক, (f) উষ্ণতা, সংকীর্ণ চল : চাপ, উষ্ণতা, অনু-ভগ্নাংশ, আয়তন-প্রসারণ গুণাঙ্ক।
- কোনটি সত্য, কোনটি মিথ্যা :
 - সমোষ্ণ পরিবর্তনে যে কোন গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি অপরিবর্তিত থাকে;
 - রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে অণু-পরিবর্তন কার্য সম্পূর্ণ অবকল।
 - যে পরিবর্তনে আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায় তাকে প্রাকৃতিক বা অপরাবর্ত পরিবর্তন বলে।
 - কেবলমাত্র পরাবর্ত পরিবর্তনের লেখচিত্র আঁকা সম্ভব;
 - পরাবর্ত পরিবর্তনে সাম্যাবস্থা যথেষ্ট বিদ্বিত হয়;
 - অপরাবর্ত পরিবর্তনে সাম্যাবস্থা বজায় থাকে;
 - প্রারম্ভিক ও চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত না হলে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার চেয়ে বেশি কার্য সম্পন্ন হয়;
 - রুদ্ধতাপ প্রসারণে গ্যাসীয় তদ্বের উষ্ণতা হ্রাস পায়;
 - স্থির চাপে তদ্বের দ্বারা গৃহীত বা বর্জিত তাপ সম্পূর্ণ অবকল;
 - স্থির আয়তনে তদ্বের দ্বারা গৃহীত বা বর্জিত তাপ আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান।

[(a) মিথ্যা, (b) সত্য, (c) মিথ্যা, (d) সত্য, (e) মিথ্যা, (f) মিথ্যা, (g) সত্য, (h) সত্য, (i) মিথ্যা (j) সত্য।]

সংক্ষিপ্ত প্রশ্নাবলী

- প্রমাণ করুন যে, আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$(\partial H/\partial V)_T = 0 \text{ এবং } (\partial C_V/\partial V)_T = 0$$

- দেখান যে, $(\partial P/\partial T)_V = \alpha/\beta$ যেখানে $\alpha =$ সম্প্রসারণ গুণাংক এবং $\beta =$ সংনম্যতা গুণাংক।

- দেখান যে, $C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

- $H = U + PV$ ধরে প্রমাণ করুন যে,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

সমীকরণটির ভৌত তাৎপর্য ব্যাখ্যা করুন।

5. দেখান যে, $C_p - C_v = \left[V + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

প্রশ্নাবলী

1. প্রমাণ করুন যে, $C_p - C_v = T(\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial T)_P$ এবং এই সমীকরণ থেকে নিম্নলিখিত রূপটি উপপাদন করুন:

$$C_p - C_v = \frac{T(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T} \text{ এবং আদর্শ গ্যাসের } C_p - C_v \text{ নির্ণয় করুন।}$$

2. $P(\bar{V} - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের জুল-টমসন গুণকের রূপ উপপাদন করুন।

এই রকম গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-টমসন প্রসারণে উষ্ণতার পরিবর্তন কী রকম হবে?

3. $\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \bar{V} = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের জুল-টমসন গুণকের রূপ উপপাদন করুন। এই সমস্ত গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-টমসন প্রসারণে উষ্ণতার পরিবর্তন কী রকম হবে?

4. $(\partial H/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P + V$ এই সম্পর্কটি উপপাদন করুন।

5. দেখান যে, আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় ΔH -এর মান $dH = VdP$ সমীকরণের সমাকলনের ফলে পাওয়া যায় এবং রুদ্ধতাপ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এই মান নির্ণয় করুন।

6. 25°C উষ্ণতায় $PV^n = C$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাস 1.0 atm. চাপে দুটি ভিন্ন উপায়ে সঙ্কুচিত করা হ'ল। (ক) চূড়ান্ত চাপে স্থির আয়তনে উত্তপ্ত করা হ'ল এবং পরবর্তীকালে স্থির চাপে ঠাণ্ডা করা হ'ল; (খ) চূড়ান্ত আয়তনে রুদ্ধতাপ সঙ্কোচন করা হ'ল এবং স্থির আয়তনে ঠাণ্ডা করা হ'ল।

(a) $P - V$ লেখচিত্রে উপরি-উক্ত প্রক্রিয়া দুটি আঁকুন এবং প্রতিটি প্রক্রিয়ায় n -এর মান নির্ণয় করুন।

(b) প্রক্রিয়ার প্রতিটি পর্যায়ের জন্য Q , W , ΔU এবং ΔH গণনা করুন এবং মোট প্রক্রিয়ায় জন্য উক্ত স্থিতিমাণগুলি গণনা করুন।

গণনামূলক প্রশ্নমালা :

1. 22° সে উষ্ণতায় 2.0 মোল হিলিয়াম 22.8 লিটার আয়তন থেকে 31.7 লিটার আয়তনে সমোষ্ণ প্রক্রিয়ায় প্রসারিত করা হ'ল। Q , W , ΔU এবং ΔH নিম্নলিখিত পরিবর্তনগুলির জন্য গণনা করুন :

(a) পরাবর্ত

(b) গ্যাসের চূড়ান্ত চাপের সঙ্গে সমান স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে;

(c) মুক্ত প্রসারণ (শূন্য বহিঃচাপের বিরুদ্ধে)

2. 100°C উষ্ণতায় 1 মোল জলীয় বাষ্প সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তরল জলে পরিণত হয়। 100°C উষ্ণতায় নর্মাল বাষ্পীভবনের এনথ্যালপি $40.656 \text{ KJ mol}^{-1}$ । প্রক্রিয়াটিতে W , Q , ΔU এবং ΔH নির্ণয় করুন।

$$[W = +3.10 \text{ KJ}, Q = -40.656 \text{ KJ}, \Delta U = -37.55 \text{ KJ}, \Delta H = -40.656 \text{ KJ}]$$

3. 1.0 mol আদর্শ গ্যাসকে (a) স্থির চাপে, (b) স্থির আয়তনে 25°C থেকে 200°C -এ উষ্ণতা বৃদ্ধি করা হ'ল। Q , W , ΔU এবং ΔH গণনা করুন। দেওয়া আছে, $C_p = 15 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(a) $Q = 2625\text{J}$; $W = -1452.5\text{J}$; $\Delta U = 1172.5\text{J}$; $\Delta H = 2625\text{J}$

(b) $Q = 1172.5\text{J}$; $W = 0$; $\Delta U = 1172.5\text{J}$; $\Delta H = 2625\text{J}$

200K উষ্ণতায় এবং 2.00 atm. চাপে অবস্থিত 3.0 mol আদর্শ গ্যাসকে রুদ্ধতাপ সঙ্কোচনের মাধ্যমে 250K উষ্ণতায় নিয়ে গেলে Q, W, ΔU এবং ΔH এবং চূড়ান্ত চাপ এবং আয়তন গণনা করুন। গ্যাসের মোলার স্থির আয়তন আপেক্ষিক তাপ $27.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

($W = +4.1\text{KJ}$; $Q = 0$; $\Delta U = +4.1\text{KJ}$; $\Delta H = +5.4\text{KJ}$; $P_f = 5.2 \text{ atm}$; $V_f = 11.8\text{L}$)

(a) স্থির চাপে এবং (b) স্থির আয়তনে 1.00 mol আদর্শ গ্যাসকে 25°C উষ্ণতা থেকে 200°C উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে Q, W ΔU এবং ΔH কত হবে গণনা করুন। জানা আছে $C_{p,m} / \text{JK}^{-1} = 20.17 + 0.3665 (T/\text{K})$ ।

[(a) $\Delta U = +26.8\text{KJ}$; $\Delta H = +28.3\text{KJ}$; $Q = +28.3\text{KJ}$; $W = -1.45\text{KJ}$

(b) $\Delta U = +26.8\text{KJ}$; $\Delta H = +28.3\text{KJ}$; $Q = +26.8\text{KJ}$; $W = 0$]

270K উষ্ণতায় 20L 4.0 mol O_2 গ্যাসকে 600 Torr স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় 3.0 গুণ আয়তনে প্রসারিত করা হলে Q, W, ΔT , ΔU এবং ΔH গণনা করুন। গ্যাসের চূড়ান্ত চাপ 600 Torr নাও হতে পারে।

[$W = +4.1\text{KJ}$; $Q = 0$; $\Delta U = +4.1\text{KJ}$; $\Delta H = +5.4\text{KJ}$; $P_f = 5.2 \text{ atm}$; $V_f = 11.8\text{L}$]

250K উষ্ণতায় এবং 750 Torr চাপে 0.50 mol তরল বাষ্পীভূত করা হলে Q, W, ΔU এবং ΔH -এর মান গণনা করুন। তরলের $\Delta H^0_{\text{vap}} = 26 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।

10K উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে জলের (a) মোলার আভ্যন্তরীণ শক্তি এবং (a) মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন গণনা করুন। দুটি মানের পার্থক্যের স্বপক্ষে যুক্তি দিন।

[$\Delta U = 249.3 \text{ Jmol}^{-1}$, $\Delta H = 415.5 \text{ Jmol}^{-1}$ । এই দুটি অপেক্ষকের মানের পার্থক্য দেখা যায় কারণ ΔH এবং ΔV মানের তফাৎ চাপ—আয়তন সম্পর্কিত শর্তের পরিমাপ]

A) 27°C উষ্ণতায় 10atm. চাপে 1 mol এক-পারমাণবিক আদর্শ-গ্যাসকে রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় (a) পরাবর্ত পরিবর্তনের মাধ্যমে এবং (b) স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে 2 atm. চাপে প্রসারিত করা হলে চূড়ান্ত উষ্ণতা, Q, W, ΔU এবং ΔH দুটি ক্ষেত্রেই গণনা করুন। স্থির বহিঃচাপের পরিমাণ 2atm. $C_p = \frac{5}{2} R$ ।

B) উপরি-উক্ত রুদ্ধতাপ প্রসারণ একটি দ্বি-পারমাণবিক আদর্শ গ্যাস ($C_p = \frac{7}{2} R$)-এর ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হলে স্থিতিমাপগুলির (চূড়ান্ত উষ্ণতা, Q, W, ΔU এবং ΔH)-মান গণনা করুন।

C) এক মোলের পরিবর্তে n-মোল গ্যাস ব্যবহার করলে স্থিতিমাপগুলির মান কী হবে বলুন?

A) (a) $Q = 0$; $T_f = 157.9\text{K}$; $\Delta U = -W = -1.77\text{KJ}$; $\Delta H = -2.95\text{KJ}$

(b) $Q = 0$; $T_f = 204\text{K}$; $\Delta U = -W = -1.197\text{KJ}$; $\Delta H = -1.194\text{KJ}$.

B) (a) $Q = 0$; $T_f = 189.87\text{K}$; $\Delta U = -W = -2.288\text{KJ}$; $\Delta H = -3.203\text{KJ}$.

(b) $Q = 0$; $T_f = 231.43\text{K}$; $\Delta U = -W = -1.424\text{KJ}$; $\Delta H = -1.994\text{KJ}$;

10. 0°C উষ্ণতায় এবং 1atm . চাপে 1 mol জল জমে বরফে পরিণত হল। 0°C উষ্ণতার বরফ ও জলের ঘনত্ব যথাক্রমে 0.917gcc^{-1} এবং 1.00gcc^{-1} । কার্যের পরিমাণ গণনা করুন।

11. নাইট্রোজেন তরলের স্ফুটনাংক -196°C এবং $\bar{C}_p = 20.9\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ । নাইট্রোজেনের ভ্যান ডার ওয়াল ধ্রুবক $a = 1.34\text{lit}^2, \text{mol}^{-2}\text{atm}$. এবং $b = 0.039\text{lit mol}^{-1}$, 25°C থেকে স্ফুটনাংকে পৌঁছাতে এক স্তর জুল-টমসন প্রসারণ করলে প্রারম্ভিক চাপ কত হবে? (চূড়ান্ত চাপ 1atm)।

12. ভ্যান ডার ওয়ালস গ্যাসের জুল-টমসন গুণাক্ষ,

$$\mu_{JT} = [2a / RT - b] / C_p$$

300K উষ্ণতায় 1 mol নাইট্রোজেনের 1atm থেকে 500atm চাপে সমোষ্ণ সঙ্কোচনের জন্য ΔH -এর মান গণনা করুন। N_2 -গ্যাসের 'a' এবং 'b' উপরের প্রশ্নে দেওয়া আছে।

13. 300K উষ্ণতায় 1 mol ভ্যান ডার ওয়াল গ্যাসের 20.0L থেকে 10L -এ আয়তন সঙ্কোচনের ফলে 20.2KJ পরিমাণ কার্য গ্যাসের উপর সম্পন্ন করা হয়। দেওয়া আছে,

$$\mu_{J.T.} = \{ (2a/RT - b) / C_p \}$$

$C_p = 38.4\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $a = 3.60\text{L}^2\text{atm. mol}^{-2}$ এবং $b = 0.44\text{L mol}^{-1}$ । ΔH -এর মান গণনা করুন।

একক 7 □ তাপ রসায়ন

গঠন

7.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

7.2 তাপরসায়নের মূল সূত্র : তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত।

7.3 তাপরসায়নের সূত্রগুলি

লাভয়সিয়া ও লাপ্লাসির সূত্র

হেসের স্থির তাপ সমাহার সূত্র

7.4 বিক্রিয়াজনিত তাপ

7.4.1 এন্থ্যালপির প্রমাণ পরিবর্তন

7.4.2 ভৌত পরিবর্তনে এন্থ্যালপির পরিবর্তন

7.4.3 প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ

দহনজনিত তাপ

গঠনজনিত তাপ

প্রমাণ সংক্রমণ তাপ

দ্রবণজনিত তাপ—সমাকলিত দ্রবণজনিত তাপ

অবকলিত দ্রবণ-লঘুকরণ জনিত তাপ

প্রশমন তাপ

7.5 বন্ধনী শক্তি

বন্ধনী শক্তির মান থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ

7.6 অনুশীলনী

7.7 এন্থ্যালপির উষ্ণতা নির্ভরশীলতা

7.8 স্থির চাপ ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের সম্পর্ক

7.9 সারাংশ

7.10 গাণিতিক উদাহরণ

7.11 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী ও উত্তরমালা

7.1 প্রস্তাবনা

আমরা জানি সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়ায় তাপ উদ্ভূত অথবা শোষিত হয়। রাসায়নিক বিক্রিয়ায়, দ্রবণ প্রস্তুতিতে, পদার্থের অবস্থান্তরে (গলন, বাষ্পীভবন প্রক্রিয়া) তাপীয় পরিবর্তনের আলোচনাকে আমরা তাপ-রসায়ন বলি। যে সমস্ত পরিবর্তনে তাপ উদ্ভূত হয়, সেই সমস্ত পরিবর্তনকে তাপমোচী (exothermic) পরিবর্তন বলে। যে সমস্ত পরিবর্তনে তাপ শোষিত হয় সেই সমস্ত পরিবর্তনকে তাপগ্রাহী (endothermic) পরিবর্তন বলে। রাসায়নিক বিক্রিয়ায়, দ্রবণ প্রস্তুতিতে এবং পদার্থের অবস্থান্তরে আণবিক স্তরে যে পরিবর্তন হয় তার ফলেই তাপের পরিবর্তন ঘটে থাকে। যেমন, রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বন্ধনীর ভাঙ্গন এবং গঠনের ফলে তাপের পরিবর্তন হয়; দ্রবণ প্রস্তুতিতে জালক শক্তি (lattice energy) এবং দ্রাবক শক্তির (Solvation energy) পার্থক্যের ফলে তাপের পরিবর্তন হয়; পদার্থের অবস্থান্তরে, যেমন তরল থেকে বাষ্পে পরিণত হলে, আন্তরাণবিক আকর্ষণজনিত শক্তির পার্থক্যের ফলে তাপের পরিবর্তন হয়।

যেহেতু প্রায় সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া, দ্রবণ প্রস্তুতি, পদার্থের অবস্থান্তর স্থির চাপে সম্পন্ন হয়, সেই কারণে মোট তাপের পরিবর্তন এন্থ্যাল্পির পরিবর্তনের সমান হয়। অতএব, স্থির চাপে রাসায়নিক পরিবর্তনে তাপের পরিবর্তন অবস্থা-অপেক্ষক (State function) পরিণত হয়। এই কারণে তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসেবে তাপরসায়নকে বিবেচনা করা যেতে পারে।

তাপরসায়নের অগ্রগতির প্রথম সোপান হ'ল লাভয়াসিয়া ও লাপ্লাসির 1780 সালের প্রকাশনা Sur la chaleur। তাঁরা বরফ ক্যালরিমিটারের সাহায্যে দেখালেন এক আউন্স কার্বনের দহনজনিত তাপে 6 পাউণ্ড 2 আউন্স বরফ জলে পরিণত হয়। এই পর্যবেক্ষণ থেকে হিসেব করে দেখা যায় কার্বনের দহনজনিত তাপ -413.6 KJ প্রতি মোল। এই দহনজনিত তাপের পরীক্ষালব্ধ শ্রেষ্ঠ মান -393.5 KJ প্রতি মোল। ভৌত রসায়নে তাপমিতি অত্যন্ত প্রয়োজনীয় মাপনযন্ত্র যেখানে রাসায়নিক পরিবর্তনের ফলে ক্যালরিমিটারে তাপের নির্দিষ্ট পরিবর্তন ঘটে থাকে। ঐ নির্দিষ্ট পরিবর্তন যে পরিমাণ তড়িৎ শক্তির সাহায্যে সম্পন্ন করা সম্ভব তার সমপরিমাণ শক্তি দহনজনিত তাপ। এই দহন বিক্রিয়ার জন্য বিশুদ্ধ বিক্রিয়ক এবং এমন পদার্থ উৎপন্ন হবে যা বিশ্লেষণ করা সম্ভব। যে সমস্ত যৌগে C, H, N এবং O আছে সেই সব যৌগে ক্যালরিমিতির পরীক্ষা সহজে সম্ভব। কিন্তু, যে সমস্ত যৌগে S, Cl বা ধাতু আছে সেই সমস্ত যৌগ ক্যালরিমিতির পক্ষে যথোপযুক্ত নয়। যে সমস্ত ক্যালরিমিটারে দহনজনিত তাপ মাপা হয় তাদের 'বস্তু ক্যালরিমিটার' বলে।

যে সমস্ত ক্যালরিমিটারের সাহায্যে বিক্রিয়াজনিত তাপ (দহন বিক্রিয়া ছাড়া) নির্ণয় করা যায় তাকে বিক্রিয়া ক্যালরিমিটার বলে। বিক্রিয়া ক্যালরিমিটারের সাহায্যে XeF_4 -এর গঠন জনিত তাপ নির্ণয় করা সম্ভব।



$\text{XeF}_4(\text{c})$ -এর গঠনজনিত তাপ $\Delta H_f^{298} = -251$ KJ.

জীব রাসায়নিক বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করা যায় তাপ-পরিবাহী ক্যালরিমিটারের সাহায্যে। এডিনোসিন ট্রাইফসফেট (ATP) থেকে এডিনোসিন ডাইফসফেট (ADP)-এর বিক্রিয়াজনিত তাপ -22.2 KJ ($\text{pH} = 7.0$)। তাপ-পরিবাহী ক্যালরিমিটারের সাহায্যে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করে এনট্রপির ও মুক্ত শক্তির পরিবর্তন গণনা করা সম্ভব।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি জানতে পারবেন—

- তাপ রসায়নের সূত্রগুলি
- বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপের সংজ্ঞা
- বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপের গণনার পদ্ধতি
- বন্ধনী শক্তির ব্যাখ্যা ও প্রয়োগ
- বিক্রিয়াজনিত তাপের উষ্ণতা নির্ভরশীলতা
- স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের সম্পর্ক

7.2 তাপরসায়নের মূল সূত্র তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত

রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলি সাধারণত স্থির চাপে সম্পন্ন হয়। তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র অনুযায়ী, আপনারা জানেন, যে কোন প্রক্রিয়ায় আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন : $\Delta U = Q + W$

$$\text{অথবা, } \Delta U = Q - P\Delta V$$

$$\text{অথবা, } Q = \Delta U + P\Delta V$$

আবার, এন্থ্যালপির সংজ্ঞা অনুযায়ী আপনারা জানেন : $H = U + PV$

$$\text{অথবা, } dH = dU + d(PV)$$

$$\text{অথবা, } dH = dU + PdV + VdP$$

$$\text{স্থির চাপে, } dH = dU + PdV$$

$$\text{স্থির চাপে, সমীকরণটির সমাকলিত রূপ : } \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\text{অতএব, স্থির চাপে } Q_p = \Delta H \quad \dots(7.1)$$

অর্থাৎ বিক্রিয়াজনিত তাপ স্থির চাপে এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান। বিক্রিয়াজনিত তাপ স্থির চাপে একটি সম্পূর্ণ অবকল। অর্থাৎ যে প্রক্রিয়াতেই বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হোক না কেন মোট বিক্রিয়াজনিত

তাপ সর্বদা সমান হবে। তাপ রসায়নের এই মূল প্রতিপাদ্য বিষয়টি আমরা তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসেবেই পেয়ে থাকি।

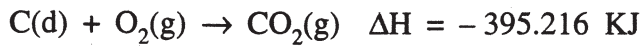
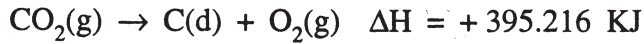
1780 সালে লাভয়সিয়া এবং লাপ্লাসি ক্যালরিমিতি পরীক্ষা দ্বারা অনেকগুলি বিক্রিয়ার বিক্রিয়াজনিত তাপ এবং গঠনজনিত তাপ নির্ণয় করে যে সাধারণ সূত্রে উপনীত হন তাকেই তাপ রসায়নের প্রথম সাধারণ সূত্র বলা যায়।

7.3 তাপ রসায়নের সূত্রগুলি

লাভয়সিয়া এবং লাপ্লাসির প্রথম সূত্র :

বিবৃতি : একটি যৌগকে উহার মৌলে বিভাজিত করতে যে পরিমাণ বিয়োজন তাপ প্রয়োজন তা ঐ মৌলগুলি থেকে যৌগটি গঠন করতে যে পরিমাণ তাপ উৎপাদিত হয় তার সমান।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায় যে, কার্বন ডাইঅক্সাইড গ্যাসের কার্বন (হীরক) ও অক্সিজেন গ্যাসে বিয়োজনের জন্য বিয়োজন তাপ + 395.216 KJ হলে কার্বন (হীরক) ও অক্সিজেন গ্যাসের সংযোগে গঠিত কার্বন ডাইঅক্সাইডের গঠনজনিত তাপ - 395.216 KJ। অর্থাৎ, বিক্রিয়াটির বিয়োজন তাপ ও গঠনজনিত তাপ-এর মান সমান কিন্তু চিহ্নটি বিপরীত। এক্ষেত্রে স্মরণীয় যে, বিক্রিয়াটি তাপমোচী হলে এন্থ্যালপির পরিবর্তন ঋণাত্মক আর তাপগ্রাহী হলে এন্থ্যালপির পরিবর্তন ধনাত্মক।



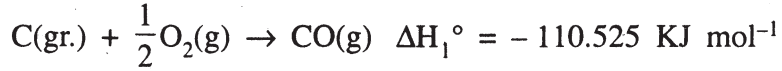
তাপ-রসায়নের দ্বিতীয় সূত্র বা হেসের স্থির তাপ সমাহার সূত্র : 1840 সালে জি. এইচ. হেস তাপ রসায়নের দ্বিতীয় সূত্র বা স্থির তাপ সমাহার সূত্র বিবৃত করেন। এই সূত্রটিকেই হেসের স্থির তাপ-সমাহার সূত্র বলা হয়।

বিবৃতি : একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া যে প্রক্রিয়াতেই সম্পন্ন হোক না কেন বিক্রিয়াটির মোট তাপের পরিবর্তন সর্বদা সমান হবে।

উদাহরণ স্বরূপ, কার্বন (গ্রাফাইট) থেকে কার্বন ডাইঅক্সাইড গ্যাসের গঠনজনিত তাপ - 393.509 KJ mol⁻¹।

আবার, কার্বন (গ্রাফাইট) থেকে কার্বন মনোঅক্সাইড (গ্যাস)-এর গঠনজনিত তাপ -110.525 KJ mol⁻¹। কার্বন মনোঅক্সাইড (গ্যাস) থেকে কার্বনডাইঅক্সাইড গ্যাসের বিক্রিয়াজনিত তাপ - 282.984 KJ mol⁻¹।

তাহ'লে দেখা যাচ্ছে যে, কার্বন (গ্রাফাইট) দহন প্রক্রিয়ায় সরাসরি কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসে পরিণত হলে যে পরিমাণ তাপমোচন করে, যদি দুটি ধাপে (যথা, কার্বন, গ্রাফাইট থেকে কার্বন মনোঅক্সাইড গ্যাস এবং কার্বন মনোঅক্সাইড গ্যাস থেকে কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসে পরিণত হওয়া) বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হয় তাহ'লেও সেই একই তাপ মোচন করবে।



$$\text{সুতরাং } \Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলি সাধারণত স্থির চাপে সম্পন্ন হয়। আমরা জানি, স্থির চাপে

$$Q_p = \Delta H$$

বিক্রিয়াজনিত তাপ স্থির চাপে এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান হওয়ায় একটি সম্পূর্ণ অবকলে পরিণত হয়। অতএব, রাসায়নিক বিক্রিয়াটি যে প্রক্রিয়াতেই সম্পন্ন হোক না কেন মোট বিক্রিয়াজনিত তাপ সমস্ত ক্ষেত্রেই সমান হবে। এই কারণে হেসের তাপ সমাহার সূত্রকে তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত বলা যায়।

7.4 বিক্রিয়াজনিত তাপ

রাসায়নিক বিক্রিয়াজনিত তাপ সম্পর্কে অবহিত হতে হ'লে বিক্রিয়াটির রাসায়নিক সংযুতির পরিমাণ জানতে হবে। একটি রাসায়নিক বিক্রিয়াকে তাপগতিতত্ত্বের পরিভাষায় নিম্নলিখিত উপায়ে লেখা যায়।

$$\sum \gamma_i A_i = 0 \quad (7.2)$$

γ_i হ'ল বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন পদার্থের রাসায়নিক সংযুতির সহগবিশেষ। A_i হ'ল বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন পদার্থের রাসায়নিক সংকেত। রাসায়নিক সংযুতির পরিমাণ উৎপন্ন পদার্থের ক্ষেত্রে ধনাত্মক ও বিক্রিয়কের ক্ষেত্রে ঋণাত্মক। অতএব, $\text{C(gr.)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ বিক্রিয়াটিকে লেখা যাবে :

$$0 = -1\text{C} - 1\text{O}_2 + 1\text{CO}_2$$

কিছুক্ষণ ধরে বিক্রিয়া চললে বিক্রিয়ার পরিমাণ গণনা করা যায়। কতটা বিক্রিয়া সম্পন্ন হয়েছে তার মান যদি ξ ধরি, তাহ'লে :

$$n_i = n_i^0 + \gamma_i \xi \quad \dots(7.3)$$

n_i^0 হ'ল i -পদার্থের প্রারম্ভিক পরিমাণ; n_i হ'ল যে কোন সময়ে i -পদার্থের পরিমাণ; γ_i হ'ল রাসায়নিক সংযুতির পরিমাণ, ξ হ'ল বিক্রিয়া-মাত্রা।

ধরুন, তদ্ব একটা রাসায়নিক বিক্রিয়া, যেখানে এন্থ্যালপির পরিবর্তন :

$$dH = \sum_{i=1}^N \bar{H}_i dn_i \quad \dots(7.4)$$

\bar{H}_i হ'ল i পদার্থের মোলার এন্থ্যালপি; dn_i হ'ল পদার্থের মোল পরিবর্তন। (সমীকরণ 7.3 থেকে)

$$dH = \sum_{i=1}^N \bar{H}_i \gamma_i d\xi$$

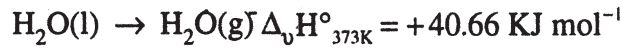
$$\left(\frac{dH}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \bar{H}_i \gamma_i \quad \dots(7.5)$$

অর্থাৎ, বিক্রিয়াজনিত মোট এন্থ্যালপির পরিবর্তন বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন পদার্থের (গঠনজনিত) এন্থ্যালপি এবং রাসায়নিক সংযুতির সহগের গুণফলের সমষ্টিবিশেষ।

7.4.1 এন্থ্যালপির প্রমাণ পরিবর্তন

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় পদার্থের প্রমাণ অবস্থায় সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে এন্থ্যালপির পরিবর্তনকে প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন বলে।

উদাহরণ স্বরূপ বলা যায়, 373 K উষ্ণতায় 1 বার চাপে 1 mol জলের বাষ্পীভবনে প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন + 40.66 KJ mol⁻¹।



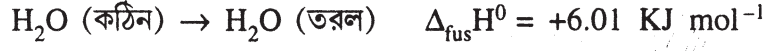
298K উষ্ণতায় 1 বার চাপে মিথেন গ্যাসের প্রমাণ গঠনজনিত এন্থ্যালপির পরিবর্তন -74.873 KJ mol⁻¹। $\Delta_f H^\circ_{298K} = -74.873 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।

298K উষ্ণতায় 1 বার চাপে CO₂(g) প্রমাণ গঠনজনিত এন্থ্যালপির পরিবর্তন -393.522 KJ mol⁻¹। $\Delta_f H^\circ_{298K} = -393.522 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।

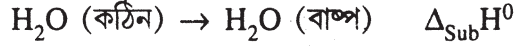
7.4.2 ভৌত পরিবর্তনে এন্থ্যালপির পরিবর্তন

ভৌত অবস্থার পরিবর্তনের ফলে প্রমাণ অবস্থায় এন্থ্যালপির পরিবর্তনকে প্রমাণ সংক্রমণ এন্থ্যালপি বলে। প্রমাণ সংক্রমণ এন্থ্যালপিকে $\Delta_f H^\circ$ বলে।

বাষ্পীভবনের জন্য প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তনকে $\Delta_v H^0$; গলনের জন্য প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তনকে $\Delta_{fus} H^0$ বলা হয়।



কঠিন থেকে বাষ্পে পরিবর্তনের জন্য অর্থাৎ, উর্ধ্বপাতনের জন্য :



$$\Delta_{Sub} H^0 = \Delta_{fus} H^0 + \Delta_v H^0 \quad \dots(7.6)$$

তালিকা (7.1) $\Delta_r H^0$ (KJ mol⁻¹) এর তালিকা

	T_f (K)	গলনজনিত	T_b (K)	বাষ্পীভবনজনিত
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656

বেঞ্জিনের উর্ধ্বপাতনজনিত প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned} \Delta_{Sub} H^0 &= 10.59 + 30.8 \\ &= 41.39 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

জলের উর্ধ্বপাতনজনিত প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned} \Delta_{Sub} H^0 &= 6.008 + 40.656 \\ &= 46.764 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

7.4.3 প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ

প্রমাণ অবস্থায় বিক্রিয়ক থেকে প্রমাণ অবস্থায় উৎপন্ন পদার্থ গঠন করতে যে পরিমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন হয় তাকে প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ বলে। যেমন—



উপরি-উক্ত বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের প্রমাণ অবস্থা বলতে বোঝায় যে, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় 1 বার চাপে 1 মোল বিশুদ্ধ মিথেন গ্যাস 2 মোল বিশুদ্ধ অক্সিজেন গ্যাসের সঙ্গে বিক্রিয়া করে সেই উষ্ণতায় এবং 1 বার চাপে 1 মোল বিশুদ্ধ কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাস ও 2 মোল বিশুদ্ধ তরল জল উৎপন্ন করতে যে পরিমাণ তাপ মোচন করে তাকে বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন বলে। যেমন, মিথেন গ্যাসের দহন বিক্রিয়ায় প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন হ'ল -890 KJ mol^{-1} ।

প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন বলতে সাধারণভাবে বোঝায় যে,

$$\Delta_r H^0 = \sum \gamma_p H_p^0 - \sum \gamma_r H_r^0 \quad \dots(7.7)$$

উৎপন্ন পদার্থ বিক্রিয়ক

γ হ'ল রাসায়নিক সংযোগের সহগ বিশেষ এবং H_p^0 বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন পদার্থের মোলার প্রমাণ এন্থ্যালপি।

$3A + B \rightarrow 4C + D$ বিক্রিয়ায় প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন হ'ল :

$$\Delta_r H^0 = (4H_C^0 + H_D^0) - (3H_A^0 + H_B^0) \quad \dots(7.8)$$

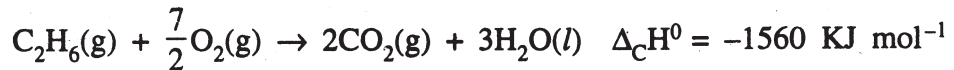
যেমন, $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

বিক্রিয়াটির বিক্রিয়াজনিত তাপ :

$$\Delta_r H^0 = 2H_{H_2O}^0 - (2H_{H_2}^0 + 1H_{O_2}^0) \quad \dots(7.9)$$

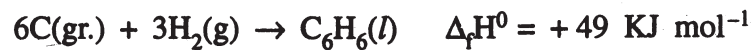
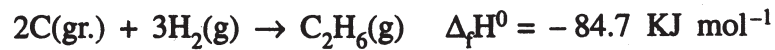
বিক্রিয়াজনিত তাপকে বিক্রিয়া অনুযায়ী ভাগ করা যায়—যেমন, দহনজনিত তাপ, গঠনজনিত তাপ, সংক্রমণজনিত তাপ, দ্রবণজনিত তাপ ইত্যাদি।

দহনজনিত তাপ : প্রমাণ অবস্থায় 1 মোল বিক্রিয়কের সম্পূর্ণ দহনের জন্য যে পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয় অথবা শোষিত হয় তাকে প্রমাণ দহনজনিত তাপ বলে। যেমন, ইথেন গ্যাসের প্রমাণ দহনজনিত তাপ $-1560 \text{ KJ mol}^{-1}$



উপরি-উক্ত তাপরাসায়নিক সমীকরণ থেকে বলা যায় যে, প্রমাণ অবস্থায় 1 বার চাপে 1 মোল ইথেন গ্যাসকে সম্পূর্ণ দহন করলে 1560 KJ তাপ মোচন করে।

গঠনজনিত তাপ : প্রমাণ অবস্থায় মৌল উপাদান থেকে 1 মোল যৌগ উৎপন্ন করতে যে পরিমাণ তাপের পরিবর্তন হয়, তাকে যৌগটির গঠনজনিত তাপ বলে। যেমন, ইথেন গ্যাসের গঠনজনিত তাপ $-84.7 \text{ KJ mol}^{-1}$; আবার, বেঞ্জিনের তরল অবস্থায় গঠনজনিত তাপ $+49.0 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।



মৌলগুলির প্রমাণ গঠনজনিত তাপ যে কোন উষ্ণতায় শূন্য কারণ, মৌল গঠনের বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন পদার্থ একই হওয়ায় কার্যত এন্থ্যালপির কোন পরিবর্তন হয় না।

গঠনজনিত তাপ থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করার পদ্ধতি হ'ল :

$$\Delta_r H^0 = \sum \gamma \Delta_f H_p^0 - \sum \gamma \Delta_f H_r^0$$

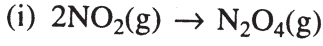
উৎপন্ন পদার্থ বিক্রিয়ক

$$\Delta_r H^0 = \text{বিক্রিয়াজনিত তাপ}$$

$$\Delta_f H_p^0 = \text{উৎপন্ন পদার্থের গঠনজনিত তাপ}$$

$$\Delta_f H_r^0 = \text{বিক্রিয়কের গঠনজনিত তাপ}$$

প্রমাণ গঠনজনিত তাপ থেকে প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় :



$$\Delta_f H_{\text{NO}_2(\text{g})}^0 = +33.18 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}^0 = +9.16 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})}^0 = -46.11 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{g})}^0 = -92.31 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})}^0 = -314.43 \text{ KJ mol}^{-1}$$

(i) $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ -এর বিক্রিয়াজনিত তাপ :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})}^0 - 2\Delta_f H_{\text{NO}_2(\text{g})}^0 \\ &= (9.16 - 2 \times 33.18) \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= 9.16 - 66.36 \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= -57.20 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

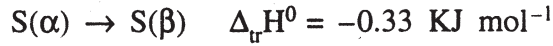
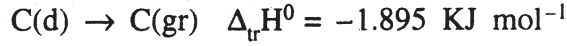
উপরি-উক্ত বিক্রিয়ার বিক্রিয়াজনিত তাপ $-57.20 \text{ KJ mol}^{-1}$

আবার, (ii) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ -এর বিক্রিয়াজনিত তাপ :

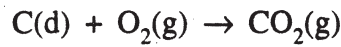
$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_f H_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})}^0 - (\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})}^0 + \Delta_f H_{\text{HCl}(\text{g})}^0) \\ &= -314.43 - (-46.11 - 92.31) \\ &= -314.43 - (-138.42) \\ &= -314.43 + 138.42 \\ &= -176.01 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

উপরি-উক্ত বিক্রিয়াটির প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ $-176.01 \text{ KJ mol}^{-1}$

প্রমাণ সংক্রমণ তাপ : প্রমাণ অবস্থায়, একটি মৌলের এক বছরূপিতা থেকে আরেক বছরূপিতায় সংক্রমণ হলে যে পরিমাণ তাপের পরিবর্তন হয় তাকে প্রমাণ সংক্রমণ তাপ বলে। যেমন, কার্বন (d) থেকে কার্বন (gr.)-এ রূপান্তর হলে সংক্রমণ তাপ $-1.895 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।



সংক্রমণজনিত তাপ থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করা যায়। উদাহরণস্বরূপ,



$$\begin{aligned} \text{বিক্রিয়াজনিত তাপ, } \Delta_{\text{r}}H^0 &= \Delta_{\text{f}}H^0_{\text{CO}_2(\text{g})} - \Delta_{\text{f}}H^0_{\text{C(d)}} \\ &= -393.51 - (-0.33) \\ &= -393.18 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

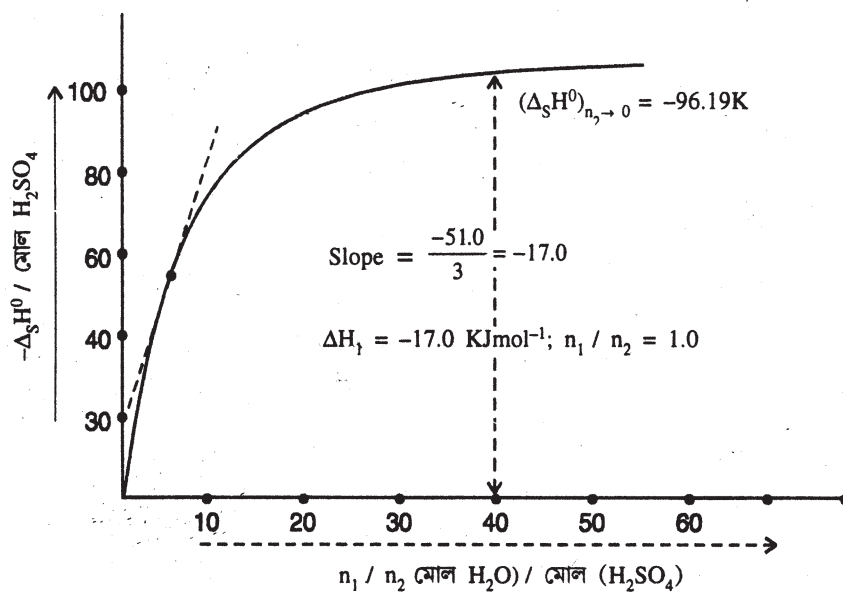
দ্রবণজনিত তাপ : যখন কোন দ্রাব (solute) দ্রাবকে (solvent) দ্রবীভূত করা হয়, তখন তাপ উদ্ভূত অথবা শোষিত হয়। দ্রাবের দ্রবণজনিত লঘুকরণের প্রক্রিয়ায় যে তাপ উদ্ভূত বা শোষিত হয় তাকে দু'ভাগে ভাগ করা যায়। 1. দ্রবণ-জনিত সমাকলন তাপ (integral heat of solution); 2. দ্রবণ-লঘুকরণ-জনিত অবকলন তাপ (differential heat of dilution)।

দ্রবণজনিত সমাকলন তাপ : নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এবং চাপে 1 mol দ্রাব n mol দ্রাবকে দ্রবীভূত করলে যে পরিমাণ দ্রবণজনিত তাপের পরিবর্তন হয় তাকে দ্রবণজনিত সমাকলন তাপ বলা হয়।

উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, 25°C উষ্ণতায় 1 bar চাপে 1 mol গাঢ় সালফিউরিক এসিডে 5 mol জল যোগ করে জলীয় দ্রবণ প্রস্তুত করলে $-58.03 \text{ KJ mol}^{-1}$ পরিমাণ দ্রবণজনিত তাপের পরিবর্তন হয়। 58.03 KJ পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয় এবং এই তাপের পরিবর্তনকে 5 mol জলে 1 mol H_2SO_4 -এর দ্রবণজনিত সমাকলন তাপ বলে। অর্থাৎ $\Delta_{\text{sdn}}H^0 = -58.03 \text{ KJ mol}^{-1}$ । (7.2) তালিকা থেকে দেখা যাচ্ছে যে, 1 mol জলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এবং চাপে দ্রবণজনিত তাপের যে পরিমাণ পরিবর্তন হয় 2 mol জলে, 5 mol জলে, 10 mol জলে সেই আনুপাতিক পরিমাণ দ্রবণজনিত তাপ উদ্ভূত হয় না। দ্রবণ ক্রমে লঘুকরণ করলে দ্রবণজনিত তাপের পরিবর্তনের মান সর্বোচ্চ সীমায় পৌঁছায়। এই মানকে সর্বোচ্চ সমাকলিত দ্রবণজনিত তাপ বলে। দ্রবণজনিত তাপের পরিবর্তন বনাম দ্রাবকের মোল সংখ্যার লেখচিত্র নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এবং চাপে দেওয়া হ'ল।

দ্রবণজনিত তাপের পরিমাণ দ্রাবের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। যেমন, প্রশম লবণের দ্রবণজনিত তাপ শূন্যের কাছাকাছি হবে। Na^+ এবং Cl^- আয়নের মধ্যে তড়িৎ-আকর্ষণজনিত শক্তি আছে বলে উচ্চ পরাবৈদ্যুত

স্থিরাঙ্ক বিশিষ্ট এবং দ্বিমেরু-ড্রামক বিশিষ্ট তরল জলে NaCl-এর কেলাস দ্রবীভূত হয়। Na⁺ এবং Cl⁻-এর আকর্ষণজনিত শক্তি অর্থাৎ জালক শক্তি (lattice energy) দ্রবণজনিত শক্তি (solvation energy)-র সঙ্গে সমান হ'লে বা কাছাকাছি হ'লে দ্রবণজনিত তাপ শূন্য বা তার কাছাকাছি হয়। [লেখচিত্র 7.3(a)]



চিত্র 7.3(a)

উপরের আলোচনা থেকে দেখা যায় যে, বিভিন্ন মোল সংখ্যায় দ্রবণজনিত তাপের পরিবর্তন বিভিন্ন কারণে, দ্রবণজনিত তাপ দ্রাব এবং দ্রাবকের মোলসংখ্যার উপর নির্ভর করে। (7.2) তালিকায় H₂SO₄(l)-এর দ্রবণজনিত তাপ দেওয়া হ'ল :

n_1/n_2 (মোল H ₂ O/মোল H ₂ SO ₄)	$\Delta_{\text{Soln}}H^0$ KJ mol ⁻¹
0.5	-15.73
1.0	-28.07
2.0	-41.92
5.0	-58.03
10.0	-67.03
20.0	-71.50
50.0	-73.35

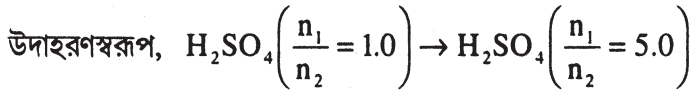
তালিকা (7.2) $H_2SO_4(l)$ এর দ্রবণজনিত তাপ।

n_1/n_2 (মোল H_2O /মোল H_2SO_4)	$\Delta_{\text{Soln}}H^0$ KJ mol ⁻¹
100.0	-73.97
1000.0	-78.58
10000.0	-87.07
100000.0	-93.64
∞	-96.19

তালিকা থেকে দেখা যাচ্ছে যে, অসীম লঘুতায় দ্রবণজনিত তাপের পরিবর্তন সর্বোচ্চ সীমায় পৌঁছায় এবং দ্রবণের অধিক লঘুকরণে তাপের পরিবর্তনে পার্থক্য দেখা দেয় না। কিন্তু, তালিকা থেকে এটাও স্পষ্ট যে, দ্রবণজনিত সমাকলন তাপের পরিবর্তনের পার্থক্য দুটি মোল সংখ্যার মধ্যে সমান নয়। দ্রবণের লঘুতার সঙ্গে দ্রবণজনিত তাপ বাড়তে থাকে এবং বৃদ্ধির হার লঘুকরণের প্রথম দিকে সর্বোচ্চ ও পরবর্তী কালে কমতে থাকে। দ্রবণজনিত তাপ দ্রাব এবং দ্রাবক উভয়ের মোল সংখ্যার উপর নির্ভরশীল।

দ্রবণ লঘুকরণজনিত অবকলন তাপ, $\Delta_{\text{Soln}}H^0$ মোলসংখ্যা n_1 , n_2 -এর উপর নির্ভরশীল।

দ্রবণ লঘুকরণজনিত অবকলন তাপ : নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও 1 বার চাপে যদি 1 mol দ্রাবে n_1 mol দ্রাবক এবং পরে n_2 mol দ্রাবক যোগ করা হয়, তাহলে এই দুটি দ্রবণজনিত তাপের পার্থক্যকে দ্রবণ লঘুকরণজনিত অবকলন তাপ বলে।



$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Soln}}H^0 &= \Delta_{\text{Soln}}H_2^0 - \Delta_{\text{Soln}}H_1^0 \\ &= -58.03 + 28.07 \\ &= -29.06 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

অতএব, স্পষ্টই দেখা যাচ্ছে যে, দ্রবণজনিত তাপ রাসায়নিক সংযুতির অণুসংখ্যার উপর নির্ভরশীল।

$$\Delta_{\text{Soln}}H^0 = \Delta_{\text{Soln}}H^0(n_1, n_2) \quad \dots(7.10)$$

ধরা যাক, n_1 এবং n_2 যথাক্রমে দ্রাবক এবং দ্রাবের অণুসংখ্যা।

অতএব, $\Delta_{\text{Soln}}H^0$ -র মোট পরিবর্তন :

$$d(\Delta_{\text{Soln}}H^0) = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{Soln}}H^0}{\partial n_1}\right)_{n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta_{\text{Soln}}H^0}{\partial n_2}\right)_{n_1} dn_2$$

অসীম লঘুতায়, $n_2 \rightarrow 0$... (7.11)

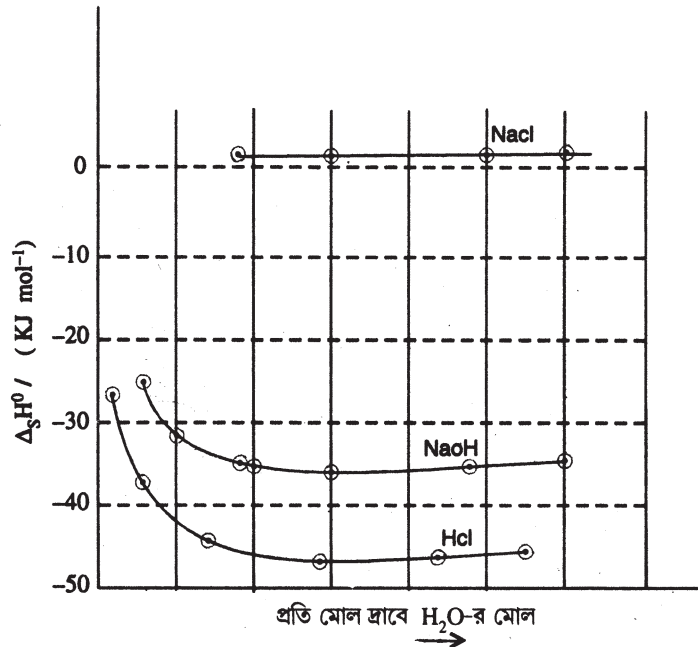
$$\Delta_{\text{soln}} H_1^0 = \left(\frac{\partial \Delta_s H^0}{\partial n_1} \right) n_2 \rightarrow 0$$

অতি গাঢ়তায়, $n_1 \rightarrow 0$... (7.12)

$$\Delta_{\text{soln}} H_2^0 = \left(\frac{\partial \Delta_s H^0}{\partial n_2} \right) n_1 \rightarrow 0$$

অতএব, $d(\Delta_{\text{soln}} H^0) = \Delta_{\text{soln}} H_1^0 n_1 + \Delta_{\text{soln}} H_2^0 n_2$

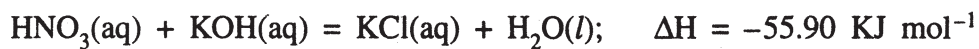
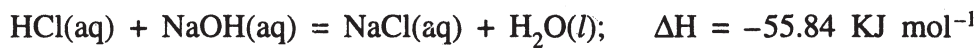
চিত্র 7.3(b)তে $-\Delta_{\text{soln}} H^0 / \text{mol H}_2\text{SO}_4$ বনাম n_1/n_1 মোল H_2O /মোল H_2SO_4 -এর লেখচিত্রটি দেখান হল।



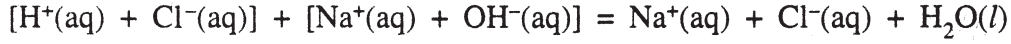
298K উষ্ণতায় দ্রবণজনিত সমাকলন তাপ

চিত্র 7.3(b)

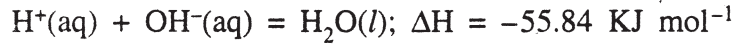
প্রশমন তাপ : সাধারণ উষ্ণতায় এক গ্রাম-তুল্যাক্ষ পরিমাণ অ্যাসিডের লঘু দ্রবণকে এক গ্রাম-তুল্যাক্ষ পরিমাণ ক্ষারের লঘু দ্রবণ দিয়ে প্রশমিত করলে যে তাপ পরিবর্তন হয় তাকে প্রশমন তাপ বলে। অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়েই তীব্র হলে এই তাপ পরিবর্তনের পরিমাণ সর্বদা মোটামুটিভাবে একই হয়, এই মান উভয়ের দ্রবণের লঘুতার উপর নির্ভর করে। অসীম লঘুতায় তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের এই প্রশমন তাপের (ΔH) মান হয় প্রায় -13.36 K Cal বা $-55.84 \text{ KJ mol}^{-1}$ । যেমন,



প্রশমন তাপের এই স্থিরতার কারণরূপ বলা যায় যে, তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের পারস্পরিক প্রশমনকালে প্রকৃতপক্ষে যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে, তাহ'ল অ্যাসিডের H^+ ও ক্ষারের OH^- আয়নের পারস্পরিক বিক্রিয়ায় জলের উৎপত্তি। বিক্রিয়াটি হ'ল :



অর্থাৎ আসলে বিক্রিয়াটি হ'ল,



উপরোক্ত বিভিন্ন প্রশমন ক্রিয়াতে একই বিক্রিয়া ঘটে, সুতরাং উহাদের তাপ পরিবর্তনও একই দেখা যায়। এই বিক্রিয়াতে $H - OH$ বন্ধন গঠিত হওয়ার জন্য তাপ উদ্ভূত হয়, অর্থাৎ প্রশমন তাপ (ΔH) সর্বদাই ঋণাত্মক হয়।

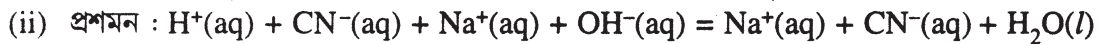
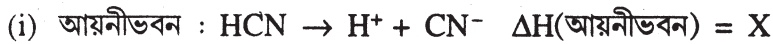
অবশ্য অ্যাসিড ও ক্ষারের কোন একটি অথবা দুটিই মৃদু প্রকৃতির হ'লে প্রশমন তাপের স্থিরতা বজায় থাকে না। এই তফাতের কারণ, মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষার সম্পূর্ণ আয়নিত থাকে না। প্রশমনের সঙ্গে সঙ্গে এদের আয়নীভবন চলতে থাকে। এই আয়নীভবনে তাপ শোষিত হয় এবং (ΔH)-এর মান ধনাত্মক হয়। সুতরাং প্রশমন ক্রিয়াতে যে তাপ উদ্ভূত হবে তা প্রশমন তাপ এবং আয়নীভবন তাপের বীজগাণিতিক যোগফল।

ধরা যাক, মৃদু অ্যাসিড HCN-এর দ্রবণকে লঘু NaOH দ্রবণ দ্বারা প্রশমিত করা হচ্ছে। এই ক্ষেত্রে দেখা যায়,



HCN-এর আয়নীভবন তাপ নিম্নলিখিতভাবে নির্ণয় করা হয় :

উপরোক্ত প্রশমন বিক্রিয়াটি দুভাবে হয়েছে ধরা হয়—



$$\Delta H(\text{প্রশমন}) = -55.84 \text{ KJ mol}^{-1}$$

(i) ও (ii) যোগ করে আমরা সম্পূর্ণ বিক্রিয়াটি পাই,



সুতরাং $\Delta_r H = \Delta H(\text{আয়নীভবন}) + \Delta H(\text{প্রশমন})$

অথবা, $\Delta H(\text{আয়নীভবন}) = \Delta_r H - \Delta H(\text{প্রশমন})$

$$= [-12.13 - (-55.84)] \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$= 43.71 \text{ KJ mol}^{-1}$$

অর্থাৎ প্রতি গ্রাম-অণু HCN আয়নীভবনের জন্য 43.71 KJ তাপ শোষণ করে নিয়েছে, তাই প্রশমন কালে উন্মোচিত তাপ মাত্র 12.13 KJ।

7.5 বন্ধনী শক্তি (Bond energy)

কোন যৌগের একটি নির্দিষ্ট বন্ধনী ভাঙতে যে পরিমাণ শক্তির প্রয়োজন হয় তাকে সেই বন্ধনীর বন্ধনশক্তি বলা হয়। যেহেতু, একটি যৌগে সাধারণত সব কটি একই ধরনের বন্ধনী থাকে না তাই বন্ধনী শক্তি যৌগে অবস্থিত পারিপার্শ্বিক মূলক-এর উপর নির্ভরশীল। বন্ধনী বিয়োজন শক্তিকে অনেক সময় বন্ধনী শক্তি হিসেবে বলা হয়। কিন্তু এই প্রস্তাবনা সঠিক নয়। বন্ধনী বিযুক্ত করার জন্য যে পরিমাণ শক্তির প্রয়োজন তাকে বন্ধনী বিয়োজন শক্তি বলে। বন্ধনীশক্তির সংজ্ঞা হ'ল।

পরীক্ষণীয় যৌগে দুটি নির্দিষ্ট পরমাণুর মধ্যে যে কটি বন্ধনী আছে সেই কটি বন্ধনীর গড় বিয়োজন শক্তিকে বন্ধনী শক্তি বলে।

বন্ধনী শক্তি এবং বন্ধনী বিয়োজন শক্তির মধ্যে পার্থক্য স্পষ্ট হবে যদি আপনারা জলের অণুর H-বিয়োজনের দিকে তাকান। $H_2O(g)$ যখন $H(g)$ এবং $OH(g)$ -এ বিয়োজিত হচ্ছে তখন বিয়োজন তাপ:



আবার, $OH(g)$ বিয়োজিত হয়ে $H(g)$ এবং $O(g)$ হ'লে বিয়োজন তাপ :



তাহলে O-H বন্ধনী শক্তি

$$\begin{aligned} \epsilon_{O-H} &= \frac{501.87 + 423.38}{2} \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= 462.63 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

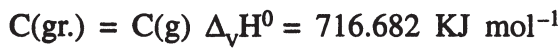
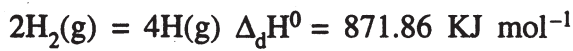
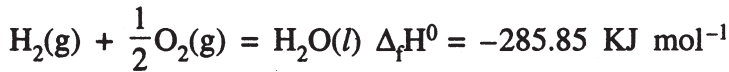
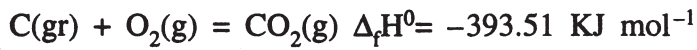
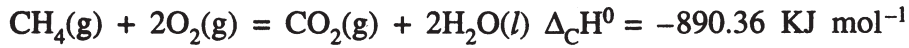
তাহলে দেখা যাচ্ছে, বন্ধনী বিয়োজন শক্তির গড় মান হ'ল বন্ধনীশক্তি। $H_2O(g)$ -এ $H(g)$ ও $OH(g)$ -এ বিয়োজনে বন্ধনী বিয়োজন শক্তি $501.87 \text{ KJ mol}^{-1}$ অথচ, $OH(g)$ -এ $H(g)$ ও $O(g)$ -এ বিয়োজনে বন্ধনী বিয়োজন শক্তি $423.38 \text{ KJ mol}^{-1}$ । তাহলে O-H বন্ধনী শক্তির মান $462.63 \text{ KJ mol}^{-1}$

বন্ধনী বিয়োজন শক্তি এবং বন্ধনী শক্তির মান এক হবে যখন অণু বিয়োজিত হয়ে পরমাণুতে পরিণত হবে :



এক্ষেত্রে বন্ধনী শক্তি এবং বন্ধনী বিয়োজন শক্তি সমান কারণ, H-H বন্ধনী বিয়োজিত হয়ে 2H(g) পরমাণু উৎপন্ন হচ্ছে।

যৌগের দহনজনিত তাপ থেকে বন্ধনী শক্তি গণনা করা সম্ভব। উদাহরণস্বরূপ, C-H-এর বন্ধনী শক্তি নিম্নলিখিত উপায়ে গণনা করা হয়।



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{d}}\text{H}^0_{\text{CH}_4(\text{g})} &= \Delta_{\text{c}}\text{H}^0_{\text{CH}_4} - \Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{CO}_2(\text{g})} - 2\Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} + \Delta_{\text{d}}\text{H}^0_{\text{H}_2(\text{g})} + \Delta_{\text{v}}\text{H}^0_{\text{C}(\text{gr})} \\ &= (-890.36 + 393.51 + 571.70 + 871.86 + 716.682) \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= 1663.39 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

অতএব, C-H বন্ধনী শক্তি,

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{C-H}} &= \frac{1663.39}{4} \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= 415.85 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

মিথেন C-H বন্ধনী বিয়োজন শক্তি হ'ল 472 KJ mol⁻¹



নিচে বন্ধনী শক্তির একটি তালিকা দেওয়া হ'ল :

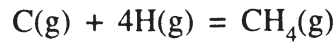
298K উষ্ণতায় বন্ধনী শক্তি

বন্ধন	বন্ধনী শক্তি (KJ mol ⁻¹)
H-H	435.89
C-C	345.6
N-N	163.0
O-O	146.0

বন্ধন	বন্ধনী শক্তি (KJ mol ⁻¹)
Cl-Cl	242.13
C-H	413.0
N-N	390.8
O-H	462.8
C-O	357.7

বন্ধনী শক্তির মান থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় : যে সমস্ত বিক্রিয়ায় এনথ্যালপির মান পাওয়া যায় না, সেই সমস্ত বিক্রিয়ার এনথ্যালপির পরিবর্তন বা বিক্রিয়াজনিত তাপ বন্ধনী শক্তির সাহায্যে নির্ণয় করা যায়। উদাহরণস্বরূপ, CH₄(g)-এর গঠনজনিত তাপ নিম্নলিখিত উপায়ে নির্ণয় করা যায় :

CH₄(g)-এর গঠনজনিত বিক্রিয়া :



C-H বন্ধনী শক্তি 413.0 KJ mol⁻¹ (তালিকা দ্রষ্টব্য)

$$\epsilon_{C-H} = 413.0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$4\epsilon_{C-H} = 1652.0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

তাহলে, C(g) + 4H(g) = CH₄(g) বিক্রিয়ার প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ -1652.0 KJ mol⁻¹

আবার, C(gr.) = C(g)-এর বাষ্পীভবনজনিত তাপ 716.82 KJ mol⁻¹।

2H₂(g) = 4H(g)-এর বিয়োজন শক্তি 871.86 KJ mol⁻¹

অতএব, CH₄(g)-এর গঠনজনিত তাপ

$$\Delta_f H^0_{CH_4(g)} = \Delta_f H^0 + \Delta_v H^0_{C(gr)} + \Delta_d H^0_{4H}$$

$$= (-1652.0 + 716.82 + 871.86) \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$= -63.32 \text{ KJ mol}^{-1}$$

CH₄(g)-এর গঠনজনিত তাপ = -63.32 KJ mol⁻¹

পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত CH₄(g)-এর গঠনজনিত তাপ = -74.475 KJ mol⁻¹

7.6 অনুশীলনী

1. সম্পূর্ণ প্রক্রিয়ার জন্য চাপ অপরিবর্তিত না হলেও প্রারম্ভিক এবং চূড়ান্ত চাপ কোন পরিবর্তনের সমান হলে ΔH কি Q -এর সমান হবে? তাহলে কী এই পরিবর্তন স্থির চাপে $Q = \Delta H$ এই সিদ্ধান্ত অমান্য করছে।

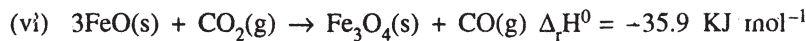
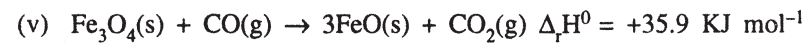
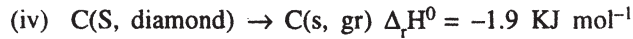
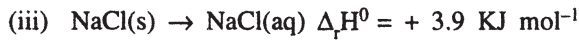
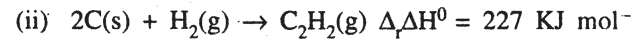
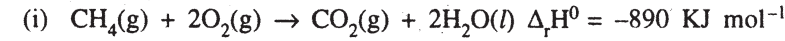
সূত্র : আবর্ত প্রক্রিয়া ধরে নিন।

2. মিথেন গ্যাসের গঠনজনিত তাপ জানা থাকলে দহনজনিত তাপ জানা যাবে কী?

$$[\text{সূত্র : } \Delta H_f = \Delta H_c(\Delta H_f^{\text{CO}_2(\text{g})} + \Delta H_f^{\text{H}_2\text{O}(\text{l})})$$

3. বন্ধনী শক্তি এবং বন্ধনী বিয়োজন শক্তি কী এক?
4. C-H-এর বন্ধনী শক্তি 413 KJ mol^{-1} বলতে কী বোঝায়?
5. H_2O অনুর H-O বন্ধনী শক্তি এবং OH মূলকে H-O বন্ধনী শক্তি কী এক?
6. বন্ধনী বিয়োজন শক্তি নির্ণয় করতে হলে পারিপার্শ্বিক মূলক জানা অত্যাবশ্যিক। ঠিক না ভুল? [উঃ ঠিক]
7. যৌগের গঠনজনিত তাপ সেই যৌগের বিয়োজন তাপের সমান কিন্তু বিপরীত চিহ্ন বিশিষ্ট—ঠিক না ভুল?
8. বিক্রিয়াজনিত তাপ উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল—ঠিক না ভুল? [উঃ ঠিক]
9. হেসের সূত্র তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত-ব্যাখ্যা করুন।

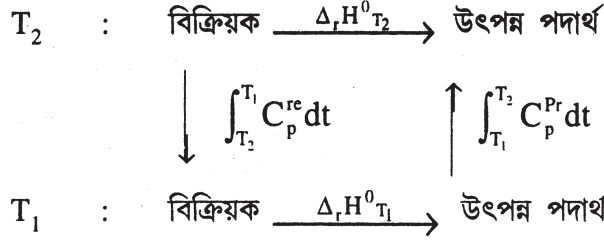
10. নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলিকে $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ$ আকারে লেখ :



উপরি-উক্ত বিক্রিয়াগুলি তাপ-মোচী না তাপ-গ্রাহী? বিক্রিয়াগুলি কথায় লেখ।

7.7 এন্থ্যালপির উষ্ণতা নির্ভরশীলতা

সাধারণত, 298 K উষ্ণতায় প্রমাণ এন্থ্যালপির মান নির্ণয় করা হয়। অন্য উষ্ণতায় প্রমাণ এন্থ্যালপির মান নির্ণয় করতে হলে নিচের ছক অনুযায়ী করা হয়। এন্থ্যালপির এই উষ্ণতা নির্ভরশীলতার উপর ভিত্তি করেই একটি উষ্ণতায় প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন জানা থাকলে ভিন্ন উষ্ণতায় প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন জানা সম্ভব।



T_2 K উষ্ণতায় বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন $\Delta_r H^0_{T_2}$ । আবার T_1 K উষ্ণতায় বিক্রিয়ক থেকে ভিন্ন পথে T_2 K উষ্ণতায় উৎপন্ন পদার্থ পাওয়া সম্ভব। বিক্রিয়ক (T_2) \rightarrow বিক্রিয়ক (T_1) \rightarrow উৎপন্ন পদার্থ (T_1) \rightarrow উৎপন্ন পদার্থ (T_2) এই পথে বিক্রিয়া সম্পন্ন করা যায়। তাহলে,

$$\Delta_r H^0_{T_2} = \int_{T_2}^{T_1} C_p^{re} dT + \Delta_r H^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^{Pr} dT \quad \dots(7.13)$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r H^0_{T_2} - \Delta_r H^0_{T_1} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p^{Pr} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p^{re} dt \\
&= (C_p^{Pr} - C_p^{re}) \int_{T_1}^{T_2} dT \quad \dots(7.14)
\end{aligned}$$

ধরে নেওয়া হয়েছে যে, C_p^{Pr} এবং C_p^{re} উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল নয়।

$$\Delta_r H^0_{T_2} - \Delta_r H^0_{T_1} = \Delta_r C_p (T_2 - T_1) \quad \dots(7.15)$$

$$\text{অতএব, } d(\Delta_r H^0) = \Delta_r C_p dT$$

$$\text{অথবা, } \frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r C_p \quad \dots(7.16)$$

অর্থাৎ, বিক্রিয়াজনিত নর্মাল এন্থ্যালপির পরিবর্তন উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। উষ্ণতার সঙ্গে বিক্রিয়াজনিত নর্মাল এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সমীকরণকে কার্চফের সমীকরণ (Kirchoff's equation) বলা হয়।

আপেক্ষিক তাপ উষ্ণতা নির্ভরশীল হওয়ায় সমাকলনটিকে নিম্নলিখিত উপায়ে সমাধান করা যায় :

$$\Delta_r C_p = \Delta_r \alpha + \Delta_r \beta T + \Delta_r \gamma T^2 + \dots$$

$$\text{অতএব, } \int_{T_1}^{T_2} d(\Delta_r H^0) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\text{আবার, } \Delta_r C_p = \sum_i \gamma_i C_{p,i}^0 \quad \dots(7.17)$$

γ_i = i -তম উপাদানের রাসায়নিক সংযুতি।

$C_{p,i}^0$, i = i -তম উপাদানের আপেক্ষিক তাপ প্রতি মোলে।

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta_r H^0) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r \alpha + \Delta_r \beta T + \Delta_r \gamma T^2 + \dots)$$

$$\text{অথবা, } \Delta_r H_{T_2}^0 - \Delta_r H_{T_1}^0 = \Delta_r \alpha (T_2 - T_1) + \Delta_r \beta \frac{T_2^2 - T_1^2}{2} + \Delta_r \gamma \frac{T_2^3 - T_1^3}{3} + \dots$$

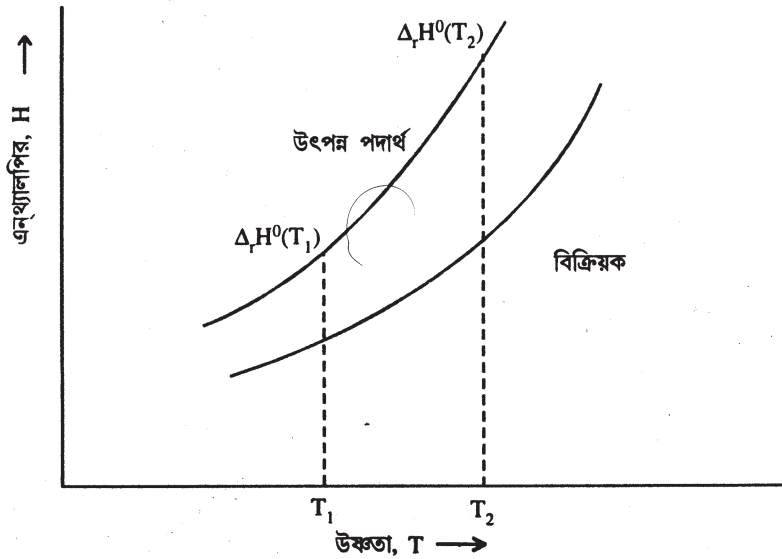
$$\text{অথবা, } \Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \Delta_r \alpha (T_2 - T_1) + \Delta_r \beta \frac{T_2^2 - T_1^2}{2} + \Delta_r \gamma \frac{T_2^3 - T_1^3}{3} + \dots \quad \dots(7.18)$$

যদি $T_1 = 0\text{K}$ উষ্ণতা ধরে নেওয়া হয়, তাহলে

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \Delta_r \alpha T_2 + \Delta_r \beta \frac{T_2^2}{2} + \Delta_r \gamma \frac{T_2^3}{3} + \dots \quad \dots(7.19)$$

তাপরাসায়নিক তালিকায় সাধারণত 298 K উষ্ণতায় বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন অন্তর্ভুক্ত হয়। তাপরাসায়নিক বিক্রিয়া অথবা দশা পরিবর্তনে উপরিউক্ত সমীকরণটি লেখা যায় :

$$\Delta_r H_T^0 = H_T^0 - H_{298\text{K}}^0 = \int_{298\text{K}}^T \bar{C}_P^0 dT \quad \dots(7.20)$$



চিত্র 7.4

এন্থ্যালপির পরিবর্তনের উষ্ণতা লেখ-চিত্র। (কার্চফের সমীকরণ)

$$\text{অথবা, } H_T^0 = H_{298\text{K}}^0 - \int_{298\text{K}}^T \bar{C}_P^0 dT \quad \dots(7.21)$$

কার্চফের সমীকরণ থেকে যে কোন উষ্ণতায় এন্থ্যালপির পরিবর্তন নির্ণয় করা সম্ভব যদি 298 K উষ্ণতায় বা ভিন্ন কোন উষ্ণতায় এন্থ্যালপির পরিবর্তন জানা থাকে।

7.8 স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের সম্পর্ক

তাপরসায়ন শাস্ত্রে বিক্রিয়াজনিত তাপ রুদ্ধতাপ ক্যালরিমিটার দ্বারা স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে নির্ণয় করা হয়। সাধারণত, রাসায়নিক বিক্রিয়াজনিত তাপ স্থির চাপে সম্পন্ন হয়। আবার, দহনজনিত বিক্রিয়া রুদ্ধতাপ ক্যালরিমিটারে স্থির আয়তনে সম্পন্ন করা হয়। স্থির চাপ ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের মধ্যে সম্পর্ক নির্ণয় করতে না পারলে তাপরাসায়নিক তথ্য জানা সম্ভব নয়। স্থির আয়তনে রুদ্ধতাপ ক্যালরিমিটারে দহনজনিত তাপের মান ব্যবহার করে স্থির চাপে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করা যায়।

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র ব্যবহার করে আমরা পাই : $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, স্থির চাপে।

স্থির চাপে, $\Delta H = Q_p$ এবং স্থির আয়তনে, $\Delta U = Q_v$

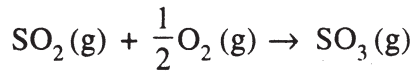
আবার ধরে নেওয়া হয়েছে যে, বিক্রিয়ক এবং উৎপন্ন পদার্থ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মেনে চলে :
অর্থাৎ $P\Delta V = \Delta\gamma RT$.

অতএব, $Q_p = Q_v + \Delta\gamma RT$... (7.22)

অথবা, $\Delta H = \Delta U + \Delta\gamma RT$... (7.23)

যেখানে, $\Delta\gamma$ হ'ল উৎপন্ন পদার্থ এবং বিক্রিয়কের রাসায়নিক সংযুতির মধ্যে পার্থক্য। অর্থাৎ পরীক্ষামূলক পদ্ধতি দ্বারা নির্ণীত দহনজনিত তাপকে বিক্রিয়াজনিত তাপে পরিবর্তন করতে হলে উপরি-উক্ত সমীকরণ আবশ্যিক।

উদাহরণস্বরূপ, 298 K উষ্ণতায় $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$ বিক্রিয়াটির স্থির আয়তনে দহনজনিত তাপ -97.03 KJ। স্থির চাপে বিক্রিয়াজনিত তাপ নিম্নলিখিত উপায়ে গণনা করা হয় :



$$\Delta\gamma = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}$$

$$Q_p = -97.03 - \frac{1}{2} RT$$

$$= -97.03 - \frac{1}{2} \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298$$

$$= -97.03 - 1.238$$

$$= -98.268 \text{ KJ}$$

অর্থাৎ, স্থির চাপে বিক্রিয়াজনিত তাপ = -98.268 KJ । বিক্রিয়াটিতে স্থির চাপে 98.268 KJ পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয়।

7.9 সারাংশ

- তাপ-রসায়নের মূল সূত্র—লাভয়সিয়া ও লাপ্লাসির সূত্র; হেসের স্থির-তাপ সমাহারের সূত্র।
- হেসের সূত্র তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত। স্থির চাপে তাপের পরিবর্তন এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান।

$$Q = \Delta H, \text{ স্থির চাপে}$$

- বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপ—দহনজনিত তাপ, গঠনজনিত তাপ, সংক্রমণ জনিত তাপ, দ্রবণজনিত তাপ, প্রশমন তাপ এবং এদের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক।
- বন্ধনী শক্তি—বন্ধনী শক্তির মান থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ; আবার বিক্রিয়াজনিত তাপ থেকে বন্ধনী শক্তির পরিমাপ।
- এন্থ্যালপির উষ্ণতা নির্ভরশীলতা—কার্চফের সমীকরণ :

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p$$

- স্থির চাপ ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক।

$$Q_p = Q_v + \Delta \gamma RT$$

7.10 গাণিতিক উদাহরণ

1. প্রপিন হাইড্রোজিনেশনের প্রমাণ বিক্রিয়া এন্থ্যালপি

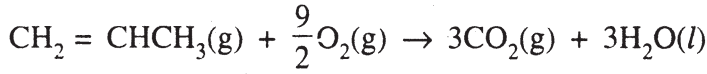
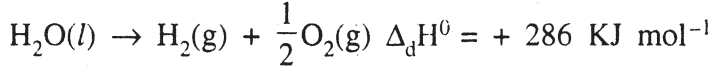
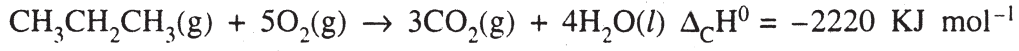
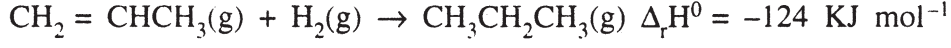


প্রপেনের নর্মাল দহনজনিত এন্থ্যালপি

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) - 2220 \text{ KJ mol}^{-1}$ । প্রপিনের নর্মাল দহনজনিত এন্থ্যালপি গণনা করুন।

উঃ প্রপিনের দহনজনিত বিক্রিয়া : $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

বিক্রিয়াগুলিকে পরপর সাজিয়ে লিখলে :

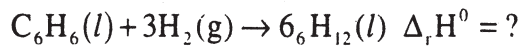
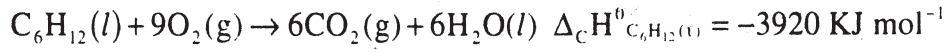
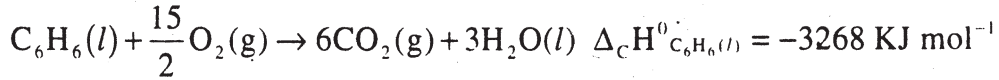


$$\begin{aligned} \Delta_c H^0_{\text{Propene}} &= \Delta_f H^0 + \Delta_c H^0 + \Delta_d H^0 \\ &= (-124 - 2220 + 286) \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= -2058 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

উঃ প্রপিনের নর্মাল দহনজনিত তাপ $-2058 \text{ KJ mol}^{-1}$

2. বেঞ্জিন এবং সাইক্লোহেক্সেনের দহনজনিত এন্থ্যালপি যথাক্রমে $-3268 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং $-3920 \text{ KJ mol}^{-1}$ । বেঞ্জিনের হাইড্রোজিনেশনের এন্থ্যালপি গণনা করুন।

উঃ বেঞ্জিন এবং সাইক্লোহেক্সেনের দহনজনিত বিক্রিয়া :

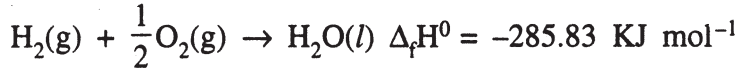
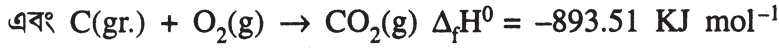
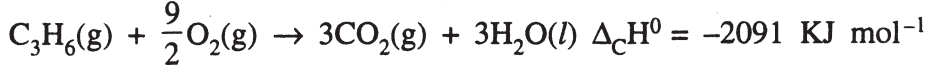


$$\begin{aligned} \Delta_f H^0 &= \Delta_c H^0_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} - \Delta_c H^0_{\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})} + 3\Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \\ &= (-3268 + 3920 - 3 \times 285.83) \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= (-3268 + 3920 - 857.49) \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= -205.49 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

উঃ বেঞ্জিনের হাইড্রোজিনেশনজনিত তাপ $-205.49 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।

3. 298 K উষ্ণতায় সাইক্লোপ্রোপেন-এর নর্মাল দহনজনিত এন্থ্যালপি $-2091 \text{ KJ mol}^{-1}$ । 298 K উষ্ণতায় $\text{CO}_2(\text{g})$ এবং $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -এর নর্মাল গঠনজনিত তাপ যথাক্রমে $-393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং $-285.83 \text{ KJ mol}^{-1}$ । সাইক্লোপ্রোপেনের গঠনজনিত তাপ গণনা করুন।

উঃ সাইক্লোপ্রোপেন-এর দহনজনিত বিক্রিয়া :

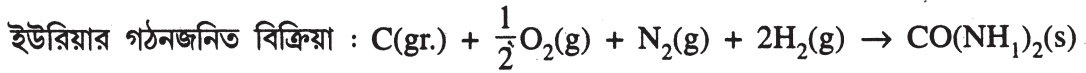


সাইক্লোপ্রোপেন-এর গঠনজনিত তাপ,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})} &= 3\Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{CO}_2(\text{g})} + 3\Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta_{\text{C}}\text{H}^0_{\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})} \\ &= \{3 \times -393.51 + 3 \times -285.83 - (-2091)\} \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= +53.01 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

উঃ সাইক্লোপ্রোপেনের গঠনজনিত তাপ +53.01 KJ mol⁻¹।

4. ইউরিয়ার নর্মাল গঠনজনিত তাপ-333.51 KJ mol⁻¹ হ'লে যৌগটির নর্মাল গঠনজনিত আভ্যন্তরীণ শক্তি নির্ণয় কর।



অতএব, $\Delta\gamma = \left(1 - 4 \frac{1}{2}\right) = -3 \frac{1}{2}$

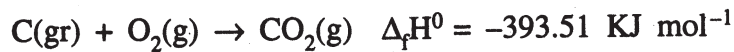
ইউরিয়ার গঠনজনিত আভ্যন্তরীণ শক্তি,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}\text{U}^0 &= \Delta_{\text{f}}\text{H}^0 - \Delta\gamma\text{RT} \\ &= (-333.51 + 3.5 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298) \text{ mol}^{-1} \\ &= (-333.51 + 8.667) \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= -324.843 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

উঃ ইউরিয়ার গঠনজনিত আভ্যন্তরীণ শক্তি -324.843 KJ mol⁻¹

৫. গ্রাফাইট ও ডায়মণ্ডের নর্মাল দহনজনিত বিক্রিয়া যথাক্রমে -393.51 KJ mol⁻¹ এবং -395.41 KJ mol⁻¹। গ্রাফাইট থেকে ডায়মণ্ডের সংক্রমণ তাপ নির্ণয় করুন।

উঃ C(gr) ও C(d)-এর দহনজনিত বিক্রিয়া :



গ্রাফাইট থেকে ডায়মণ্ডের সংক্রমণজনিত তাপ

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{C}(\text{gr}) \rightarrow \text{C}(\text{d})} &= \Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{C}(\text{gr}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})} - \Delta_{\text{f}}\text{H}^0_{\text{C}(\text{d}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})} \\ &= \{-393.51 - (-395.41)\} \text{ KJ mol}^{-1} \\ &= +1.9 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

উঃ কার্বন গ্রাফাইট থেকে কার্বন ডায়মণ্ডের সংক্রমণ তাপ + 1.9 KJ mol⁻¹।

6. 298 K উষ্ণতায় CO(g)-এর নর্মাল দহনজনিত এন্থ্যালপি -282.984 KJ mol⁻¹। (i) 500 K উষ্ণতায় এবং (ii) 100 K উষ্ণতায় CO(g)-এর দহনজনিত এন্থ্যালপি কত? $C_p^{CO(g)} = 29.11$ JK⁻¹mol⁻¹ এবং $C_p^{CO_2(g)} = 37.11$ JK⁻¹ mol⁻¹। $C_p^{O_2(g)} = 29.355$ JK⁻¹ mol⁻¹।

উঃ কার্চফের সমীকরণ থেকে আমরা জানি $\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p$

সমীকরণটির সমাকলিত রূপ : $\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

$\Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ = \Delta C_p(T_2 - T_1)$, যদি C_p^{Pr} এবং C_p^{re} উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল নয়।

(i) 298 K থেকে 500 K উষ্ণতায় CO(g)-এর দহনজনিত এন্থ্যালপির পরিবর্তন :

$$\Delta H_{500K}^\circ = \Delta H_{298K}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{500K}^\circ &= -282.984 + \left(C_p^{CO_2(g)} - C_p^{CO(g)} - \frac{1}{2} C_p^{O_2(g)} \right) (T_2 - T_1) \\ &= -282.984 + (37.11 - 29.11 - 14.68) \times 10^{-3} \times (500 - 298) \\ &= -282.984 - 6.68 \times 10^{-3} \times 202 \\ &= -282.984 - 1.349 \\ &= -284.333 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

উঃ 500 K উষ্ণতায় CO(g)-এর দহনজনিত তাপ -284.333 KJ mol⁻¹।

(ii) 298 K থেকে 1000 K উষ্ণতায় CO(g)-এর দহনজনিত এন্থ্যালপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta H_{1000K}^\circ &= \Delta H_{298K}^\circ + \Delta C_p(T_2 - T_1) \\ &= -282.984 + 37.11 - 9.11 - 14.68) \times 10^{-3} \times (1000 - 298) \\ &= -282.984 - 6.68 \times 10^{-3} \times 702 \\ &= -282.984 - 4.689 \\ &= -287.673 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

উঃ 100 K উষ্ণতায় CO(g)-এর দহনজনিত তাপ -287.673 KJ mol⁻¹।

7.11 প্রশ্নমালা

1. ইথাইল বেঞ্জিনের নর্মাল গঠনজনিত তাপ -12.5 KJ mol⁻¹। এই যৌগের নর্মাল দহনজনিত তাপ কত হবে যদি CO₂(g)-এর গঠনজনিত তাপ এবং H₂O(l)-এর নর্মাল গঠনজনিত তাপ যথাক্রমে -393.51 KJ mol⁻¹ এবং -187.78 KJ mol⁻¹।

2. 1-হেক্সিন থেকে হেক্সেনে পরিবর্তনে নর্মাল হাইড্রোজিনেশন তাপ গণনা করুন। দেওয়া আছে 1-হেক্সিনের নর্মাল দহনজনিত তাপ $-4003 \text{ KJ mol}^{-1}$ । $\text{CO}_2(\text{g})$ -এর এবং $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -এর নর্মাল গঠনজনিত তাপ যথাক্রমে $-393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং $-187.78 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।
3. সাইক্লোপ্রোপেনের নর্মাল দহনজনিত তাপ $-2091 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং $\text{CO}_2(\text{g})$ এবং $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -এর গঠনজনিত তাপ যথাক্রমে $-393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং $-187.78 \text{ KJ mol}^{-1}$ । সাইক্লোপ্রোপেনের নর্মাল গঠনজনিত তাপ গণনা করুন। প্রোপিনের গঠনজনিত তাপ $+20.42 \text{ KJ mol}^{-1}$ । সাইক্লোপ্রোপেন থেকে প্রোপিনে পরিবর্তনের নর্মাল সমাবয়বীকরণ তাপ গণনা করুন।
4. তরল মিথাইল এসিটেটের নর্মাল গঠনজনিত তাপ -442 KJ mol^{-1} । মিথাইল এসিটেটের নর্মাল আভ্যন্তরীণ শক্তিজনিত তাপ গণনা করুন।
5. 120 mg ন্যাপথালিন দহনে বন্ধ ক্যালরিমিটারের উষ্ণতা 3.05 K বৃদ্ধি পায়। 100 mg ফেনলের দহনে ক্যালরিমিটারের উষ্ণতা কত বৃদ্ধি পাবে নির্ণয় করুন।
6. 0.2715 gm ফ্রাঙ্কোজ বন্ধ ক্যালরিমিটারে পোড়ালে (ক্যালরিমিটারের ধ্রুবক 641 JK^{-1}) উষ্ণতা 9.69 K বৃদ্ধি পায়।।
(ক) নর্মাল আগবিক দহনজনিত তাপ, (খ) নর্মাল দহনজনিত আভ্যন্তরীণ শক্তি এবং (গ) গ্লুকোজের নর্মাল গঠনজনিত তাপ গণনা করুন।
[(ক) $-2.81 \times 10^3 \text{ KJ mol}^{-1}$
(খ) $-2.81 \times 10^3 \text{ KJ mol}^{-1}$
(গ) $-1.27 \times 10^3 \text{ KJ mol}^{-1}$]
7. 2.5 gm গ্লুকোজ বায়ুতে পোড়ালে কী পরিমাণ তাপ উৎপন্ন হয় নির্ণয় করুন। এই তাপের শতকরা 25 ভাগ কার্বে পরিণত করা গেলে 65 Kg ওজনের একজন লোক কতটা উঁচুতে উঠতে পারবে? [16m]
8. নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলি $0 = \sum_j \gamma_j$; J আকারে প্রকাশ করুন, রাসায়নিক সংযুতির সংখ্যায় চিহ্নিত করুন, এবং বিক্রিয়াগুলি তাপমোচী না তাপগ্রাহী বলুন :
- (ক) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Delta_r H^0 = -890 \text{ KJ mol}^{-1}$
(খ) $2\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \Delta_r H^0 = +227 \text{ KJ mol}^{-1}$
(গ) $\text{NaCl}(\text{s}) = \text{NaCl}(\text{aq}) \Delta_r H^0 = +3.9 \text{ KJ mol}^{-1}$
9. নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির বিক্রিয়াজনিত তাপ এবং বিক্রিয়াজনিত আভ্যন্তরীণ শক্তি নির্ণয় করুন :
 $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$
দেওয়া আছে, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) \Delta_r H^0 = -184.62 \text{ KJ mol}^{-1}$
 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Delta_r H^0 = -483.64 \text{ KJ mol}^{-1}$
[-114.40 KJ mol⁻¹; -109.44 KJ mol⁻¹]
10. ইথেনের দহনজনিত তাপ $-1559.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ হলে C-C বন্ধনী শক্তি গণনা করুন। $\text{CO}_2(\text{g})$ এবং $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ -এর গঠনজনিত তাপ $-393.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং $-187.78 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।

উত্তরমালা :

গননামূলক প্রশ্নমালা :

$$\Delta U = 0; \Delta H = 0$$

1. (a) $W = -1.62 \text{ KJ}; Q = +1.62 \text{ KJ}$.
(b) $W = -1.38 \text{ KJ}; Q = +1.38 \text{ KJ}$.
(c) $W = Q = 0$
2. $W = +3.10 \text{ KJ}; Q = -40.656 \text{ KJ}; \Delta U = -37.55 \text{ KJ}; \Delta H = -40.656 \text{ KJ}$.
3. (a) $Q = +2.625 \text{ KJ}; W = -1.452 \text{ KJ}; \Delta U = 1.1725 \text{ KJ}; \Delta H = 2.625 \text{ KJ}$.
(b) $Q = +1.1725 \text{ KJ}; W = 0; \Delta U = 1.1725 \text{ KJ}; \Delta H = 2.625 \text{ KJ}$.
4. $W = +4.1 \text{ KJ}; Q = 0; \Delta U = +4.1 \text{ KJ}; \Delta H = +5.4 \text{ KJ}; P_f = 5.2 \text{ atm}; V_f = 11.8 \text{ L}$.
5. (a) $\Delta U = +26.8 \text{ KJ}; \Delta H = +28.3 \text{ KJ}; Q = +28.3 \text{ KJ}; W = -1.45 \text{ KJ}$.
(b) $\Delta U = +26.8 \text{ KJ}; \Delta H = +28.3 \text{ KJ}; Q = +26.8 \text{ KJ}; W = 0$
6. $W = +4.1 \text{ KJ}; Q = 0; \Delta U = +4.1 \text{ KJ}; \Delta H = +5.4 \text{ KJ}; P_f = 5.2 \text{ atm}; V_f = 11.8 \text{ L}$
7. $Q = +13 \text{ KJ}; W = -1.04 \text{ KJ}; \Delta U = +11.96 \text{ KJ}; \Delta H = +13 \text{ KJ}$.
8. $\Delta U = +249.3 \text{ J}; \Delta H = 415.5 \text{ J}$
9. A. (a) $Q = 0; T_f = 157.9 \text{ K}; \Delta U = -W = -1.77 \text{ KJ}; \Delta H = -2.95 \text{ KJ}$.
(b) $Q = 0; T_f = 204 \text{ K}; \Delta U = -W = -1.197 \text{ KJ}; \Delta H = -1.194 \text{ KJ}$.
B. (a) $Q = 0; T_f = 189.87 \text{ K}; \Delta U = -W = -2.288 \text{ KJ}; \Delta H = -3.203 \text{ KJ}$.
(b) $Q = 0; T_f = 231.43; \Delta U = -W = -1.424 \text{ KJ}; \Delta H = -1.994 \text{ KJ}$.
(c) $\Delta U, W$ এবং ΔH -এর মান n -গুণিতক হবে।
10. $W = 0.164 \text{ J}$.
11. $P_i = 354 \text{ atm}$.

6 - 17

12. $\Delta H = -3.641 \text{ KJ}$.
13. $\Delta H = +291 - \text{J}$.

7 - 11

1. $\Delta_f H^0_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5} = -4564.7 \text{ KJ mol}^{-1}$
2. $\Delta H^0 = -126 \text{ KJ mol}^{-1}$
3. $\Delta_f H^0_{\text{C}_3\text{H}_6} = +53 \text{ KJ mol}^{-1}$
 $\Delta_{\text{iso}} H^0 = -33 \text{ KJ mol}^{-1}$
4. $\Delta_{\text{int.}} H^0_{\text{CH}_3\text{COOH}_3} = -432 \text{ KJ mol}^{-1}$
5. 2.05 K
6. $\Delta_{\text{Comb}} H^0_{\text{fructose}} = -2.81 \times 10^3 \text{ KJ mol}^{-1}$
 $\Delta_{\text{Comb.int.}} H^0_{\text{fructose}} = -2.81 \times 10^3 \text{ KJ mol}^{-1}$
 $\Delta_f H^0_{\text{Glucose}} = -1.27 \times 10^3 \text{ KJ mol}^{-1}$.
7. $39 \text{ KJ}; 16 \text{ gm}$.
8. $\Delta_f H = -114.40 \text{ KJ mol}^{-1}; \Delta_{\text{int.}} H_{\text{en.}} = -109.44 \text{ KJ mol}^{-1}$.
10. $349.54 \text{ KJ mol}^{-1}$

একক ৪ □ তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র

গঠন

- 8.1 প্রস্তাবনা
 - উদ্দেশ্য
- 8.2 দ্বিতীয় সূত্রের বিবৃতি
- 8.3 দ্বিতীয় সূত্রের গাণিতিক সম্ভাবনা
 - 8.3.1 কার্নো চক্র
- 8.4 উষ্ণতার তাপগতীয় সংজ্ঞা
- 8.5 কার্নো উপপাদ্য
- 8.6 এনট্রপির তাপগতীয় সংজ্ঞা
- 8.7 কার্নো হিমায়ক
- 8.8 কার্নো চক্রের এনট্রপি-উষ্ণতার লেখচিত্র অঙ্কন এবং এই চক্রের কৃতকার্যের গণনা
- 8.9 অনুশীলনী—1
- 8.10 গাণিতিক উদাহরণ
- 8.11 পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এনট্রপির পরিবর্তন
- 8.12 গ্যাস মিশ্রণে এনট্রপির পরিবর্তন
- 8.13 অনুশীলনী—2
- 8.14 গাণিতিক উদাহরণবলী
- 8.15 ক্লসিয়াসের উপপাদ্য এবং অসমীকরণ
- 8.16 এনট্রপির ভৌত ধারণা
- 8.17 সারাংশ
- 8.18 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী ও উত্তরমালা

8.1 প্রস্তাবনা

বাস্তব অভিজ্ঞতা থেকে দেখা যায় যে, কোনো কোনো পরিবর্তন স্বতঃস্ফূর্ত আবার কোনো কোনো পরিবর্তন তা নয়। যেমন, কোনো সিলিঙারে আবদ্ধ গ্যাসকে মুক্ত করলে সেই গ্যাস সারা ঘরে ছড়িয়ে পড়ে; কিন্তু সারা ঘরে ছড়িয়ে থাকা গ্যাস আপনা-আপনি সিলিঙারের ভিতর প্রবেশ করে না। একটি উত্তপ্ত লোহার টুকরো ফেলে রাখলে শীতল হ'য়ে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা অর্জন করে; কিন্তু, লোহার টুকরোটি পারিপার্শ্বিক মাধ্যম থেকে তাপ গ্রহণ করে উষ্ণ হতে পারে না। কোনো গ্যাস মিশ্রণ আপনা-আপনি দুই বা ততোধিক গ্যাসে পৃথক হতে পারে না। আবার, একটি সমসত্ত্ব দ্রবণ আপনা-আপনি গাঢ় এবং লঘু দ্রবণে পৃথক হয় না। অতএব, কোনো কোনো পরিবর্তন স্বতঃস্ফূর্ত এবং সেই সমস্ত পরিবর্তন একমুখী।

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের সাহায্যে আমরা শক্তির রূপান্তর এবং সমতুল্যতার সমীকরণ পাই। কিন্তু, পরিবর্তনটি কোন্ দিকে হবে তা প্রথম সূত্র নির্দেশ করতে পারে না। কারণ আভ্যন্তরীণ শক্তি এবং এনথ্যালপির পরিবর্তন স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের দিকনির্দেশ করতে পারে না। যেমন, বেশিরভাগ স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের ক্ষেত্রেই ΔU এবং ΔH -এর মান ঋণাত্মক রাশি। আবার, 25°C উষ্ণতায় এবং 10 mm চাপে জল তরল থেকে বাষ্পে পরিণত হ'লে আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনের মান 41.45 KJ mol^{-1} । অতএব, আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনকে স্বতঃস্ফূর্ততার বৈশিষ্ট্য হিসেবে ধরা যাবে না। সাধারণত এনথ্যালপির পরিবর্তন স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের ক্ষেত্রে ঋণাত্মক। কিন্তু, 848 K উষ্ণতায় SiO_2 -এর পরিবর্তনে ΔH -এর মান ধনাত্মক। অতএব, ΔH -এর মানও স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের বৈশিষ্ট্য হিসেবে গণ্য হবে না।

স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের দিকনির্দেশের জন্য 1850 সালে ক্লসিয়াস এনট্রপির ধারণার প্রবর্তন করেন। স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনে এনট্রপির মান সর্বদাই বৃদ্ধি পায়। পরিবর্তন সাম্যাবস্থায় পৌঁছোলে এনট্রপির মান সর্বোচ্চ সীমায় পৌঁছোয়।

উদ্দেশ্য : এই এককটি পাঠ করে আপনি—

- দ্বিতীয় সূত্রের বিবৃতি জানতে পারবেন
- কার্ণো উপপাদ্য ও এনট্রপির তাপগতীয় সংজ্ঞা ব্যাখ্যা করতে পারবেন
- এনট্রপির ভৌত ধারণা করতে সক্ষম হবেন
- বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় এনট্রপির পরিবর্তনের গণনা করতে সক্ষম হবেন
- ক্লসিয়াসের উপপাদ্য এবং অসমীকরণের বিষয়ে জানতে পারবেন

8.2 দ্বিতীয় সূত্রের বিবৃতি

এই সূত্রটি অভিজ্ঞতালব্ধ। যে সকল অভিজ্ঞতা শক্তির রূপান্তরের দিক বা পরিমাণ নির্দেশ করে তাই দ্বিতীয় সূত্রের অন্তর্গত। বস্তুতঃ এই অভিজ্ঞতা প্রকাশে দ্বিতীয় সূত্রটিকে নানা রকমের সংজ্ঞায় প্রকাশ করা হয়েছে, যদিও মূল উদ্দেশ্য একই। লক্ষ্য করা যায় যে, স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন মাত্রই একমুখী পরিবর্তন অর্থাৎ, অপরাবর্ত

পরিবর্তন। কোনো একটি সাম্যাবস্থা থেকে যদি নির্দিষ্ট-স্তর প্রসারণ বা সঙ্কোচনের মাধ্যমে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় পৌঁছানো যায়, তাহলে সেই পরিবর্তনকে অপরাবর্ত পরিবর্তন বলা হয়। অর্থাৎ, এই সমস্ত পরিবর্তনে বাইরে থেকে কোন কার্য তন্ত্রের উপর না করলে তন্ত্র পূর্বাবস্থায় ফিরে আসে না। তাপগতিতন্ত্রের দ্বিতীয় সূত্রে মূলতঃ স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের দিকনির্দেশ এবং সেই স্থিতিমাপের সর্বোচ্চ সীমার আলোচনা করা হয়। এই কারণে দ্বিতীয় সূত্র হিসাবে বলা যেতে পারে—“সমস্ত স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনই অপরাবর্ত্য এবং একমুখী” অথবা, “প্রকৃতিতে স্বাভাবিক স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনগুলো সাম্যাবস্থা পেতে চেষ্টা করে।”

কেলভিন-প্ল্যাঙ্কের বিবৃতি অনুযায়ী দ্বিতীয় সূত্রে নিম্নলিখিত আকারে প্রকাশ করা যায় :

“আবর্ত পরিবর্তনে কেবলমাত্র একটি তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে সেই তাপ সম্পূর্ণরূপে পরিমণ্ডলের কার্যে পরিণত করা অসম্ভব।”

“It is impossible for a system to undergo a cyclic process whose sole effects are the flow of heat into the system from a heat reservoir and the performance of an equivalent amount of work by the system on the surroundings”.

এই বিবৃতিটির প্রকৃত অর্থ হ'ল—একটিমাত্র তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে কখনই তা কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব নয়।

ক্লসিয়াসের বিবৃতি অনুযায়ী : বাইরে থেকে কার্য না করলে কোন যন্ত্রের পক্ষে নিম্নতর উষ্ণতা থেকে উচ্চতর উষ্ণতায় তাপ পরিবহন করা সম্ভব নয়।

It is impossible to construct a machine that is able to convey heat by a cyclic process from one reservoir (at a lower temperature) to another at a higher temperature unless work is done on the machine by some external agency.”

কেলভিন-প্ল্যাঙ্কের বিবৃতি অনুযায়ী, একটি তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে কোন ইঞ্জিনের পক্ষে ক্রমাগত কার্য সম্পাদন করা সম্ভব নয়। আর, ক্লসিয়াসের বিবৃতি অনুযায়ী, পরিমণ্ডলে কোন পরিবর্তন না ঘটিয়ে নিম্ন উষ্ণতার কোন তাপীয় উৎস থেকে তাপ উচ্চতর উষ্ণতার তাপীয় উৎসে বর্জন করা সম্ভব নয়। অতএব, কেলভিন-প্ল্যাঙ্ক ও ক্লসিয়াসের বক্তব্য মূলত এক।

আবার, একটি তাপীয় উৎস থেকে তাপ সংগ্রহ করে কোনরকম পরিবর্তন ছাড়াই ক্রমাগত যে যন্ত্র কার্য সম্পন্ন করতে পারে তাকে দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতিসম্পন্ন যন্ত্র বলে। কিন্তু, এই ধরনের দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন যন্ত্র সৃষ্টি করা সম্ভব নয়। দ্বিতীয় সূত্রের এটি আরেকটি বিবৃতি। “দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতিসম্পন্ন যন্ত্র সৃষ্টি করা অসম্ভব।” বা “It is impossible to construct a perpetual motion machine of the second kind.”

8.3 দ্বিতীয় সূত্রের গাণিতিক সম্ভাবনা

দ্বিতীয় সূত্র থেকে আমরা এমন একটি অবস্থা অপেক্ষক পাই—যে তাপগতীয় ধর্ম প্রারম্ভিক এবং চূড়ান্ত সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করে এবং যে পথে এই পরিবর্তন সাধিত হয় তার উপর নির্ভর করে না।

স্বতন্ত্রস্বতন্ত্র পরিবর্তনের ক্ষেত্রে এই তাপগতীয় ধর্মটি বৃদ্ধি পায়।

ক্লসিয়াসের এনট্রপির ধারণা উপরের দুটি বৈশিষ্ট্যই মেনে চলে।

দ্বিতীয় সূত্রের সংজ্ঞা নির্দেশ দেয় কি অবস্থায় তাপশক্তির রূপান্তর ঘটবে। মাত্রিক দিক থেকে এবার সূত্রটি আলোচনা করা যেতে পারে।

8.3.1 কার্নো চক্র

তাপশক্তিকে যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত করার জন্য ইঞ্জিন বা যন্ত্র ব্যবহার করা হয়। যন্ত্র তাপীয় উৎস থেকে তাপ সংগ্রহ করে কিছু অংশ কার্যে পরিণত করে এবং বাকি অংশ তাপ বর্জন করে পূর্বাবস্থায় ফিরে আসে। এই ধরনের আবর্ত ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতা নির্ণয় করেন ফরাসী ইঞ্জিনীয়ার সডি কার্নো। এই সমস্ত ইঞ্জিন কার্নো ইঞ্জিন নামে অভিহিত।

কার্নো ইঞ্জিন একটি পরাবর্ত ইঞ্জিন যা উচ্চতর উষ্ণতার তাপীয় উৎস (source) থেকে তাপ সংগ্রহ করে কিছু পরিমাণ তাপ যান্ত্রিক কার্যে পরিণত করে এবং বাকি তাপ তাপীয় খাদে (sink) বর্জন করে। কার্নো ইঞ্জিন পরাবর্ত ইঞ্জিন বলে এর কার্যক্ষমতা সবচেয়ে বেশি। কার্নো ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতা উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল কিন্তু তন্ত্রের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল নয়।

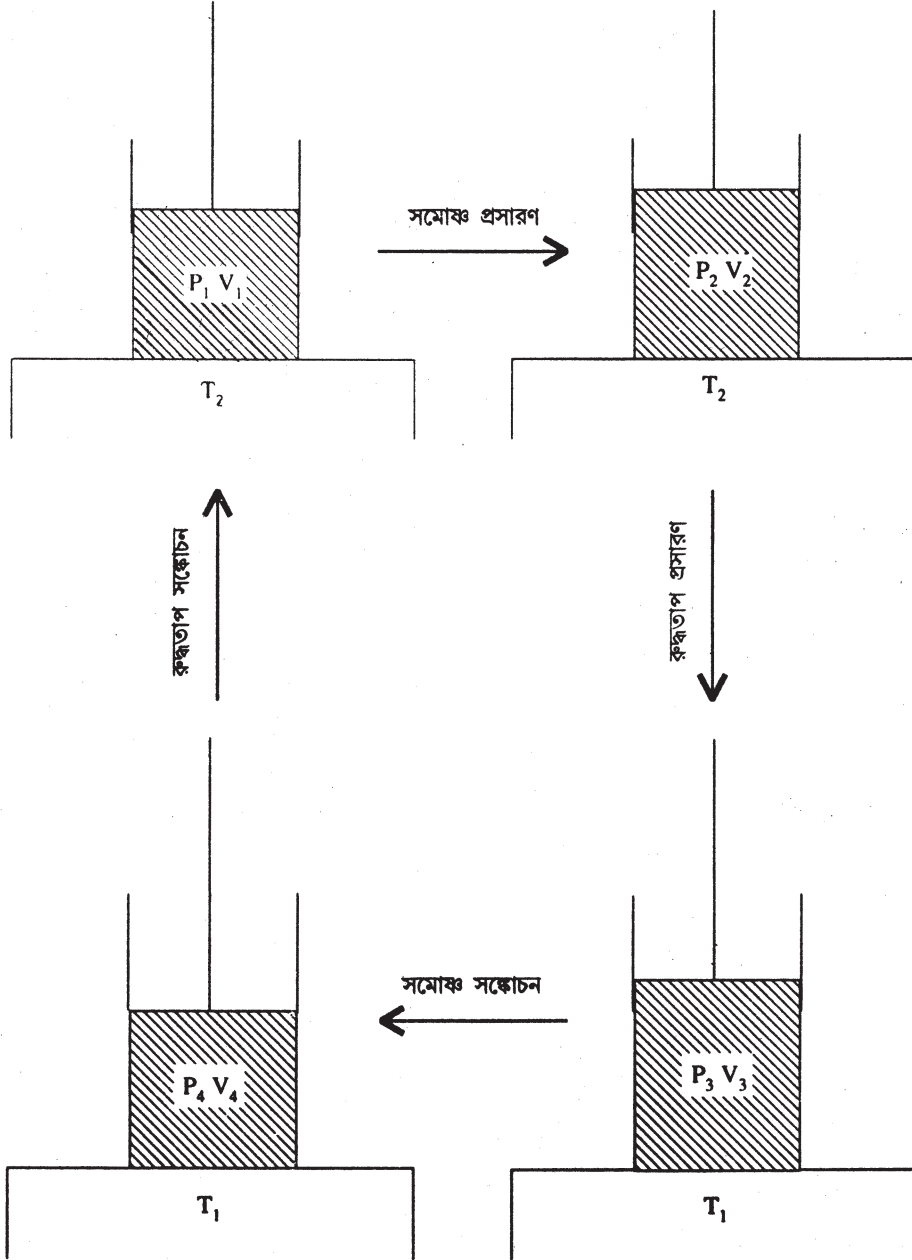
কার্নো চক্রকে চারটি পর্যায়ে ভাগ করা যায় :

1. পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রসারণের মাধ্যমে এক মোল আদর্শ গ্যাস P_1V_1 সাম্যাবস্থা থেকে P_2V_2 সাম্যাবস্থায় উপনীত হয়। প্রসারণের জন্য কার্নো ইঞ্জিন T_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎস (source) থেকে Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে;

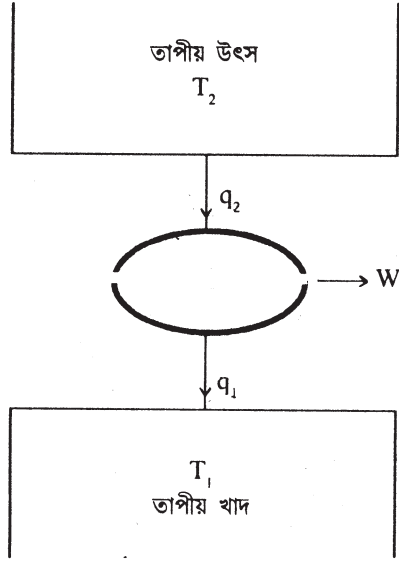
2. দ্বিতীয় পর্যায়ে পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রসারণের মাধ্যমে এক মোল আদর্শ গ্যাস (P_2, V_2) সাম্যাবস্থা থেকে P_3, V_3 সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। এই প্রক্রিয়ায় গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পেয়ে T_1 উষ্ণতায় পৌঁছায়। এই দ্বিতীয় রুদ্ধতাপীয় সম্প্রসারণের ফলে, তাপ গ্রহণ = 0 (শূন্য)।

3. তৃতীয় পর্যায়ে, এক মোল আদর্শ গ্যাস পরাবর্ত সমোষ্ণ সংকোচনের মাধ্যমে P_3V_3 সাম্যাবস্থা থেকে P_4V_4 সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। এই পর্যায়ে, কার্নো ইঞ্জিন T_1 উষ্ণতার তাপীয় খাদে Q_1 পরিমাণ তাপ বর্জন করে।

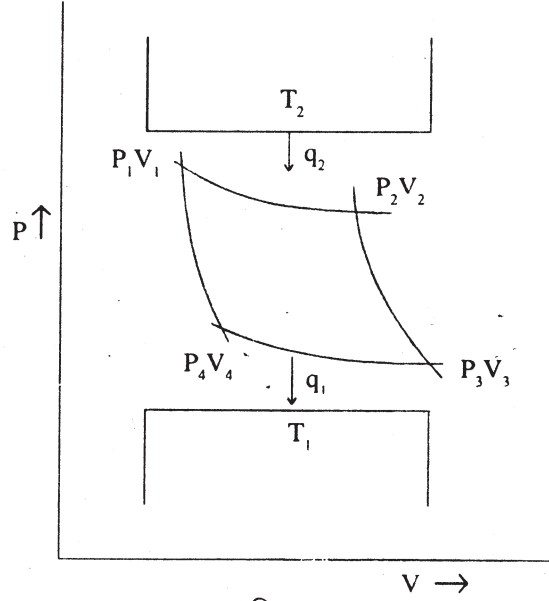
4. চূড়ান্ত পর্যায়ে এক মোল আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ সংকোচনের মাধ্যমে P_4V_4 সাম্যাবস্থা থেকে P_1V_1 সাম্যাবস্থায় পৌঁছোয়। গ্যাসের উষ্ণতা তাপীয় উৎসের উষ্ণতা T_2 -র সমান হয়। এই রুদ্ধতাপীয় সংকোচনের ফলে কোন তাপ-বিনিময় হয় না। [চিত্র 8.1(a), (b) এবং (c) দ্রষ্টব্য]



চিত্র 8.1(a)
কার্নো চক্র



চিত্র 8.1(b)
কার্নো ইঞ্জিন



চিত্র 8.1(a)
কার্নো চক্র

কার্নো ইঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত কার্যের পরিমাণ : কার্নো ইঞ্জিনের মোট কার্যের পরিমাপ চারটি পর্যায়ের কার্যের পরিমাপের সমষ্টি। মোট কার্য : $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

যেখানে, W_1 = পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রসারণ প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ।

W_2 = পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ।

W_3 = পরাবর্ত, সমোষ্ণ সংকোচন প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ।

W_4 = পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ সংকোচন প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ।

পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রসারণ প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ,

$$W_1 = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V_2 > V_1)$$

পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ,

$$W_2 = C_v (T_1 - T_2) \quad (T_1 < T_2)$$

পরাবর্ত, সমোষ্ণ সংকোচন প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ,

$$W_3 = -RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (V_4 < V_3)$$

পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ সংকোচন প্রক্রিয়ায় কার্যের পরিমাপ

$$W_4 = +C_v(T_2 - T_1) \quad (T_1 < T_2)$$

$$\therefore \text{মোট কার্য } W = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_1 - T_2) - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + C_V(T_2 - T_1)$$

$$W = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \dots(8.1)$$

কার্নো চক্রের দ্বিতীয় পর্যায়ের প্রক্রিয়া ও চতুর্থ পর্যায়ের প্রক্রিয়া রুদ্ধতাপ প্রসারণ ও রুদ্ধতাপ সঙ্কোচনের মাধ্যমে হয়। V_2/V_1 এবং V_4/V_3 মধ্যে একটি সম্পর্ক বর্তমান।

দ্বিতীয় স্তরের রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণে আমরা জানি, $TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$ ।

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \text{ যেখানে, } \gamma = \frac{C_p}{C_V}।$$

$$\text{আবার সেইরূপ চতুর্থস্তরের রুদ্ধতাপ সঙ্কোচনে, } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\text{অতএব, } \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\begin{aligned} \text{অতএব, মোট কার্যের পরিমাপ : } W &= -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(8.2) \end{aligned}$$

কার্নো ইঞ্জিনের কার্য দক্ষতা : ইঞ্জিনের কার্য দক্ষতা বলতে আমরা বুঝি প্রতি একক গৃহীত তাপে ইঞ্জিন যে পরিমাণ কার্য সম্পাদন করে। অতএব, কার্নো ইঞ্জিনের কার্য দক্ষতা

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\text{সম্পাদিত কার্য}}{\text{গৃহীত তাপ}} \\ &= \frac{-W}{Q_2} \end{aligned}$$

আবার, গৃহীত তাপ পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রসারণে সম্পাদিত কার্য। $Q_2 = -W_1$ যেহেতু, $\Delta U = 0$ ।

$$\text{অতএব, } \eta = \frac{W}{W_1}$$

$$= \frac{-R(T_2 - T_1) \ln V_2 / V_1}{-RT_2 \ln V_2 / V_1}$$

$$\therefore \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (8.3)$$

উল্লিখিত চারটি পর্যায়ে চক্র সম্পূর্ণ করবার পর গ্যাসটি সম্পূর্ণভাবে পূর্বাবস্থায় ফিরে আসে। সুতরাং প্রথম সূত্র থেকে বোঝা যায় যে, গ্যাসটি কর্তৃক কৃতকার্যের মোট পরিমাণ গ্যাসটি দ্বারা শোষিত মোট তাপের সমান হবে ($\because \Delta U = 0$), কৃতকার্যের মোট পরিমাণ ($-W$) এবং শোষিত তাপের মোট পরিমাণ = $Q_2 - Q_1$ অতএব $Q_2 - Q_1 = -W$ ।

$$\text{সুতরাং কার্যদক্ষতা} = \eta = \frac{-W}{Q_2} = (Q_2 - Q_1) / Q_2 = (T_2 - T_1) / T_2 \quad \dots(8.4)$$

অতএব, কার্নো ইঞ্জিনের কার্য কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক।

উপরি-উক্ত সমীকরণ থেকে প্রমাণিত হয় যে,

- (i) ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা সর্বদা 1-এর কম হবে; কারণ, তাপীয় খাদের উষ্ণতা OK অর্জন করা সম্ভব নয়।
- (ii) আবার, তাপীয় উৎস ও তাপীয় খাদের উষ্ণতা সমান হলে ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা শূন্য হবে, অর্থাৎ ইঞ্জিন কোন কার্য সম্পাদন করবে না।

8.4 উষ্ণতার তাপগতীয় সংজ্ঞা

একটি সার্বজনীন উষ্ণতা স্কেল ছাড়া তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষকগুলির (যেমন P, V, U এবং H) সংজ্ঞা নির্ধারণ করা সম্ভব নয়। এয়াবৎ তাপগতিতত্ত্বে আদর্শ-গ্যাস-উষ্ণতা স্কেল ব্যবহার করা হয়েছে। আদর্শ গ্যাস উষ্ণতা স্কেল বস্তু নিরপেক্ষ স্কেল নয়। কেলভিন সর্বপ্রথম বস্তু নিরপেক্ষ উষ্ণতা স্কেলের ধারণা প্রচলন করেন। আমরা জানি, দুটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার উৎসের মধ্যে কাজ করে এরকম সমস্ত কার্নো ইঞ্জিনের দক্ষতা সমান। কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা তাপীয় উৎস দুটির তাপীয় ধর্মের অপেক্ষক।

$$\text{অর্থাৎ, } \eta = f(\theta_1, \theta_2)$$

যেখানে θ_1, θ_2 যে কোন স্কেলে উষ্ণতার পরিমাপ।

$$\text{আবার আমরা জানি } \eta = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

$$\text{অতএব, } \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1 - \eta} = f^1(\theta_1, \theta_2) \quad \dots(8.5)$$

$f^1(\theta_1 - \theta_2)$ -এর প্রকৃতি এমন হবে যে,

$$f^1(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \quad \dots(8.6)$$

$$\text{তাহলে } \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \quad \dots(8.7)$$

$F(\theta_1), F(\theta_2)$ -কে উষ্ণতার পরিমাপ ধরা যায়। পরম স্কেলে উষ্ণতার পরিমাপ K_1, K_2 ধরলে দ্বিতীয় সূত্র থেকে আমরা পাই

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad \dots(8.8)$$

পরীক্ষার সাহায্যে Q_1/Q_2 অনুপাত নির্ণয় করে পরম স্কেলে দুটি উৎসের উষ্ণতার অনুপাত নির্ণয় করা যায়।

প্রমাণ চাপে জলের হিমাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের পার্থক্য 100 ডিগ্রি ধরলে

$$\frac{K_2 - K_1}{K_1} = \frac{100}{K_1} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1}$$

$$\text{অর্থাৎ, } \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

পরম স্কেলে তাপীয় উৎসে তাপের অনুপাত উষ্ণতার অনুপাতের সমান।

তাপগতীয় উষ্ণতা স্কেলের সংজ্ঞা অনুযায়ী জলের ত্রৈধ বিন্দুর উষ্ণতাকে প্রমাণ উষ্ণতা ধরে অপর একটি তাপীয় উৎসের উষ্ণতা নির্ণয় করা যায়। কেলভিন স্কেলে জলের স্ফুটনাঙ্ক ও ত্রৈধ বিন্দুর অন্তর 99.84° । এই দুই তাপীয় উৎসের মধ্যে 100 টি কার্নো ইঞ্জিন এমনভাবে চালানো হ'ল যে প্রথম ইঞ্জিন K_1 । উষ্ণতার তাপীয় উৎস (স্ফুটনাংকে জলীয় বাষ্পের উষ্ণতা = K_1) থেকে Q_1 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে W পরিমাণ কার্য করে এবং K_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎসে Q_2 পরিমাণ তাপ বর্জন করে। দ্বিতীয় ইঞ্জিন ঐ উৎস থেকে Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে W কার্য করার পরে K_3 উষ্ণতার তাপীয় খাদে Q_3 পরিমাণ তাপ বর্জন করে।

$$\text{অতএব, } W = Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 \quad \dots(8.9)$$

$$\text{আবার, } \frac{Q_1}{K_1} = \frac{Q_2}{K_2} = \frac{Q_3}{K_3} \quad \dots(8.10)$$

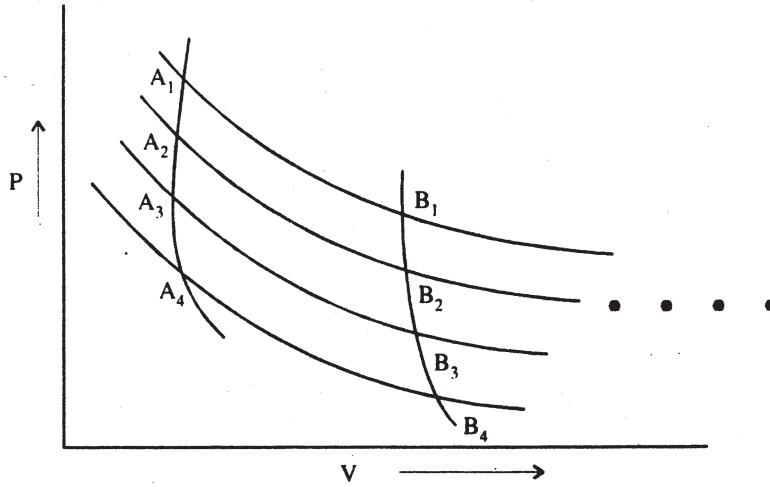
$$\text{তাহলে, } K_1 - K_2 = K_2 - K_3 \quad \dots(8.11)$$

(চিত্র নং 8.2(a) দ্রষ্টব্য)

100টি কার্নোচক্রের P - V লেখচিত্রের মধ্যে কয়েকটি দ্রষ্টব্য (চিত্র নং 8.2(b))। $A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3, A_4B_4 \dots$ সমোষ্ণ লেখগুলি এমনভাবে AA' ও BB' রুদ্ধতাপ রেখগুলিকে ছেদ করেছে যাতে $A_1 B_1 B_2 A_2 A_1$ -এর ক্ষেত্রফল $A_2 B_2 B_3 A_3 A_2$ -র ক্ষেত্রফলের সমান। এইভাবে যদি 99.84° পার্থক্যে 100টি কার্নোচক্র থাকে তাহলে প্রতিটি কার্নো ইঞ্জিনের তাপীয় উৎসের উষ্ণতা ও তাপীয় খাদের উষ্ণতার মধ্যে উষ্ণতার পার্থক্য হবে 0.9984° বা প্রায় 1° ।

উষ্ণতার তাপগতীয় স্কেল অনুযায়ী নিম্নতর উষ্ণতা ও উচ্চতর উষ্ণতার মধ্যে সমীকরণটি হ'ল :

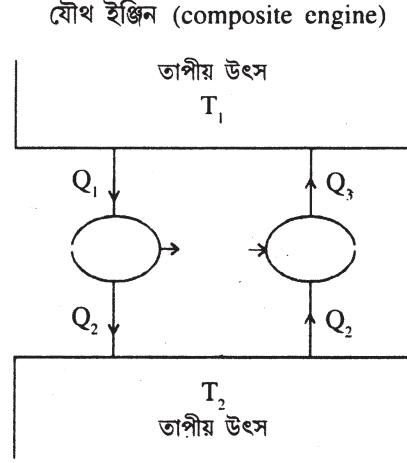
$$T_1 = (1 - \eta) T_2 \quad \dots(8.12)$$



চিত্র 8.2(b)

উপরের আলোচনা থেকে বোঝা গেল যে, উষ্ণতার তাপগতীয় স্কেল :

- (1) বস্তু-নিরপেক্ষ
- (2) একটি স্থির বিন্দুকে (জলের ত্রৈধ বিন্দু) তাপীয় খাদ ধার্য করায় এই স্কেল সার্বজনীন।



চিত্র 8.2(a)
যৌথ ইঞ্জিন

8.5 কার্নো উপপাদ্য (Carnot theorem)

উপপাদ্য 1 : দুটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে চালিত প্রতিটি পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা সমান।

উপপাদ্য 2 : দুটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে চালিত অপরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতার চেয়ে কম।

প্রমাণ : কার্নো উপপাদ্য 1 : ধরা যাক, নির্দিষ্ট উষ্ণতার দুটি তাপীয় উৎসের মধ্যে একটি কার্নো ইঞ্জিন ও অপর একটি পরাবর্ত ইঞ্জিন চালু আছে। উষ্ণতর উৎস T_2 থেকে পরাবর্ত ইঞ্জিন (E) Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে W' পরিমাণ কার্য সম্পাদন করে নিম্নতর উষ্ণতার তাপীয় খাদে T_1 উষ্ণতায় Q_1' পরিমাণ তাপ বর্জন করে। আবার, কার্নো ইঞ্জিন উচ্চতর উষ্ণতার (T_2) উৎস থেকে Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে W পরিমাণ কার্য সম্পাদন করে নিম্নতর উষ্ণতার তাপীয় খাদে (T_1) Q_1 পরিমাণ তাপ বর্জন করে (চিত্র 8.3 (a) দ্রষ্টব্য)। ধরা যাক, এই দুটি ইঞ্জিনকে সংযুক্ত করে একটি যৌথ ইঞ্জিনে রূপান্তরিত করা হ'ল। এই যৌথ ইঞ্জিনের কার্নো ইঞ্জিন অংশ নিম্নতর উষ্ণতার তাপীয় খাদ (T_1) থেকে Q_1 পরিমাণ তাপ সংগ্রহ করে উচ্চতর উষ্ণতার তাপীয় উৎস (T_2) Q_2 পরিমাণ তাপ বর্জন করে। অর্থাৎ, যৌথ ইঞ্জিনে কার্নো ইঞ্জিন একটি হিমায়করূপে ব্যবহৃত হয়।

ধরা যাক, পরাবর্ত ইঞ্জিনটির কার্যক্ষমতা কার্নো ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতার চেয়ে বেশি : $\eta_{Tev} > \eta_C$

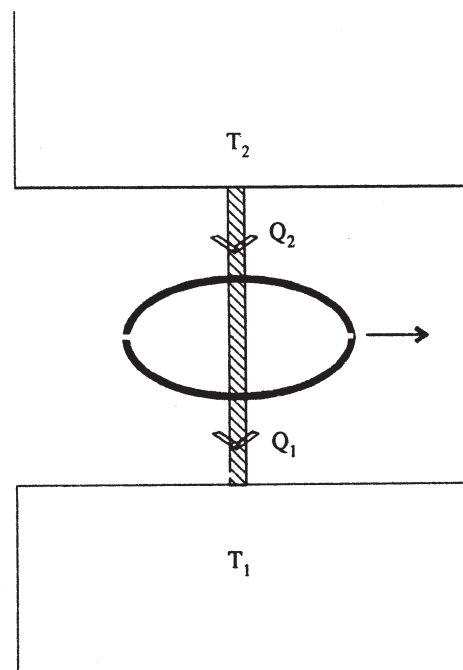
$$\text{অতএব, } \frac{W'}{Q_2} > \frac{W}{Q_2}$$

$$\text{অথবা, } \frac{Q_2 - Q_1'}{Q_2} > \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

$$\text{অথবা, } -Q_1' > -Q_1$$

$$\text{অতএব, } Q_1' < Q_1$$

যৌথ ইঞ্জিনে পরাবর্ত ইঞ্জিন (E) $W = Q_2 - Q_1'$ পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে কার্নো ইঞ্জিন দ্বারা Q_1 পরিমাণ তাপ নিম্নতর তাপীয় উৎস T_1 থেকে গ্রহণ করে Q_2 পরিমাণ তাপ উচ্চতর তাপীয় উৎস T_2 তে বর্জন করে এবং $-W' = Q_1 - Q_2$ পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে। তাহলে যৌথ ইঞ্জিনের দ্বারা সম্পাদিত মোট কার্যের পরিমাণ :



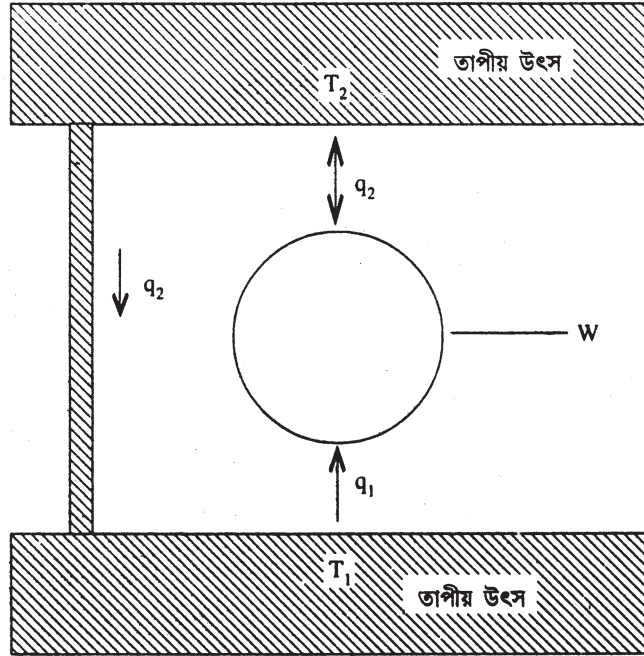
চিত্র 8.3(a)
কার্নো ইঞ্জিন

$$\begin{aligned}
W_C &= W - W' \\
&= Q_2 - Q'_1 + Q_1 - Q_2 \\
&= Q_1 - Q'_1
\end{aligned}$$

অতএব, $W_C > 0$

তাহলে দেখা যাচ্ছে, পরিমণ্ডলে কোন প্রকার পরিবর্তন সাধন না করে যৌথ ইঞ্জিন $Q_1 - Q'_1$ পরিমাণ তাপ সম্পূর্ণরূপে কার্যে পরিণত করতে পারে। দ্বিতীয় সূত্র থেকে আমরা জানি এই পরিবর্তন সম্ভব নয়।

অতএব, $\eta_E \neq \eta_C$



চিত্র 8.3(b)
অবাস্তব ইঞ্জিন

অনুরূপভাবে বলা যায়, $\eta_C \neq \eta_E$

অতএব, $\eta_E = \eta_C$

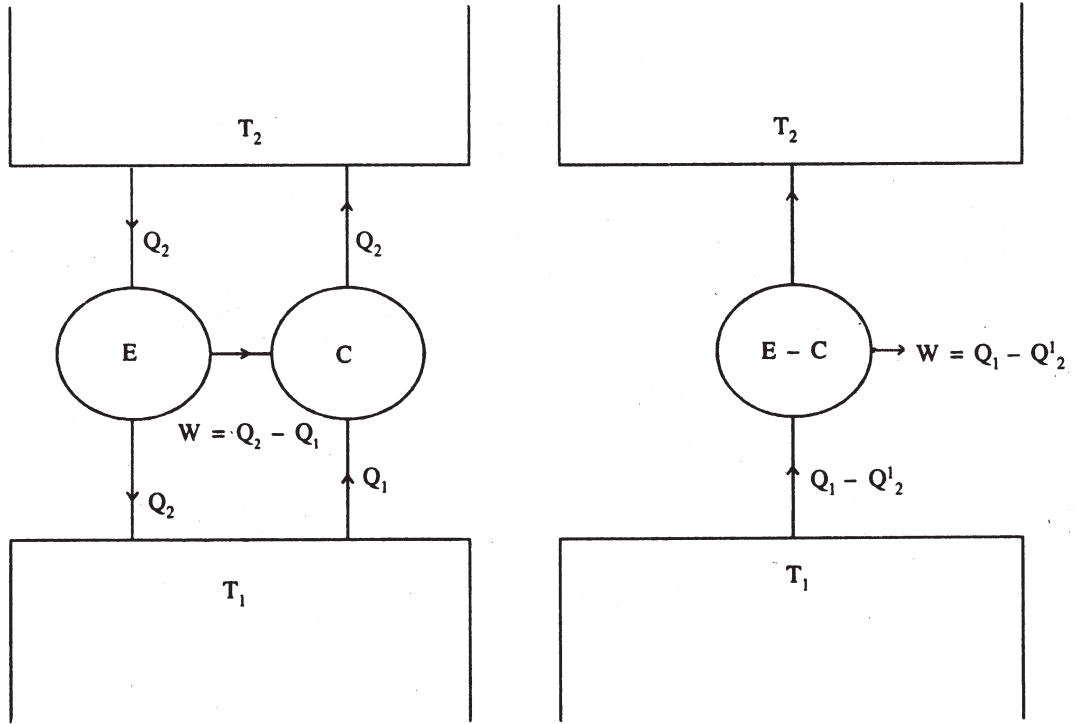
অর্থাৎ দুটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে সমস্ত পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা সমান।

প্রমাণ : কার্নো উপপাদ্য 2 : ধরা যাক, অপরাবর্ত ইঞ্জিনটি (I_r)-র কার্যদক্ষতা কার্নো ইঞ্জিনটির কার্যদক্ষতার সঙ্গে সমান। $\eta_{I_r} = \eta_C$

অতএব, $\frac{W}{Q_1} = \frac{W'}{Q'_1}$

অথবা, $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{Q_2 - Q'_1}{Q'_1}$

সুতরাং, $Q_1 = Q'_1$



চিত্র 8.3(c)
সংযুক্ত ইঞ্জিন

অতএব, অপরাবর্ত ইঞ্জিন ও কার্নো ইঞ্জিনের যৌথ ইঞ্জিনটি তাপীয় উৎস দুটিতে কোন পরিবর্তন সাধন করে না এবং কোন কার্য সম্পাদিত হয় না। অর্থাৎ, অপরাবর্ত ইঞ্জিন চালনার ফলে যে পরিবর্তন হয়, কার্নো ইঞ্জিন সেই পরিবর্তনকে সম্পূর্ণরূপে বিপরীত দিকে চালনা করে। এই প্রশমন দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী।

তাহলে $\eta_{ir} < \eta_C$

অতএব, অপরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতার চেয়ে কম। আবার, কার্নো উপপাদ্যের মাধ্যমে প্রমাণিত হ'ল যে, নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্যরত প্রতিটি কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা

সমান। অতএব, কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা তন্ত্রের প্রকৃতি বা পরিমাণের উপর নির্ভর করে না, তাপীয় উৎস দুটির উষ্ণতার উপর নির্ভর করে।

অতএব, যে কোন পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা সমান।

পরম-শূন্য উষ্ণতা : উচ্চতর তাপীয় উৎস (T_2) এবং নিম্নতর তাপীয় উৎস (T_1)-এর মধ্যে কর্মরত কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা,

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

কার্নো ইঞ্জিনের সর্বোচ্চ কার্যদক্ষতা হবে 1 বা 100% যখন $T_1 = 0K$ । অর্থাৎ, নিম্নতর তাপীয় উৎসের মান $0K$ বা পরম শূন্য হ'লে কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা 100% হবে। অর্থাৎ, পরমশূন্য উষ্ণতার তাপগতীয় সংজ্ঞা হ'ল :

দুটি তাপীয় উৎসের মধ্যে কর্মরত কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা 1 হবে যদি নিম্নতর উষ্ণতার তাপীয় উৎসের উষ্ণতা পরমশূন্য হয়।

যেহেতু, কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা কখনই 1 হতে পারে না, সেই কারণে পরম শূন্য উষ্ণতাও অর্জন করা সম্ভব নয়।

8.6 এন্ট্রপির তাপগতীয় সংজ্ঞা

উচ্চতর তাপীয় উৎস T_2 , এবং নিম্নতর তাপীয় উৎস T_1 -এর মধ্যে কর্মরত কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা অনুসারে,

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

আবার কার্যদক্ষতাকে তাপে প্রকাশ করলে : $\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

$$\text{তাহলে, } \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \dots(8.13)$$

$$\text{অতএব, } \frac{Q_2}{T_2} + \frac{-Q_1}{T_1} = 0$$

অনুরূপভাবে বলা যায়, অনেকগুলি কার্নো ইঞ্জিন যুক্ত করলে :

$$\sum_{\text{আবর্ত}} \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \dots(8.14)$$

যদি অসীম সংখ্যক কার্নো ইঞ্জিন যুক্ত করা হয় তাহলে উপরের সমীকরণটিকে লেখা যায় :

$$\oint \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \dots(8.15)$$

আবর্ত প্রক্রিয়ায় $\oint \delta q_{\text{rev}} \neq 0$ কিন্তু $\oint \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0$

যেহেতু, $\delta q_{\text{rev}}/T$ -এর আবর্ত সমাকলনের মান শূন্য, সেই কারণে এটি একটি অবস্থা অপেক্ষক। এই অবস্থা অপেক্ষককে এনট্রপির পরিবর্তন বলা হয়। গাণিতিক সূত্রে প্রকাশ করলে এনট্রপির তাপগতীয় সংজ্ঞা হ'ল,

$$ds = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad \dots(8.16)$$

এনট্রপি একটি তন্ত্র নিরপেক্ষ তাপগতীয় ধর্ম। অভ্যন্তরীণ সিস্টেমের কোন পরাবর্ত পরিবর্তনের ফলে বিভিন্ন উষ্ণতায় যে সব তাপশোষণ ঘটে, সেগুলোকে যথাযথ উষ্ণতা দিয়ে ভাগ করে সমাকলিত করলেই এনট্রপির পরিবর্তনের পরিমাণ জানা যাবে। অর্থাৎ

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \end{aligned}$$

কার্নো ইঞ্জিনে যে কোন পদার্থ ব্যবহার করা হোক না কেন চারটি পর্যায়ে মোট এনট্রপির পরিবর্তন:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

প্রথম পর্যায়ে সমোষ্ণ প্রসারণে,

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_2} \\ &= \frac{Q_2}{T_2} \end{aligned}$$

দ্বিতীয় পর্যায়ে রুদ্ধতাপ প্রসারণে, $\Delta S_2 = 0$

তৃতীয় পর্যায়ে সমোষ্ণ সংকোচনে,

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= \int_3^4 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \\ &= \frac{-Q_1}{T_1} \end{aligned}$$

চতুর্থ এবং শেষ পর্যায়ে এনট্রপির পরিবর্তন : $\Delta S_4 = 0$

অতএব, এনট্রপির মোট পরিবর্তন : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$

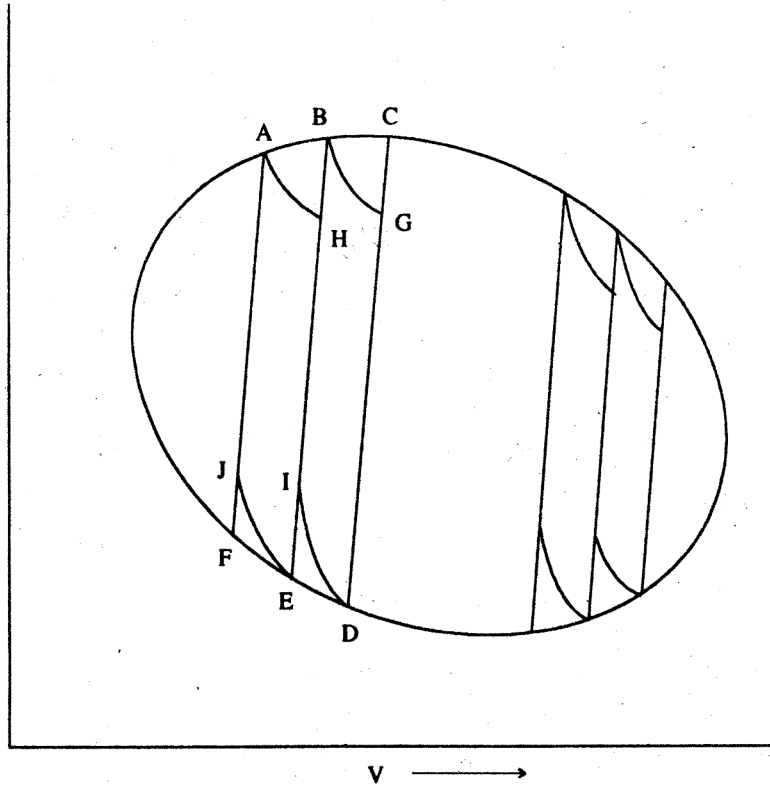
$$= \frac{Q_2}{T_2} + \frac{-Q_1}{T_1}$$

$$= 0$$

অতএব $\Delta S_{\text{cycle}} = \oint ds = 0$... (8.17)

অতএব, এনট্রপি একটি তাপগতীয় ধর্ম।

P - V লেখচিত্রে যে কোন আবর্ত ইঞ্জিনকে অসীম সংখ্যক কানো ইঞ্জিনে পরিণত করলে [লেখচিত্র 8.4 (a) দ্রষ্টব্য]।



চিত্র 8.4(a)

পরাবর্ত ইঞ্জিনের P - V লেখচিত্র

তাহলে $\oint \delta Q = \int \delta Q_{A \rightarrow H} + \int \delta Q_{E \rightarrow S} + \int \delta Q_{B \rightarrow G} + \int \delta Q_{D \rightarrow I} + \dots$

ΔBHA চক্রে, $\delta Q_{ABHA} = \delta Q_{A \rightarrow B} + \delta Q_{H \rightarrow A}$

আবর্ত ইঞ্জিনকে অসীম সংখ্যক কার্নো চক্রের সমষ্টি হিসেবে ধরা হলে $\delta Q_{ABHA} = ABHA$ -এর ক্ষেত্রফল শূন্য হবে।

$$\text{অতএব, } \delta Q_{A \rightarrow B} + \delta Q_{H \rightarrow A} = 0$$

$$\delta Q_{A \rightarrow B} = -\delta Q_{H \rightarrow A}$$

$$\delta Q_{A \rightarrow B} = \delta Q_{A \rightarrow H}$$

$$\text{অনুরূপভাবে, } \delta Q_{B \rightarrow C} = \delta Q_{B \rightarrow G}$$

আবার, EFJE চক্রে

$$\delta Q_{EF} = \delta Q_{EJ}$$

এবং DEID চক্রে

$$\delta Q_{DE} = \delta Q_{DI}$$

আমরা জানি ABCDEFA চক্রে

$$\begin{aligned} \oint \delta Q &= \delta Q_{A \rightarrow B} + \delta Q_{B \rightarrow C} + \dots + \delta Q_{DE} + \delta Q_{EF} \\ &= \delta Q_{A \rightarrow W} + \delta Q_{B \rightarrow G} + \dots + \delta Q_{D \rightarrow I} + \delta Q_{E \rightarrow J} \end{aligned}$$

$$\text{কার্নো চক্র অনুযায়ী : } \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\text{অতএব, ABCDEFA চক্রে } \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$\text{সুতরাং, } \oint ds = 0$$

অতএব, তন্ত্র-নিরপেক্ষে যে কোন পরাবর্ত ইঞ্জিনের আবর্ত প্রক্রিয়ায় $\oint ds = 0$

অতএব, S বা এনট্রপি একটি অবস্থা অপেক্ষক এবং তাপগতীয় ধর্ম।

8.7 কার্নো হিমায়ক : (The Carnot refrigerator)

একটি পরাবর্ত তাপীয় ইঞ্জিন, যেমন কার্নো ইঞ্জিন, উচ্চতর তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে কিছু পরিমাণ কার্য সম্পাদন করে নিম্নতর তাপীয় উৎসে আংশিক তাপ বর্জন করে। একে ইঞ্জিনের প্রকৃত অভিমুখ বলা হয়। কিন্তু, ইঞ্জিনটিকে বিপরীত দিকে চালনা করলে প্রকৃতপক্ষে নিম্নতর তাপীয় উৎস (T_1) থেকে Q_1 পরিমাণ তাপ সংগ্রহ করে এবং বাইরে থেকে হিমায়কের উপর কার্য সম্পন্ন করে Q_1 পরিমাণ তাপ উচ্চতর তাপীয় উৎসে বর্জন করা হয়। কার্নো হিমায়ক অবাস্তব ইঞ্জিন নয়। কার্নো হিমায়ক যদিও নিম্নতর উষ্ণতার তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে উচ্চতর উষ্ণতার তাপীয় উৎসে তাপ বর্জন করে তাহলেও কার্নো হিমায়ক তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী নয়। কারণ, হিমায়কের উপর বাইরে থেকে কার্য করা হয়।

অতএব, কার্নো হিমাযকের কার্যদক্ষতা,

$$\eta = \frac{Q_1}{-W} \quad \dots(8.18)$$

W-এর আগে ঋণাত্মক চিহ্ন থাকবে কারণ, বাইরে থেকে হিমাযকের উপর কার্য করা হচ্ছে।

$$\eta = \frac{Q_1}{-Q_2 - Q_1}$$

আবার, $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}; \quad \eta = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

অতএব, হিমাযকের কার্যদক্ষতা বা কৃতি-গুণাঙ্ক (Coeff of performance) :

$$\eta = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad \dots(8.19)$$

সমীকরণ থেকে বোঝা যাচ্ছে যে, হিমাযকের কৃতি-গুণাঙ্ক খুব দ্রুত কমে যায় কারণ নিম্নতর তাপীয় উৎস এবং উচ্চতর তাপীয় উৎসের উষ্ণতার পার্থক্য ক্রমশঃ বাড়তে থাকে। বাইরে থেকে হিমাযকের উপর কার্যের পরিমাণ বাড়তে থাকে নিম্নতর তাপীয় উৎসকে শীতল রাখার জন্য।

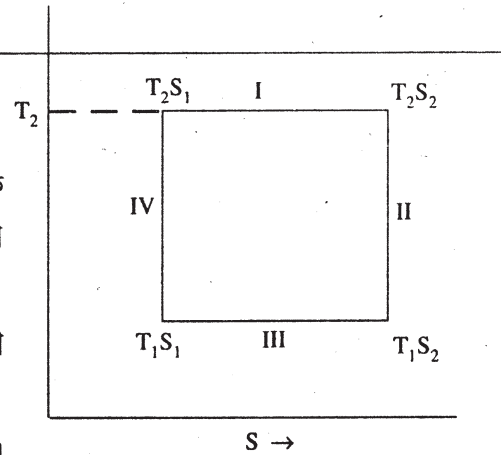
8.8 কার্নোচক্রের উষ্ণতা-এনট্রপির লেখচিত্র অঙ্কন এবং এই চক্রের কৃতকার্য গণনা

লেখচিত্রটি চিত্র 8.5-এ দেখান হয়েছে।

পর্যায় I : এই পর্যায়ে উচ্চতর তাপীয় উৎস (T_2) থেকে Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে পদার্থের পরাবর্ত-সমোষ্ণ প্রসারণ ঘটালে $Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$

পর্যায় II : এই পর্যায়ে পদার্থের রুদ্ধতাপ প্রসারণ ঘটানো হয়। অতএব তাপের কোন আদান-প্রদান ঘটে না।

পর্যায় III : এই পর্যায়ে নিম্নতর তাপীয় উৎস (T_1)-এ Q_1 পরিমাণ তাপ বর্জন করে পদার্থের সমোষ্ণ সংকোচন ঘটালে : $-Q_1 = T_1(S_1 - S_2)$



চিত্র 8.5
এনট্রপি-উষ্ণতা লেখচিত্র

পর্যায় IV : এই পর্যায়ে পদার্থের রুদ্ধতাপ সংকোচনের ফলে তাপের আদান-প্রদান ঘটে না।

কার্নো চক্রটির কৃতকার্যের মোট পরিমাণ : $-W = Q_2 - Q_1$

$$= T_2(S_2 - S_1) + (S_1 - S_2)$$

$$= (T_2 - T_1) (S_2 - S_1)$$

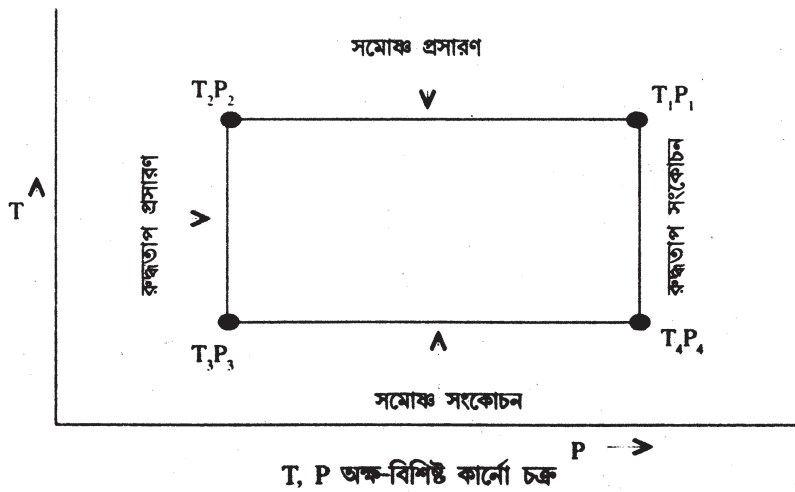
8.9 অনুশীলনী—1

- দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন ইঞ্জিনের সঙ্গে প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন ইঞ্জিনের ধারণার পার্থক্য কী?
সূত্র : প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন ইঞ্জিনে শক্তি সৃষ্টি করার ধারণা প্রবর্তন করা হয়েছে;
দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন ইঞ্জিনে কোন কার্য ব্যতিরেকে নিম্নতর তাপীয় উৎস থেকে উচ্চতর তাপীয় উৎসে তাপ পরিচালনা করার ধারণা করা হয়েছে।
- তাপীয় উৎসের উষ্ণতা বাড়িয়ে অথবা তাপীয় খাদের উষ্ণতা কমিয়ে কার্নো ইঞ্জিনের যান্ত্রিক দক্ষতা বাড়ানো যায়।
একই উষ্ণতা পরিবর্তনে কোন ব্যবস্থাটি বেশি লাভজনক হবে?

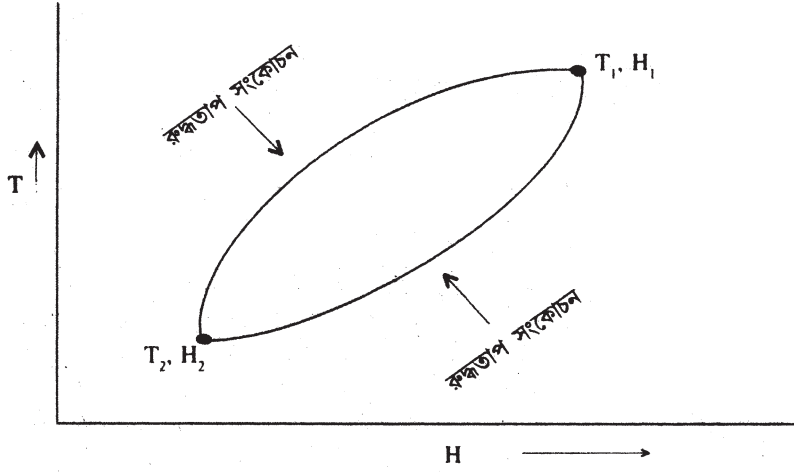
$$\text{সূত্র : } \eta = \frac{\text{তাপীয় উৎসের উষ্ণতা} - \text{তাপীয় খাদের উষ্ণতা}}{\text{তাপীয় উৎসের উষ্ণতা}}$$

তাপীয় উৎসের উষ্ণতা তাপীয় খাদের উষ্ণতার পরিবর্তন যদি এক হয় তাহলে তাপীয় খাদের উষ্ণতা কমিয়ে কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা বাড়ানো যাবে।

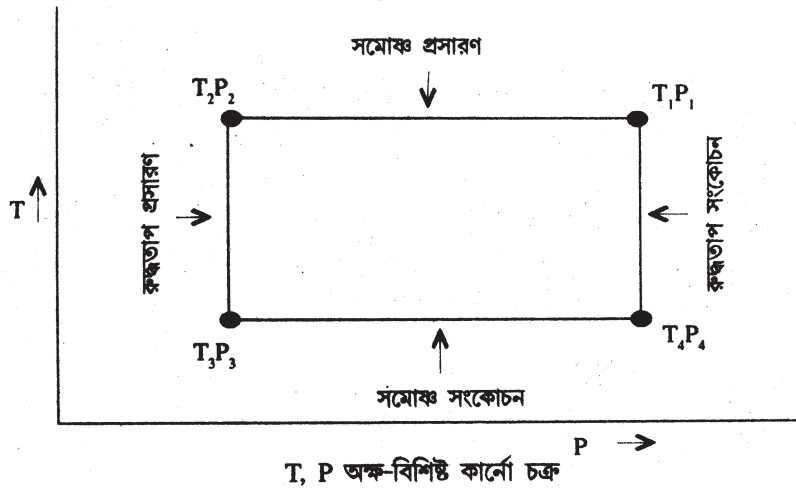
- একটি আদর্শ গ্যাসের সাহায্যে একটি কার্নো ইঞ্জিনে চালনা করা হ'ল। নিম্নলিখিত অক্ষদ্বয়ের সাহায্যে কার্নো চক্রের লেখচিত্র অঙ্কন করুন : (i) T, P, (ii) T, H



T, H অক্ষ-বিশিষ্ট কার্নো চক্রটি হবে :

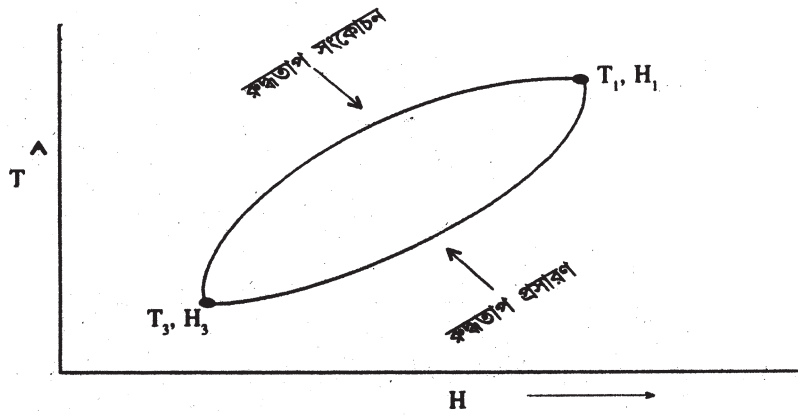


সূত্র : T, P অক্ষদ্বয়ের কার্নো চক্রটি হবে নিম্নরূপ :



T, P অক্ষ-বিশিষ্ট কার্নো চক্র

T, H অক্ষদ্বয়ের কার্নোচক্রটি হবে :



8.10 গাণিতিক উদাহরণ

1. কোন কার্নো ইঞ্জিনকে তাপীয় উৎস 100°C ও তাপীয় খাদ 0°C -এর মধ্যে চালনা করা হ'লে ইঞ্জিনটির কার্যদক্ষতা গণনা করুন।

কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা,

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \text{ যেখানে } T_2 = \text{তাপীয় উৎসের উষ্ণতা, } T_1 = \text{তাপীয় খাদের উষ্ণতা।}$$
$$\eta = \frac{373 - 273}{373}$$
$$= \frac{100}{373}$$
$$= 0.268 \text{ বা, } 26.8\%$$

উঃ কার্নো ইঞ্জিনটির কার্যদক্ষতা 26.8%

2. কার্নো ইঞ্জিনে খাদের উষ্ণতা 10°C এবং ইহার যান্ত্রিক ক্ষমতা 30%। তাপীয় উৎসের উষ্ণতা কী পরিমাণ বাড়ালে যান্ত্রিক ক্ষমতা 50% হবে?

কার্নো ইঞ্জিনের যান্ত্রিক ক্ষমতা $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

অতএব, $0.3 = 1 - \frac{283}{T_2}$

$$\frac{283}{T_2} = 0.7$$

$$T_2 = \frac{283}{0.7} = 404.28 \text{ K} = 131.28^\circ\text{C}$$

আবার, $0.5 = 1 - \frac{283}{T_2}$

$$T_2 = \frac{283}{0.5}$$

$$= 566 \text{ K} = 293^\circ\text{C}$$

উঃ তাপীয় উৎসের উষ্ণতা $(566 - 404.28) \text{ K}$ বা 161.72°C বৃদ্ধি করলে ইঞ্জিনটির যান্ত্রিক ক্ষমতা 50% হবে।

3. 1000 K উষ্ণতার তাপীয় উৎস এবং 500 K উষ্ণতার তাপীয় খাদে পরিচালিত একটি কার্নো ইঞ্জিনে (i) 1.0 KJ তাপ তাপীয় উৎস (1000 K) থেকে গ্রহণ করলে সর্বোচ্চ কার্যের পরিমাণ কত হবে?

(ii) তাপীয় খাদে (500 K) কত পরিমাণ তাপ ইঞ্জিন বর্জন করবে যদি তাপীয় উৎস (1000 K) থেকে 1.0 KJ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে?

$$\text{কার্নো ইঞ্জিনটির কার্যদক্ষতা } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\eta = \frac{1000 - 500}{1000}$$

$$= 0.5$$

(i) আবার কার্নো ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতা, $\eta = \frac{W}{Q_2}$

$$W = \eta \times Q_2$$

$$= 0.5 \times 1 \text{ KJ}$$

$$= 0.5 \text{ KJ}$$

$$= 500 \text{ J}$$

(ii) $\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$

$$0.5 = \frac{1 - Q_1}{1}$$

$$q_1 = 0.5 \text{ KJ}$$

$$= 500 \text{ J}$$

তাপীয় খাদে 500 J তাপ বর্জন করে।

4. একটি কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা 1/6, খাদের উষ্ণতা 65°C হ্রাস করলে ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা দ্বিগুণ হয়। তাপীয় উৎসের ও খাদের উষ্ণতা কত?

$$\text{কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{অতএব, } \frac{1}{6} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{আবার, } \frac{1}{3} = \frac{T_2 - (T_1 - 338)}{T_2}$$

$$\frac{1}{6} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{5}{6} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{2}{3} = \frac{T_1 - 338}{T_2}$$

$$\frac{5}{2} = \frac{T_1}{T_1 - 338}$$

$$\frac{5}{4} = \frac{T_1}{T_1 - 338}$$

$$5T_1 - 1690 = 4T_1$$

$$T_1 = 1690 \text{ K বা, } 1417^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 1.5(1690 - 338)$$

$$= 1.5 \times 1352$$

$$= 2028 \text{ K বা, } 1755^\circ\text{C}$$

উঃ তাপীয় উৎসের উষ্ণতা 1755°C এবং তাপীয় খাদের উষ্ণতা 1417°C ।

5. $\frac{1}{4}$ অশ্বশক্তি পরিচালিত একটি মোটর দ্বারা একটি হিমায়ককে চালনা করে ভিতরের উষ্ণতা -20°C এবং বাইরের সর্বোচ্চ উষ্ণতা 35°C হইলে সর্বোচ্চ কত তাপ বাইরে প্রদান করবে যদি হিমায়কের কৃতি-গুণাঙ্ক পরাবর্ত ইঞ্জিনে 75% হয়।

$$\text{পরাবর্ত ইঞ্জিনের কৃতি-গুণাঙ্ক, } \eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{253}{55} = 4.6$$

$$\text{হিমায়কের কৃতি-গুণাঙ্ক, } \eta = 4.6 \times .75 = 3.45$$

$$\text{সর্বোচ্চ তাপ বাইরে যাবে, } Q_2 = \eta \times (-W)$$

$$Q_2 = 3.45 \times (-W)$$

হিমায়কের উপর যে কার্য করা হয়

$$-W = 748 \times 0.25 \text{ J/S}$$

$$= 187 \text{ J/S}$$

$$\therefore Q_2 = 3.45 \times 187 \text{ J/S}$$

$$= 645.15 \text{ J/S}$$

উঃ 645.15 J/S পরিমাণ তাপ বাইরে প্রেরিত হবে।

8.11 পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এনট্রপির পরিবর্তন

ইতিপূর্বেই আমরা আলোচনা করেছি যে, dS বা এনট্রপির অণু-পরিবর্তন একটি সম্পূর্ণ অবকল। কয়েকটি অনাবর্ত পরাবর্ত প্রক্রিয়ার এনট্রপির পরিবর্তন নিচে আলোচনা করার আগে আমরা দেখাব যে, এনট্রপির পরিবর্তন কেবলমাত্র তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তনের উপর নির্ভর করে না, পরিমণ্ডলের এনট্রপির পরিবর্তনের উপরও নির্ভরশীল।

যখনই কোন তন্ত্র তাপ গ্রহণ করে তখনই পারিপার্শ্বিক মাধ্যম সমপরিমাণ তাপ বর্জন করে। অর্থাৎ,

$$dQ_{\text{sys}} = -dQ_{\text{surr}}$$

$$\text{অতএব, } \frac{dQ_{\text{sys}}}{T} = -\frac{dQ_{\text{surr}}}{T}$$

$$dS_{\text{sys}} = -dS_{\text{surr}}$$

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{surr}} = dS_{\text{tot}} = 0$$

অতএব, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এনট্রপির মোট পরিবর্তন $\int dS = 0$

অর্থাৎ (i) তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় মোট এনট্রপির পরিবর্তন শূন্য;

আবার (ii) এনট্রপি তন্ত্রের অবস্থা - অপেক্ষক, অতএব আবর্ত প্রক্রিয়ায় এনট্রপি অপরিবর্তিত থাকে, $\oint dS = 0$ ।

এনট্রপির পরিবর্তন :

1. সমোষ্ণ পরাবর্ত পরিবর্তনে

সমোষ্ণ পরাবর্ত পরিবর্তনে তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= \int_1^2 dS_{\text{sys}} = \int_1^2 \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{\text{rev}} \\ &= \frac{Q_{\text{rev}}}{T}\end{aligned}$$

আবার, $Q_{\text{rev}} = -W$, যেহেতু আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরাবর্ত পরিবর্তনে $\Delta U = 0$

$$-W = \int_1^2 PdV$$

$$= \int_1^2 RT \frac{dV}{V}, \quad (1 \text{ মোল আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ } PV = RT.)$$

$$= RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{অতএব, } \Delta S_{\text{sys}} = \frac{RT \ln V_2 / V_1}{T}$$

$$\text{সুতরাং, } \Delta S_{\text{sys}} = R \ln V_2 / V_1 \quad \dots(8.20 \text{ a})$$

$$\text{এবং, } \Delta S_{\text{sys}} = R \ln P_1 / P_2 \quad \dots(8.20 \text{ b})$$

যেহেতু, প্রসারণে $P_1 > P_2$ অতএব $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ । প্রসারণে তন্ত্রের অণুগুলি অপেক্ষাকৃত বিশৃঙ্খল অবস্থায় পৌঁছায়। ফলে, তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তন ধনাত্মক হয়। অর্থাৎ, তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। গ্যাসীয় প্রসারণকে এই কারণে স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া বলা হয়। পরাবর্ত সঙ্কোচন প্রক্রিয়ায় $P_1 < P_2$, $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ । তন্ত্রের অণুসমূহ অপেক্ষাকৃত শৃঙ্খলাবদ্ধ অবস্থায় পৌঁছায় বলে এই প্রক্রিয়া স্বতঃস্ফূর্ত নয়।

2. বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে এন্ট্রপির পরিবর্তন :

সংজ্ঞানুযায়ী, যে কোন তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তন : $dS_{\text{sys}} = dQ_{\text{rev}} / T$

$$\Delta dS_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে, $Q_{\text{rev}} = 0$

অতএব, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে এন্ট্রপির পরিবর্তন, $\Delta S_{\text{sys}} = 0$

অর্থাৎ, বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপি অপরিবর্তিত থাকে।

(অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে এন্ট্রপির পরিবর্তন পরবর্তিকালে আলোচনা করা হবে।)

3. দশা পরিবর্তনে তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তন :

তরল এবং গ্যাস, কঠিন এবং তরল ও কঠিন এবং গ্যাস এই সমস্ত দশা পরিবর্তনে তন্ত্রের অণুগুলি অপেক্ষাকৃত বিশৃঙ্খল অবস্থায় পৌঁছায় এবং তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।

অতএব, দশা পরিবর্তনে সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\Delta S_{\text{sys}} = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T} \quad \dots(8.21)$$

ΔH_{tr} হ'ল দশা পরিবর্তনজনিত এন্থ্যালপির পরিবর্তন।

1 atm. চাপে জলের স্ফুটনাংক 100°C । অতএব, 1 atm চাপে এবং 100°C উষ্ণতায় জল এবং জলীয় বাষ্পের সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির পরিবর্তন : $\Delta S = \frac{\Delta \bar{H}_c}{T}$, যেখানে $\Delta \bar{H}_c$ জলের বাষ্পীভবনের লীনতাপ।

আবার, 1 atm চাপে বরফের গলনাক্ষ 0°C অতএব, 1 atm চাপে 0°C উষ্ণতায় জল এবং বরফের সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\Delta S = \frac{\Delta \bar{H}_f}{T} \quad (\Delta \bar{H}_f \text{ হ'ল গলনজনিত মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন।})$$

1 atm চাপে 100°C উষ্ণতায় জল এবং জলীয় বাষ্পের সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta \bar{H}_e}{T} \\ &= \frac{40.7 \times 10^3}{373} \text{ JK}^{-1} \\ &= 109 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

আবার, 1 atm চাপে 0°C উষ্ণতায় বরফ এবং জলের সাম্যাবস্থায় :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta \bar{H}_f}{T} \\ &= \frac{6.01 \times 10^3}{273} \text{ JK}^{-1} \\ &= 22.0 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$


গলন এবং বাষ্পীভবন প্রক্রিয়ায় অণুগুলি অপেক্ষাকৃত বিশৃঙ্খল অবস্থায় পৌঁছোয় বলে তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের ফলে এই প্রক্রিয়াগুলি সম্পন্ন হয়।

এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, অনেক তরলের বাষ্পীভবনজনিত এন্ট্রপির পরিবর্তন 85 JK⁻¹ বা কাছাকাছি। তরল পদার্থ-নিরপেক্ষে বাষ্পীভবনের এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান 85 JK⁻¹ এবং বাষ্পীভবনজনিত এন্ট্রপির পরিবর্তনের এই নির্দিষ্ট মানকে ট্রাউটনের সূত্র (Trouton's rule) বলা হয়।

ট্রাউটনের সূত্র অনুযায়ী বাষ্পীভবনে তরলের অণুসমূহের যে বিশৃঙ্খলা দেখা দেয় তার পরিমাণ প্রায় সমান। এই কারণে অনেক তরল পদার্থেরই দশা পরিবর্তনে এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান নির্দিষ্ট।

আবার, দেখা যায় অনেক তরল পদার্থই ট্রাউটনের সূত্র মেনে চলে না। কারণ, এই সব তরলের অণুসমূহ আংশিক শৃঙ্খলাবদ্ধ অবস্থায় থাকে যেমন, জলের অণু হাইড্রোজেন বন্ধনী দ্বারা আবদ্ধ থাকে বলে বাষ্পীভবনে এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান ট্রাউটনের সূত্র মেনে চলে না। এ ক্ষেত্রে বাষ্পীভবনে এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান স্বাভাবিক মানের চেয়ে অনেক বেশি। তরল হাইড্রোজেন সালফাইড ট্রাউটনের সূত্র মেনে চলে কারণ, হাইড্রোজেন সালফাইডে হাইড্রোজেন বন্ধনী অনুপস্থিত থাকে। হাইড্রোজেন বন্ধনী থাকায় জলের বাষ্পীভবন জনিত লীন তাপ হাইড্রোজেন সালফাইড অপেক্ষা অনেক বেশি হয়। জলের অণু হাইড্রোজেন বন্ধনী দ্বারা আবদ্ধ থাকে বলে জল তরল অবস্থায় অপেক্ষাকৃত সুশৃঙ্খল অবস্থায় থাকে। বাষ্পীভবনের ফলে জলের ক্ষেত্রে বেশি পরিমাণ বিশৃঙ্খলাজনিত পরিবর্তন হয়।

বাষ্পীভবনে এনট্রপির পরিবর্তন

	$\Delta_{\text{vap}} H^0 / \text{KJ mol}^{-1}$	$T_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}} S^0 / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C_6H_6	30.8	80.1	87.2
CCl_4	30.0	76.7	85.8
	30.1	80.7	85.1
H_2S	18.7	-60.4	87.9
CH_4	8.18	-161.5	73.2
H_2O	40.7	100	109.1
CH_3OH	35.21	65.0	104.1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	38.6	78.3	110.0
Hg	59.3	356.6	94.2

[সূত্র : Physical chemistry : Atkins VI th Edn]

4. যে কোন পরাবর্ত পরিবর্তনে এনট্রপির পরিবর্তন :

যে কোন পরাবর্ত পরিবর্তনে তন্ত্রের এনট্রপির অণু-পরিবর্তন

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$dS = \frac{dU - dW}{T}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, $dS = \frac{C_v dT + PdV}{T}$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $P = \frac{RT}{V}$

$$dS = \frac{C_v dT + RTdV/V}{T}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

অতএব, এনট্রপির মোট পরিবর্তন :

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 C_v \frac{dT}{T} + \int_1^2 R \frac{dV}{V}$$

সুতরাং $S_2 - S_1 = \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$

ধরা হচ্ছে যে, C_V উষ্ণতা নিরপেক্ষ।

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \\ &= (C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \\ \Delta s &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots(8.22)\end{aligned}$$

(i) সমোষ্ণ প্রসারণে, $\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2}$ (যেহেতু $T_1 = T_2$)

আবার প্রসারণে $P_2 < P_1$, অতএব $\Delta S > 0$ । অর্থাৎ, সমোষ্ণ প্রসারণে তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাবে।
গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণে অণুগুলি অপেক্ষাকৃত বিশৃংখল অবস্থায় থাকে সেই কারণে তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।

(ii) সমচাপীয় পরিবর্তনে আদর্শ গ্যাসের এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\text{যেহেতু } P_1 = P_2]$$

সমচাপে তন্ত্রের উষ্ণতা বাড়ালে, অর্থাৎ $T_2 > T_1$

$$\Delta S > 0$$

তন্ত্রের উষ্ণতা বাড়ালে গ্যাসীয় অনুর বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায় এবং তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।

এন্ট্রপির উষ্ণতা নির্ভরশীলতা : আমরা জানি উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। প্রারম্ভিক উষ্ণতা T_i থেকে একটি তন্ত্রের চূড়ান্ত উষ্ণতা T_f -এ নিয়ে যেতে dq পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হলে এন্ট্রপির পরিবর্তন হবে :

$$S_f = S_i + \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

তন্ত্রের সমচাপীয় উষ্ণতা বৃদ্ধি হলে গৃহীত তাপের পরিমাণ :

$$dQ_{rev} = C_p dT$$

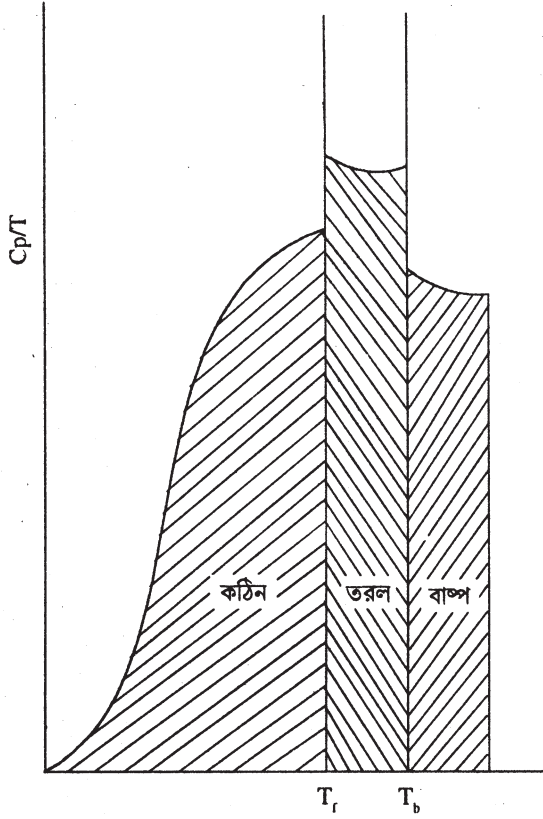
$$S_f = S_i + \int_i^f \frac{C_p dT}{T}$$

যদি সমচাপীয় পরিবর্তনে C_p উষ্ণতা নিরপেক্ষ হয়, তাহলে

$$S_f = S_i + C_p \int_i^f \frac{dT}{T}$$

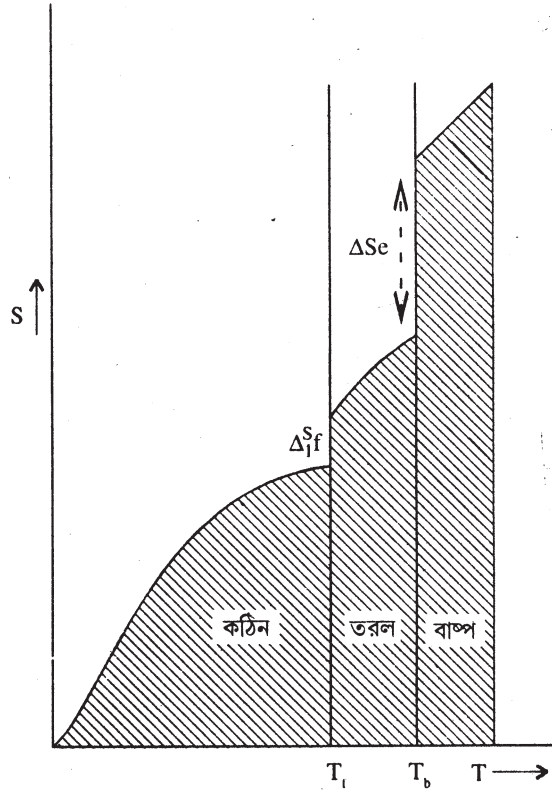
$$S_f - S_i = \Delta s = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

অপরিবর্তিত চাপে প্রতি ডিগ্রী তাপগ্রাহীতা (C_p/T) বনাম উষ্ণতা লেখচিত্রের 8.6 (a) এবং 8.6 (b) সাহায্যে এন্ট্রপি নির্ণয় করা সম্ভব। একটি পদার্থের কঠিন অবস্থা থেকে বাষ্পীয় অবস্থায় রূপান্তরের প্রতি ডিগ্রী তাপগ্রাহীতা বা এন্ট্রপি বনাম উষ্ণতা লেখচিত্রের সাহায্যে আমরা যে কোন উষ্ণতায় এন্ট্রপির মান



চিত্র : 8.6 (a)

লেখচিত্র : প্রতি ডিগ্রী তাপগ্রাহীতা বনাম উষ্ণতা



চিত্র : 8.6 (b)

লেখচিত্র : এন্ট্রপি বনাম উষ্ণতা

নির্ণয় করতে পারি। যে কোন উষ্ণতায় এন্ট্রপির মান নির্ণয় করতে হ'লে বিভিন্ন উষ্ণতায় C_p -র মান জানা প্রয়োজন। $T = 0$ উষ্ণতার কাছে C_p -র মান নির্ণয় করতে হ'লে Debye-এর সমীকরণের সাহায্য নিতে হবে। এই সমীকরণ অনুযায়ী $T = 0$ উষ্ণতার কাছে C_p -র মান T^3 -এর সূত্র মেনে চলে। নিম্ন উষ্ণতায় প্রতি ডিগ্রী তাপগ্রাহীতা বনাম উষ্ণতা লেখচিত্র Debye-এর সমীকরণ অনুযায়ী অঙ্কিত লেখচিত্রের সঙ্গে সদৃশ দশা পরিবর্তনের এন্ট্রপি জানতে হলে সন্ধি প্রক্রিয়ায় লীন তাপ জানতে হবে। অর্থাৎ কোন পদার্থ কঠিন থেকে তরল, তরল থেকে বাষ্প-এ রূপান্তরিত হ'লে T উষ্ণতায় এন্ট্রপির মান :

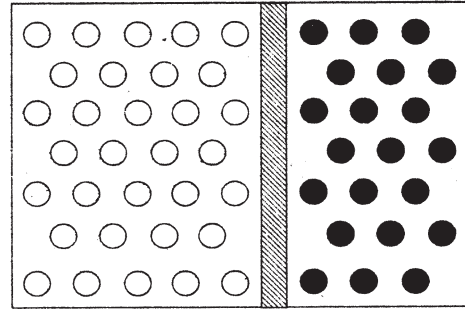
$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} C_p(S) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_p(l) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{ev}}{T_b} + \int_{T_b}^T C_p(g) \frac{dT}{T} \quad \dots(8.23)$$

ক্যালরিমিতির সাহায্যে বিভিন্ন উষ্ণতায় এন্ট্রপি নির্ণয় করা গেলেও $T = 0$ উষ্ণতার কাছে Debye সমীকরণের সাহায্যে এন্ট্রপি নির্ণয় করে T উষ্ণতায় এন্ট্রপি গণনা করা সম্ভব।

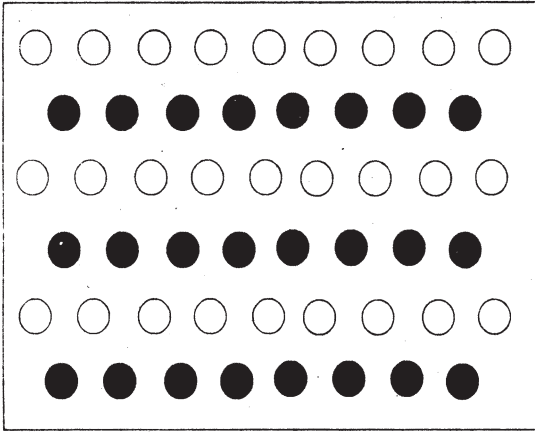
8.12 গ্যাস মিশ্রণে এন্ট্রপির পরিবর্তন

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে দুই বা ততোধিক আদর্শ গ্যাসের মিশ্রণজনিত এন্ট্রপির পরিবর্তন নিম্নলিখিত উপায়ে নির্ণয় করা যায়। আদর্শ গ্যাস নিজেদের মধ্যে বিক্রিয়া করে না বলে এই গ্যাস মিশ্রণকে দুটি গ্যাসের ব্যাপন হিসেবে ধরা যায়। ধরা যাক, দুটি আদর্শ গ্যাস A এবং B একটি দেওয়াল দ্বারা বিভক্ত দুটি কক্ষে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এবং চাপে রাখা আছে। [চিত্র 8.7 (a)]।

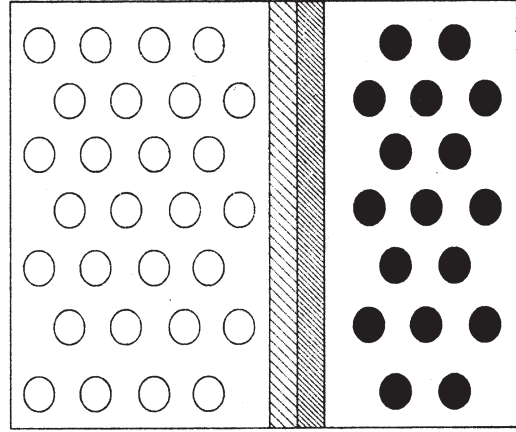
এইবার দেওয়ালটিকে সরিয়ে নিলে গ্যাস মিশ্রণ ঘটবে [চিত্র : 8.7 (b)] গ্যাস মিশ্রণ একটি অপরাবর্ত প্রক্রিয়া। অতএব, গ্যাস মিশ্রণের এন্ট্রপির পরিবর্তন গণনা করতে হলে এই পরিবর্তন পরাবর্ত প্রক্রিয়ার মাধ্যমে সম্পন্ন করতে হবে।



পৃথক পৃথক গ্যাস
চিত্র : 8.7 (a)



গ্যাস মিশ্রণ
চিত্র : 8.7 (b)

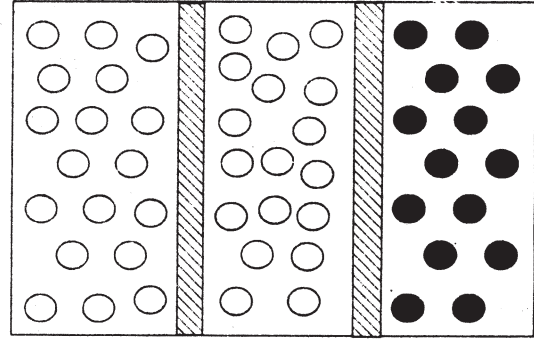


চিত্র : 8.7 (c)

ধরা যাক, দুটি পর্দার, একটি A অণু দ্বারা ভেদ্য এবং অপরটি B অণু দ্বারা ভেদ্য, অণু পরিমাণ সরণ দু'দিকে ঘটিয়ে অসীম সংখ্যক পর্যায় দ্বারা গ্যাসের মিশ্রণ ঘটানো হ'ল [চিত্র : 8.7(c) এবং (d)]। আদর্শ গ্যাসের এই মিশ্রণের ফলে আভ্যন্তরীণ শক্তির কোন পরিবর্তন ঘটে না কারণ, আদর্শ গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে কোন আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি নেই।

ধরা যাক n_A মোল আদর্শ গ্যাস A উষ্ণতা T এবং চাপ P-তে V_A আয়তন অধিকার করে আছে, এবং n_B মোল B ঐ একই উষ্ণতায় এবং চাপে V_B আয়তন অধিকার করে আছে। ভেদ্য পর্দাগুলি অণু পরিবর্তন সরিয়ে গ্যাস মিশ্রণ সম্পন্ন করা হ'ল।

প্রথমে পর্দার অণু-পরিবর্তন সরণ ঘটিয়ে A এবং B গ্যাসকে V_A এবং V_B আয়তন থেকে V আয়তনে সম্প্রসারিত করা হ'ল। গ্যাস প্রসারণে যতটা কার্য সম্পন্ন করতে হয় গ্যাস পারিপার্শ্বিক



গ্যাস মিশ্রণ
চিত্র : 8.7 (d)

মাধ্যম থেকে সমপরিমাণ তাপ গ্রহণ করে কারণ স্থির উষ্ণতায় গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি অপরিবর্তিত থাকে। আবার, ভেদ্য পর্দাগুলির সরণ ঘটালে যে গ্যাস মিশ্রণ সম্পন্ন হয় সেই মিশ্রণ-জনিত প্রসারণের বিরুদ্ধে কোন কার্য সম্পন্ন করা হয় না। উষ্ণতা স্থির থাকে বলে আভ্যন্তরীণ শক্তির কোন পরিবর্তন ঘটে না। অতএব, এই পর্যায়ে এন্ট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না, তাহ'লে আদর্শ-গ্যাস মিশ্রণে বা ব্যাপনে এন্ট্রপির মোট পরিবর্তন

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}\end{aligned}$$

আদর্শ গ্যাস A, $PV_A = n_A RT$ এই সমীকরণটি মেনে চলে, আবার আদর্শ গ্যাস B, $PV_B = n_B RT$ সমীকরণটি মেনে চলে।

অতএব, $P(V_A + V_B) = (n_A + n_B) RT$

$$\begin{aligned}\Delta S &= n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \\ &= n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} \\ &= -n_A R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \dots(8.24)\end{aligned}$$

$(n_A + n_B)$ মোলের জন্য এন্ট্রপির পরিবর্তন উপরি-উক্ত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়। তাহ'লে প্রতি মোলে এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S &= -\frac{n_A}{n_A + n_B} R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - \frac{n_B}{n_A + n_B} R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \\ &= -x_A R \ln x_A - x_B R \ln x_B \\ \Delta S &= -R \sum_i x_i \ln x_i \quad \dots(8.25)\end{aligned}$$

যেহেতু, গ্যাসের অণু-ভগ্নাংশ ঋণাত্মক, এন্ট্রপির পরিবর্তন গ্যাস মিশ্রণে ধনাত্মক। গ্যাস মিশ্রণে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায় অতএব, গ্যাস মিশ্রণ একটি স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া।

8.13 অনুশীলনী—2

- একটি আবদ্ধ তন্ত্রের এন্ট্রপি কখনও আপনা-আপনি হ্রাস পায় না—যুক্তি সহকারে ব্যাখ্যা করুন।
সূত্র : একটি আবদ্ধ তন্ত্রের স্বতঃস্ফূর্ত সংকোচন কখনই ঘটে না। তন্ত্র স্বতঃস্ফূর্ত সংকোচন ঘটাতে চাইলে তন্ত্রের তাপ পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে বর্জন করতে হবে।
- সমস্ত আবদ্ধ তন্ত্রের রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় $\Delta S = 0$ নয়—যুক্তি সহকারে ব্যাখ্যা করুন।
উঃ সূত্র : আবদ্ধ তন্ত্রের অপরাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় $\Delta S > 0$ ।
- নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে 2 মোল Ar গ্যাস এবং 1 মোল Ar গ্যাসের মিশ্রণে ΔS -এর মান কত হবে?
উঃ যেহেতু মিশ্রণে অবস্থার কোন পরিবর্তন সাধিত হয় না তাই, $\Delta S = 0$ ।
- দুটি তাপীয় উৎসের ($T_2 > T_1$) মধ্যে একটি ধাতব দণ্ড জুড়ে দিলে q পরিমাণ তাপ উচ্চতর তাপীয় উৎস (T_2) থেকে ধাতব দণ্ডের মাধ্যমে তাপীয় খাদে (T_1) প্রবাহিত হয়। এই বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তনের পূর্বাভাস দিন।
সূত্র : $\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \therefore \Delta S > 0$
- অপরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসের আয়তন প্রসারণ করা হল V_1 থেকে V_2 এবং এই প্রসারণের জন্য তন্ত্রের দ্বারা কোন কার্য সম্পন্ন করা হয়নি, $W = 0$ । (i) গ্যাসের উষ্ণতা পরিবর্তিত হবে কি? (ii) তন্ত্র এবং পরিপার্শ্বিক মাধ্যমের এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে? (iii) যদি প্রসারণটি সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সম্পন্ন করা হয় তাহলে তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে?
সূত্র : (i) $Q = 0$, $W = 0$, অতএব $\Delta U = 0$ উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকবে।
(ii) গ্যাসের মুক্ত প্রসারণ ঘটবে এবং তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাবে; পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন প্রসারণজনিত কারণে না হওয়ায় $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ ।
(iii) যদি সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সম্পন্ন করা হয়, তাহলে $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ এবং $\Delta S_{\text{surr}} < 0$, $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ।

8.14 গাণিতিক উদাহরণবলী

- এক মোল আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা 100 K থেকে 300 K-এ বৃদ্ধি করলে এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে যদি—

- (i) আয়তন স্থির থাকে;
(ii) চাপ স্থির থাকে;
(iii) এক মোল গ্যাসের পরিবর্তে তিন মোল গ্যাস ব্যবহার করা হয়?

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

উঃ (i) আমরা জানি, আয়তন স্থির রেখে আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{3}{2}R \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{3}{2} \times 8.31 \times \ln \frac{300}{100} \\ &= \frac{3}{2} \times 8.31 \times \ln 3 \text{ JK}^{-1} \\ &= 13.69 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

(ii) চাপ স্থির রেখে আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{5}{2}R \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [\because C_p = C_V + R] \\ &= \frac{5}{2} \times 8.31 \times \ln \frac{300}{100} \text{ JK}^{-1} \\ &= 22.82 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

(iii) এক মোলের পরিবর্তে তিন মোল ব্যবহার করলে স্থির আয়তনে এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S &= 3 \times C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 3 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times \ln 3 \text{ JK}^{-1} \\ &= 41.08 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

স্থির চাপে ও মোল আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য :

$$\begin{aligned}\Delta S &= 3 \times C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 3 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times \ln 3 \text{ JK}^{-1} \\ &= 68.47 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

2. এক মোল আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণের দ্বারা আয়তন দ্বিগুণ করা হ'ল

(i) ΔS গণনা করুন;

(ii) 5 মোল আদর্শ-গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণে আয়তন দ্বিগুণ করলে ΔS কত হবে?

(i) সমোষ্ণ প্রসারণে আয়তন বৃদ্ধি করলে

$$\begin{aligned}\Delta S &= R \ln V_2/V_1 \\ \Delta S &= R \ln 2V_1/V_1 \\ \Delta S &= R \ln 2 \\ &= 8.31 \times \ln 2 \text{ JK}^{-1} \\ &= 5.76 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

(ii) 5 মোল আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণে আয়তন দ্বিগুণ করলে

$$\begin{aligned}\Delta S &= 5R \ln V_2/V_1 \\ &= 5R \ln 2V_1/V_1 \\ &= 5R \ln 2 \\ &= 5 \times 8.31 \times \ln 2 \text{ JK}^{-1} \\ &= 28.8 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

3. তিন মোল এক-পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসকে 25°C উষ্ণতা ও 1 atm চাপ থেকে 125°C ও 5.00 atm চাপে নিয়ে যাওয়া হলে তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন গণনা করুন। ($C_p = \frac{5}{2}R$) এনট্রপির মান ব্যাখ্যা করুন।

আমরা জানি উষ্ণতা ও চাপের পরিবর্তনে এনট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= 3 \times \frac{5}{2} R \times \ln \frac{398}{298} + 3 \times R \ln \frac{1}{5} \\ &= 3 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times \frac{398}{298} + 3 \times 8.31 \ln \frac{1}{5} \\ &= 18.011 - 40.137 \\ &= -22.126 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

উষ্ণতা বৃদ্ধিজনিত প্রসারণের চেয়ে চাপ বৃদ্ধি জনিত সঙ্কোচন বেশি হওয়ায় এন্ট্রপির পরিবর্তন ঋণাত্মক। অর্থাৎ চূড়ান্ত এন্ট্রপি প্রারম্ভিক এন্ট্রপির চেয়ে কমে যাওয়ার কারণ হ'ল সঙ্কোচনের ফলে অণুগুলির বিশৃংখলা কমে যাওয়া।

4. একটি প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান $+ 2.41 \text{ JK}^{-1}$ । এই প্রক্রিয়ায় 500 K উষ্ণতায় তন্ত্র 1.0 KJ তাপ গ্রহণ করে। প্রক্রিয়াটি কি তাপগতিতত্ত্ব অনুযায়ী পরাবর্ত? ব্যাখ্যা করুন।

প্রক্রিয়াটি পরাবর্ত হ'লে এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{1000}{500} \text{ JK}^{-1} \\ &= + 2 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান $+ 2.41 \text{ JK}^{-1}$ ।

এ ক্ষেত্রে দেখা যাচ্ছে, এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপির পরিবর্তনের মানের চেয়ে বেশি। পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় চেয়ে অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় অণুগুলির মধ্যে বিশৃংখলা বেশি বৃদ্ধি পায়। এই কারণে, এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান বেশি।

5. 298 K উষ্ণতায় ও 1 atm চাপে 14 g নাইট্রোজেন গ্যাসের আয়তন (i) সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রসারণ দ্বারা, (ii) $P_{\text{ex}} = 0$ চাপের বিরুদ্ধে সমোষ্ণ, অপরাবর্ত প্রসারণ দ্বারা এবং (iii) রুদ্ধতাপ, পরাবর্ত প্রসারণ দ্বারা দ্বিগুণ করলে প্রতি ক্ষেত্রে তন্ত্রের, পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের এবং মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

(i) সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রসারণে তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{14}{28} \times 8.31 \times \ln \frac{2V_1}{V_1} \\ &= 0.5 \times 8.31 \times \ln 2 \text{ JK}^{-1} \\ &= + 2.88 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = - 2.88 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$$

(ii) সমোষ্ণ, অপরাবর্ত প্রসারণে :

$$\Delta S_{\text{sys}} = + 2.9 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0 \text{ কারণ, সমোষ্ণ প্রসারণ শূন্য চাপের বিরুদ্ধে হওয়ায় } \delta q = 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = +2.9 \text{ JK}^{-1}$$

(iii) পরাবর্ত, রুদ্ধতাপ প্রসারণে :

$$\Delta S_{\text{sys}} = 0 \text{ কারণ, } dQ = 0$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0$$

তাহলে দেখা যাচ্ছে, সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রসারণে মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন শূন্য হলেও সমোষ্ণ, অপরাবর্ত প্রসারণে মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন ধনাত্মক রাশি।

6. 1 atm. চাপে 100°C উষ্ণতায় 1 মোল জলীয় বাষ্পকে ঠাণ্ডা করে জলে এবং অবশেষে 0°C উষ্ণতায় বরফে পরিণত করা হ'ল। এই প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

$$C_p^{\text{water}} = 4.2 \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^{100^\circ\text{C}} = 2258.1 \text{ J g}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fus}}^{100^\circ\text{C}} = 333.5 \text{ J g}^{-1}$$

পরিবর্তনের প্রক্রিয়াটি লেখা যেতে পারে :

জলীয় বাষ্প (100°C) → জল (100°C) → জল (0°C)

↓

বরফ (0°C)

অতএব, মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন = 1 মোল জলীয় বাষ্প (100°C) থেকে জল (100°C)-র এন্ট্রপির পরিবর্তন + 1 মোল জল (100°C) থেকে 0°C জলে নিয়ে যেতে এন্ট্রপির পরিবর্তন + 1 মোল জল (0°C) থেকে বরফ (0°C) নিয়ে যেতে এন্ট্রপির পরিবর্তন।

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= -\frac{2258.1 \times 18}{373} + \int_{100^\circ\text{C}}^{0^\circ\text{C}} C_p \frac{dT}{T} - \frac{333.5 \times 18}{273}$$

$$= \left(-108.97 + 4.2 \times 18 \times \ln \frac{273}{373} - 21.99 \right) \text{ JK}^{-1}$$

$$= (-108.97 - 23.44 - 21.99) \text{ JK}^{-1}$$

$$= -154.40 \text{ JK}^{-1}$$

জলীয় বাষ্প থেকে জল বরফে পরিণত করার ফলে জলের অণু অপেক্ষাকৃত শৃংখলাবদ্ধ অবস্থায় পৌঁছায়, সেই কারণে ΔS -এর মান ঋণাত্মক। অর্থাৎ, এই পরিবর্তনটি স্বতঃস্ফূর্ত নয়। বিপরীত প্রক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত।

7. দশ মোল H_2 গ্যাস এবং দুই মোল D_2 গ্যাসকে $25^\circ C$ উষ্ণতায় এবং 1 atm চাপে মিশ্রিত করলে এনট্রপির পরিবর্তন কত হবে? H_2 গ্যাস এবং D_2 গ্যাসকে আদর্শ গ্যাস ধরে নিন।

আদর্শ গ্যাস মিশ্রণে এনট্রপির মোট পরিবর্তন : $\Delta S = -R \sum X_i \ln X_i$

এক্ষেত্রে, $\Delta S = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$

$$\begin{aligned} &= -8.31 \left(\frac{10}{12} \ln \frac{10}{12} + \frac{2}{12} \ln \frac{2}{12} \right) \\ &= -8.31 (.833 \times (-.182) + .166 (-1.79)) \\ &= +8.31 \times .1813 \text{ JK}^{-1} \\ &= +1.5066 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

অতএব, গ্যাস মিশ্রণ একটি স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া।

8. ইথাইল এলকোহলের স্ফুটনাংকে ($78.3^\circ C$) বাষ্পীভবনজনিত তাপ 38.6 KJ mol^{-1} । স্ফুটনাঙ্কে বাষ্পীভবনজনিত এনট্রপির পরিবর্তন কত হবে? ট্রাউটনের সূত্র অনুযায়ী যে মান পাওয়া উচিত তার থেকে মান বিচ্যুত হয়েছে কেন?

স্ফুটনাংকে বাষ্পীভবনজনিত এনট্রপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{38.6 \times 10^3}{351.3} \text{ JK}^{-1} \\ &= 109.88 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

হাইড্রোজেন বন্ধনী থাকার জন্য এনট্রপির পরিবর্তন বেশি হবে। হাইড্রোজেন বন্ধনী থাকায় ইথাইল এলকোহলের অণুগুলি বেশি সুশৃংখল অবস্থা থেকে বাষ্পীয় অণুর বিশৃংখলা প্রাপ্ত হয়। সেই জন্য বাষ্পীভবনজনিত এনট্রপির পরিবর্তন অধিক হয়।

8.15 ক্লসিয়াসের উপপাদ্য এবং অসমীকরণ

কার্নো উপপাদ্য থেকে আমরা জানি যে, কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতার চেয়ে বেশি কার্যদক্ষতা সম্পন্ন কোন ইঞ্জিন পাওয়া যায় না। যদি আমরা একটি কার্নো ইঞ্জিন এবং আর একটি অপরাবর্ত ইঞ্জিন একই তাপীয়

উৎস (T_2) এবং তাপীয় খাদ (T_1)-এর মধ্যে চালনা করি তা হ'লে কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা অপরাবর্ত ইঞ্জিনের চেয়ে বেশি হবে। অর্থাৎ $\eta_{ir} < \eta_{rev}$

কার্যদক্ষতার মান বসিয়ে আমরা পাই:

$$1 + \frac{-Q_1}{Q_2} < 1 + \frac{-Q_{1 rev}}{Q_{2 rev}}$$

$$\frac{-Q_1}{Q_2} < \frac{-Q_{1 rev}}{Q_{2 rev}}$$

যেহেতু Q_1 এবং $Q_{1 rev}$ পরিমাণ তাপ অপরাবর্ত ইঞ্জিন এবং কার্নো ইঞ্জিন দ্বারা তাপীয় খাদে বর্জিত হচ্ছে, সেই কারণে Q_1 এবং $Q_{1 rev}$ -কে ঋণাত্মক চিহ্ন দিয়ে শনাক্ত করা হয়।

$$\frac{Q_1}{Q_2} > \frac{Q_{1 rev}}{Q_{2 rev}} = \frac{T_1}{T_2}$$

যেখানে T_1 এবং T_2 যথাক্রমে তাপীয় খাদ এবং তাপীয় উৎসের উষ্ণতা।

$$\text{অতএব, } \frac{Q_1}{Q_2} > \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{অথবা, } \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0$$

যদি উভয় ইঞ্জিনকে একত্রে প্রকাশ করা যায় তাহলে,

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$$

যদি আমরা ওই অসমীকরণকে সাধারণভাবে প্রকাশ করি তাহলে আমরা লিখতে পারি,

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (8.26)$$

এই সমীকরণকে অণুপরিবর্তন তাপের আকারে প্রকাশ করলে

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \dots(8.27)$$

এর অর্থ হ'ল:

(i) যদি ইঞ্জিনটি পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় চলে তাহলে

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

(ii) যদি ইঞ্জিনটির কোন অংশে কোন অপরাবর্ত প্রক্রিয়া সম্পন্ন করা হয়, তাহলে

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

ক্লসিয়াসের সমীকরণের তাৎপর্য হ'ল যে এই অসমীকরণ থেকে প্রমাণ করা যায় যে, অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায়

$$\oint dS > 0 \quad \dots(8.28)$$

$$\text{অর্থাৎ } \Delta S > 0 \quad \dots(8.29)$$

প্রমাণ : ধরা যাক, একটি আবর্ত প্রক্রিয়ায় 1 → 2 অবস্থার পরিবর্তন অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এবং 2 → 1 অবস্থার পরিবর্তন পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় মাধ্যমে সম্পন্ন করা হয় (চিত্র 8.8)। তা হ'লে,

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T} < 0$$

$$\text{অতএব, } \int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq - \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} \leq \int_1^2 ds$$

$$\text{অথবা, } ds \geq \frac{dq}{T} \quad \dots(8.30)$$

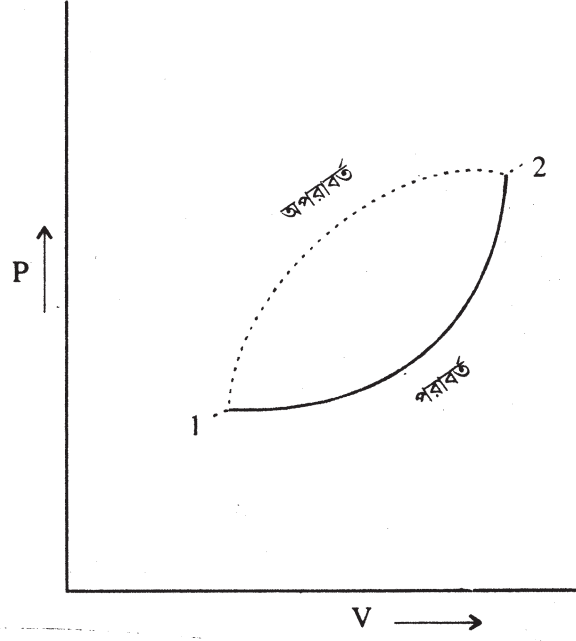
এই সম্পর্কটিকে ক্লসিয়াসের অসমীকরণ বলে।

অতএব, একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে, $dQ = 0$ ক্লসিয়াসের অসমীকরণ থেকে আমরা পাই :

$$dS \geq 0 \quad \dots(8.31)$$

অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায়, $dS > 0$ এবং পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় $dS = 0$ ।

এই অসমীকরণের তাৎপর্য হ'ল বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে যে কোন স্বাভাবিক বা স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় $dS > 0$ । অতএব, বিশ্বের মোট এনট্রপি ক্রমবর্ধমান। সাম্যাবস্থায় এনট্রপি সর্বোচ্চ মানে পৌঁছোয়। প্রথম সূত্র থেকে আমরা জানি, বিশ্বের মোট শক্তি স্থির। দ্বিতীয় সূত্র থেকে আমরা পাই, বিশ্বের মোট এনট্রপি ক্রমবর্ধমান।



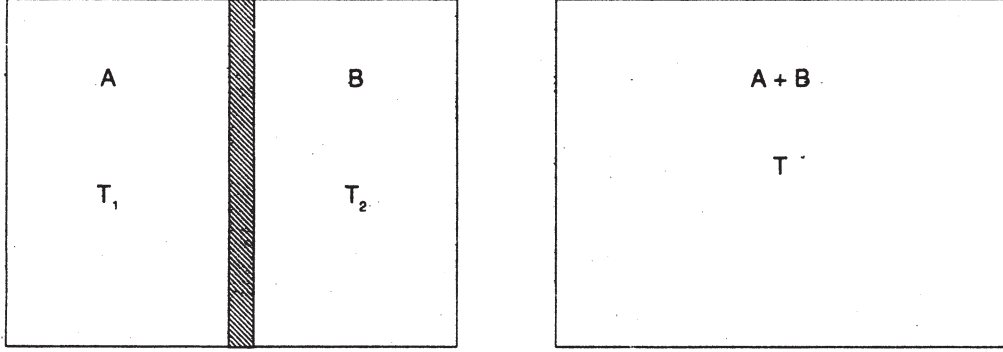
চিত্র : 8.8
অপরাবর্ত পরিবর্তন

8.16 এনট্রপির ভৌত ধারণা

স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনজনিত কারণে তন্ত্রের অবস্থার বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি পায় এবং এই বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধির সূচক হিসেবে তাপগতিতে এনট্রপির ধারণা প্রণয়ন করা হয়েছে। স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের ফলে কার্যকরী শক্তির পরিমাণ কমে

যায়। অতএব, এনট্রপির ধারণার সঙ্গে কার্যকরী শক্তির একটি বিশেষ যোগসূত্র আছে। কয়েকটি উদাহরণের সাহায্যে আমরা বিষয়টি বোঝার চেষ্টা করব।

চিত্র 8.9 (a) দুটি গ্যাস A এবং B যথাক্রমে T_1 এবং T_2 উষ্ণতায় আছে ($T_1 > T_2$)। গ্যাস দুটির মিশ্রণের ফলে যে সাম্যাবস্থা সৃষ্টি হয় তার উষ্ণতা T । যতক্ষণ গ্যাস দুটি তাপ অপরিবাহী দেওয়ালের দ্বারা



চিত্র : 8.9 (a)

পৃথক করা থাকে ততক্ষণ তাপ-যুগ্মের সাহায্যে কার্য সম্পন্ন করা যায়। কিন্তু, সাম্য-উষ্ণতায় তাপ যুগ্মের সাহায্যে কার্য সম্পন্ন করা যায় না। অর্থাৎ, স্বতঃস্ফূর্ত বা প্রাকৃতিক পরিবর্তনে শক্তির কার্যে রূপান্তরিত হওয়ার ক্ষমতা কমে যায়। কিন্তু এই পরিবর্তনে এনট্রপি বৃদ্ধি পায়।

উপরের উদাহরণটি থেকে এটা স্পষ্ট যে, স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় শক্তির কার্যে রূপান্তরিত হওয়ার ক্ষমতা কমে যায়। আবার, বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায় বলে এনট্রপিও বৃদ্ধি পায়। অতএব, কার্যকরী শক্তি হ্রাস পাওয়ার সঙ্গে এনট্রপি বৃদ্ধির সম্পর্ক বর্তমান। অর্থাৎ, কোন অপরাবর্ত পরিবর্তনের আগে তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির যে পরিমাণ অংশ কার্যে রূপান্তরিত করা যায়, অপরাবর্ত পরিবর্তনের পর তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির সেই পরিমাণ অংশ কার্যে রূপান্তরিত করা যায় না। অর্থাৎ স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় কার্যকরী শক্তি হ্রাস পায় এবং এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। অর্থাৎ, এনট্রপি বৃদ্ধির ফলে শক্তির একটি অংশ ব্যবহার্য থেকে অব্যবহার্য অবস্থায় পরিণত হয়।

ধরা যাক, দুটি তাপীয় উৎসের উষ্ণতা যথাক্রমে T_2 এবং T_1 ($T_2 > T_1$)। Q পরিমাণ তাপ তাপীয় উৎস থেকে গ্রহণ করে একটি ধাতব দণ্ডের মাধ্যমে ঐ তাপ তাপীয় খাদে বর্জন করে। [চিত্র 8.9 (b)]

তাহলে মোট এনট্রপির পরিবর্তন,

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

T_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎস থেকে সবচেয়ে বেশি কার্য সম্পন্ন করা যায় যদি শীতলতম তাপীয় খাদে তাপ বর্জন করা হয়,

$$W_1 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right)$$

T_0 শীতলতম উৎসের উষ্ণতা।

আবার T_1 উষ্ণতার তাপীয় উৎস থেকে সবচেয়ে বেশি কার্য সম্পন্ন করা যায় যদি শীতলতম তাপীয় খাদে তাপ বর্জন করা হয় :

$$W_2 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

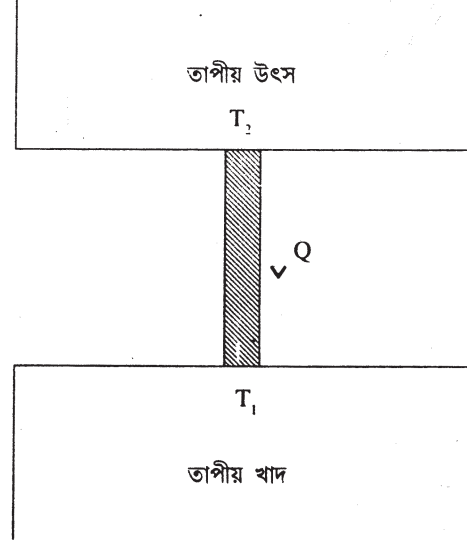
$W_2 < W_1$ কারণ, $T_2 > T_1$

অর্থাৎ, অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তাপ পরিবাহিত হলে ঐ তাপশক্তির কার্যে রূপান্তরিত হওয়ার ক্ষমতা কমে যায়। তাপ পরিবহনের ফলে যে পরিমাণ শক্তি কার্যে রূপান্তরিত হতে পারে না তার পরিমাণ :

$$\begin{aligned} W_1 - W_2 &= Q \left(\frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0}{T_2} \right) \\ &= Q \cdot T_0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= T_0 \Delta S \end{aligned} \quad \dots(8.32)$$

অর্থাৎ, যে শক্তি কার্যে রূপান্তরিত হতে পারে না এনট্রপির পরিবর্তন হ'ল তার পরিমাপক। শক্তি কার্যে রূপান্তরিত হতে পারে না বলেই তন্ত্রের মধ্যে বিশৃংখলা সৃষ্টি করে। এই কারণে, এনট্রপির পরিবর্তন বিশৃংখলা বৃদ্ধির সঙ্গে যুক্ত।

অপরাবর্ত পরিবর্তনে তন্ত্রের বিশৃংখলা বৃদ্ধি পেয়ে সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। চূড়ান্ত সাম্যে এনট্রপির আর কোন পরিবর্তন হয় না। অর্থাৎ, চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় $\Delta S = 0$ । চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় এনট্রপির মান সর্বোচ্চ। এই সাম্যাবস্থায় বিন্যাসটি সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থা অর্জন করে। অতএব সাম্যাবস্থায় এনট্রপির মান সর্বোচ্চ। তাহলে এনট্রপির ভৌত ধারণার সারাংশ হ'ল :



চিত্র : 8.9 (b)

- (i) এন্ট্রপির পরিবর্তন তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির কার্যকরী শক্তিতে রূপান্তরের সঙ্গে সম্পর্কিত। তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির যে অংশ কার্যকরী শক্তিতে রূপান্তরিত হতে পারে না সেই অংশ তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধিতে অংশ নেয়।
- (ii) বিশৃংখলা বৃদ্ধি পেলে এন্ট্রপিও বৃদ্ধি পায়।
- (iii) চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা হ'ল সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থান। চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায়, $\Delta S = 0$

8.17 সারাংশ

- তাপগতিতন্ত্রের দ্বিতীয় সূত্র স্বতঃস্ফূর্ত বা প্রাকৃতিক পরিবর্তনের দিকনির্দেশ করে;
- পরাবর্ত কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা সর্বোচ্চ এবং কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক :

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}; T_2 \text{ এবং } T_1 \text{ যথাক্রমে তাপীয় উৎস } (T_2) \text{ এবং তাপীয় খাদের } (T_1) \text{ উষ্ণতা।}$$
- তাপশক্তির অণু-পরিবর্তন অসম্পূর্ণ অবকল; কিন্তু পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় প্রতি ডিগ্রী তাপশক্তির অণু-পরিবর্তন একটি সম্পূর্ণ অবকল :

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0; 1/T \text{ একটি সমাকল গুণিতক।}$$
- পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপির পরিবর্তন $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ তাহলে গ্যাসীয় আয়তন পরিবর্তনে, উষ্ণতা এবং চাপের পরিবর্তনে এবং সন্ধি পরিবর্তনে এন্ট্রপির মান জানা অত্যন্ত প্রয়োজনীয়। এন্ট্রপির মান পরিবর্তনের সাধারণ সমীকরণ :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{trans}}{T}$$

- অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপির অণু-পরিবর্তন ক্লসিয়াসের অসমীকরণের মাধ্যমে প্রকাশ করা যায় :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

- এনট্রপির ভৌত ধারণা—তাপশক্তির যে অংশ কার্যকরী শক্তিতে প্রকাশ করা যায় না সেই অংশকে এনট্রপি বলতে পারি। অর্থাৎ, এনট্রপির পরিবর্তন তাপশক্তির যে অংশ কার্যকরী শক্তিতে প্রকাশ করা যায় না তার সমতুল। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায় এবং এনট্রপিও বৃদ্ধি পায়। সাম্যাবস্থায় $\Delta S = 0$ ।

8.18 প্রশ্নাবলী

1. তাপীয় উৎসের উষ্ণতা বাড়িয়ে অথবা তাপীয় খাদের উষ্ণতা কমিয়ে কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা বাড়ানো যায়। একই উষ্ণতা পরিবর্তনে কোন্ ব্যবস্থায় কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা বাড়ানো যাবে? [উঃ তাপীয় খাদের উষ্ণতা কমিয়ে]
2. কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতার মান থেকে উষ্ণতার পরম স্কেল স্থির করা কি করে সম্ভব? $[\eta = f(T)]$
3. একটি পরাবর্ত কার্নো ইঞ্জিনে আদর্শ-গ্যাসের পরিবর্তে জল এবং জলীয় বাষ্পের সাম্যাবস্থা তন্ত্র হিসেবে ব্যবহার করা হয়। প্রথম পর্যায়ে এক মোল জল 400 K উষ্ণতায় বাষ্পীভূত করতে 39.3 KJ পরিমাণ তাপের প্রয়োজন। দ্বিতীয় পর্যায়ে রুদ্ধতাপ প্রসারণে জলীয় বাষ্পের উষ্ণতা 300 K-এ নেমে যায়। 300 K উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের সমোষ্ণ সঙ্কোচন এবং পরবর্তী পর্যায়ে রুদ্ধতাপ সঙ্কোচনের মাধ্যমে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে। 300 K উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবনজনিত তাপ 43.5 KJ mol⁻¹ সমোষ্ণ সঙ্কোচন পর্যায়ে কত গ্রাম জলীয় বাষ্প ঘনীভূত হ'য়ে জলে পরিণত হয়।
4. একটি স্টীম ইঞ্জিন দুটি তাপীয় উৎসের উষ্ণতা 138°C এবং 38°C-এ পরিচালনা করা হয়। 1000J কার্য সম্পন্ন করতে ইঞ্জিন উষ্ণতর তাপীয় উৎস থেকে কত পরিমাণ তাপ গ্রহণ করবে।
5. T₁ K এবং T₂ K উষ্ণতার মধ্যে (T₁ > T₂) একটি কার্নো ইঞ্জিন চালনা করা হ'ল। ইঞ্জিনের কার্যকরী গ্যাসীয় তন্ত্রের সমীকরণ P(V - b) = RT। চারটি পর্যায়ে কার্যের হিসাব করুন। ইঞ্জিনটির কার্যদক্ষতা কত হবে?

$$\left[\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \right]$$

6. 1 atm চাপে বরফের গলনাঙ্ক 0°C এবং বরফের গলনতাপ 6.003 KJ mol⁻¹ এবং জলের স্ফুটনাংক 100°C এবং বাষ্পীভবন তাপ 40.617 KJ mol⁻¹ হলে
বরফ (0°C, 1atm) → steam (100°C, 1 atm) প্রক্রিয়াটিতে এনট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

$$\bar{C}_p = 75.24 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad [154.5 \text{ JK}^{-1}]$$

7. 1 atm. চাপে 100°C উষ্ণতায় জল পরাবর্ত উপায়ে বাষ্পীভূত হলে জলের বাষ্পীভবনজনিত এনট্রপির পরিবর্তন কত হবে? মানের অস্বাভাবিকতা ব্যাখ্যা করুন।

8. এক গ্রাম-অণু বরফ প্রমাণ চাপে বাষ্পে পরিণত হ'ল। বরফের প্রারম্ভিক উষ্ণতা -5°C । এনট্রপির পরিবর্তন গণনা করুন।

$$\text{বরফের আপেক্ষিক তাপ} = 36.34 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{গলনাক্ষের লীন তাপ} = 6.02 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{বাষ্পীভবনের লীন তাপ} = 40.63 \text{ KJ mol}^{-1}$$

9. জলের প্রারম্ভিক উষ্ণতা 20°C । 10 gm জলকে উত্তপ্ত করে 250°C উষ্ণতায় অতিতপ্ত বাষ্পে পরিণত করা হ'লে এনট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

$$C_p^{\text{জল}} = 4.18 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_p^{\text{বাষ্প}} = [1670 + 0.494T + 1.86 \times 10^6 T^{-2}] \times .018 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40.68 \text{ KJ mol}^{-1}$$

10. প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় 2.8 lit নাইট্রোজেন ও 19.6 lit অক্সিজেনের মধ্যে ব্যাপনে এনট্রপি পরিবর্তন গণনা করুন।

একক ৭ □ মুক্ত শক্তি অপেক্ষক এবং তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র

গঠন

9.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

9.2 সাম্যাবস্থা এবং গিব্‌স-হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি অপেক্ষক

9.3 সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষক (A) এবং গিব্‌সের মুক্ত শক্তি (G)

9.4 উষ্ণতার সঙ্গে গিব্‌স ও হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির সম্পর্ক

9.5 তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণ

9.6 স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের শর্তাবলী

9.7 রাসায়নিক বিভব

9.8 বাস্তব গ্যাস : ফুগাসিটির ধারণা

9.9 অনুশীলনী—1

9.10 গাণিতিক উদাহরণবলী

9.11 গিব্‌সের মুক্ত শক্তি নির্ণয়

9.12 দশা সাম্য

9.13 অনুশীলনী—2

9.14 গাণিতিক উদাহরণবলী

9.15 মিশ্রণের তাপগতিতত্ত্ব

9.16 রাসায়নিক সাম্য ও গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

9.17 লা শ্যাটেলিয়ারের নীতি

9.18 অনুশীলনী

9.19 গাণিতিক উদাহরণ

9.20 তৃতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা

9.21 সারাংশ

9.22 প্রশ্নাবলী ও উত্তরমালা

9.1 প্রস্তাবনা

দ্বিতীয় সূত্র থেকে আমরা জানি সাম্যাবস্থা হল তন্ত্রের সর্বোচ্চ বিশৃঙ্খল অৱস্থা অথবা বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে এন্ট্রপির সর্বোচ্চ মান। তাপগতীয় অ-স্থি-অপেক্ষক-এন্ট্রপির ধারণা প্রবর্তনের ফলে স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া এবং সাম্যাবস্থা সম্পর্কে আমাদের ধারণা অনেকাংশে স্পষ্ট হলেও এন্ট্রপির কতকগুলি বৈশিষ্ট্য আছে :

1. বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে এন্ট্রপির পরিবর্তন গণ্য করা হয় : $dS > 0$ । সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মান সর্বোচ্চ এবং এন্ট্রপির অণুপরিবর্তন $dS = 0$ ।
2. মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন তন্ত্র এবং পরিমণ্ডলের এন্ট্রপির পরিবর্তনের সমষ্টির সমান। অতএব, সমস্ত ক্ষেত্রেই তন্ত্র এবং পরিমণ্ডলের এন্ট্রপির পরিবর্তন জানা আবশ্যিক।
3. সাধারণতঃ রাসায়নিক পরিবর্তন এবং অন্যান্য ভৌত পরিবর্তনে উষ্ণতা (T), চাপ (P) এবং আয়তন (V) অবস্থা অপেক্ষককে স্থির ধরা হয়। এই সমস্ত অবস্থা অপেক্ষকের যে কোন দুটি নিরপেক্ষ চলকে স্থির ধরে যে তাপগতীয় অপেক্ষক পাওয়া যায় তাকেই পরিমাপযোগ্য মান হিসেবে ধরা হয়। এন্ট্রপির পরিবর্তন সরাসরি পরিমাপযোগ্য নয়। স্থির উষ্ণতায় (T) এবং আয়তনে (V) বা স্থির উষ্ণতায় (T) এবং চাপে (P) যে দুটি অপেক্ষক পাওয়া যায় তারা পরিমাপযোগ্য।

এন্ট্রপির এই সমস্ত সীমাবদ্ধতার কথা মাথায় রেখে রাসায়নিক সাম্যে স্থির উষ্ণতা এবং আয়তনে বা স্থির উষ্ণতা এবং চাপে তাপগতীয় অপেক্ষক নির্ণয় করা হয়। এর ফলে, তাপগতীয় অপেক্ষকদ্বয়, হেলমহোলৎজ-এর মুক্ত শক্তি (A) এবং গিবস্-এর মুক্ত শক্তি (G) যা কেবলমাত্র তন্ত্রের উপর নির্ভরশীল। তন্ত্রের অভ্যন্তরে সঞ্চিত শক্তির একাংশ বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয় এবং অপরাংশে কার্যকরী শক্তিতে সঞ্চিত থাকে। এই কার্যকরী শক্তি অণুগুলির মধ্যে শৃঙ্খলার সূচক এবং এই শক্তিকে non-mechanical work ব্যবহার্য শক্তি বলা হয়। এই দুটি মুক্ত অপেক্ষক (হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি বা গিবস্-এর মুক্ত শক্তি) দ্বারা সাম্যাবস্থার তাপগতীয় সংজ্ঞা নির্ধারণ করা হয়।

উদ্দেশ্য : এই এককটি পাঠ করলে আপনি—

- দুটি মুক্ত অপেক্ষক, হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি (A) এবং গিবসের মুক্তশক্তি (G)-র সংজ্ঞা এবং সাম্যাবস্থার প্রকৃতি নির্ধারণে এদের ব্যবহার জানতে পারবেন।

- তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণের বিষয়ে জানতে পারবেন।
- স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের শর্তাবলী ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- রাসায়নিক বিভবের সংজ্ঞা ও উহার ব্যবহার সম্বন্ধে ধারণা করতে পারবেন।
- রাসায়নিক সাম্যে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান নির্ণয় করতে পারবেন।
- তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা বুঝতে পারবেন।

9.2 সাম্যাবস্থা এবং গিবস ও হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি অপেক্ষক

ভৌত জগতে সাম্যাবস্থা বলতে আমরা বুঝি যে, তন্ত্রের উপর ক্রিয়াশীল সমস্ত বলেরই বিপরীতমুখী সমান বল থাকবে। অর্থাৎ, সাম্যাবস্থার শর্ত হল তন্ত্রের উপর ক্রিয়াশীল কোন অসমান বল থাকবে না। এই সাম্যাবস্থাকে আমরা ভৌত সাম্য বলি।

যখন সম্মুখমুখী রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার বিপরীতমুখী রাসায়নিক বিক্রিয়ায় হারের সমান হয় তখন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়। সেই জন্য এই সাম্যাবস্থা ভৌত সাম্যাবস্থার মত স্থির নয়, রাসায়নিক সাম্যাবস্থা একটি গতিশীল সাম্যাবস্থা।

সাম্যাবস্থায় মুক্ত শক্তিদ্বয়ের মান সর্বনিম্ন এবং স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে অণুপরিবর্তন মুক্ত-শক্তির মান শূন্য।

স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় মোট এনট্রপির পরিবর্তন তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রানুসারে : $\Delta S > 0$ ।

তন্ত্র তাপীয় উৎসের সঙ্গে সংযুক্ত হলে, তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে এবং তন্ত্রের বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি করে অবশেষে সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। মোট এনট্রপির পরিবর্তন তন্ত্রের এবং তাপীয় উৎসের এনট্রপির পরিবর্তনের সমষ্টির সমান।

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0 \quad \dots(9.1)$$

তাপীয় উৎসের সঙ্গে তন্ত্রের তাপের বিনিময়কে আমরা পরাবর্ত ধরতে পারি যদিও মূল পরিবর্তনটি অপরাবর্ত।

$$\text{অতএব, } dS_{\text{sys}} + dS_{\text{surr}} \geq 0 \quad \dots(9.2)$$

$$dS_{\text{sys}} - \frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T} \geq 0$$

$$dS_{\text{sys}} \geq \frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T}$$

$$dS_{\text{sys}} \geq \delta Q_{\text{sys}} \quad \dots(9.3)$$

উপরিউক্ত সমীকরণটিতে কেবল তন্ত্রের ধর্মসমূহ প্রকাশ করা হয়েছে, পরিমণ্ডলের ধর্মসমূহ বিবেচনায় আনা হয়নি। তাহলে, মুক্ত শক্তির আলোচনায় কেবলমাত্র তন্ত্রই বিবেচিত হয়।

9.3 সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষক (A) এবং গিবস-এর মুক্ত শক্তি (G)

ক্লসিয়াসের অসমীকরণ থেকে আমরা জানি,

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

তাপগতিতন্ত্রের প্রথম সূত্রানুসারে, $\delta Q = dU - \delta W^{\text{tot}}$

অতএব, $TdS \geq \delta Q$

$$TdS \geq dU - \delta W^{\text{tot}}$$

δW^{tot} মানে হ'ল তন্ত্র মোট কার্য যতটা সম্পন্ন করে। তন্ত্র সঞ্চিত শক্তি ব্যয় করে যান্ত্রিক কার্য সম্পন্ন করে এবং সঞ্চিত শক্তির অবশিষ্টাংশকে ব্যবহার্য-শক্তিতে বা অযান্ত্রিক কার্যে ব্যয় করে।

তাহলে, $\delta W^{\text{tot}} = \delta W^{\text{m}} + \delta W^{\text{nm}}$

$\delta W^{\text{m}} =$ যান্ত্রিক কার্য; $\delta W^{\text{nm}} =$ অযান্ত্রিক কার্য; $-\delta W^{\text{m}} = PdV$

তাহলে, $TdS \geq dU - \delta W^{\text{m}} - \delta W^{\text{nm}}$

$$TdS \geq dU + PdV - \delta W^{\text{nm}}$$

$$\delta W^{\text{nm}} \geq dU + PdV - TdS$$

$$\delta W^{\text{nm}} \geq d[(U + PV) - TS] \quad \dots(9.4)$$

$$\text{স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে } \delta W^{\text{nm}} \geq d(H - TS) \quad \dots(9.5)$$

H, S এবং T তিনটিই তাপগতীয় অপেক্ষক। অতএব, $(H - TS)$ একটি নতুন তাপগতীয় অপেক্ষক যাকে গিবসের মুক্ত শক্তি, G বলা হয়।

$$G = H - TS \quad \dots(9.6)$$

অতএব, গিবসের মুক্ত-শক্তি একটি তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক যা তন্ত্রের প্রারম্ভিক এবং চূড়ান্ত অবস্থার উপর নির্ভর করে, পথের উপর নয়।

$$\text{আবার } Tds \geq dU - \delta W^{\text{tot}}$$

$$\delta W^{\text{tot}} \geq dU - Tds$$

স্থির উষ্ণতায়

$$\delta W^{\text{tot}} \geq d(U - TS) \quad \dots(9.7)$$

(U - TS) একটি তাপগতীয় অবস্থা-অপেক্ষক। কারণ U, T এবং S সবকটি ধর্মই তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক। (U - TS) এই তাপগতীয় অপেক্ষকটিকে সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষক বা হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি, A। অথবা,

$$A = U - TS \quad \dots(9.8)$$

হেলমহোলৎজ এবং গিবসের মুক্ত শক্তি :

$$-\delta W^{\text{nm}} \leq dH - TdS - SdT$$

$$-\delta W^{\text{nm}} \leq d(U + PV) - TdS - SdT$$

$$\leq d(U + PV) - d(TS)$$

$$\leq dU + PdV + VdP - Tds - SdT$$

প্রথম এবং দ্বিতীয় সূত্রানুযায়ী, $dU + PdV = TdS$

$$-\delta W^{\text{nm}} \leq TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$-\delta W^{\text{nm}} \leq VdP - SdT \quad \dots(9.9)$$

এই অ্যান্ট্রিক কার্য বা ব্যবহার্য শক্তিকে গিবসের মুক্ত শক্তি বলা হয়।

মোট কার্য শক্তি থেকে যান্ত্রিক কার্য শক্তি বাদ দিলে কেবলমাত্র ব্যবহার্য শক্তি পাওয়া যায়। তাই, কার্যকরী শক্তি বা গিবসের মুক্ত শক্তি অ্যান্ট্রিক কার্যের সঙ্গে সমান।

$$-\delta W^{\text{nm}} = dG \quad (9.10)$$

$$\text{অতএব, } dG \leq VdP - SdT \quad \dots(9.11)$$

পর্যাবর্ত পরিবর্তনে, $dG = VdP - SdT$ এবং অপার্যাবর্ত পরিবর্তনে, $dG < VdP - SdT$ ।

$$\text{অতএব, সাম্যবস্থায় স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে } dG = 0 \quad \dots(9.12)$$

$$\text{আবার, অপার্যাবর্ত পরিবর্তনে স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে } dG < 0 \quad \dots(9.13)$$

তাহলে গিবস-এর মুক্ত শক্তি নির্ভর করে :

(i) তন্মের অবস্থার উপর; এবং

(ii) আভ্যন্তরীণ শক্তি কতটা কার্যকরী শক্তিতে রূপান্তরিত হতে পারে তার উপর।

আমরা জানি, $dW^{tot} \geq d(U - TS)$

$$dW^{tot} \geq dU - TdS - SdT$$

প্রথম সূত্র থেকে $dW^{tot} \geq \delta q - PdV - TdS - SdT$

$$dW^{tot} \geq TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dW^{tot} \geq -PdV - SdT \quad \dots(9.14)$$

সর্বোচ্চ মোট কার্য শক্তিকে আমরা হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি বলে থাকি।

$$-dW^{tot} = dA \quad \dots(9.15)$$

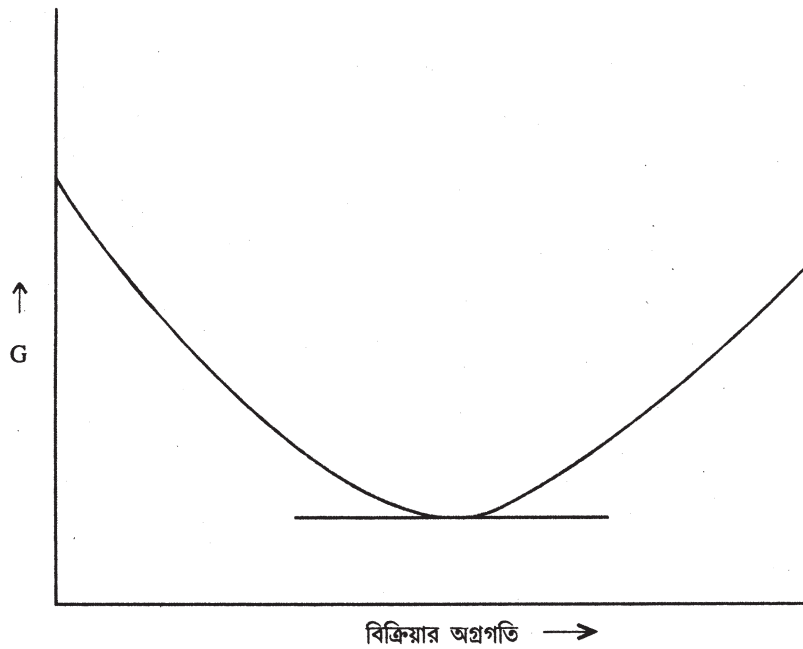
অতএব, $dA \leq -PdV - SdT \quad \dots(9.16)$

স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে, $dA \leq 0 \quad \dots(9.17)$

সাম্যাবস্থায় স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে : $dA = 0$

অপরাবর্ত পরিবর্তনে স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে $dA < 0$

অর্থাৎ, গিবস-এর মুক্ত শক্তির মতই হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি তন্ত্রের পরিবর্তনের সঙ্গে ক্রম-হ্রাসমান এবং সাম্যাবস্থায় সর্বনিম্ন মান অর্জন করে। [লেখচিত্র 9.1 (a) দ্রষ্টব্য]।



চিত্র : 9.1(a)

তন্ত্রের মোট সঞ্চিত শক্তির থেকে অকার্যকরী শক্তি বাদ দিলে যে কার্যকরী শক্তি সঞ্চিত থাকে, তাকেই মুক্ত শক্তি বলে।

হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি এমন একটি অবস্থা অপেক্ষক যা কেবলমাত্র তন্ত্রের অবস্থার উপর নির্ভর করে, এবং স্থির উষ্ণতায় ও আয়তনে পরিমাপযোগ্য।

উপরের আলোচনা থেকে আমরা দেখলাম যে, গিবসের এবং হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি এন্ট্রপির চেয়ে অপেক্ষাকৃত মৌল অপেক্ষক। কারণ, এই অপেক্ষক দুটি কেবলমাত্র তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তনের উপর নির্ভরশীল। গিবসের মুক্ত শক্তি সঞ্চিত কার্যকরী শক্তির প্রকাশ, হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি মোট কার্য শক্তির প্রকাশ। গিবসের মুক্ত শক্তি স্থির উষ্ণতায় ও চাপে পরিমাপযোগ্য; আবার হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে পরিমাপযোগ্য।

গিবস এবং হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি অবস্থা-অপেক্ষক এবং যথাক্রমে তন্ত্রের উষ্ণতা এবং চাপ ও উষ্ণতা এবং আয়তনের উপর নির্ভরশীল।

$$\text{অতএব, } G = f(T, P)$$

$$A = f(T, V)$$

$$\text{এবং } \oint dG = 0$$

$$\oint dA = 0$$

গিবস এবং হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির ধর্ম : আমরা জানি যে, বিশুদ্ধ পদার্থে অথবা যেখানে মিশ্রণের উপাদান সমূহে পরিমাণ স্থির থাকে, গিবসের মুক্ত শক্তি

$$G = f(T, P)$$

অতএব, গিবসের মুক্ত শক্তির মোট অণু-পরিবর্তন :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

আবার আমরা জানি, $dG = VdP - SdT$

এই দুই সমীকরণকে তুলনা করলে, আমরা পাই,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \dots(9.18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \dots(9.19)$$

স্থির উষ্ণতায় একক চাপের পরিবর্তনের সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান হ'ল পদার্থের আয়তন V । পরম মুক্ত শক্তির পরিবর্তে মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সমীকরণ অপেক্ষাকৃত বেশি গ্রহণযোগ্য (যেহেতু এটি একটি অবস্থা-অপেক্ষক)।

$$\text{অতএব, } \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P = \Delta V \quad \dots(9.20)$$

$$\text{এবং } \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right]_T = -\Delta S \quad \dots(9.21)$$

বিশুদ্ধ পদার্থের ক্ষেত্রে অথবা সেই সমস্ত মিশ্রণে যেখানে মিশ্রণের উপাদানসমূহের পরিমাণ স্থির থাকে সেখানে হেলমহোলৎজের মুক্ত-শক্তির অণু-পরিবর্তনের সমীকরণ :

$$dA = -PdV - SdT$$

$$\text{আবার, } A = f(T, V)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\text{অতএব, } \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad \dots(9.22)$$

$$\text{এবং } \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P \quad \dots(9.23)$$

স্থির উষ্ণতায় প্রতি একক আয়তনের পরিবর্তনে হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন $-P$ এর সঙ্গে সমান হওয়ায় পরিমাপযোগ্য। A একটি অবস্থা-অপেক্ষক হওয়ায় A -র পরিবর্তন পরিমাপযোগ্য। অতএব, A -র পরম মানের পরিবর্তে A -র পরিবর্তন মাপা হয়।

$$\text{সুতরাং, } \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = -\Delta S \quad \dots(9.24)$$

$$\text{এবং } \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial V} \right)_T = -\Delta P \quad \dots(9.25)$$

dA এবং dG সম্পূর্ণ অবকল। সম্পূর্ণ অবকলের ধর্ম অনুযায়ী আমরা জানি,

$$\oint dA = 0 ; \oint dG = 0 \quad A = f(T, V)^*$$

$$\text{অতএব, } \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}$$

আবার, $G = f(T, P)$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

“কার্য-অপেক্ষক” (A) এবং “গিব্‌সের মুক্ত শক্তি” (G)-র ভৌত ধারণা নিম্নরূপ :

আমরা জানি আবদ্ধতন্ত্রে স্থির উষ্ণতায়, $-dW^{tot} \leq dA$

অতএব, কার্য অপেক্ষকের মোট পরিবর্তনের সমীকরণ :

$$-W^{tot} \leq \Delta A$$

$-W^{tot}$ -এর অর্থ হ'ল পরিমণ্ডলের উপর তন্ত্রের দ্বারা সম্পাদিত মোট কার্যের পরিমাপ। এই মোট কার্য দুভাগে বিভক্ত—একটি $P - V$ যান্ত্রিক কার্য, অপরটি অযান্ত্রিক কার্য (যেমন তড়িৎ প্রবাহজনিত কার্য)। মোট কার্য যখন কেবলমাত্র $P - V$ যান্ত্রিক কার্য তখন অযান্ত্রিক কার্যের মান শূন্য ধরা হয়। যেমন, প্রসারণ বা সংকোচনজনিত কার্যকে আমরা যান্ত্রিক কার্য বলি। কোন কোন তন্ত্রে অযান্ত্রিক কার্যই মোট কার্যের পরিমাপ যেমন, পেশী সংকোচনজনিত, স্নায়ুঘাতজনিত জীব-রাসায়নিক কার্য, তড়িৎপ্রবাহজনিত কার্য ইত্যাদি। পরিমণ্ডলের উপর তন্ত্রের দ্বারা সম্পাদিত কার্য আভ্যন্তরীণ সঞ্চিত শক্তির $-\Delta U$ চেয়ে কম অথবা বেশি হতে পারে। তন্ত্রের দ্বারা সম্পাদিত কার্য আভ্যন্তরীণ সঞ্চিত শক্তির চেয়ে কম হবে যদি তন্ত্র কার্য সম্পাদন করার জন্য সঞ্চিত শক্তি ব্যয় করে। আবার, তন্ত্রের দ্বারা সম্পাদিত কার্য আভ্যন্তরীণ সঞ্চিত শক্তির চেয়ে বেশি হবে যদি পরিমণ্ডলের থেকে তাপ গ্রহণ করে তন্ত্রের উপর কার্য সম্পাদিত হয়।

আমরা জানি, আবদ্ধ তন্ত্রে স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $-dW^{nm} \leq dG$

বা, $-W^{nm} \leq \Delta G$

বিভিন্ন তন্ত্রে $P - V$ যান্ত্রিক কার্য কার্যকরী শক্তি না হওয়ায় অযান্ত্রিক কার্যের পরিমাণ অবস্থা অপেক্ষক গিব্‌স মুক্ত শক্তির সঙ্গে সমান। জীব-রাসায়নিক প্রক্রিয়াগুলিতে রাসায়নিক শক্তি ব্যবহার্য শক্তিতে রূপান্তরিত হওয়ায় গিব্‌সের মুক্তশক্তি পরিমাপযোগ্য।

সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষক A এবং গিব্‌সের মুক্ত শক্তি G-এর সঙ্গে সম্পর্ক হ'ল :

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

$$G = A + PV \quad \dots(9.26)$$

অর্থাৎ, হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির সঙ্গে $P - V$ কার্য যোগ করলে গিব্‌সের মুক্ত শক্তির সমান হয়। তাহ'লে এটা স্পষ্ট হচ্ছে যে, গিব্‌সের মুক্ত শক্তির মধ্যে $P - V$ কার্য অন্তর্গত নয়।

9.4 উষ্ণতার সঙ্গে গিবস ও হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির সম্পর্ক : গিবস-হেলমহোলৎজের সমীকরণ :

উষ্ণতার সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তির সম্পর্ক নির্ণয় করতে হলে আমরা পরাবর্ত পরিবর্তনে মুক্ত শক্তির অণুপরিবর্তনের সমীকরণটি বিবেচনা করব :

$$dG = VdP - SdT$$

তাহলে, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

গিবসের মুক্তশক্তির সংজ্ঞানুযায়ী : $G = H - TS$

সুতরাং, উপরের সমীকরণ থেকে আমরা পাই,

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \dots(9.27)$$

আবার, উষ্ণতা সাপেক্ষে প্রতি ডিগ্রী মুক্ত শক্তি স্থির চাপে অবকলন করলে :

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} \\ &= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} \\ &= -\frac{TS+G}{T^2} \end{aligned}$$

আমরা জানি, $G + TS = H$

অতএব, $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad \dots(9.28)$

যেহেতু গিবসের মুক্তশক্তি তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক। সেইজন্য এই অপেক্ষকের মান নির্দিষ্ট পরিবর্তনের মাধ্যমে জানা সম্ভব।

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \dots(9.29)$$

আবার, উপরের সমীকরণ থেকে বলা যায় যে, স্থির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে প্রতি ডিগ্রী গিব্‌স-এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন এন্থ্যালপির পরিবর্তনের দ্বারা নির্ণয় করা সম্ভব। উপরের সমীকরণটিকে নিম্নলিখিত উপায়ে লেখা যায়—

$$\left[\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial(1/T)} \right]_p = \Delta H \quad \dots(9.30)$$

স্থির উষ্ণতায়, গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

আবার আমরা জানি, $(\partial G/\partial T)_p = -S$

অতএব, $(\partial \Delta G/\partial T)_p = -\Delta S$

অতএব, $\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad \dots(9.31)$

উপরি-উক্ত 9.27, 9.28, 9.29, 9.30 এবং 9.31 সমীকরণগুলিকে গিব্‌স-হেলমহোলৎজের সমীকরণ বলা হয়। উষ্ণতার সঙ্গে গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তনকেই গিব্‌স হেলমহোলৎজের সমীকরণ। বিভিন্ন উষ্ণতায় গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান বিভিন্ন। (9.31) সমীকরণটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিশেষভাবে প্রযোজ্য। স্থির চাপে $\Delta G/T$ বনাম $1/T$ -র লেখচিত্র 9.2 (a)-এ দেখানো হয়েছে। এই লেখচিত্রের নতি ΔH । হেলমহোলৎজ মুক্ত শক্তির উষ্ণতা সাপেক্ষে পরিবর্তনকেও গিব্‌স-হেলমহোলৎজের সমীকরণ বলা হয়। সমীকরণগুলি নিম্নরূপ :

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad \dots[9.27 (a)]$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta A}{T} \right)}{\partial T} \right]_v = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad \dots[9.29 (a)]$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta A}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_v = \Delta U \quad \dots[9.30 (a)]$$

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_v \quad \dots[9.31 (a)]$$

গিবস-হেলমহোলৎজের সমীকরণের প্রয়োগ : গিবস হেলমহোলৎজের সমীকরণ প্রয়োগ করে তড়িৎকোষ বিক্রিয়ার ΔH এবং ΔS নির্ণয় করা সম্ভব। তড়িৎকোষ বিক্রিয়ায় রাসায়নিক শক্তি তড়িৎ শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। তাহলে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন : $\Delta G = -nf\varepsilon$, যেখানে বিক্রিয়ায় মোট ইলেকট্রনের পরিবর্তনের সংখ্যা n , f ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ এবং ε তড়িচ্চালক বল হলে সমীকরণ অনুযায়ী,

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = -nf \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

অর্থাৎ (9.31) সমীকরণ থেকে আমরা পাই,

$$-nf\varepsilon = \Delta H - nfT \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

অথবা,

$$\varepsilon = -\frac{\Delta H}{nf} + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

তড়িৎকোষের তড়িচ্চালক বল এবং স্থির চাপে তড়িচ্চালক বলের উষ্ণতা-গুণক জানা থাকলে ΔH -এর মান জানা সম্ভব। আবার সাম্যাবস্থায়, স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $\Delta G = 0$ । অতএব, সাম্যাবস্থায়

$$\Delta H = T\Delta S$$

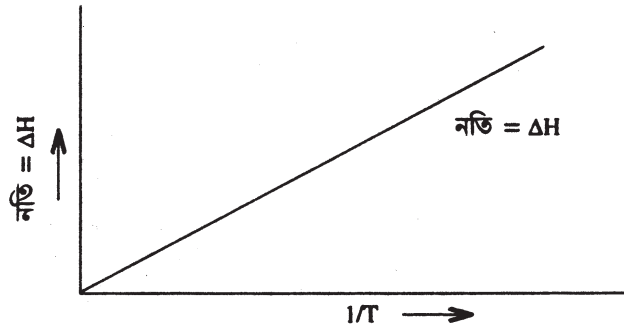
অর্থাৎ, গিবসের মুক্ত শক্তির মানের পরিবর্তন কত হবে তা নির্ভর করে বিপরীতমুখী দুটি শক্তি ΔH এবং $T\Delta S$ -এর মানের উপর। $T\Delta S > \Delta H$ হলে ΔG -র মান ঋণাত্মক হয় এবং বিক্রিয়া সামনের দিকে অগ্রসর হয়।

$\Delta G/T$ বনাম $1/T$ লেখচিত্র অঙ্কন করলে মূলবিন্দুগামী একটি সরলরেখা পাওয়া যায় যার নতি হ'ল ΔH [চিত্র 9.2(a)]। গ্যাস, তরল এবং কঠিনে উষ্ণতার সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন বিভিন্ন রকমের কারণ, এই পরিবর্তন নির্ভর করে এন্টপির পরিবর্তনের উপর। স্থির চাপে,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

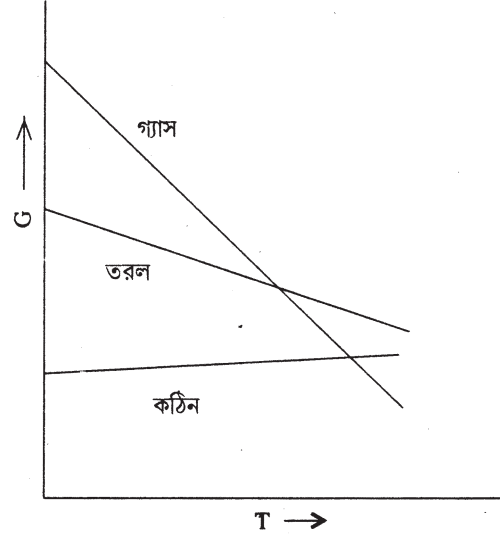
অর্থাৎ

$$\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$



চিত্র : 9.2(a)

গ্যাসের ক্ষেত্রে, উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে হিঁর চাপে এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। এই কারণে, গ্যাসের ক্ষেত্রে, গিবসের মুক্ত শক্তির মান উষ্ণতার সঙ্গে তরল বা কঠিনের চেয়ে [চিত্র 9.2(b)] অনেক বেশি পরিমাণে কমে। তরলের ক্ষেত্রে গিবসের মুক্ত শক্তি উষ্ণতার সঙ্গে কঠিনের চেয়ে অপেক্ষাকৃত বেশি পরিমাণে কমে। পদার্থের বিভিন্ন দশায় গিবসের মুক্ত শক্তির উষ্ণতার সঙ্গে মান পরিবর্তন এনট্রপির পরিবর্তনের সঙ্গে নির্ভরশীল। তরলের ক্ষেত্রে পদার্থের অণুসমূহ গ্যাসের তুলনায় অনেক কম বিশৃঙ্খল অবস্থায় থাকে, কিন্তু কঠিনের তুলনায় বেশি বিশৃঙ্খল অবস্থায় থাকে বলে গ্যাসের গিবসের মুক্ত শক্তির মান উষ্ণতার সঙ্গে সবচেয়ে বেশি পরিবর্তিত হয়।



চিত্র : 9.2(b)

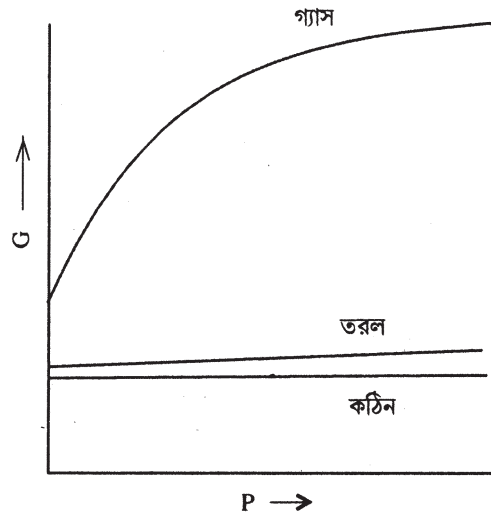
তরলের মুক্ত শক্তি উষ্ণতার সঙ্গে কঠিনের চেয়ে বেশি পরিবর্তিত হয়। কারণ, তরলের উষ্ণতার সঙ্গে এনট্রপির মান কঠিনের চেয়ে বেশি পরিবর্তিত হয়। কারণ, কঠিনের অণুসমূহ অনেক বেশি শৃঙ্খলাবদ্ধ থাকায় এনট্রপির মান উষ্ণতার সঙ্গে স্বল্প পরিমাণে পরিবর্তিত হয়। [চিত্র 9.2(b) দ্রষ্টব্য]

চাপের সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন : চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে গ্যাসের অণুসমূহ অপেক্ষাকৃত শৃঙ্খলাবদ্ধভাবে বিন্যস্ত হয়। যার ফলে, গ্যাসের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তি অনেকাংশে বৃদ্ধি পায়। প্রথমে, চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে মুক্ত শক্তি প্রাথমিকভাবে যতটা বৃদ্ধি পায় পরবর্তীকালে ততটা বৃদ্ধি পায় না।

$$\text{আমরা জানি, } dG = VdP - SdT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

তরল বা কঠিনের ক্ষেত্রে, চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন প্রায় সমান। কারণ, এই দুই ক্ষেত্রে অণুসমূহের শৃঙ্খলার খুব একটা পরিবর্তন হয় না। [চিত্র 9.2(c)]



চিত্র : 9.2(c)

9.5 তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণ

অবস্থার সমীকরণ বলতে আমরা আদর্শ গ্যাসের, ভ্যানডার ওয়ালস গ্যাসের সমীকরণ জানি যেখানে P, V এবং T অবস্থা-অপেক্ষক সমূহের মধ্যে একটি সম্পর্ক নির্ণয় করা হয়। তাপগতিতত্ত্বে তন্ত্রের আরও তিনটি মৌল অবস্থা-অপেক্ষক T, U, S এবং তিনটি উদ্ভূত অবস্থা-অপেক্ষক H, G এবং A পাওয়া যায়। তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তনে অবস্থা অপেক্ষক সমূহের পরিবর্তন নির্ণয় করে তন্ত্রের ধর্ম নির্ণয় করা যায়। প্রথম এবং দ্বিতীয় সূত্র থেকে অবস্থা অপেক্ষক সমূহের অণু পরিবর্তনের যে মান পাওয়া যায় তা হ'ল :

$$dU = TdS - PdV \quad \dots(9.32)$$

$$dH = TdS + VdP \quad \dots(9.33)$$

$$dG = VdP - SdT \quad \dots(9.34)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad \dots(9.35)$$

সমীকরণ (9.32) থেকে আমরা পাই,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad \dots(9.36)$$

U এবং S উভয়েই T এবং V-এর অপেক্ষক। অতএব, সমীকরণটিকে চাপের সঙ্গে উষ্ণতা এবং আয়তনের একটি তন্ত্র-নিরপেক্ষ সাধারণ সম্পর্ক হিসেবে বলা যায়। যদি আমরা $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ -কে নির্ণয় করতে পারি তাহলে অবস্থার সমীকরণ পরিমাপযোগ্য হবে।

সমীকরণ (9.33) থেকে আমরা পাই,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad \dots(9.37)$$

H এবং S উভয়েই T এবং P-এর অপেক্ষক হওয়ায় উপরের সমীকরণটি থেকে তন্ত্র-নিরপেক্ষ আয়তনের সঙ্গে চাপ এবং উষ্ণতার সম্পর্ক বলা যায়। যদি $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ নির্ণয় করা যায়, তাহলে অবস্থার সমীকরণটি পরিমাপযোগ্য হবে।

(a) ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ : স্থির উষ্ণতায় চাপ এবং আয়তনের পরিবর্তনের সঙ্গে এন্ট্রপির পরিবর্তন অর্থাৎ $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ এবং $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ যদি পরিমাপ করা যায় তাহলে তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণের সাহায্যে

তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ জানা যায়। যে মৌল সমীকরণ সমূহের সাহায্যে তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণ উপপাদন করা হয়েছে সেই সমীকরণ সমূহের তাপগতীয় অপেক্ষকগুলির অণু-পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল।

$$dU = TdS - PdV$$

dU একটি সম্পূর্ণ অবকল, অতএব,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

উপরের সমীকরণ থেকে পাই,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

সুতরাং,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

আবার,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

সুতরাং,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

...(9.38)

আবার,

$$dH = TdS + VdP$$

তাহলে,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

অতএব,

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

আবার,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

তাহলে,

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

অতএব,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

...(9.39)

$dG = VdP - SdT$ সমীকরণ থেকে আমরা পাই,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

আবার, $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

তাহলে, $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$... (9.40)

আবার $dA = -PdV - SdT$ সমীকরণ থেকে আমরা পাই,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

অতএব, $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

আবার, $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

অতএব, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$... (9.41)

এই সমীকরণ চারটিকে (9.38 - 9.41) ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ (Maxwell's equation) বলা হয়।

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের বৈশিষ্ট্য হল অপরিমাপযোগ্য অবস্থা অপেক্ষককে পরিমাপযোগ্য ধর্মাবলী দিয়ে প্রকাশ করা। এর ফলে তাপগতীয় অবস্থা সমীকরণের পরিমাপযোগ্য মান নির্ণয় করা সম্ভব।

যেমন, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$
 $= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ (সমীকরণ 9.41 থেকে)

সুতরাং,
$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \dots(9.42)$$

এই তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণকে তত্ত্বের পরিমাপযোগ্য ধর্ম দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

আমরা জানি, $P = f(V, T)$

বৃত্তীয় সূত্রানুযায়ী,
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

আবার, সম্প্রসারণ গুণক, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

এবং সঙ্কোচন গুণক, $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{\beta V}$$

অতএব,
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = + \frac{\alpha V}{\beta V} = \frac{\alpha}{\beta}$$

তাহলে,
$$P = \frac{\alpha}{\beta} T - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

অর্থাৎ,
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\beta} T - P \quad \dots(9.43)$$

তন্ত্র নিরপেক্ষে এই সমীকরণটি প্রযোজ্য। স্থির উষ্ণতায় আয়তন পরিবর্তনের সঙ্গে আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনকে আন্তর-আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি বলা হয়। তত্ত্বের আন্তর-আণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি এইভাবে নির্ণয় করা যায়।

আবার, অপর তাপগতীয় অবস্থার সমীকরণ,

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(9.40 সমীকরণ থেকে)

সুতরাং,
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots(9.44)$$

তন্ত্রের সম্প্রসারণ গুণাঙ্ক, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - \alpha TV$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T) \quad \dots(9.45)$$

কঠিন বা তরলের ক্ষেত্রে, চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে তন্ত্রের এন্থ্যালপি বা মোট তাপ বৃদ্ধি পায়। গ্যাসের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে মোট তাপ হ্রাস পেতে পারে; কারণ, গ্যাসের আয়তন প্রসারণ গুণাঙ্ক কঠিন বা তরলের চেয়ে অনেক বেশি।

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে সাধারণভাবে তন্ত্রের বিশেষ কয়েকটি সম্পর্ক নির্ণয় করা সম্ভব। এই সম্পর্কগুলি প্রথম সূত্রের সাহায্যে আদর্শ তন্ত্র ছাড়া নিরূপণ করা যায়নি।

(b) যে কোন গ্যাসীয় তন্ত্রের স্থির চাপ ও স্থির আয়তনে তাপগ্রাহীতার পার্থক্য :

প্রথম সূত্রে স্থির চাপ ও স্থির আয়তনে গ্যাসীয় তন্ত্রের তাপগ্রাহীতার পার্থক্য :

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

আবার,
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ থেকে আমরা পাই,
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে,
$$C_p - C_v = \left[P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

অতএব,
$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \dots(9.46)$$

গ্যাসীয় তন্ত্রটি ভ্যানডার ওয়ালসের সমীকরণ মান্যকারী হলে :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

$$PV + a/V - bP - ab/v^2 = RT$$

ab/v^2 -এর খুব ছোট হওয়ায় সমীকরণটি

$$PV + a/V - bP \cong RT$$

এই সমীকরণটি স্থির আয়তনে উষ্ণতা সাপেক্ষে চাপের পরিবর্তনে,

$$V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - b\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = R$$

$$(V - b)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = R$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

আবার, সমীকরণটি স্থির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে আয়তনের পরিবর্তনে,

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{a}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

$$\left(P - \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - a/V^2}$$

তাহলে,

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V - b} \cdot \frac{R}{P - a/V^2}$$

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V - b} \cdot \frac{R}{P + a/V^2 - 2a/V^2}$$

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V - b} \cdot \frac{R}{\frac{RT}{V - b} - \frac{2a}{V^2}}$$

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V - b} \cdot \frac{R}{\frac{RT}{V - b} \left[1 - \frac{2a}{V^2} \cdot \frac{V - b}{RT}\right]}$$

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV}} \quad [\because V - b \cong V]$$

$$C_p - C_v = R \left[1 + \frac{2a}{RTV}\right]$$

বা,

$$C_p - C_v = R + \frac{2a}{TV} \cong R + \frac{2aP}{RT^2} = R \left(1 + \frac{2aP}{R^2T^2}\right)$$

অর্থাৎ, ভ্যানডার ওয়ালস সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের

$$C_p - C_v = R + \frac{2aP}{RT^2} \quad (9.47)$$

(c) পরিমাপযোগ্য অন্যান্য ভৌতরাশির সাহায্যে C_p ও C_v -এর অন্তরকলকে লেখা যেতে পারে। যেমন, তন্ত্রের আয়তন-প্রসারণ গুণাঙ্ক (α) ও সংনম্যতা (β) যথাক্রমে—

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{ও} \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

সমীকরণ (9.46) থেকে পাই

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

আবার আমরা জানি, $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$

অথবা, $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

সুতরাং $C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T}$

$$= -T \frac{\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

$$= \frac{\alpha^2 V T}{\beta}$$

এই সমীকরণটি তন্ত্রের ঘনীভূত অবস্থার ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য।

(d) যে কোন গ্যাসের জুল টমসন গুণাঙ্ক :

প্রথম সূত্র থেকে জুল টমসন গুণাঙ্কের মান পাওয়া যায়,

$$\mu_{J.T.} = -\frac{(\partial H / \partial P)_T}{C_p}$$

আবার $(\partial H / \partial P)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V$ (সমীকরণ 9.44 থেকে)

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ থেকে আমরা জানি,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

তাহলে $(\partial H / \partial P)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V$

অতএব, $\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} [T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V]$ (9.48)

ভ্যানডার ওয়ালস সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P - a/V^2}$$

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT}{P - a/V^2} - V \right]$$

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT}{\left(P + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{2a}{V^2}} - V \right]$$

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2}} - V \right]$$

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{RT}{\frac{RT}{V-b} \left[1 - \frac{2a(V-b)}{RTV^2} \right]} - V \right]$$

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{V-b}{1 - \frac{2a}{RTV}} - V \right] \quad [\because V - b \cong V]$$

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{C_p} \left[(V-b) \left(1 + \frac{2a}{RTV} \right) - V \right]$$

$$\mu_{J,T} = \frac{1}{C_p} \left[(V-b) + \frac{2a}{RT} \frac{(V-b)}{V} - V \right]$$

$$\mu_{J,T} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right] \quad \dots(9.49)$$

ভ্যানডার ওয়ালস গ্যাসের উৎক্রমণ উষ্ণতায় $\mu_{J,T} = 0$

অর্থাৎ, গ্যাসের উৎক্রমণ উষ্ণতায় (T_i)

$$\frac{2a}{RT_i} - b = 0$$

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (9.50)$$

ভ্যানডার ওয়ালস গ্যাসের উৎক্রমণ উষ্ণতা ঐ গ্যাসের ধ্রুবক 'a' এবং 'b'-এর উপর নির্ভরশীল।

জুল-টমসন গুণাংক, $\mu_{J,T}$, ধনাত্মক হবে যখন $2a/RT > b$ । জুল-টমসন প্রসারণে তখন তন্ত্রের উষ্ণতা কমবে অর্থাৎ আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি প্রাধান্য পেলে জুল-টমসন প্রসারণে তন্ত্রের উষ্ণতা কমে। CO_2 , NH_3 প্রভৃতি গ্যাসের সাধারণ উষ্ণতায় আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি বিকর্ষণজনিত শক্তির তুলনায় বেশি। আবার, জুল-টমসন গুণাংক, $\mu_{J,T}$, ঋণাত্মক হবে যখন, $2a/RT < b$ । অর্থাৎ, জুল-টমসন প্রসারণে তন্ত্রের উষ্ণতা বাড়বে। H_2 , He প্রভৃতি গ্যাসের অণুগুলির বিকর্ষণজনিত শক্তি সাধারণ উষ্ণতায় আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তির চেয়ে বেশি।

এখানে গ্যাসের কেবলমাত্র একটি উৎক্রমণ উষ্ণতা দেখা যায়। কারণ মূল সমীকরণে (ab/V^2) পদটি বাদ দেওয়া হয়েছে। প্রকৃতপক্ষে, গ্যাসের দুটি উৎক্রমণ উষ্ণতা পাওয়া যেত যদি সমীকরণের আসন্নতা না ধরা হত। ভ্যানডার ওয়ালস সমীকরণে কোন আসন্নতা না ধরলে উৎক্রমণ উষ্ণতার শর্ত :

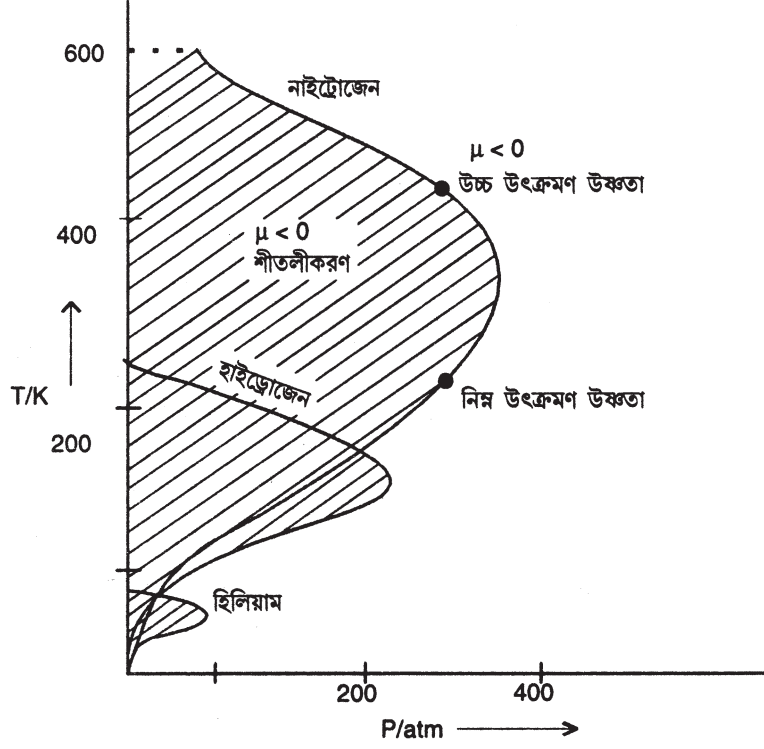
$$\frac{2a}{RT_i} - \frac{3abP}{R^2T_i^2} - b = 0 \quad \dots(9.51)$$

এই দ্বিঘাত সমীকরণটির সমাধানে উৎক্রমণ উষ্ণতার দুটি মান পাওয়া যায়। উৎক্রমণ উষ্ণতা বনাম চাপের লেখচিত্রে একটি অধিবৃত্ত পাওয়া যায়। (লেখচিত্র দ্রষ্টব্য 9.3)

9.6 স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের শর্তাবলী

একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে গিবস্-এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নিম্নলিখিত অসমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায় :

$$dG \leq VdP - SdT$$



চিত্র : 9.3

উষ্ণতা বনাম চাপ : লেখচিত্র

অর্থাৎ, স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

$$dG < VdP - SdT$$

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন ঋণাত্মক। অর্থাৎ, স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে চূড়ান্ত মুক্ত শক্তি প্রারম্ভিক মুক্ত শক্তি অপেক্ষা কম।

$$dG < 0 \text{ [চিত্র 9.4 দ্রষ্টব্য]}$$

আবার, স্থির উষ্ণতায় ও চাপে বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে সাম্যাবস্থায় গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

$$dG = 0$$

গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সাধারণ প্রকাশ :

$$dG_{T, P} \leq 0$$

স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষক বা হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

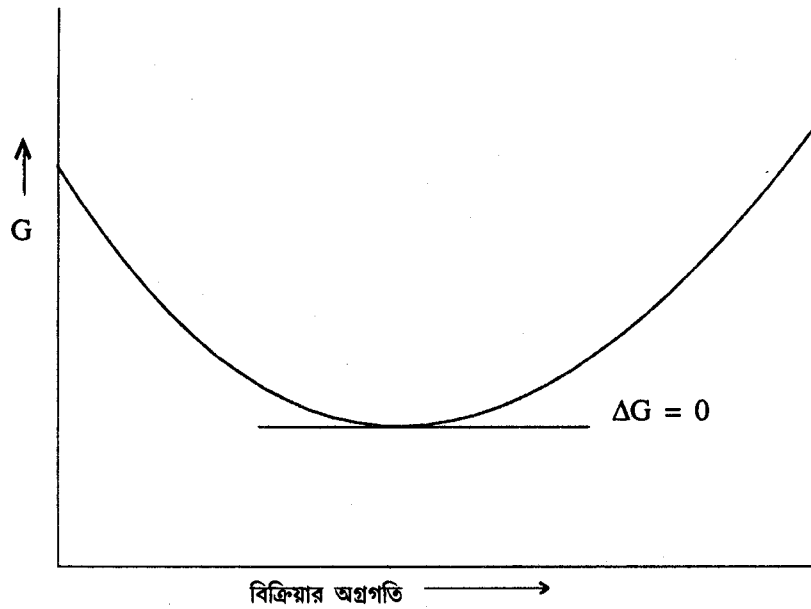
$$dA_{T, v} \leq 0$$

অর্থাৎ, স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

$$dA < 0$$

আবার, স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে বিচ্ছিন্নতন্ত্রে সাম্যাবস্থায় হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি অপরিবর্তিত থাকে :

$$dA = 0$$



চিত্র : 9.4

9.7 রাসায়নিক বিভব (Chemical potential)

বিশুদ্ধ পদার্থ অথবা যে সমস্ত মিশ্রণে উপাদান সমূহের পরিমাণ স্থির থাকে সেই সব মিশ্রণের পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,

$$dG = VdP - SdT$$

$$\text{অর্থাৎ } G = f(T, P)$$

কিন্তু, একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অথবা একটি তন্ত্র যেখানে উপাদানসমূহের অণু পরিবর্তন হয় সেই সব বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে গিব্‌সের মুক্ত শক্তি চাপ ও উষ্ণতার সঙ্গে উপাদানের অণুসমূহেরও অপেক্ষক :

$$G = f(T, P, n_1, \dots, n_K) \quad \dots(9.52)$$

রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে বা উপাদানের অণু সমূহের পরিবর্তনের ফলে গিব্‌সের মুক্ত শক্তির অণু-পরিবর্তন,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j \neq 1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j \neq 2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_K}\right)_{T, P, n_j \neq K} dn_K \quad \dots(9.53)$$

তাহলে, গিব্‌সের অণুপরিবর্তনের মান :

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_j \neq 1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_j \neq 2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_K}\right)_{T, P, n_j \neq K} dn_K \quad \dots(9.54)$$

$$\text{অতএব, } dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^R \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i \quad \dots(9.55)$$

G একটি অবস্থা অপেক্ষক। অতএব, কীপথে পরিবর্তনটি হ'ল তার উপর dG-র মান নির্ভর করে না, dG-র মান নির্ভর করে অবস্থার পরিবর্তনের উপর।

এক দশা তন্ত্রে $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i}$ -কে রাসায়নিক বিভব বা μ_i বলা হয়।

$$\text{অর্থাৎ, } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq i} \quad \dots(9.57)$$

$$\text{তাহলে, } dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.57)$$

পদার্থের প্রতি অণু-পরিবর্তনের জন্য গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনকে রাসায়নিক বিভব বলা হয়। রাসায়নিক তাপগতিতন্ত্রে রাসায়নিক বিভবের ধারণা অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। যে কোন স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনে

রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তনের মান, $d\mu < 0$ । অর্থাৎ, এই ধরনের পরিবর্তনে চূড়ান্ত রাসায়নিক বিভব প্রারম্ভিক বিভবের চেয়ে কম।

উল্লেখ করা যেতে পারে, মহাকর্ষজ বিভবের পার্থক্যজনিত কারণে কোন বস্তু উপর থেকে নিচে পড়ে, তড়িৎদ্বারে বিভব প্রভেদের জন্য তড়িৎ প্রবাহিত হয়; অনুরূপভাবে, রাসায়নিক বিভব প্রভেদের জন্য রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পন্ন হয়। রাসায়নিক বিক্রিয়ার অভিমুখ রাসায়নিক বিভব পরিবর্তনের মান যদিকে ঋণাত্মক সেইদিকে হয়। অতএব, রাসায়নিক পরিবর্তন কোন অভিমুখে হবে রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তনের সাহায্যে তা সহজেই জানা যায়। গিব্‌সের মুক্ত শক্তির অণু পরিবর্তনের মত H, U এবং A-র অণুপরিবর্তনের সমীকরণগুলিও বিশেষ প্রয়োজনীয়।

আমরা জানি, $G = H - TS$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$VdP - SdT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\therefore dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (9.58)$$

অতএব, $U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$

আবার, $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.59)$$

অতএব, $H = f(S, P, n_1, n_2, \dots, n_K)$

আবার, হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি, $A = U - TS$

অতএব, A-র অণুপরিবর্তন, $dA = dU - TdS - SdT$

$$dA = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.60)$$

অর্থাৎ, $A = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$

$$\text{সুতরাং আমরা পাচ্ছি, } dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.57)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.58)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.59)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad \dots(9.60)$$

উপরের চারটি সমীকরণকে একত্রে গিব্‌সের সমীকরণ বলা হয়।

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে আবদ্ধ, এক-দশা তন্ত্রে সাম্যাবস্থায়,

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0 \quad \dots(9.61)$$

স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে আবদ্ধ, এক দশা তন্ত্রে সাম্যাবস্থায়,

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$$

উপরের চারটি সমীকরণ থেকে বিভিন্ন শর্তে সাম্যাবস্থায় $\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = 0$ এই সমীকরণটি পাওয়া যায়।

যেহেতু গিব্‌সের মুক্ত শক্তি একটি ব্যাপক চল সেই কারণে,

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

অর্থাৎ, রাসায়নিক বিভব μ_i উষ্ণতা, চাপ এবং উপাদান সমূহের সংযুতির উপর নির্ভর করে।

$$\text{রাসায়নিক বিভব, } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad \dots(9.62)$$

দুটি ব্যাপক চলার অনুপাত হওয়ায় রাসায়নিক বিভব একটি সংকীর্ণ চল। অতএব, রাসায়নিক বিভব উষ্ণতা, চাপ এবং উপাদানসমূহের অণু-ভগ্নাংশের উপর নির্ভরশীল। [লেখচিত্র 9.5(a) দ্রষ্টব্য]

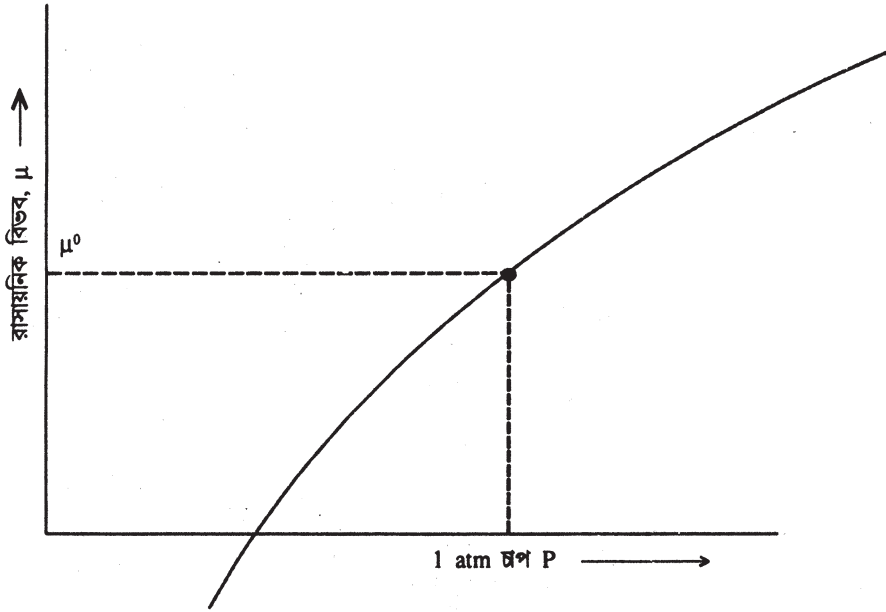
$$\mu = f(T, P, x_1, x_2, \dots)$$

যদি তন্ত্রে একাধিক দশা বর্তমান থাকে তাহলে যে কোন একটি দশা α -র রাসায়নিক বিভব লেখা যেতে পারে।

$$\mu_\alpha = f(T_\alpha, P_\alpha, X_{1\alpha}, X_{2\alpha}, \dots)$$

বিশুদ্ধ পদার্থের রাসায়নিক বিভব,

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \quad \dots(9.63)$$



চিত্র : (9.5)(a)

রাসায়নিক বিভব, μ বনাম চাপ p -এর লেখচিত্র

আবার, গিব্‌সের মুক্ত শক্তি একটি ব্যাপক চল হওয়ায়, $G = n\bar{G}$, যেখানে \bar{G} হ'ল মোলার গিব্‌স মুক্ত শক্তি।

অতএব, $\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \bar{G}$ বা, μ

বিশুদ্ধ পদার্থে অথবা উপাদানসমূহের স্থির রাসায়নিক সংযুতিতে :

$$d\mu = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad \dots(9.64)$$

স্থির উষ্ণতায়, $d\mu = \bar{V}dP$

অতএব, আদর্শ-গ্যাসের ক্ষেত্রে, $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{1}$, μ হল প্রমাণ রাসায়নিক বিভব। (অর্থাৎ, 1 atm চাপে রাসায়নিক বিভব।)

$$\therefore \mu = \mu^0 + RT \ln p \quad \dots(9.65)$$

9.8 বাস্তব গ্যাস : ফুগাসিটির (fugacity) ধারণা

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে যেমন বিভিন্ন তাপগতীয় অপেক্ষকের পরিবর্তন নির্ণয় করা হয়, বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে ঐ সমস্ত তাপগতীয় অপেক্ষকের মান নির্ণয় করাও প্রয়োজন। অনেক ক্ষেত্রেই, আদর্শ-গ্যাসে ব্যবহৃত সমীকরণ বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে ব্যবহার করা হয়।

$$\text{আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, } \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \dots(9.66)$$

অর্থাৎ, p^0 প্রমাণ চাপে (1 atm) রাসায়নিক বিভব হ'ল প্রমাণ রাসায়নিক বিভব μ^0 । তাহ'লে বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0} \quad \dots(9.67)$$

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে কার্যকরী চাপই হ'ল ফুগাসিটি। প্রকৃত চাপ এবং কার্যকরী চাপ, ফুগাসিটির, সম্পর্ক হ'ল :

$$f = \phi p \quad \dots(9.68)$$

অর্থাৎ, $\phi = f/p$

ফুগাসিটি গুণক, $\phi \rightarrow 1$, $f \rightarrow p$ । অর্থাৎ, ফুগাসিটি গুণক ϕ হ'ল বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতির পরিমাপ। ϕ উষ্ণতা, চাপ এবং গ্যাসের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে।

অতএব, বাস্তব গ্যাসের রাসায়নিক বিভব,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln \phi \quad \dots(9.69)$$

বাস্তব গ্যাসের রাসায়নিক বিভবকে দু'ভাগে ভাগ করা যায়—গতিশক্তির অংশ এবং আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তির অংশ। সমস্ত বাস্তব গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মান্য করে যখন $p \rightarrow 0$ । আবার, $p \rightarrow 0$ হ'লে $f \rightarrow p$ । অতএব, ফুগাসিটি গুণক, $\phi \rightarrow 1$ ।

তখন, $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$

সাধারণ চাপে ফুগাসিটি গুণকের সমীকরণ লেখা যেতে পারে :

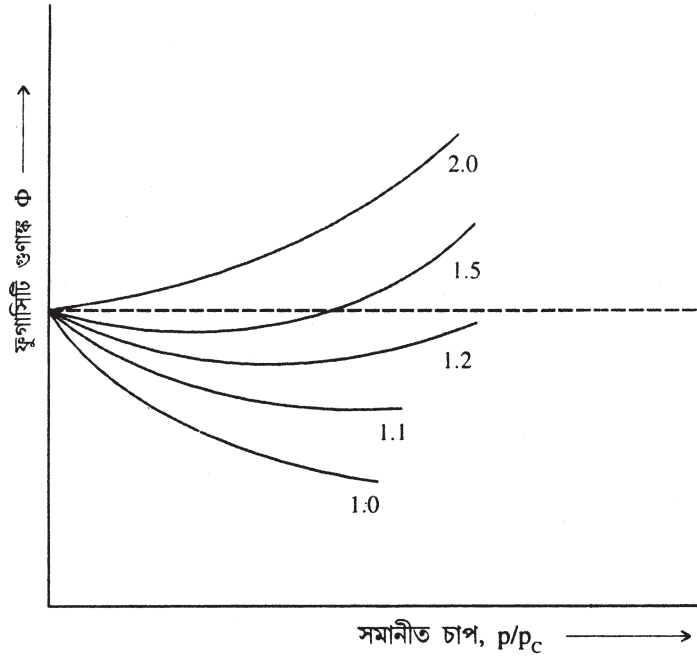
$$\ln \phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp \quad \dots(9.70)$$

যেখানে সংনম্যতা গুণক, $Z = \frac{p\bar{V}}{RT}$

মাঝারি চাপে যখন গ্যাসের সংনম্যতা গুণক, $Z < 1$ তখন সমাকলনটি ঋণাত্মক, তাহলে $f/p < 0$ । অতএব, $f < p$ । অর্থাৎ, আদর্শ গ্যাসের চাপ বাস্তব গ্যাসের চাপের চেয়ে বেশি হবে। বাস্তব গ্যাসের অণুসমূহের আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তির প্রাধান্য থাকায় গ্যাসের চাপ কম হয়।। আবার, উচ্চচাপে, যখন গ্যাসের সংনম্যতা গুণক $Z > 1$ তখন $f/p > 0$ । অতএব, $f > p$ । অর্থাৎ, আদর্শ গ্যাসের চাপ বাস্তব গ্যাসের চাপের চেয়ে কম। বাস্তব গ্যাসের চাপ বেশি হওয়ার কারণ, অণুসমূহের আন্তঃআণবিক বিকর্ষণজনিত শক্তির প্রাধান্য। [লেখচিত্র 9.6(a) এবং (b) দ্রষ্টব্য]

রাসায়নিক বিভবের সাধারণ সমীকরণটি (9.66) বাস্তব বা আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করলে,

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p_A^0}, \text{ যেখানে } \mu_A = \text{দ্রবণে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব}; \mu_A^0 = \text{বিশুদ্ধ দ্রাবকের রাসায়নিক}$$



চিত্র : 9.6 (a)

বিভিন্ন সমানীত উষ্ণতায় ফুগাসিটি গুণক, ϕ বনাম সমানীত চাপ P/p_c -র লেখচিত্র

বিভব; p_A এবং p_A^0 যথাক্রমে দ্রবণ এবং দ্রাবকের বাষ্পীয় চাপ। আদর্শ দ্রবণ যে কোন গাঢ়ত্বে রাউন্টের সূত্র মেনে চলে। অতএব,

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln X_A \quad \dots(9.71)$$

কারণ, রাউন্টের সূত্রানুযায়ী, $p_A/p_A^0 = X_A$, যেখানে X_A হ'ল দ্রাবক A-র অণুভাগাংশ।

যখন বিশুদ্ধ দ্রাবক উপস্থিত, তখন $\mu_A = \mu_A^0$ কারণ $X_A = 1$ ।

কিন্তু দ্রবণ যখন রাউন্টের সূত্র মান্য করে না, তখন

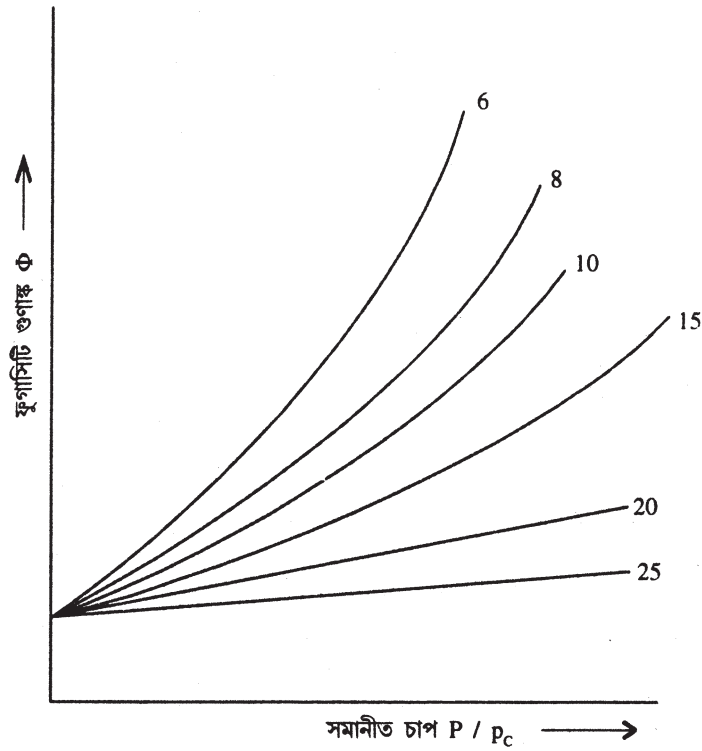
$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad \dots(9.72)$$

a_A হ'ল কার্যকরী অণুভাগাংশ বা সক্রিয়তা (activity)।

সমীকরণ (9.72) আদর্শ এবং বাস্তব দ্রবণ উভয় ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য অতএব,

$$p_A/p_A^0 = a_A \quad \dots(9.73)$$

পরীক্ষণীয় চাপে এবং প্রমাণ চাপে দ্রাবকের বাষ্পীয় চাপ নির্ণয় করে দ্রবণে দ্রাবকের সক্রিয়তা সহজেই পরিমাপ করা যায়।



চিত্র : 9.6(b)

বিভিন্ন সমানীত উষ্ণতায় ফুগাসিটি গুণক, d বনাম সমানীত চাপ P/p_c -র লেখচিত্র

9.9 অনুশীলনী—1

1. সাম্যাবস্থায় স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আবদ্ধ তন্ত্রের গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান কী হবে এবং কেন হবে? [$\Delta G = 0$]

2. নিম্নলিখিত আবদ্ধ তন্ত্রসমূহে :
- বরফ এবং জলের সাম্যাবস্থার;
 - জল এবং বাষ্পের সাম্যাবস্থার;
 - কঠিন গ্লুকোজ এবং গ্লুকোজ দ্রবণের সাম্যাবস্থার;
 - সুক্রোজের জলীয় দ্রবণের সঙ্গে বরফের সাম্যাবস্থার তাপগতীয় শর্তগুলি লিখুন।
 - স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $\Delta G = 0$ ।
 - স্থির উষ্ণতায়, আয়তনে এবং অণুসংখ্যায় $\Delta G = 0$ ।
 - স্থির উষ্ণতায়, চাপে এবং অণু-ভগ্নাংশে $\Delta G = 0$ ।
3. নিচের পরিবর্তনগুলিতে রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তন কমবে না বাড়াবে :
- 25°C উষ্ণতায়, 1 atm চাপে জল (তরল) থেকে 25°C উষ্ণতায় 1 atm চাপে জলীয় বাষ্পে পরিণত হ'লে;
 - 0°C উষ্ণতায় 1 atm চাপে বরফ থেকে 0°C উষ্ণতায় 1 atm চাপে জলে পরিণত হ'লে;
 - -5°C উষ্ণতায়, 1 atm চাপে বরফ থেকে -5°C উষ্ণতা এবং 1 atm চাপে অতিশীতল জলে পরিণত হ'লে;
 - 25°C উষ্ণতায়, 1 atm চাপে কঠিন গ্লুকোজকে জলীয় দ্রবণে পরিণত করা হ'লে।
4. ΔG এবং μ -এর S. I একক কি?
5. একটি বদ্ধ তন্ত্রে স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে কেবলমাত্র P - V কার্য সম্পন্ন হ'লে, দেখান যে অপরাবর্ত পরিবর্তনে $dS = dq/T - dG/T$ [সূত্র : $G = H - TS$]

9.10 গাণিতিক উদাহরণবলী

1. $P(V - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের $(C_p - C_v)$ -র মান নির্ণয় করুন।

$$\text{উঃ } C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$\text{আবার, } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ থেকে আমরা জানি,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

গ্যাসটির সমীকরণ, $P(V - b) = RT$

$$(V - b) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = R$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V - b}$$

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = \frac{RT}{V - b} \times \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = R$$

এখানে লক্ষণীয় যে, $(C_p - C_v)$ -র মান আদর্শ গ্যাসের $(C_p - C_v)$ -র মানের সমান। কারণ, $P(V - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তি অনুপস্থিত।

2. প্রমাণ করুন, $\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_v = -\frac{U}{T^2}$

উঃ $\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v - \frac{A}{T^2}$

$$= -\frac{S}{T} - \frac{A}{T^2} \quad \left[\because \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v = -S \right]$$

$$= -\frac{A + TS}{T^2}$$

$$= -\frac{U}{T^2}$$

3. প্রমাণ করুন, $P(V - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের জুল-টমসন গুণক, $\mu_{J.T} = -b/C_p$

উঃ $\mu_{J.T} = -\frac{(\partial H / \partial P)_T}{C_p}$

আবার, $dH = TdS + VdP$

$$(\partial H / \partial P)_T = T(\partial S / \partial P)_T + V$$

$$\begin{aligned}\mu_{J,T} &= -\frac{1}{C_p} [T(\partial S / \partial P)_T + V] \\ &= -\frac{1}{C_p} [-T(\partial V / \partial T)_P + V] \\ &= \frac{1}{C_p} [T(\partial V / \partial T)_P - V]\end{aligned}$$

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

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{P} = V - b$$

$$\mu_{J,T} = -b / C_p$$

$P(V - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_{J,T}$ -র মান সর্বদাই ঋণাত্মক। অর্থাৎ, $P(V - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের জুল-টমসন প্রসারণে সর্বদাই গ্যাসটি উষ্ণতর হবে। কারণ, এই গ্যাসের আন্তঃআণবিক আকর্ষণজনিত শক্তির মান শূন্য।

4. $(\partial S / \partial V)_T$ -কে α এবং β -রূপে প্রকাশ করুন।

উঃ মাক্সওয়েলের সমীকরণ থেকে আমরা জানি,

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

আয়তন প্রসারণ গুণাঙ্ক, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

আয়তন সঙ্কোচন গুণাঙ্ক, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\alpha}{\beta}$$

5. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ এই সমীকরণ থেকে দেখান যে, 4°C উষ্ণতার কমে সংনমনের সময়

পারিপার্শ্বিক মাধ্যম থেকে তাপগ্রহণ করলে তবহি জলের উষ্ণতা স্থির থাকে।

উঃ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ পদটি ঋণাত্মক; 4°C উষ্ণতার কমে জলের ঘনত্ব কমে যায় বলে আয়তন বাড়ে ফলে উষ্ণতা কমে। অতএব, উষ্ণতা স্থির রাখতে হ'লে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম থেকে তাপ গ্রহণ করতে হবে।

9.11 গিব্‌সের মুক্ত শক্তি নির্ণয়

গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নির্ণয় করার পদ্ধতি হ'ল :

- (i) তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বলের মানের সাহায্যে;
- (ii) কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় জ্ঞাত সাম্য ধ্রুবকের সাহায্যে।
- (i) তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বলের সাহায্যে :

তড়িৎ-চালিত কার্য যেহেতু সম্পূর্ণভাবে অযান্ত্রিক কার্য এবং লভ্য শক্তি, ফলে, তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িৎ-চালক বল যদি রাসায়নিক পরিবর্তনজনিত শক্তির চেয়ে অণু-পরিমাণ কম হয়, তাহ'লে, রাসায়নিক বিক্রিয়াটির মুক্ত শক্তির পরিবর্তন হবে :

$$\Delta G = \text{বিভব প্রভেদ} \times \text{স্থানান্তরিত আধান}$$

$$\Delta G = (\varepsilon) \times (-nF) \text{ যেখানে } F\text{-হ'ল, ফ্যারাডে, } n\text{-স্থানান্তরিত ইলেকট্রন সংখ্যা, } \varepsilon\text{-তড়িচ্চালক বল।}$$

$$\Delta G = -nF\varepsilon \quad \dots(9.74)$$

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $H_2(g)$ এবং $Cl_2(g)$ -এর আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়ায় স্বতঃস্ফূর্তভাবে HCl-এর জলীয় দ্রবণ উৎপন্ন হয়। এই বিক্রিয়ায়

$$dG < 0$$

$$\text{এবং } \delta W = 0$$

আবার, বিক্রিয়াটি পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সম্পন্ন করলে,

$$dG = 0$$

$$\text{কিন্তু, } \delta W \neq 0$$

অর্থাৎ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় মোট যে পরিমাণ কার্য পাওয়া যায় তড়িৎ কোষের সাহায্যে অণু-পরিমাণ কম তড়িচ্চালক বল পরিচালনা করলে অণু-পরিমাণ কম মুক্ত শক্তির পরিবর্তন ঘটে।

- (ii) কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় সাম্য-ধ্রুবকের সাহায্যে :

সাধারণত, গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান জানা থাকলে রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবক নির্ণয় করা হয়। কিন্তু, কোন কোন ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবকের সাহায্যে গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নির্ণয় করা হয়। যে সমীকরণের সাহায্যে গিব্‌সের মুক্ত শক্তি নির্ণয় করা হয় তা হ'ল :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

(iii) অতি নিম্ন উষ্ণতায় গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন তন্ম্বের পরিবর্তনজনিত তাপের সঙ্গে সমান হয়।

অর্থাৎ, $T \rightarrow 0$, $\Delta G \rightarrow \Delta H$

যেহেতু, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

(তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র দ্রষ্টব্য।)

9.12 দশা সাম্য (Phase equilibrium)

এ পর্যন্ত আমরা এক দশা সাম্য আলোচনা করেছি। বিভিন্ন দশার সাম্যাবস্থার তত্ত্ব আলোচনা করতে আমরা একটি বিশেষ দৃষ্টান্ত বিবেচনা করি। ধরা যাক, একই পদার্থ দুটি দশার সাম্যাবস্থায় আছে এবং তত্ত্বটি আবদ্ধ। তাহলে স্থির উষ্ণতায় এবং দশা সাম্যের শর্তানুসারে α -দশার রাসায়নিক বিভব এবং β -দশার রাসায়নিক বিভব সমান।

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

আবার, উষ্ণতার এবং চাপের অণুপরিবর্তনের ফলে α -দশা থেকে অণু-পরিমাণ পদার্থ β -দশায় স্থানান্তরিত হয়, এবং সাম্যাবস্থায় দুই দশার রাসায়নিক বিভব সমান হয়। যার ফলে, α -দশার পরিবর্তিত রাসায়নিক বিভব $d\mu_\alpha$ এবং β -দশার পরিবর্তিত রাসায়নিক বিভব $d\mu_\beta$ পরিমাণ হলে নতুন দশা-সাম্যে :

$$\mu_\alpha + d\mu_\alpha = \mu_\beta + d\mu_\beta$$

অতএব, $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

আমরা জানি, $d\mu_\alpha = \bar{V}_\alpha dp - \bar{S}_\alpha dT$

$$d\mu_\beta = \bar{V}_\beta dp - \bar{S}_\beta dT$$

$\bar{V}_\alpha, \bar{V}_\beta$ যথাক্রমে α এবং β দশার মোলার আয়তন।

অতএব, $\bar{V}_\alpha dP - \bar{S}_\alpha dT = \bar{V}_\beta dP - \bar{S}_\beta dT$

$\bar{S}_\alpha, \bar{S}_\beta$ যথাক্রমে α এবং β দশার মোলার এনট্রপি।

$$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha)dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)dP$$

অতএব, $\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

...(9.75)

সাম্যাবস্থায়, $\Delta\bar{H} = T\Delta\bar{S}$

অতএব, $\Delta\bar{S} = \frac{\Delta\bar{H}}{T}$

অর্থাৎ, $\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$

$\therefore \Delta\bar{H}$ হ'ল দশা পরিবর্তনজনিত মোলার তাপ। ... (9.76)

দশা-সাম্যের এই সমীকরণটিকে ক্ল্যাপিরন সমীকরণ বা Clapeyron equation বলা হয়।

দশা-সাম্যে চাপের সঙ্গে উষ্ণতার পরিবর্তনকে ক্ল্যাপিরন সমীকরণ বলা হয়। এই সমীকরণটি যে কোন দশা-সাম্যে প্রয়োগ করা যায়। ক্ল্যাপিরন সমীকরণ থেকে এ কথা বলা যায় যে, দশা পরিবর্তনে চাপ বনাম উষ্ণতা লেখচিত্রের নতি ধনাত্মক হবে না ঋণাত্মক হবে তা নির্ভর করবে আয়তন পরিবর্তন ধনাত্মক হবে না ঋণাত্মক হবে তার উপর। যেমন, বরফ-জলের সাম্যাবস্থায় আয়তনের পরিবর্তন ঋণাত্মক। অতএব, চাপ-উষ্ণতার লেখচিত্রের নতি ঋণাত্মক হবে। চাপ-উষ্ণতার লেখচিত্রের সাহায্যে দশা-চিত্র (Phase diagram) অঙ্কন করা যায়।

ক্ল্যাপিরন সমীকরণকে কঠিন \rightleftharpoons তরল এবং তরল \rightleftharpoons বাষ্প সাম্যাবস্থায় প্রয়োগ করলে যে সমীকরণ পাওয়া যায় তাহ'ল :

কঠিন \rightleftharpoons তরল, ক্ল্যাপিরন সমীকরণ : $dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_f}{T(\bar{V}_l - \bar{V}_s)}$... (9.77)

তরল \rightleftharpoons বাষ্প, ক্ল্যাপিরন সমীকরণ : $dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_e}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_l)}$... (9.78)

$\Delta\bar{H}_f$ এবং $\Delta\bar{H}_e$ যথাক্রমে গলনজনিত মোলার লীনতাপ এবং বাষ্পীভবনজনিত মোলার লীন তাপ; \bar{V}_s , \bar{V}_l , এবং \bar{V}_g কঠিন, তরল এবং বাষ্প-এর মোলার আয়তন।

তরল \rightleftharpoons বাষ্প সাম্যাবস্থায় ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ :

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_e}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \quad \dots (9.79)$$

যেহেতু, বাষ্পের মোলার আয়তন তরলের মোলার আয়তনের চেয়ে অনেক বেশি, অতএব, $(\bar{V}_g - \bar{V}_l)$ -এর আসন্নতা মান \bar{V}_g :

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_e}{T\bar{V}_g} \quad \dots (9.80)$$

বাপ্পকে আদর্শ গ্যাস ধরলে, $\bar{V}_g = RT/P$

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_c}{T \cdot RT/P}$$

$$\text{বা, } \frac{dP/P}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_c}{RT^2}$$

$$\text{বা, } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_c}{RT^2} \quad \dots(9.81)$$

এই সমীকরণকে ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণ বলা হয়।

এই সমীকরণের সমাকলন করলে

$$\int d \ln P = \int \frac{\Delta\bar{H}_c}{RT^2} dT$$

তাহলে $\ln P = -\frac{\Delta\bar{H}_c}{RT} + C$; C একটি ধ্রুবক। এখানে লক্ষণীয় যে, $\Delta\bar{H}_c$ উষ্ণতা নিরপেক্ষ বলে ধরে নেওয়া হয়েছে।

যদি অবস্থার পরিবর্তন 1 থেকে 2 হয় তাহলে সমাকলিত রূপটি হবে :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta\bar{H}_c}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots(9.82)$$

$$\text{আবার, কঠিন} \rightleftharpoons \text{তরল সাম্যাবস্থায় সমীকরণ : } \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta\bar{H}}{R} \Delta H_f \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots(9.82a)$$

অর্থাৎ, কোন একটি চাপে যদি স্ফুটনাংক বা হিমাঙ্ক জানা থাকে, তাহলে অপর একটি চাপে স্ফুটনাংক বা হিমাঙ্ক সমীকরণ (9.82 এবং 9.82a) থেকে জানা যাবে।

কোন কোন পদার্থ, যেমন, কঠিন আয়োডিন ও নিশাদল (NH_4Cl), কঠিন থেকে সরাসরি বাষ্পে পরিণত হয়—এই সব ক্ষেত্রে ক্ল্যাপিরন সমীকরণ প্রয়োগ করলে :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_s}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_s)}$$

যেখানে $\Delta\bar{H}_s$ হ'ল উর্ধ্বপাতনজনিত মোলার তাপ।

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_s}{T\bar{V}_g} \quad \text{যেহেতু, } \bar{V}_g \gg \bar{V}_s$$

যদি ধরে নেওয়া হয় যে, বাষ্পটি আদর্শ-গ্যাসের ন্যায় আচরণ করছে তা হ'লে :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{T \cdot RT/P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{RT^2/P}$$

$$\frac{dP/P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{RT^2} \quad \dots(9.83)$$

এই সমীকরণটির সমাকলন করলে

$$\int d \ln P = \int \frac{\Delta \bar{H}_s}{RT^2} dT$$

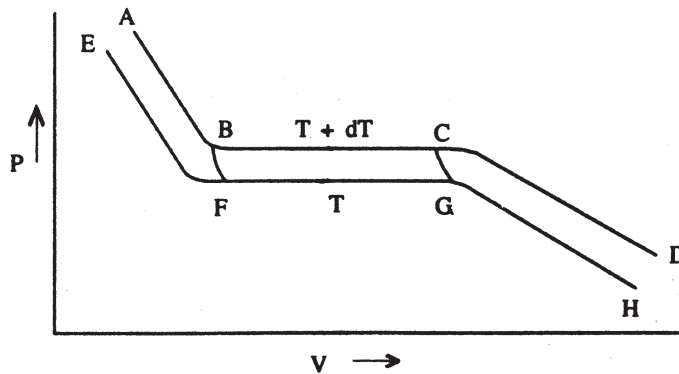
বা, $\ln P = -\frac{\Delta \bar{H}_s}{RT} + C$; C একটি ধ্রুবক।

আবার, একটি নির্দিষ্ট অবস্থা (1) থেকে আর একটি নির্দিষ্ট অবস্থায় (2) গেলে, সমীকরণটি হবে :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_s}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots(9.84)$$

যে কোন একটি বাষ্প চাপের নির্দিষ্ট পরিবর্তনজনিত উষ্ণতা জানা থাকলে অপর একটি বাষ্প চাপের উর্ধ্বপাতনজনিত উষ্ণতা জানা যায়।

প্রথম সূত্র থেকে ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণের উপপাদন : চাপ-আয়তন লেখচিত্র ব্যবহার করে ক্লসিয়াসের সমীকরণ উপপাদন করা যায় (চিত্র 9.7)



(চিত্র 9.7)

চাপ-আয়তন লেখচিত্র

(T + dT) উষ্ণতায় 1 গ্রাম তরল বাষ্পীভূত করলে P - V লেখচিত্রে সমোষ্ণ লেখটি দেখানো হয়েছে। আবার T উষ্ণতায় 1 গ্রাম ঐ তরল বাষ্পীভূত করলে P - V লেখচিত্রে সমোষ্ণ লেখটি দেখানো হয়েছে। এই দুটি সমোষ্ণ লেখ রুদ্ধতাপ দুটি লেখের সাহায্যে যুক্ত করা হ'ল। A B C D সমোষ্ণ P - V লেখ T + dT উষ্ণতায় এবং EFGH সমোষ্ণ PV লেখ T উষ্ণতায় CG এবং FB রুদ্ধতাপ প্রসারণ এবং সঙ্কোচন লেখদ্বয় দ্বারা যুক্ত হয়েছে। BC এবং FG তরল-বাষ্পের সাম্যাবস্থার লেখ (T + dT) এবং T উষ্ণতায়। তাহ'লে BCGFB কানো চক্রে BC লেখে (T + dT) উষ্ণতায় 1 গ্রাম তরল বাষ্পীভূত হ'তে l_e পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে। আবার, GF লেখে T উষ্ণতায় 1 গ্রাম বাষ্পকে তরলে পরিণত করলে l_e পরিমাণ তাপ বর্জন করতে হয়। কানো চক্রটি যে পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে,

$$W = l_e \times \eta$$

$$\text{যেখানে } \eta = \frac{T + dT - T}{T + dT} = \frac{dT}{T + dT}$$

$$\text{সুতরাং } W = l_e \frac{dT}{T + dT}$$

আবার, P - V লেখচিত্রে কার্যের পরিমাণ BCGFB-র ক্ষেত্রফলের সমান :

$$W = dP(\vartheta_2 - \vartheta_1), \text{ যেখানে } \vartheta_1 \text{ এবং } \vartheta_2 \text{ হ'ল প্রতি গ্রাম বাষ্পের আয়তন।}$$

$$\text{অতএব, } dP(V_2 - V_1) = l_e \frac{dT}{T + dT}$$

$$dP / dT = \frac{l_e}{(T + dT)(V_2 - V_1)}$$

$$\therefore dP / dT = \frac{l_e}{T(V_2 - V_1)} \quad [\because T + dT \approx T]$$

এক মোল পদার্থের জন্য

$$dP / dT = \frac{L_e}{T(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)} \quad \dots(9.85)$$

$$\bar{V}_1 \ll \bar{V}_2$$

$$dP / dT = \frac{L_e}{T\bar{V}_2}$$

ধরা যাক, বাষ্পটি আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মেনে চলে

$$dP/dT = \frac{L_e}{T \cdot RT/P}$$

$$\frac{dP/P}{dT} = \frac{L_e}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_e}{RT^2} \quad \dots(9.86)$$

সুতরাং ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণ উপপাদিত হ'ল।

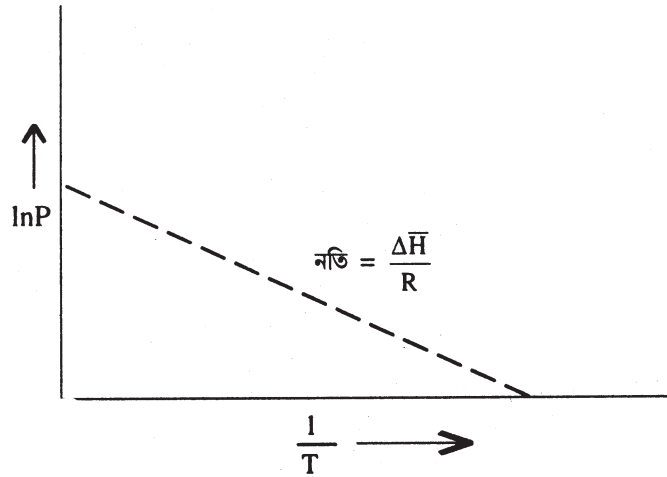
ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণের প্রয়োগ : ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ বা ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণের সাহায্যে (i) দশা পরিবর্তনের লীন তাপ নির্ণয় করা যায়; (ii) বাষ্প-চাপের পরিবর্তনে উৎক্রমণ উষ্ণতা নির্ণয় করা যায়; (iii) দশা-চিত্র অঙ্কন করা যায়।

(i) দশা-পরিবর্তনের লীন তাপ :

আমরা জানি, ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণের সমাকলিত রূপ :

$$\ln P = -\frac{\Delta \bar{H}}{RT} + C$$

$\ln P$ বনাম $1/T$ -এর লেখচিত্রে $\Delta \bar{H}/R =$ নতি (চিত্র 9.8)



চিত্র : 9.8

লগারিদম P বনাম তাপমাত্রার অন্যান্যক

মোলার লীন তাপ, $\Delta\bar{H} = R \times$ নতি

এইভাবে সহজেই আমরা $\Delta\bar{H}$ -এর মান নির্ণয় করতে পারি।

(ii) দশা-সাম্যে বাষ্প-চাপের পরিবর্তনে উৎক্রমণ উষ্ণতা পরিবর্তিত হয়। আমরা জানি, ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ অনুযায়ী,

$$dP / dT = \frac{\Delta\bar{H}}{T(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}$$

দ্বাভার, ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ অনুযায়ী,

$$\ln p_2 / p_1 = -\frac{\Delta\bar{H}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

বিভিন্ন বাষ্প চাপে উৎক্রমণ উষ্ণতা বিভিন্ন। বায়ুমণ্ডলীয় চাপে জলের স্ফুটনাংক 100°C হ'লে ভিন্ন চাপে জলের স্ফুটনাংক নির্ণয়ে সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে।

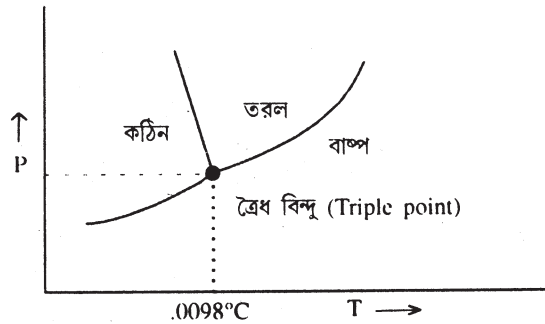
(iii) দশা-চিত্র অঙ্কনে ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরণ সমীকরণের ভূমিকা।

ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ অনুযায়ী, যে কোন দশা পরিবর্তনে চাপ-উষ্ণতা লেখচিত্র অঙ্কন করা যাবে নিম্নলিখিত সমীকরণের ভিত্তিতে :

$$dP / dT = \frac{\Delta\bar{H}}{T(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}$$

তিনটি দশার পারস্পরিক সাম্য একটি বিন্দুতে ছেদ করে, তাকে ত্রৈধ-বিন্দু বলে। জলের ত্রৈধ-বিন্দুর চাপ 4.8 mm এবং উষ্ণতা 0.0098°C ।

দশা চিত্রের সাহায্যে আমরা দুই দশার সাম্যে একটি নির্দিষ্ট বাষ্প চাপে উৎক্রমণ উষ্ণতা নির্ণয় করতে পারি। বিভিন্ন পদার্থের দশা সাম্যের দশা-চিত্র এই সমীকরণের সাহায্যে নির্ণয় করা যায়। (চিত্র 9.9)



চিত্র : 9.9

জলের দশাচিত্র

ট্রাউটনের সূত্র (Trouton's rule)

ক্রসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণ থেকে আমরা জানি

$$\ln p = -\frac{\Delta\bar{H}}{RT} + C$$

1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে যে কোন তরলের স্ফুটনাঙ্ক নির্দিষ্ট, T_b ।

তাহলে, $\frac{\Delta\bar{H}}{RT_b} = C$

তাহলে দেখা যাচ্ছে, $\frac{\Delta H}{T_b} = \text{ধ্রুবক}$ ।

স্ফুটনাঙ্কে তরলের বাষ্পীভবনের প্রমাণ এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান $85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ । এই সূত্রকে ট্রাউটনের সূত্র বলা হয়।

9.13 অনুশীলনী—2

1. জলের বাষ্পীভবনজনিত এন্থ্যালপির শতকরা কত অংশ জলীয় বাষ্প প্রসারণে ব্যবহৃত হয়।

$$\Delta H_{\text{vap}}^{373\text{K}} = 40.656 \text{ KJ mol}^{-1}$$

[সূত্র : প্রতি মোল জলীয় বাষ্প প্রসারণে বাষ্পীভবনজনিত লীন তাপ ব্যবহৃত হয় RT পরিমাণ।]

2. চাপ বৃদ্ধি করলে সাধারণত উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়, কিন্তু বরফ \rightleftharpoons জল সাম্যে চাপ বৃদ্ধি করলে উষ্ণতা হ্রাস পায়— কেন?

[সূত্র : হাইড্রোজেন বন্ধনীর জন্য জলের মোলার আয়তন $<$ বরফের মোলার আয়তন]

3. জলের ট্রাউটন ধ্রুবক হাইড্রোজেন সালফাইডের চেয়ে বেশি কেন?

[সূত্র : জলে H-বন্ধনী থাকার ফলে জলীয় বাষ্পের অণুর বিশৃঙ্খলার পরিমাণ বেশী। H_2S -এ কোন H-বন্ধনী নাই]

9.14 গাণিতিক উদাহরণবলী

1. 20°C উষ্ণতায় কোন পদার্থের 5.72 atm বাষ্পীয় চাপে বাষ্পীভবনজনিত এন্থ্যালপি 32.7 KJ mol^{-1} । 6.51 atm বাষ্পীয় চাপে ঐ পদার্থের উষ্ণতার মান নির্ণয় করুন।

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln \frac{6.51}{5.72} = -\frac{32.7 \times 10^3}{8.31} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{293} \right]$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{293} + \frac{8.31}{32.7 \times 10^3} \ln \frac{6.51}{5.72}$$

$$T_2 = 291.3K$$

2. 350.75 K উষ্ণতায় (গলনাঙ্ক) এবং 1.00 atm. চাপে কোন কঠিন পদার্থের মোলার আয়তন 161.0 cm³ mol⁻¹। সম উষ্ণতায় এবং চাপে তরল পদার্থটির মোলার আয়তন 163.3 cm³ mol⁻¹। 100 atm. চাপে গলনাঙ্ক 351.26 K উষ্ণতায় পরিবর্তিত হয়। গলনজনিত এন্থ্যালপি এবং এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান নির্ণয় করুন।

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T\Delta V}$$

$$\frac{100-1}{351.26-350.75} = \frac{\Delta H_f}{350.75 \times (163.3-161.0)}$$

$$\Delta H_f = \frac{99 \times 350.75 \times 2.3}{0.51} \text{ cc -atm mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f = \frac{99 \times 350.75 \times 2.3}{0.51} \times .0988 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 15.472 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{15472}{350.75} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 44.11 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3. প্রমাণ চাপে বেঞ্জিনের স্ফুটনাঙ্ক 80°C; এবং বাষ্পীভবনের লীন তাপ 380 Joules; স্ফুটনাঙ্কে বেঞ্জিনের বাষ্প-ঘনত্ব 0.004 gm/cc. এবং তরল অবস্থায় বেঞ্জিনের ঘনত্ব 0.9 gm/c.c.। 80 cm পারদ-চাপে বেঞ্জিনের স্ফুটনাঙ্ক কী হবে?

আমরা জানি,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_e}{T \left(\frac{1}{d_v} - \frac{1}{d_l} \right)}$$

সুতরাং,
$$\frac{dP}{dT} = \frac{380}{353 \left(\frac{1}{0.004} - \frac{1}{0.9} \right)}$$

$$\frac{(80 - 76) 981 \times 13.6}{dT} = \frac{380 \times 10^7}{353 \left(\frac{1}{0.004} - \frac{1}{0.9} \right)}$$

$$dT = 1.23$$

$$T_2 = 1.23 + 353$$

$$T_2 = 354.23 \text{ K}$$

4. তরল বেঞ্জিনের বাষ্প চাপ, $\ln P = -\frac{4110}{T} + 18.33$ এবং কঠিন বেঞ্জিনের বাষ্প চাপ, $\ln P = -\frac{5319}{T} + 22.67$ । ত্রৈধ বিন্দুতে বেঞ্জিনের চাপ এবং উষ্ণতা গণনা করুন।

ত্রৈধ বিন্দুতে কঠিন এবং তরল বেঞ্জিনের বাষ্প চাপের পরিমাণ সমান।

$$-\frac{4110}{T} + 18.33 = -\frac{5319}{T} + 22.67$$

$$\frac{5319}{T} - \frac{4110}{T} = 22.67 - 18.33$$

$$\frac{1209}{T} = 4.34$$

$$T = \frac{1209}{4.34} = 278.57 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}\ln p &= -\frac{4110}{278.57} + 18.33 \\ &= -14.75 + 18.33 \\ &= 3.58 \\ p &= 35.87 \text{ mm.}\end{aligned}$$

9.15 মিশ্রণের তাপগতিতত্ত্ব

গ্যাস মিশ্রণে প্রতিটি গ্যাসীয় উপাদানের চাপকে অংশ চাপের আকারে প্রকাশ করা হয়। 25°C উষ্ণতায় যখন 1 মোল জল প্রচুর পরিমাণ জলের মধ্যে যোগ করা হয় তখন জলের আয়তন 18 c.c. বৃদ্ধি পায়। কিন্তু, যখন 1 মোল জল ইথাইল এলকোহলের মধ্যে যোগ করা হয়, তখন মিশ্রণের আয়তন 14 c.c. বৃদ্ধি পায়। 4 c.c. আয়তন হ্রাস পায় কারণ, প্রতিটি জলের অণু ইথানলের অণুর দ্বারা বেষ্টিত হওয়ায় H₂O অণুসমূহের সমাবেশ ক্রিয়ার (packing effect) প্রভাবে আয়তন সঙ্কোচন ঘটে। 1 মোল পদার্থ প্রচুর পরিমাণ অপর একটি তরলের মধ্যে যোগ করলে প্রতি মোল আয়তন পরিবর্তনকে অংশ-আণবিক আয়তন (partial molar volume) বলা হয়। অংশ-আণবিক আয়তন উপাদানের গঠনের পরিবর্তনের সঙ্গে পরিবর্তিত হবে। কারণ, সমাবেশ ক্রিয়া পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উপর নির্ভর করে। অংশ-আণবিক আয়তন, V_j-কে প্রকাশ করা যায়।

$$V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p, T, n, \neq j} \quad \dots(9.87)$$

যদি দুটি তরলের মিশ্রণ হয়, তাহলে মিশ্রণের মোট আয়তন : $V = n_A V_A + n_B V_B$

আমরা জানি, $V = f(n_A, n_B)$; দুটি তরলের মিশ্রণ।

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} dn_B \quad \dots(9.88)$$

আবার, $dV = V_A dn_A + V_B dn_B$

অর্থাৎ A-র অংশ আণবিক আয়তন,

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B}$$

এবং B-র অংশ-আণবিক আয়তন :

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A}$$

অংশ-আণবিক গিব্‌সের মুক্ত শক্তি : দুটি উপাদানযুক্ত একটি মিশ্রণের গিব্‌সের মুক্ত শক্তিকে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায় :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

অতএব, গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B \quad \dots(9.89)$$

আবার, $G = f(T, P, n_A, n_B)$

গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_A, n_B} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B$$

অর্থাৎ, $dG = VdP - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad \dots(9.90)$

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে সাম্যাবস্থায়,

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0$$

অতএব, স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে সাম্যাবস্থায়,

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

সাধারণভাবে এই সমীকরণটিকে লেখা যেতে পারে,

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (9.91)$$

এই সমীকরণটিকে গিব্‌স-ডুহেমের সমীকরণ বলা হয়। এই সমীকরণটির তাৎপর্য হ'ল, একটি উপাদানের রাসায়নিক বিভব অন্যান্য উপাদানের রাসায়নিক বিভব সাপেক্ষে কিভাবে পরিবর্তিত হয় তা নির্ণয় কর।

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \quad \dots(9.92)$$

অর্থাৎ, A-উপাদানের রাসায়নিক বিভব, μ_A , বৃদ্ধি গেলে B-উপাদানের রাসায়নিক বিভব, μ_B , হ্রাস পাবে।

সমস্ত অংশ-আণবিক পরিমাপের জন্য উপরে উল্লিখিত যুক্তিটি সত্য। অংশ আণবিক পরিমাপ, Y , একটি ব্যাপক চল।

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad \dots(9.93)$$

$$dY = \sum_i n_i d\bar{Y}_i + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad \dots(9.94)$$

আবার, অংশ আণবিক পরিমাপ,

$$Y_i = \left(\frac{dY}{dn_i} \right)_{T,P,n_{i,j}} \quad (9.95)$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i,j}}$$

সাম্যাবস্থায় স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $\sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i,j}} dn_i = 0 \quad \dots(9.96)$

অতএব, $\sum \bar{Y}_i dn_i = 0$

মোলার অংশ-আণবিক ধর্ম, $Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$

$$dY = \sum_i n_i d\bar{Y}_i + \sum_i \bar{Y}_i dn_i = 0 \quad \dots(9.97)$$

অতএব, $\sum_i n_i d\bar{Y}_i = 0$

তাহলে দ্বি উপাদান দ্রবণের জন্য সমীকরণটি হবে

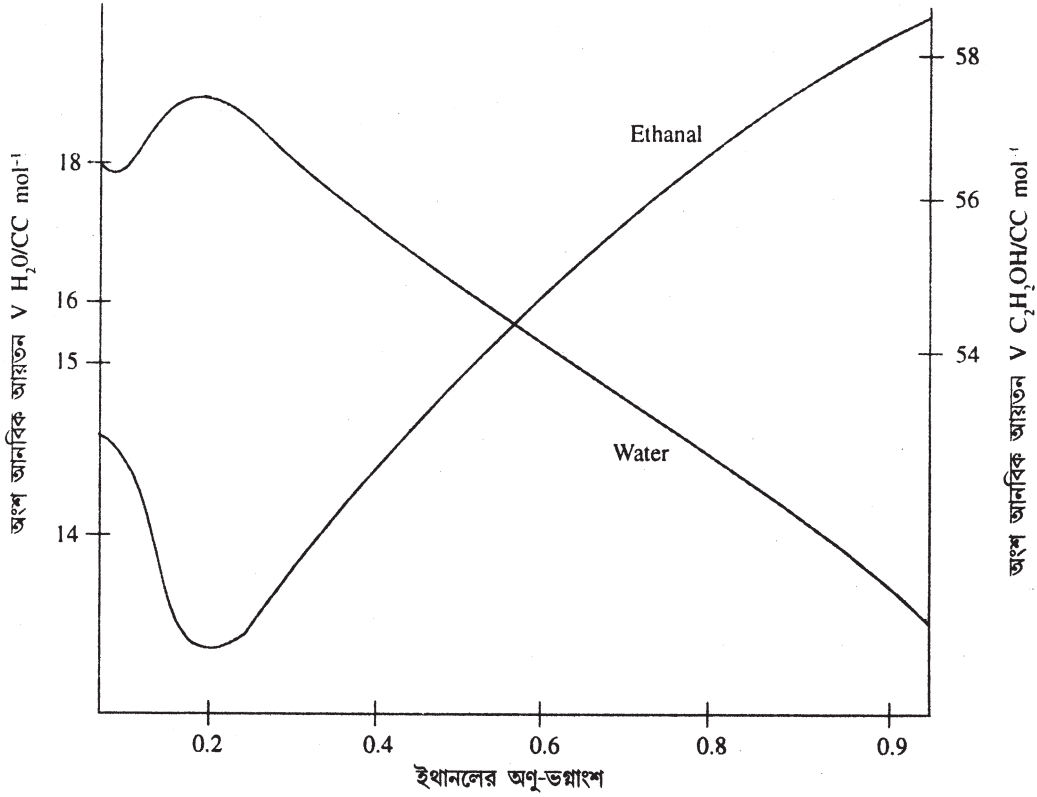
$$n_A d\bar{Y}_A + n_B d\bar{Y}_B = 0 \quad \dots(9.98)$$

মোট অণুসংখ্যা দিয়ে ভাগ করলে,

$$X_A d\bar{Y}_A + X_B d\bar{Y}_B = 0 \quad \dots(9.99)$$

X_A , X_B হ'ল যথাক্রমে A এবং B-র অণু-ভগ্নাংশ।

ইথানল এবং জলের মিশ্রণের অংশ-আণবিক আয়তন লেখচিত্রের (চিত্র 9.10) মাধ্যমে দেখানো হয়েছে। ইথানলের অংশ-আণবিক আয়তন প্রথমে ইথানলের অণু-ভগ্নাংশ বৃদ্ধির সঙ্গে কমে এবং পরবর্তীকালে বৃদ্ধি পায়। জলের অংশ-আণবিক আয়তনও অণু-ভগ্নাংশ বৃদ্ধির সঙ্গে বৃদ্ধি পায়—কিন্তু, যতটা বৃদ্ধি পাওয়ার কথা ততটা বৃদ্ধি পায় না। কারণ, ইথানলে জল মিশ্রণে জলের অণুর সমাবেশ ঘটে। একে সমাবেশ প্রভাব বা Packing effect বলে।

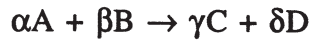


চিত্র : 9.10

9.16 রাসায়নিক সাম্য ও গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

যে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পন্ন হওয়ার পূর্বশর্ত হ'ল গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান ঋণাত্মক হওয়া। গিব্‌সের মুক্ত শক্তির মান বিক্রিয়ার সঙ্গে কমতে থাকে। গিব্‌সের মুক্ত শক্তির মান বনাম বিক্রিয়া স্থানাঙ্ক লেখচিত্রে দেখা যায় যে রাসায়নিক সাম্যে $\Delta G = 0$ । রাসায়নিক সাম্যের শর্ত হ'ল স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $\Delta G = 0$ ।

ধরা যাক, নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়াটির অগ্রগতির মাত্রা λ :



α , β , γ এবং δ যথাক্রমে A, B, C এবং D-র রাসায়নিক সংযুতি। λ -মাত্রা অগ্রগতির পর n_A , n_B , n_C এবং n_D যথাক্রমে A, B, C এবং D-র অণু-সংখ্যা; n_A^0 , n_B^0 , n_C^0 এবং n_D^0 যথাক্রমে A, B, C এবং D-র প্রারম্ভিক অণু-সংখ্যা।

উপরের বিক্রিয়াটির গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

μ_A, μ_B, μ_C , এবং μ_D , হ'ল যথাক্রমে A, B, C এবং D-এর রাসায়নিক বিভব।

$$\text{তাহলে, } n_A = n_0 - \alpha\lambda; n_B = n_B^0 - \beta\lambda$$

$$n_C = n_C^0 + \gamma\lambda; n_D = n_D^0 + \delta\lambda$$

$$\text{অতএব, } dn_A = -\alpha d\lambda; dn_C = \gamma d\lambda$$

$$dn_B = -\beta d\lambda; dn_D = \delta d\lambda$$

$$\text{অতএব, } dG = \gamma\mu_C d\lambda + \delta\mu_D d\lambda - \alpha\mu_A d\lambda - \beta\mu_B d\lambda$$

$$= (\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B) d\lambda$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right) = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B$$

রাসায়নিক বিক্রিয়াটির গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta G = \gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B \quad \dots(9.100)$$

যদি ধরে নেওয়া যায়, রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপাদানসমূহ আদর্শ-গ্যাসের সমীকরণ মান্য করে, তাহলে,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

$$\text{অতএব, } \Delta G = \gamma(\mu_C^0 + RT \ln p_C) + \delta(\mu_D^0 + RT \ln p_D) - \alpha(\mu_A^0 + RT \ln p_A) - \beta(\mu_B^0 + RT \ln p_B)$$

$$\text{অর্থাৎ, } \Delta G = (\gamma\mu_C^0 + \delta\mu_D^0 - \alpha\mu_A^0 - \beta\mu_B^0) + (RT \ln p_C^\gamma + RT \ln p_D^\delta - RT \ln p_A^\alpha - RT \ln p_B^\beta)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}$$

$\Delta G^0 =$ প্রমাণ গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তন।

$p_i =$ i -তম উপাদানের অংশ চাপ।

$Q_p =$ উপাদান সমূহের অংশ চাপের অনুপাত।

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad \dots(9.101)$$

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে সাম্যাবস্থায় : $\Delta G = 0$

$$Q_p = K_p = \left(\frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}\right)_e$$

$$\text{অতএব, } \Delta G^0 + RT \ln K_p = 0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \dots(9.102)$$

$$\therefore K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$$

$$\text{বা, } \ln K_p = -\Delta G^0/RT \quad \dots(9.103)$$

স্থির চাপে, উষ্ণতা সাপেক্ষে চাপ সাম্য ধ্রুবকের পরিবর্তন :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \left[\frac{d(\Delta G^0 / RT)}{dT} \right]_p$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \dots(9.104)$$

$$\left[\text{গিব্‌স-হেল্মহোলৎজের সমীকরণ অনুযায়ী : } \left[\frac{\partial(\Delta G^0 / T)}{\partial T} \right] = - \frac{\Delta H^0}{T^2} \right]$$

এই সমীকরণটিকে ভ্যান্ট-হফের সমীকরণ বলা হয়।

এই সমীকরণটির সমাকলিত রূপ হ'ল :

$$\int_1^2 d \ln k_p = \int_1^2 \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

$$\text{অথবা, } \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots(9.105)$$

ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণের সঙ্গে ভ্যান্ট-হফের সমীকরণ তুলনীয়। $\log K_p$ বনাম $1/T$ -এর লেখচিত্রের নতি থেকে ΔH^0 -র মান নির্ণয় করা যায়। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপ-সাম্য ধ্রুবক K_p , জানা থাকলে অপর একটি উষ্ণতায় K_p নির্ণয় করা যাবে।

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad (9.106)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad \dots(9.106)$$

এই সমীকরণটিকে সমোষ্ণ বিক্রিয়ার সমীকরণ (Reaction isotherm) বলে।

$$\Delta G = -RT \ln K_C + RT \ln Q_C \quad \dots(9.107)$$

$$\text{এবং, } \Delta G = -RT \ln K_x + RT \ln Q_x \quad \dots(9.108)$$

এই সমীকরণ দুটিকেও সমোষ্ণ বিক্রিয়ার সমীকরণ বলে।

সমীকরণ 9.106, 9.107 এবং 9.108-কে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায় :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum_i \gamma_i \ln p_i \dots\dots\dots[9.106(a)]$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \sum_i \gamma_i \ln c_i \dots\dots\dots[9.107(a)]$$

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \sum_i \gamma_i \ln x_i \dots\dots\dots[9.108(a)]$$

ভ্যান্ট-হফের চাপ সাম্য ধ্রুবকের সমীকরণ থেকে গাঢ়ত্ব সাম্য ধ্রুবকের এবং অণু-ভগ্নাংশ সাম্য ধ্রুবকের সমীকরণ নির্ণয় করা যায়।

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} [\ln K_c (RT)^{\Delta \gamma}] = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta \gamma}{T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \frac{\Delta \gamma}{T}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^0 - RT \Delta \gamma}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \dots\dots\dots(9.109)$$

এটি হ'ল উষ্ণতা সাপেক্ষে গাঢ়ত্ব সাম্য ধ্রুবকের সমীকরণ।

আবার, $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

$$\frac{d}{dT} [\ln(k_x \cdot P^{\Delta \gamma})] = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_x}{dT} + 0 = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

অতএব, $\frac{d \ln K_x}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \dots\dots\dots(9.110)$

এটি হ'ল, উষ্ণতা সাপেক্ষে অণু-ভগ্নাংশ সাম্যধ্রুবকের সমীকরণ।

9.17 লা শ্যাটেলিয়ানের নীতি

রাসায়নিক সাম্য গতিশীল সাম্য। বিক্রিয়ার শর্তাবলী পরিবর্তন করলে সাম্যাবস্থাও পরিবর্তিত হয়। সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের ফলে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি বা হ্রাস পায়। লা শ্যাটেলিয়ানের নীতি অনুযায়ী, বিক্রিয়ার শর্তাবলী (উষ্ণতা, চাপ বা গাঢ়ত্ব) পরিবর্তন করলে বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা সেই দিকে পরিবর্তিত হয়, যে দিকে বিক্রিয়াটি পরিবর্তিত শর্তাবলীর পীড়ন লাঘব করতে পারে।

উষ্ণতার প্রভাব : তাপ উদ্ভূতকারী বিক্রিয়াগুলির উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ কমে। আবার তাপশোষণকারী বিক্রিয়াগুলিতে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। ভ্যান্টহফের সমীকরণ থেকেও আমরা একই সিদ্ধান্তে উপনীত হই।

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

তাপ উদ্ভূত বিক্রিয়ায় $\Delta H = (-)$ ve, অতএব, স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যক্ষুবক হ্রাস পাবে এবং উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পাবে। আবার, তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায় $\Delta H = (+)$ ve হওয়ায় স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যক্ষুবক বৃদ্ধি পাবে এবং উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।

উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়ার এনথ্যালপি যে দিকে বেশি সেই দিকে সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হবে। তাপ মোচী বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন পদার্থের তাপগ্রাহীতা এমনভাবে পুনর্বিদ্যস্ত হয় যাতে তাপমোচী বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের তাপগ্রাহীতা বৃদ্ধি পায় এবং উষ্ণতা বৃদ্ধির প্রভাব লাঘব করার জন্য উৎপন্ন পদার্থের তাপগ্রাহীতা হ্রাস পায়। তাপশোষণকারী বা তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। উষ্ণতা বৃদ্ধির প্রভাব লাঘব করার জন্য উৎপন্ন পদার্থের তাপগ্রাহিতা বৃদ্ধি পায় এবং বিক্রিয়কের তাপগ্রাহিতা হ্রাস পায়।

চাপের প্রভাব : লা শ্যাটেলিয়ানের নীতি অনুযায়ী, যে সমস্ত বিক্রিয়ায় অণু-সংখ্যা হ্রাস পাচ্ছে, সেই সমস্ত বিক্রিয়ায় স্থির উষ্ণতায় চাপ বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। আবার যে সমস্ত বিক্রিয়ায় অণু-সংখ্যা বৃদ্ধি পায়, সেই সমস্ত বিক্রিয়ায় স্থির উষ্ণতায় চাপ বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পায়। চাপ সাম্য-ক্ষুবক এবং অণু-ভগ্নাংশ সাম্য-ক্ষুবকের সম্পর্কের সমীকরণ অনুযায়ী $K_p = K_x \times (P)^{\Delta\gamma}$ । বিক্রিয়ায় অণু-সংখ্যা হ্রাস পেলে, $\Delta\gamma = (-)$ ve, চাপ বৃদ্ধি করলে K_x -এর মান বৃদ্ধি পায় কারণ, K_p -র মান অপরিবর্তিত থাকে।

চাপের পরিবর্তনের প্রভাব লাঘব করার জন্য পদার্থের আয়তন সঙ্কোচন গুণাঙ্ক পরিবর্তিত হয়। এই পরিবর্তন উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণের পরিবর্তন ঘটায়।

নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব : স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাসের কোন প্রভাব সাম্যাবস্থার উপর পড়ে না। কিন্তু, স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায় যদি বিক্রিয়াটিতে মোট অণু-সংখ্যা বৃদ্ধি পায়। আবার, স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পায় যদি বিক্রিয়াটিতে মোট অণু সংখ্যা হ্রাস পায়। আমরা জানি,

$$K_p = K_x(P)^{\Delta\gamma}$$

$$\text{সূত্রাং } K_p = \frac{n_c^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \times \left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta\gamma} \quad \dots(9.111)$$

যদি অণুসংখ্যা বৃদ্ধি পায়, $\Delta\gamma = (+)$, নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে $\Sigma n = (+)$ । স্থির চাপে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায় যদি বিক্রিয়ার আয়তন বৃদ্ধি পায়। কারণ, K_p অপরিবর্তিত থাকে।

আবার, যদি আয়তন হ্রাস পায়, $\Delta\gamma = (-)$, নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে, $\Sigma n = (+)$, তাহলে K_p -র মান স্থির রাখতে হলে উৎপন্ন পদার্থের মান হ্রাস পায়।

লা—শ্যাটেলিয়ালের নীতির গাণিতিক ভিত্তি : রাসায়নিক বিক্রিয়ার অগ্রগতির মাত্রার (γ) সঙ্গে গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সম্পর্ক হ'ল :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right) = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

λ সাপেক্ষে অবকলন করলে :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2}\right) = RT \left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial \lambda}\right) \quad \dots(9.112)$$

যেহেতু ΔG^0 কেবলমাত্র উষ্ণতা অপেক্ষক। সাম্যাবস্থায় সমীকরণটি :

$$RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \lambda_c}\right) = G_c''$$

$$\text{অতএব, } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \lambda_c}\right) = G_c''/RT = (+) \quad \dots(9.113)$$

যেহেতু, $G_c'' = (+)$ ।

সাম্যাবস্থায় সমীকরণ (9.102) লেখা যায়,

$$\Delta G^0 + RT \ln K_p = 0 \quad \dots(9.114)$$

উষ্ণতার প্রভাব : সমীকরণ (9.114)-কে লেখা যায় :

$$\Delta G^0/T + R \ln K_p = 0$$

স্থির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে অবকলন করলে : $\left[\frac{\partial(\Delta G^0 / T)}{\partial T} \right]_P + R \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial \lambda_c} \right) \left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial T} \right)_P = 0$

$$\text{অথবা, } -\frac{\Delta H^0}{T^2} + R \cdot \frac{G_c''}{RT} \left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{G_c'' \cdot T} \quad \dots(9.115)$$

$\left(\frac{\partial \lambda_c}{\partial T} \right)_P$ ধনাত্মক হবে না ঋণাত্মক হবে নির্ভর করবে ΔH^0 , ধনাত্মক না ঋনাত্মক হবে তার উপর।

- (i) যদি বিক্রিয়াটি তাপমোচী হয় তাহলে $\Delta H^0 = (-)$ তখন উষ্ণতা সাপেক্ষে অগ্রগতির মাত্রা ঋণাত্মক। অর্থাৎ, স্থির চাপে তাপমোচী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে অগ্রগতির মাত্রা হ্রাস পাবে। অতএব, উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পাবে।
- (ii) যদি বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী হয় তাহলে $\Delta H^0 = (+)$ তখন উষ্ণতা সাপেক্ষে অগ্রগতির মাত্রা ধনাত্মক। অর্থাৎ, স্থির চাপে তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে অগ্রগতির মাত্রা বৃদ্ধি পাবে। অতএব, উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।

চাপের প্রভাব : বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় গিব্‌সের মুক্ত শক্তির সমীকরণ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right) = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right) = \Delta G^0 + RT \ln Q_x + RT \ln P^{\Delta \gamma}$$

অগ্রগতির মাত্রা সাপেক্ষে উপরের সমীকরণটি অবকলন করলে :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \lambda^2} = RT \left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial \lambda} \right)$$

$$\text{সাম্যাবস্থায়, } \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \lambda} \right) = \frac{G_c''}{RT} \quad (\text{সাম্যাবস্থায় } Q_x = K_x)$$

$$\text{যেহেতু, } G_c'' = (+) \text{ অতএব, } \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \lambda} \right) = (+)$$

$$\text{আবার সাম্যাবস্থায়, } \Delta G^0 + RT \ln K_x + \Delta \gamma RT \ln P = 0$$

$$\text{বা, } \frac{\Delta G^0}{RT} + \ln K_x + \Delta \gamma \ln P = 0$$

স্থির উষ্ণতায় চাপ সাপেক্ষে উপরের সমীকরণটি অবকলন করলে :

$$0 + \left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial \lambda_e} \right) \left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial P} \right)_T + \frac{\Delta \gamma}{P} = 0$$

আমরা জানি, $\left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial \lambda} \right) = \frac{G''}{RT}$

সাম্যাবস্থায়, $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \lambda_e} \right) = \frac{G_e''}{RT}$

অতএব, $\frac{G_e''}{RT} \left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta \gamma}{P}$

বা, $\left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta \gamma RT}{G_e'' P} \quad \dots(9.116)$

স্থির উষ্ণতায় চাপ সাপেক্ষে সাম্যাবস্থায় অগ্রগতির মাত্রার পরিবর্তন ধনাত্মক হবে না ঋনাত্মক হবে তা নির্ভর করবে $\Delta \gamma$ ঋনাত্মক না ধনাত্মক হবে তার উপর।

- (i) $\left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial P} \right)_T = (-)$ যদি $\Delta \gamma = (+)$ হয়। অর্থাৎ, বিক্রিয়াটিতে মোট অণু-সংখ্যা বৃদ্ধি পেলে বা আয়তন বৃদ্ধি পেলে চাপ হ্রাসের ফলে সাম্যাবস্থার অগ্রগতির মাত্রা বৃদ্ধি পাবে।
- (ii) $\left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial P} \right)_T = (+)$ যদি $\Delta \gamma = (-)$ হয়। অর্থাৎ, বিক্রিয়াটিতে মোট অণু সংখ্যা হ্রাস পেলে বা আয়তন হ্রাস পেলে চাপ বৃদ্ধির ফলে সাম্যাবস্থার অগ্রগতির মাত্রা বৃদ্ধি পাবে।

9.18 অনুশীলনী

1. গ্যাসের মিশ্রণ একটি স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া। প্রমাণ করুন।

দুটি আদর্শ গ্যাস মিশ্রণের ফলে গিব্বসের মুক্ত শক্তি :

$$\begin{aligned} G &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{p}{p_0} \right) + n_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{p}{p_0} \right) \end{aligned}$$

প্রারম্ভিক অবস্থায় গ্যাসের সাম্য চাপ ও উষ্ণতা যথাক্রমে p এবং T ।

তাহলে প্রারম্ভিক মুক্ত শক্তি :

$$G_i = n_A (\mu_A^0 + RT \ln p) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln p)$$

মিশ্রণের ফলে গ্যাসের অংশ চাপ p_A এবং p_B :

$$G_f = n_A(\mu_A^0 + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^0 + RT \ln p_B)$$

$$\begin{aligned} \text{গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন, } \Delta G &= n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \\ &= x_A n RT \ln x_A + x_B n RT \ln x_B \\ &= n RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

দুই-এর বেশি গ্যাস মিশ্রণের ফলে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন, $\Delta G = n RT \sum_i x_i \ln x_i$

$x_i < 1$ অতএব, $\Delta G < 0$

অতএব, গ্যাস মিশ্রণ একটি স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া।

2. গিব্‌সের মুক্ত শক্তির প্রমাণ অবস্থা বলতে তাপগতীয় অবস্থাটি 298 K উষ্ণতায় আছে বোঝায়—উক্তিটি যথার্থ কিনা বলুন—উত্তরের স্বপক্ষে যুক্তি দিন।

সূত্র : প্রমাণ অবস্থা বলতে কোন একটি বিশেষ উষ্ণতা বোঝায় না। প্রমাণ চাপে যে কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষকের মানকে প্রমাণ অবস্থা বলে। উষ্ণতা 298 K হতে হবে তা নয়।

3. সাম্যধ্রুবকের কোন একক আছে কি? উত্তরের স্বপক্ষে যুক্তি দিন।

সূত্র : সাম্য ধ্রুবকের কোন একক নেই। কারণ সাম্য ধ্রুবকে অংশ চাপ, গাঢ়ত্ব কেবলমাত্র সংখ্যা। $(p/p^\circ)_i$ -কে p_i হিসাবে লেখা হয়।

4. ভ্যান্ট হফের সমীকরণ এবং ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ আকারে এবং অন্তর্ভুক্তিতে একই—ব্যাখ্যা করুন।

$$\text{ভ্যান্ট হফের সমীকরণ, } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

তরল \rightleftharpoons বাষ্প বা কঠিন \rightleftharpoons বাষ্প

সাম্যাবস্থায় $K_p = p$

$$\text{অতএব, } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ভ্যান্ট হফের সমীকরণ ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরনের সমীকরণে উপনীত হল।

9.19 গাণিতিক উদাহরণ

1. চাপ দশগুণ বাড়ালে $3N_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2N_3H(g)$ বিক্রিয়াটির সাম্য সংযুতি কীভাবে পরিবর্তিত হবে

$$\text{সূত্র : } K_p = K_x/P^2$$

[K_x 100 গুণ বৃদ্ধি পাবে।]

2. 298 K উষ্ণতায় $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ এর সাম্য ধ্রুবক গণনা করুন।

$$\Delta G_f^\circ(NO_2) = 51.31 \text{ KJ mol}^{-1}, \Delta G_f^\circ(N_2O_4) = 97.89 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{সূত্র : } \Delta G_r^0 = -RT \ln K_p$$

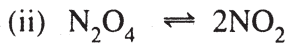
$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= (102.62 - 97.89) \\ &= 4.73 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_p = e^{-\Delta G_r^0/RT} = e^{-4.73/0.00831 \times 298} = e^{-1.91}$$

$$K_p = 0.148$$

3. 298 K উষ্ণতায় $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ রাসায়নিক সাম্যের বিয়োজন মাত্রা 1 atm. চাপে 0.201।
(i) বিক্রিয়াজনিত গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন; (ii) সাম্য ধ্রুবক, K এবং (iii) প্রমাণ মুক্ত শক্তির পরিবর্তন ΔG_{298K}^0 নির্ণয় করুন।

(i) স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াজনিত মুক্ত শক্তির পরিবর্তন, $\Delta G = 0$,



$$1 - \alpha \quad 2\alpha \quad \alpha = \text{বিয়োজন মাত্রা}$$

$$\text{মোট অনুর সংখ্যা} = 1 + \alpha$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P = \frac{.1616}{.96} = 0.168$$

$$(iii) \Delta G_{298K}^0 = -RT \ln K_p$$

$$= -8.31 \times 298 \times \ln 0.168$$

$$= 4.417 \text{ KJ mol}^{-1}$$

4. 300 K এবং 600 K উষ্ণতার মধ্যে $2C_3H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + C_4H_8(g)$

সাম্যধ্রুবকের সমীকরণ লেখা যায় :

$$\ln K = -1.04 - \frac{1088}{T} + \frac{1.51 \times 10^5}{T^2}$$

400 K উষ্ণতায় প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত এন্থ্যালপি এবং প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত এন্ট্রপি কত হবে?

$$\ln K = -1.04 - \frac{1088}{T} + \frac{1.51 \times 10^5}{T^2}$$

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = + \frac{1088}{T^2} - \frac{3.02 \times 10^5}{T^3}$$

$$\frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{1088}{T^2} - \frac{3.02 \times 10^5}{T^3}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H^0 &= R \times 1088 - 3.02 \times 10^5 R/T \\
&= 8.31 \times 1088 - 3.02 \times 10^5 \times 8.31/400 \\
&= 2.767 \text{ KJ mol}^{-1} \\
\Delta S^0 &= \frac{\Delta H^0}{T} = \frac{2.767 \times 10^3}{400} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\
&= 6.92 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

5. 298 K উষ্ণতায় 3 মোল হাইড্রোজেন ও 1 মোল নাইট্রোজেনের মিশ্রণজনিত মুক্ত শক্তির পরিবর্তন গণনা করুন।

$$\begin{aligned}
\Delta G_{\min} &= 3RT \ln \frac{3/2 P}{3p} + 1RT \ln \frac{1/2 P}{p} \\
&= -4xRT \ln 2 \\
&= -4 \times 8.31 \times 298 \ln 2 \text{ J} \\
&= -6.9 \text{ KJ.}
\end{aligned}$$

9.20 তৃতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা

রাসায়নিক সাম্য ধ্রুবকের মানের সাহায্যে অথবা তড়িৎ রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বলের সাহায্যে গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন পরিমাপ করা যায়। এই পরিমাপে সাম্যাবস্থায় মুক্ত শক্তির মান নির্ণয় করা হয়। তাপরাসায়নিক তথ্যের সাহায্যে মুক্ত শক্তির মান নির্ণয় করলে সাম্যাবস্থায় মান নির্ণয়ের সীমাবদ্ধতা দূর করা যায়। মুক্ত শক্তির পরিবর্তন বেশি হলে সাম্যাবস্থায় মান নির্ণয় করা সম্ভব নয়। তখন, ক্যালরিমিতির সাহায্যে ΔG -এর মান নির্ণয় করা হয়। ΔH -এর মান ক্যালরিমিতির সাহায্যে নির্ণয় করা যায়, কিন্তু ΔS -এর মান কেবলমাত্র তাপ রাসায়নিক তথ্যের উপর নির্ভর করে গণনা করা যায় না। ΔS -এর মান গণনা করতে হলে সাম্যাবস্থার তথ্য প্রয়োজন। তাহলে কেবলমাত্র প্রথম এবং দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে ΔH -এর মান গণনা করা যায়, কিন্তু পরম এনট্রপির মান গণনা করা যায় না। এর জন্য আর একটি উপপাত্তের প্রয়োজন— তাপগতীয় তৃতীয় সূত্রের প্রয়োজন।

প্রথম এবং দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে আমরা জানি,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

কিন্তু, উচ্চ উষ্ণতায়ও $T\Delta S$ -এর মান স্বল্প। তাই ঐ উষ্ণতায়ও ΔG -এর মান ΔH -এর কাছাকাছি। উষ্ণতা কমলে ΔG -এর মান ΔH -এর মানের আরও কাছাকাছি পৌঁছোয়।

তাহলে নার্নস্টের তাপীয় তত্ত্বকে গাণিতিক ভাষায় লিখলে,

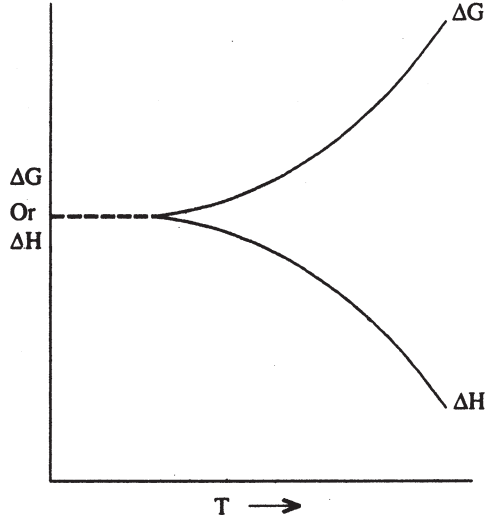
$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0 \quad \dots(9.117)$$

নার্নস্টের তাপীয় তত্ত্ব এনট্রপির সর্বনিম্ন মানের সংজ্ঞা হিসেবে লেখা যায়। উষ্ণতা OK-এর খুব কাছে পৌঁছোলে ΔS -এর সীমিত মান শূন্য। (লেখচিত্র 9.11 দ্রষ্টব্য)

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (-T\Delta S) = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (-\Delta S) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P = 0$$



চিত্র : 9.11

আদর্শ কেলাসের জন্য OK উষ্ণতায় ΔS -এর মান সর্বনিম্ন এবং সমস্ত আদর্শ কেলাসের ক্ষেত্রে ΔS -এর মান সমান।

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad \dots(9.118)$$

নার্নস্টের তাপীয় তত্ত্ব প্ল্যাঙ্কের মতে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায় :

OK উষ্ণতায় বিশুদ্ধ কঠিন পদার্থ অথবা বিশুদ্ধ তরল পদার্থের এনট্রপির মান শূন্য।

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \dots(9.119)$$

প্ল্যাঙ্কের মত-অনুযায়ী, বিশুদ্ধ কঠিন অথবা তরল পদার্থের OK উষ্ণতায় এনট্রপির মান শূন্য; কিন্তু, নার্নস্টের মতে সমস্ত ঘনীভূত দশার OK উষ্ণতায় এনট্রপির পরিবর্তনের মান শূন্য। প্ল্যাঙ্কের মতে, OK উষ্ণতায় দ্রবণের এনট্রপির মান মিশ্রণের এনট্রপির মানের সমান।

OK উষ্ণতায় বিশুদ্ধ পদার্থের আদর্শ কেলাসের এনট্রপি প্ল্যাঙ্ক এবং নার্নস্টের মতে শূন্য। কিন্তু এই সূত্রের সীমাবদ্ধতা হ'ল যে OK উষ্ণতায় দ্রবণ এবং আদর্শ অসম্পূর্ণ কেলাসের মান সম্পর্কে কিছু বলা হয়নি লুইস এবং র্যান্ডাল দেখিয়েছেন, বিশুদ্ধ পদার্থের অতিশীতল তরলের, যেমন 'সালফার প্রাস'-এর, OK উষ্ণতায় এনট্রপির মান ধনাত্মক। এই পর্যবেক্ষণের ফলে, নার্নস্ট এবং প্ল্যাঙ্কের বিবৃতির পরিবর্তে লুইস

এবং র‍্যাভালের বিবৃতিই তৃতীয় সূত্র হিসেবে গ্রহণ করা হয় :

“পরম শূন্য উষ্ণতায় মৌলের স্থায়ী অবস্থার এনট্রপির মান শূন্য হলেও প্রতিটি পদার্থের নির্দিষ্ট এনট্রপি বর্তমান।” পরম শূন্য উষ্ণতায় আদর্শ কেলাসের এনট্রপির মান শূন্য হলেও বিশুদ্ধ অতিশীতল তরলের এনট্রপির মান নির্দিষ্ট।

লুইস্ এবং র‍্যাভালের বিবৃতি অনুযায়ী পরম শূন্য উষ্ণতায় পদার্থের এনট্রপির মান নিম্নলিখিত উপায়ে নির্ণয় করা যায় :



$$\begin{aligned} \text{অতএব, } \Delta S_{\text{O,K}} &= S_{\text{কঠিন দ্রবণ}} - S_{\text{AgBr}} - S_{\text{AgCl}} \\ &= 4.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{O,K}}$ -এর মান আদর্শ দ্রবণের এনট্রপির পরিবর্তনের মানের ($4.85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) কাছাকাছি।

$$S(\text{মনোক্লিনিক, OK}) = S(\text{রম্বিক, OK})$$

পরম শূন্য উষ্ণতায় $S(\text{মনোক্লিনিক})$ থেকে $S(\text{রম্বিক})$ —এই সন্ধি পরিবর্তনে এনট্রপির পরিবর্তনের মান শূন্য। অর্থাৎ, $S(\text{মনোক্লিনিক})$ এবং $S(\text{রম্বিক})$ সম্পূর্ণ কেলাস।

তৃতীয় সূত্রকে সাধারণ সূত্র হিসেবে বিবৃত করলে : “নির্দিষ্ট সংখ্যক পর্যায়ে পরিবর্তন ঘটিয়ে পরম শূন্যতা অর্জন করা সম্ভব নয়।”

স্থির চাপে, এনট্রপির পরিবর্তন :

$$ds = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_p}{T} dT$$

$$\text{তাইলে } \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p}{T} dT \rightarrow \infty \quad \dots(9.120)$$

অর্থাৎ, প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে $\Delta S \rightarrow \infty$ । অতএব, এই দুই সূত্র পরমশূন্য উষ্ণতায় ΔS -এর মান নির্ণয়ে সক্ষম নয়। পরম শূন্য উষ্ণতায় আপেক্ষিক তাপ শূন্যের কাছাকাছি। সনাতন গতিসূত্রের সাহায্যে এই বিচ্যুতি ব্যাখ্যা করা সম্ভব নয়। কোয়ান্টাম বলবিদ্যার সাহায্যে আপেক্ষিক তাপের পরীক্ষিত মান ব্যাখ্যা করা সম্ভব। Debye-এর সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে, OK উষ্ণতায় পদার্থের তাপগ্রাহীতা শূন্য হবে। কারণ, $C_V = \alpha T^3$ ।

$$\text{অতএব, } T \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow 0$$

$$\text{সুতরাং, } \Delta S = 0$$

পরম শূন্য উষ্ণতায় ঘনীভূত দশার অথবা কেলাসের অণুর শৃংখলা সর্বোচ্চ। যেহেতু, বিশৃংখলার পরিমাণ

সর্বনিম্ন সেই কারণে এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান শূন্য।

পরম শূন্য উষ্ণতায় তাপগতীয় ধর্ম : প্রকৃত কেলসের পরম শূন্য উষ্ণতায় তাপগতীয় ধর্মের তৃতীয় সূত্র :

$$\Delta G_{OK} = \Delta H_{OK} - T\Delta S_{OK} = \Delta H_{OK}$$

$$\begin{aligned} \text{আবার, } \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P &= \lim_{T \rightarrow 0} (-\Delta S) \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \end{aligned}$$

$T \rightarrow 0$ সীমায় $(\Delta G - \Delta H)/T$ -এর মান অনিশ্চিত। অতএব, এই সমীকরণের মান নির্ণয় করতে হ'লে নিম্নলিখিত উপায়ে করতে হবে :

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial\Delta G / \partial T)_P - (\partial\Delta H / \partial T)_P = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial\Delta G / \partial T)_P = \lim_{T \rightarrow 0} (\partial\Delta H / \partial T)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p$$

$$\text{অতএব, } \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0$$

$$\text{অনুরূপভাবে, } \lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = 0$$

আবার স্থির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে আয়তন এবং স্থির আয়তনে উষ্ণতা সাপেক্ষে চাপের পরিবর্তন পরমশূন্য উষ্ণতার সীমায় নির্ণয় করা যায়।

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

পরম শূন্য উষ্ণতার কাছাকাছি উষ্ণতা সাপেক্ষে আয়তন (স্থির চাপে) নিম্নলিখিত উপায়ে নির্ণয় করা যায় :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\text{এবং } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

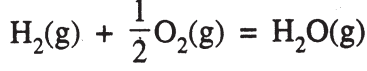
$$\text{ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ অনুযায়ী : } (\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$$

$$\text{আবার, } (\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

$$\text{অতএব, } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \dots(9.121)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \quad \dots(9.122)$$

তৃতীয় সূত্রের ব্যতিক্রম : কোন কোন ক্ষেত্রে এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান তৃতীয় সূত্র মেনে চলে না। যেমন,



$$\Delta S^\circ(\text{তাপীয় তথ্য}) = -153.6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(\text{সাম্যাবস্থা}) = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = -163.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

এন্ট্রপির পরিবর্তনের মানের তফাৎ পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্ব থেকে ব্যাখ্যা করা সম্ভব। পরম শূন্য উষ্ণতার কাছাকাছি H_2 গ্যাসে মূলত প্যারাহাইড্রোজেন বর্তমান। এই উষ্ণতায় এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান শূন্যের কাছাকাছি হবে। কার্যত, অর্থো-প্যারা হাইড্রোজেনের অনুপাত সাম্যাবস্থায় 3 : 1 হওয়ার এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান শূন্য হয় না। অর্থো এবং প্যারা হাইড্রোজেনের মধ্যে সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হয় না বলে এই বিচ্যুতি ঘটে। পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বে বর্ণালী বিশ্লেষণ করলে দেখা যায় যে, পরম শূন্য উষ্ণতার কাছাকাছি পদার্থের সমস্ত অণু একই অবস্থায় নেই এবং প্রকৃত সাম্যাবস্থাও অর্জন করতে পারেনি।

9.21 সারাংশ

- গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান হ'ল লব্ধ কার্য। সংজ্ঞানুযায়ী, $dG \leq dW^{\text{nm}}$ । আবার, পরাবর্ত পরিবর্তনে $dG < dW^{\text{nm}}$ । হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষকের সমান। অর্থাৎ, $dA \leq dW^{\text{tot}}$ ।

- সংজ্ঞানুযায়ী, $G = H - TS$; অর্থাৎ, $dG = VdP - SdT$ । স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে সাম্যাবস্থায়, $dG = 0$ ।

আবার, $A = U - TS$; অতএব, $dA = -PdV - SdT$

স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে সাম্যাবস্থায় $dA = 0$

আবার, $(\partial G / \partial P)_T = V$ এবং $(\partial G / \partial T)_P = -S$

$$(\partial A / \partial V)_T = -P \text{ এবং } \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

- ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ :

$$(\partial P / \partial S)_V = -(\partial T / \partial V)_S$$

$$(\partial V / \partial S)_P = (\partial T / \partial P)_S$$

$$(\partial S / \partial P)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ প্রয়োগ করে ভ্যানডার ওয়ালস ও অন্যান্য গ্যাসের ($C_p - C_v$) এবং $\mu_{j,T}$ -র মান নির্ণয় করা যায়। ভ্যান ডার ওয়ালস গ্যাসের উৎক্রমণ উষ্ণতা $T_i = a/Rb$ ।

- স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের বৈশিষ্ট্য—স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $dG < 0$; স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে $dA < 0$ ।

রাসায়নিক বিভব, $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_j \neq i}$

বিশুদ্ধ পদার্থ অথবা যে সমস্ত মিশ্রণে মিশ্রিত পদার্থের অণুসমূহ অপরিবর্তিত থাকে,

সেখানে $dG = VdP - SdT$

$$dA = -PdV - SdT$$

অবিশুদ্ধ পদার্থে অথবা যে সমস্ত মিশ্রণে পদার্থের অণুসমূহ পরিবর্তিত হয়,

সেখানে $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$

$$dA = -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

আবার, অবস্থা অপেক্ষক H এবং U-র অণুপরিবর্তন;

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

অণুপরিবর্তনে তাপগতীয় অবস্থা-অপেক্ষকের পরিবর্তন সমূহের সমীকরণকে গিব্‌সের সমীকরণ বলা হয়।

- আদর্শ গ্যাসের তাপগতীয় অপেক্ষক, রাসায়নিক বিভব, $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P_0}$ । আর, বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে $\mu = \mu^0 + RT \ln f/P^0$ । ফুগাসিটি, $f = \phi/P$ । ফুগাসিটি গুণাঙ্ক, $\phi = e^{\int_0^P (z-1)/P dP}$
- গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন তড়িৎ রাসায়নিক কোষের সাহায্যে নির্ণয় করা যায়।
- একটি পদার্থের দশা-পরিবর্তনে উষ্ণতার সঙ্গে চাপের পরিবর্তনকে ক্লসিয়াস ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ বলা হয়।

$$\text{ক্লসিয়াসের সমীকরণ : } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_r}{T\Delta V}$$

$$\text{ক্লসিয়াস-ক্ল্যাপিরনের সমীকরণ : } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_r}{RT^2}$$

- মিশ্রণের তাপগতিতত্ত্ব : অংশ আণবিক আয়তন,

$$V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,P,n'}$$

অংশ-আণবিক গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন থেকে আমরা গিব্‌স-ডুহেমের সমীকরণ পাই :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

- রাসায়নিক সাম্য ও গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

রাসায়নিক বিক্রিয়ার $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$

সাম্যাবস্থায় স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $\Delta G^0 = RT \ln K_p$

$$K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$$

তাহলে, $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln Q_c$$

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \ln Q_x$$

উষ্ণতা সাপেক্ষে K_p -র পরিবর্তনকে ভ্যান্ট হফের সমীকরণ বলে :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K_x}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

ল্যা শ্যাটালিয়েরের নীতি অনুযায়ী, বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা উষ্ণতা, চাপ এবং গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে।

- তৃতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা; তৃতীয় সূত্র এবং এই সূত্রানুযায়ী পরমশূন্য উষ্ণতায় এন্ট্রপির মান।

9.22 প্রশ্নাবলী

1. নিম্নলিখিত বিচ্ছিন্ন তত্ত্বের দশা-সাম্য সমূহের শর্তাবলী লিখুন :

- (a) সূক্রোজের সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণের সঙ্গে কঠিন সূক্রোজের সাম্যাবস্থা;
- (b) জলে ইথারের সম্পৃক্ত দ্রবণ এবং ইথারে জলের সম্পৃক্ত দ্রবণ-এর দ্বি-দশা সাম্যাবস্থা;
- (c) সূক্রোজের জলীয় দ্রবণের সঙ্গে বরফের সাম্যাবস্থা;
- (d) 100°C উষ্ণতায় 1 atm. চাপে জলীয় বাষ্পের সঙ্গে জলের সাম্যাবস্থা;

(c) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ বিক্রিয়া সাম্যাবস্থা।

$$[\Delta G = 0; \Delta G = 0; \mu_{\text{water}} = \mu_{\text{ice}}$$

$$\Delta G = Q; \text{ স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে } \Delta G = 0]$$

2. নিম্নলিখিত সমীকরণগুলি কোন শর্তে প্রযোজ্য?

(a) সাম্যাবস্থায় $\Delta G = 0$

(b) $dU = TdS - PdV$

(c) $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$

(d) $\frac{dS}{dV} = \frac{dP}{dT}$

(e) $K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$

(a) স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে

(b) পরাবর্ত পরিবর্তনে

(c) অবিশুদ্ধ

(d) $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$

(e) সাম্যাবস্থায়

3. ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে ডিট্রিসি সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের (i) $C_p - C_v$ -র মান এবং (ii) $\mu_{J,T}$ -র মান নির্ণয় করুন। নির্ণীত মান ব্যাখ্যা করুন।

$$(\text{Dieterici সমীকরণ : } P(\bar{V} - b) = RTe^{-a/RT\bar{V}})$$

4. $P(\bar{V} - b) = RT$ সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের $(\partial U/\partial V)_T$ -র মান কত?

গণনামূলক প্রশ্নাবলী

1. 5.5°C উষ্ণতায় বেঞ্জিন জমে গেলে ঘনত্ব 0.879 gm cc^{-1} থেকে 0.891 gm cc^{-1} পরিবর্তিত হয়। গলনজনিত এনথ্যালপি $10.59 \text{ KJ mol}^{-1}$ । 1000 atm . চাপে বেঞ্জিনের হিমাঙ্ক কত?

2. ন্যাপথালিনের, $C_{10}H_8$, গলনাঙ্ক 80.2°C । যদি তরল ন্যাপথালিনের বাষ্পচাপ 85.8°C উষ্ণতায় 10 mm . এবং 119.3°C উষ্ণতায় 40 mm হয়, তাহলে (a) বাষ্পীভবন জনিত এনথ্যালপি, (b) প্রমাণ স্ফুটনাঙ্ক এবং (c) স্ফুটনাঙ্কে বাষ্পীভবনজনিত এনট্রপি কত?

3. 20°C উষ্ণতায় 10 nm ব্যাসার্ধ-বিশিষ্ট গোলক জলবিন্দুর বাষ্প চাপ কত হবে যদি ঐ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ 17.25 mm এবং ঘনত্ব $0.9982 \text{ gm cc}^{-1}$ হয়।

4. 15°C উষ্ণতা থেকে 35°C উষ্ণতায় কোন একটি তরলের বাষ্পচাপ :

$$\log P(\text{Torr}) = 8.750 - 1625/T(\text{K})$$

(a) বাষ্পীভবনজনিত এনথ্যালপির পরিবর্তন এবং (b) তরলের প্রমাণ স্ফুটনাঙ্ক নির্ণয় করুন।

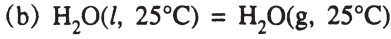
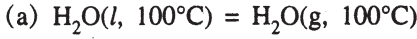
5. কঠিন এবং তরল SO₂-এর বাষ্প-চাপের নির্ভরশীলতার সমীকরণ যথাক্রমে :

$$\log P(\text{Torr}) = 10.5916 - 1871.2/T(\text{K})$$

$$\log P(\text{Torr}) = 8.3186 - 1425.7/T(\text{K})$$

ত্রৈধ বিন্দুর উষ্ণতা এবং চাপ নির্ণয় করুন।

6. নিম্নলিখিত পরিবর্তনগুলির ΔG° গণনা করুন :



25°C উষ্ণতায় জলের বাষ্প চাপ 23.78 mm।

7. -5°C উষ্ণতায় অতিশীতল জলের বাষ্পচাপ 3.16 mm এবং ঐ উষ্ণতায় বরফের বাষ্প চাপ 3.01 mm হলে $\text{H}_2\text{O}(l, -5^\circ\text{C}) = \text{H}_2\text{O}(s, -5^\circ\text{C})$ পরিবর্তনের ΔG° -র মান কত হবে?

8. 0°C উষ্ণতায় জল সাপেক্ষে বরফের ঘনত্ব 10/11 এবং উহার গলনের লীন তাপ 80 cal। 1 atm চাপ বৃদ্ধিতে উহার গলনাক্ষের কী পরিবর্তন হবে?

9. গলনে কোন কঠিন বস্তুর আয়তন 1/6 অংশ হ্রাস পায়। বস্তুটির গলনজনিত তাপ 167.28 J gm⁻¹ এবং প্রমাণ চাপে বস্তুটির গলনাক্ষ 27°C। কঠিন অবস্থায় বস্তুটির ঘনত্ব 1.2 gms cc⁻¹। 1 atm. চাপ বৃদ্ধিতে গলনাক্ষের কী পরিবর্তন হয়?

10. পাহাড়ের (চাপ = 660 mm) উপর জলের স্ফুটনাক্ষ কত? জলের বাষ্পীভবনজনিত তাপ 40.67 KJ mol⁻¹।

11. স্থির চাপে গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সমীকরণ

$$\Delta G(\text{J}) = -85.40 + 36.5T(\text{K})$$

ΔS -এর মান গণনা করুন।

12. 40°C উষ্ণতায় একটি আদর্শ গ্যাসের 1.8 atm. থেকে 29.5 atm. চাপ বৃদ্ধি করলে রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তন কত হবে।

13. ভ্যান ডার ওয়ালস-এর সমীকরণ মান্যকারী NH₃ গ্যাসের আকর্ষণজনিত শক্তি যখন প্রধান তখন ঐ গ্যাসের ফুগাসিটি গুণাক্ষের স্বরূপ নির্ণয় করুন এবং ফুগাসিটি গণনা করুন। গ্যাসটি 298.15 K উষ্ণতা এবং 10 atm. চাপে আছে। NH₃ গ্যাসের 'a'-র মান 4.225 L²atm mol⁻²।

সূত্র : আকর্ষণজনিত শক্তি প্রধান বলে, ভ্যানডার ওয়ালস গ্যাসের সমীকরণ :

$$(P + a/\bar{V}^2)\bar{V} = RT$$

$$\frac{\bar{V}}{RT} = \frac{1}{P + a/\bar{V}^2}$$

$$\frac{\bar{V}}{RT} = \frac{1}{P(1+a/P\bar{V}^2)}$$

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{1}{1+a/P\bar{V}^2}$$

$$Z = 1 - \frac{ap}{(RT)^2} \left[\because \frac{ap}{(RT)^2} \ll 1 \right]$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{p} dp = -\frac{ap}{(RT)^2}$$

$$\phi = e^{ap/(RT)^2}$$

$$f = \phi p = pe^{-ap/(RT)^2}$$

14. 1000 atm. চাপে স্ফোচনের জন্য তরল জলের মোলার গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নির্ণয় করুন।
15. প্রমাণ স্ফুটনাঙ্ক 180 K উষ্ণতায় কোন তরলের বাষ্পীভবনজনিত এনথ্যালপি 14.4 KJ mol⁻¹। স্ফুটনাঙ্কে তরল এবং বাষ্পের মোলার আয়তন যথাক্রমে 115 cm³ mol⁻¹ এবং 14.5 dm³ mol⁻¹। (ক) ক্ল্যাপিরনের সমীকরণের সাহায্যে dP/dT গণনা করুন এবং (খ) রুসিয়াস ক্ল্যাপিরণ সমীকরণ ব্যবহার করলে শতকরা ভুল কত হবে?
16. 298 K উষ্ণতায় এবং 1 atm. মোট চাপে N₂O₄(g) ⇌ 2NO₂(g) বিক্রিয়া সাম্যের বিযোজন মাত্রা, α_g, 0.201। 298 K উষ্ণতায় বিক্রিয়াজনিত ΔG, K এবং ΔG° গণনা করুন।
17. 300 K থেকে 600 K উষ্ণতায় 2C₃H₆(g) ⇌ C₂H₄(g) + C₄H₈(g) বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবক নিম্নলিখিত সমীকরণ মেনে চলে :
- $$\ln K = -1.04 - \frac{1088}{T} + \frac{1.51 \times 10^5}{T^2}$$
- 400 K উষ্ণতায় বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এনথ্যালপি এবং প্রমাণ এনট্রপি গণনা করুন :
18. 1000 K উষ্ণতায় I₂(g) ⇌ 2I(g) রাসায়নিক বিক্রিয়ায় সাম্যধ্রুবকের মান কত? 1 atm. চাপে বিযোজন মাত্রা কত হবে?
- $$\Delta G_{I(g)}^0 = 70.25 \text{ KJ mol}^{-1}$$
- $$\Delta G_{I_2(g)}^0 = 19.32 \text{ KJ mol}^{-1}$$
19. 960 K উষ্ণতায় 2SO₂(g) + O₂(g) ⇌ 2SO₃(g) বিক্রিয়া সাম্য ধ্রুবক K_p = 10। বিক্রিয়াজনিত গিব্‌স মুক্তশক্তির পরিবর্তন গণনা করুন। বিক্রিয়াটি কোন্ দিকে স্বতঃস্ফূর্তভাবে এগোবে তা নির্দেশ করুন।
- $$2SO_2(1.0 \times 10^{-3} \text{ atm}) + O_2(0.20 \text{ atm.}) \rightleftharpoons 2SO_3(1.0 \times 10^{-4} \text{ atm})$$
20. 298 K উষ্ণতায় 2H₂(g) + CO(g) ⇌ CH₃OH(g) বিক্রিয়াটির চাপ সাম্যধ্রুবকের মান K_p = 2.21 × 10⁴। p_{CH₃OH} = 10.0 atm, p_{H₂} = 0.1 atm. এবং p_{CO} = 0.005 atm. হ'লে বিক্রিয়াটি কোন্ দিকে স্বতঃস্ফূর্তভাবে এগোবে?

একক 10 □ এনট্রপি এবং সম্ভাব্যতা

গঠন

- 10.1 প্রস্তাবনা
উদ্দেশ্য
- 10.2 সম্ভাব্যতা
- 10.3 বোলৎজম্যানের সূত্র এবং এনট্রপির সংজ্ঞা
- 10.4 বোলৎজম্যান সূত্রের ভৌত তাৎপর্য
- 10.5 অনুশীলনী
- 10.6 গাণিতিক উদাহরণ
- 10.7 সারাংশ
- 10.8 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী ও উত্তরমালা
- 10.9 পরিশিষ্ট 1 পুস্তক তালিকা
পরিশিষ্ট 2 ভৌতধ্রুবকের মান

10.1 প্রস্তাবনা

তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলির সাহায্যে আমরা তত্ত্বের বাহ্যিক ধর্ম উষ্ণতা (T), আভ্যন্তরীণ শক্তি (U) এবং এনট্রপি (S) জানতে পারি। কিন্তু এই বাহ্যিক ধর্মগুলি পদার্থের সমষ্টিগত ধর্ম। যেমন তত্ত্বের আভ্যন্তরীণ শক্তি অণুসমূহের আভ্যন্তরীণ শক্তির গড়। কারণ, তত্ত্বের প্রতিটি অণুর আভ্যন্তরীণ শক্তি সমান নয়। একই ভাবে উষ্ণতা ও এনট্রপি তত্ত্বের সমষ্টিগত ধর্ম হলেও আণবিক স্তরে এদের মান সমান নাও হতে পারে। অর্থাৎ, সনাতন তাপগতিতত্ত্ব আণবিক স্তরে পদার্থের ধর্মসমূহ ব্যাখ্যা করতে সক্ষম নয়। সনাতন তাপগতিতত্ত্বের এই সীমাবদ্ধতার জন্যই পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োজন হয়। পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বে সম্ভাব্যতার সাহায্যে আণবিক স্তরে তত্ত্বের অবস্থার ধর্ম নিরূপণ করা সম্ভব। তত্ত্বের বাহ্যিক ধর্মসমূহের সঙ্গে সম্ভাব্যতার সম্পর্ক প্রতিষ্ঠিত করা গেলে সমষ্টিগত ধর্ম এবং আণবিক স্তরে তত্ত্বের ধর্মের মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন করা যাবে। যেমন, তত্ত্বের বিশৃঙ্খলার মাত্রার সাহায্যে এনট্রপিকে ব্যাখ্যা করা হয়। কিন্তু বিশৃঙ্খলার মাত্রার কোন

পরিমাণগত বৈশিষ্ট্য না থাকায় এন্ট্রপির ভৌত সংজ্ঞা অস্পষ্ট থেকে গেছে। আবার দেখা যাচ্ছে, তন্ত্র শৃংখলা থেকে বিশৃংখলার দিকে গেলে অবস্থার সম্ভাব্যতা বৃদ্ধি পায়। তাহ'লে সম্ভাব্যতার গঠনগত কাঠামোর সাহায্যে বিশৃংখলার পরিমাপ করা সম্ভব। বিশৃংখলার মাত্রা মাপা গেলে এন্ট্রপির ধারণা অনেক স্পষ্ট হবে। সনাতন তাপগতিতত্ত্বে যে কোন অবস্থাতে আভ্যন্তরীণ শক্তি, এন্ট্রপি ইত্যাদি বাহ্যিক ধর্মগুলি জানা সম্ভব নয়, কেবলমাত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থার পরিবর্তনের নির্দিষ্ট মান জানা সম্ভব। কিন্তু, পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে বাহ্যিক ধর্মগুলি যে কোন অবস্থাতে জানা সম্ভব। এই কারণে পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের সমষ্টিগত ধর্ম এবং আণবিক ধর্মের মধ্যে একটি সেতুবন্ধনে সাহায্য করে। অতএব, তাপগতিতত্ত্বে সম্ভাব্যতা একটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয়। সম্ভাব্যতার সাহায্যেই কেবলমাত্র বাহ্যিক ধর্মগুলি সম্পর্কে সঠিক ধারণা পাওয়া যায়। পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বে বলবিদ্যা ও পরিসংখ্যানের সাহায্যে তন্ত্রের বাহ্যিক ধর্মকে আণবিক ধর্মের আলোকে ব্যাখ্যা করা হয়।

উদ্দেশ্য : এই এককটি পাঠ করে আপনি—

- সম্ভাব্যতা সম্পর্কে গাণিতিক আলোচনা বুঝতে পারবেন।
- বোলট্জম্যানের সূত্র ও এন্ট্রপির সঙ্গে সম্ভাব্যতার সম্পর্ক জানতে পারবেন।
- বোলট্জম্যান সূত্রের ভৌত তাৎপর্য সম্পর্কে ধারণা করতে পারবেন।

10.2 সম্ভাব্যতা

কোন একটি পরীক্ষায় একটি বিশেষ ঘটনা মোট সংখ্যার মধ্যে যে ক'বার ঘটে সেই অনুপাতকে ঐ বিশেষ ঘটনার সম্ভাব্যতা বলা হয় যদি প্রতিটি ঘটনাকে আলাদা করে চিহ্নিত করা যায়। অর্থাৎ, যদি একটি বিশেষ ঘটনা মোট n -সংখ্যক বারের মধ্যে m -সংখ্যক বার ঘটে তা হ'লে ঐ ঘটনাটি ঘটার সম্ভাব্যতা m/n । এ ক্ষেত্রে প্রত্যেকটি ঘটনা ঘটার সম্ভাব্যতা সমান। ধরা যাক, $(p + q)$ -সংখ্যক পরীক্ষার মধ্যে কোন বিশেষ ঘটনা যদি p -বার ঘটে তা হ'লে ঐ বিশেষ ঘটনাটি ঘটার সম্ভাব্যতার হ্যাঁ বা না যথাক্রমে $p/(p + q)$ বা $q/(p + q)$ । যদি প্রতিটি ঘটনা ঘটার সম্ভাব্যতা সমান হয় তাহ'লে মোট সম্ভাব্যতা সর্বদা 1 হবে। একটি উদাহরণ দিয়ে উপরের সংজ্ঞাটিকে বোঝা যাক। একটি মুদ্রাকে উপরের দিকে নিক্ষেপ করলে মাটিতে পড়বার পর 'হেড' অথবা 'টেল' (head or tail) যে কোন একটি পৃষ্ঠ উপরের দিকে থাকতে পারে। এক্ষেত্রে "হেড" উপরে থাকার সম্ভাব্যতা $1/2$ এবং 'টেল' উপরে থাকার সম্ভাব্যতাও $1/2$ । এই পরীক্ষা অনেকবার করলে তবেই দেখা যাবে যে সমান সংখ্যক ক্ষেত্রে 'হেড' ও 'টেল' উপরের দিকে আছে। এই ধরনের কোন ঘটনার সম্ভাব্যতাকে নিরপেক্ষ-সম্ভাব্যতা (independent probability) বলা হয়।

এখন মনে করি, দুটি বিভিন্ন ধরনের মুদ্রাকে নিক্ষেপ করা হ'ল। প্রত্যেকটি ক্ষেত্রেই হয় 'হেড' না হয় 'টেল' উপরে থাকবে। মুদ্রা দুটিকে একত্রে চিন্তা করলে নিম্নবর্ণিত চারটি বিন্যাসের যে কোন একটি পাওয়া

যাবে— h_1h_2 , h_1t_2 , t_1h_2 ও t_1t_2 । প্রথম মুদ্রাটির ‘হেড্’ উপরে এবং দ্বিতীয় মুদ্রাটির ‘টেল’ উপরে বোঝাতে h_1t_2 লেখা হয়েছে। মুদ্রা দুটিকে ঐ চারটি বিন্যাসের যে কোন একটিতে পাবার সম্ভাব্যতাকে ঐ বিন্যাসের যৌথ-সম্ভাব্যতা বলা হয়। চারটি বিন্যাসের যে কোনটিতে মুদ্রা দুটিকে পাবার সম্ভাবনা সমান ধরলে একই সাথে দুটি মুদ্রার ‘হেড্’ উপরে থাকবার সম্ভাব্যতা $1/4$, অর্থাৎ যৌথ সম্ভাব্যতা $1/4 = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ (নিরপেক্ষ সম্ভাব্যতার গুণফল)। P_A ও P_B দুটি পৃথক ঘটনার নিরপেক্ষ সম্ভাব্যতা হলে তাদের একত্রে ঘটবার সম্ভাব্যতা (যৌথ-সম্ভাব্যতা) P হবে; $P = P_A \times P_B$ মোট সম্ভাব্যতা ধরে সম্ভাব্যতা স্থির করার যে পদ্ধতিটি উপরে আলোচনা করা হলে তাকে গাণিতিক সম্ভাব্যতা (mathematical probability) বলা হয়। মোট সম্ভাব্যতা একের (1) পরিবর্তে অন্য যে কোন সংখ্যা হতে পারে। ধরা যাক মুদ্রা দুটি একই ধরনের। তাহলে বিন্যাসগুলো হবে hh, ht, th ও tt। একই ধরনের মুদ্রা থাকায় দ্বিতীয় ও তৃতীয় বিন্যাসকে বাহ্যিক বা চাক্ষুষ বিকারে পৃথকভাবে দেখা সম্ভব নয়। অর্থাৎ একটি ‘হেড্’ ও একটি ‘টেল’ উপরে এই চাক্ষুষ অবস্থাটির জন্য দুটি আণুবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব। সাধারণভাবে, তন্ত্রের চাক্ষুষ বা বাহ্যিক অবস্থা যতগুলি আণুবীক্ষণিক বিন্যাসের ফলে সম্ভব, সেই সংখ্যাটিকে ঐ বাহ্যিক অবস্থার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (thermodynamic probability) বলে। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা নির্দেশ করতে W অক্ষরটি ব্যবহার করা হবে।

n সংখ্যক আণুবীক্ষণিক স্তরের তন্ত্রের বিন্যাস বা সম্ভাব্যতা হলে n_{Cr} , যদি r অবস্থা-সমূহকে একত্রে একই আণুবীক্ষণিক স্তরের ধরা হয়। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা,

$$W = n_{Cr} \quad \dots(10.1)$$

$$\text{অর্থাৎ} \quad W = \frac{n!}{r!(n-r)!} \quad \dots(10.2)$$

$$\text{আবার,} \quad n = r + s$$

$$W_r = \frac{n!}{r! s!} \quad \dots(10.3)$$

তন্ত্রের মোট স্তরের (n) ফ্যাক্টোরিয়ালকে যদি r -তম এবং s -তম আণুবীক্ষণিক স্তরের ফ্যাক্টোরিয়াল দিয়ে ভাগ করা যায় তাহলে তাপগতীয় সম্ভাব্যতার মান পাওয়া যায়। তাপগতীয় সম্ভাব্যতার মান সর্বদা পূর্ণসংখ্যা। যদিও গাণিতিক সম্ভাব্যতার মান ভগ্নাংশ। পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বে তাপগতীয় সম্ভাব্যতার সূত্র ব্যবহার করা হয়। উপরি-উক্ত বিন্যাসের গাণিতিক সম্ভাব্যতা,

$$P_r = \frac{n_{Cr}}{\sum n_{Cr}} = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{r!s!}$$

$$P_r = \frac{W_r}{\sum P_r} \quad \dots(10.4)$$

কোন বিন্যাসের গাণিতিক সম্ভাব্যতা এবং তাপগতীয় সম্ভাব্যতার সম্পর্ক বোঝাবার জন্য দু-একটি উদাহরণ নেওয়া যাক :

1. আগের পরীক্ষার মত মনে করা যাক তিনটি একই ধরনের মুদ্রাকে নিষ্ক্ষেপ করা হ'ল। মোট চাক্ষুষ অবস্থার সংখ্যা হবে দ্বিপদ বিস্তৃতি (binomial expansion) $(h + t)^3 = h^3 + 3h^2t + 3ht^2 + t^3$ -এ মোট যতগুলো পদ থাকে তার সমান এবং ঐ পদগুলোর সহগ (coefficient) দ্বারা বিভিন্ন চাক্ষুষ অবস্থায় গুরুত্ব স্থির হবে। সুতরাং সম্ভাব্য অবস্থায় সংখ্যা হ'ল $3 + 1 = 4$ টি। অর্থাৎ hhh, hht, htt, এবং ttt। hhh, এবং ttt (অর্থাৎ তিনটি 'হেড'ই উপরে অথবা তিনটে 'টেল'-ই উপরে থাকবে) এরূপ প্রত্যেকটির তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 1, এবং hht, htt (অর্থাৎ দুটি মুদ্রার একই দিক উপরে এবং তৃতীয় মুদ্রায় অন্য দিক উপরে) এরূপ প্রত্যেকটির তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 3। সুতরাং সম্ভাব্য বিন্যাসগুলোর মোট তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 8। প্রথম দুটির চাক্ষুষ অবস্থার প্রত্যেকটির গাণিতিক সম্ভাব্যতা $\frac{1}{8}$ এবং শেষদুটির গাণিতিক সম্ভাব্যতা প্রত্যেকটির $\frac{3}{8}$ । শেষ দুটি অবস্থাই সবচেয়ে বেশী সম্ভাবনাপূর্ণ।

2. এবার একটি গ্যাসীয় তন্ত্রের বিভিন্ন শক্তি স্তরে (energy level) অণুগুলোর বিন্যাস এবং তার সম্ভাব্যতা আলোচনা করা যাক। প্রথমতঃ মনে করা যাক তন্ত্রে মোট শক্তিকে কতকগুলো স্তরে ভাগ করা হয়েছে এবং স্তরগুলোর শক্তির পার্থক্য সমান। স্তরগুলোর শক্তির মান মনে করা যাক O, E, 2E, 3E, 4E। সর্বনিম্নস্তরের শক্তির মান শূন্য ধরা হল। এইবার ভাবা যাক 4টি গ্যাসের অণুকে এই স্তরগুলোতে বন্টন করতে হবে যাতে মোট শক্তি হয় 4E (এই স্তরগুলোকে ভিন্ন ভিন্ন কোষ হিসাবেও কল্পনা করা যায়)। দেখা যাক কী ভাবে এই বন্টন সম্ভব। অণুগুলোকে a, b, c, ও d দ্বারা চিহ্নিত করা হ'ল। আমরা দেখাতে পারি যে অণুগুলোকে কেবলমাত্র নিম্নবর্ণিত 5টি উপায়ে (I, II, III, IV, ও V) বন্টন করা সম্ভব। মোট শক্তি 4E হ'লে এ ছাড়া অন্য কোনও বন্টন সম্ভব হয় না। বন্টনগুলো নিচে দেখানো হ'ল। সুতরাং সম্ভাব্য অবস্থার সংখ্যা হ'ল 5টি। এই 5টি অবস্থাকে বলা হয় এই বিন্যাসের চাক্ষুষ বা বাহ্যিক অবস্থা (meacrostate)।

শক্তিস্তর (energy level)	I	II	III	IV	V
4E		1			
3E				1	
2E			2		1
E	4			1	2
O		3	2	2	1

এখন ধরা যাক II নং চাক্ষুষ অবস্থাটি, যেখানে শূন্য শক্তিস্তরে 3টি এবং 4E শক্তি স্তরে 1টি অণু আছে। এই অবস্থায় শূন্যশক্তি স্তর থেকে একটি অণুকে 4E শক্তিস্তরে এবং 4E শক্তিস্তর থেকে একটি অণুকে

শূন্যশক্তি স্তরে স্থান পরিবর্তন করলে অবস্থার যে পরিবর্তন হয় চাক্ষুষ বিচারে তা ধরা পড়ে না—কেননা এই পরিবর্তনে আগের মতই শূন্যশক্তি স্তরে 3টি এবং 4E শক্তিস্তরে 1টি অণু থাকে। কিন্তু আণবীক্ষণিক বিচারে অণুগুলোর প্রত্যেকেরই স্বাভাবিক অক্ষুণ্ণ থাকে চিন্তা করলে, এই পরিবর্তনের ফলে অণুগুলো অন্য একটি অবস্থায় গিয়ে পৌঁছয়। অর্থাৎ অন্য একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হয়। নিম্নবর্ণিত চিত্রে II নং চাক্ষুষ অবস্থাটির মোট 4টি আণবীক্ষণিক অবস্থা দেখান হ'ল :

4E	<u> d </u>	<u> c </u>	<u> b </u>	<u> a </u>
3E	_____	_____	_____	_____
2E	_____	_____	_____	_____
E	_____	_____	_____	_____
0	<u> abc </u>	<u> abd </u>	<u> acd </u>	<u> bcd </u>

$$W_{II} = \frac{4!}{3!1!} = 4$$

এই 4টি হ'ল II নং চাক্ষুষ অবস্থার গুরুত্ব (weight of the macrostate) অথবা আণবীক্ষণিক অবস্থা (microstate)। উপরের বর্ণিত 5টি চাক্ষুষ অবস্থার প্রত্যেকটির আণবীক্ষণিক অবস্থার সংখ্যা নিচে দেখান হ'ল। যতগুলো আণবীক্ষণিক বিন্যাসের ফলে চাক্ষুষ অবস্থাটি সম্ভব সেই সংখ্যাটিকে বলা হয় তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (W)।

$$W_I = \frac{4!}{3!} = 1, \quad W_{II} = \frac{4!}{3!1!} = 4, \quad W_{III} = \frac{4!}{2!2!} = 6, \quad W_{IV} = \frac{4!}{2!1!1!} = 12 \quad \text{এবং}$$

$$W_V = \frac{4!}{1!2!1!} = 12$$

সুতরাং উপরের বর্ণিত গ্যাসের অণুগুলোর বিন্যাসের চাক্ষুষ অবস্থার সংখ্যা 5, এই অবস্থাগুলোর তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হচ্ছে যথাক্রমে 1, 4, 6, 12 এবং 12। মোট তাপগতীয় সম্ভাব্যতা বা বিন্যাস হ'ল $1 + 4 + 6 + 12 + 12 = 35$ টি এবং প্রতিটি চাক্ষুষ অবস্থার গাণিতিক সম্ভাব্যতা হ'ল যথাক্রমে $\frac{1}{35}$, $\frac{4}{35}$, $\frac{6}{35}$, $\frac{12}{35}$ এবং $\frac{12}{35}$ । IV নং V নং চাক্ষুষ অবস্থার সম্ভাব্যতা (গাণিতিক বা তাপগতীয়) সবচেয়ে বেশী। সুতরাং ভাবা যেতে পারে যে গ্যাসীয় তন্ত্রটির বিন্যাসের এই অবস্থাই হ'ল সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থা বা চূড়ান্ত বিশৃঙ্খল অবস্থা। এই উদাহরণগুলো থেকে আরও বোঝা যায় যে, গ্যাসের অণুগুলো যত বেশী সংখ্যক শক্তিস্তর দখল করে থাকবে, চাক্ষুষ অবস্থার গুরুত্ব বা তাপগতীয় সম্ভাব্যতা ততই বেড়ে যাবে। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা যত বৃদ্ধি পাবে বিন্যাসের বিশৃঙ্খলাও তত বৃদ্ধি পাবে। সাম্যাবস্থায় এই বিশৃঙ্খলা সবচেয়ে বেশী হবে, অর্থাৎ W এর মান সবচেয়ে বেশী হবে, এবং তখন এনট্রপির সর্বোচ্চ মানও সর্বোচ্চ হবে।

10.3 বোলৎজম্যানের সূত্র ও এনট্রপির সংজ্ঞা

বোলৎজম্যান সর্বপ্রথম এনট্রপির সঙ্গে সম্ভাব্যতার সূত্র উপস্থাপিত করেন। বোলৎজম্যানের সূত্র থেকেই পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের সূত্রপাত। এই সূত্রানুযায়ী, বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের সম্ভাব্য বিন্যাসের সংখ্যা দ্বারা নির্দিষ্ট অবস্থায় তন্ত্রের এনট্রপির সংজ্ঞা নির্ধারণ করা যায়। তাপগতিতত্ত্বে আমরা দেখেছি বিচ্ছিন্ন তন্ত্র সব সময় সর্বোচ্চ এনট্রপিতে পৌঁছোতে চেষ্টা করে। আবার বিভিন্ন বিন্যাসের উদাহরণ থেকে আমরা দেখেছি কণাগুলো নিজেদের মধ্যে সর্বাধিক বিশৃঙ্খলাপূর্ণ অবস্থায় পৌঁছোলে তবেই সাম্যাবস্থা সৃষ্টি হয়। সমাবেশের বিশৃঙ্খলাকে সম্ভাব্যতার হিসাবে বোঝান যায়। বিচ্ছিন্নতন্ত্রে, সাম্যাবস্থায় এনট্রপির মান সর্বোচ্চ যেহেতু সাম্যাবস্থায় তন্ত্র সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থায় পৌঁছায়। তাহলে এনট্রপি এবং সম্ভাব্যতার মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন সম্ভব। অর্থাৎ $S = f(P)$ । সমষ্টিগত সম্ভাব্যতা যেহেতু নিরপেক্ষ সম্ভাব্যতার গুণফল এবং এনট্রপি যেহেতু যুত-অপেক্ষক, সেইজন্য বোলৎজম্যানের সমীকরণ হল:

$$S = K \ln P \quad \dots(10.5)$$

যেখানে P হ'ল সম্ভাব্যতা এবং K হ'ল বোলৎজম্যান ধ্রুবক $= \frac{R}{N}$ সনাতন তাপগতিতত্ত্বে কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় এনট্রপির সংজ্ঞা দেওয়া হয়েছে এবং এই কারণে বোলৎজম্যান সমীকরণে W -কে নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় সর্বাধিক সম্ভাব্যতা ধরতে হবে। এই যুগান্তকারী সূত্রের দ্বারা বোলৎজম্যান সনাতন তাপগতিতত্ত্বের সঙ্গে পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের সূত্র স্থাপন করেন।

বোলৎজম্যানের সমীকরণে সম্ভাব্যতা P , তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (W) অথবা গাণিতিক সম্ভাব্যতা (P) এই দুই-এর মধ্যে যে কোনটি হতে পারে। এই কারণে দুটি হিসাবে একই অবস্থার জন্য এনট্রপির দুটি পৃথক মান পাওয়া যায়। প্রকৃতপক্ষে এই ত্রুটি সনাতন তাপগতিতত্ত্বের কাঠামোর মধ্যেই অন্তর্নিহিত আছে—সনাতন তাপগতিতত্ত্বে এনট্রপির পরম মান কোন অবস্থাতেই সঠিকভাবে জানা সম্ভব নয়, এনট্রপির মানের পরিবর্তন নির্ণয় করা সম্ভব। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা এবং গাণিতিক সম্ভাব্যতার মধ্যে যে পার্থক্য আছে সনাতন তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে তা বোঝা যায় না। এই পার্থক্য স্পষ্ট হয় যখন পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে তন্ত্রের অপেক্ষক সমূহের মান নির্ণয় করা হয়।

কেবলমাত্র সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থা বা সাম্যাবস্থায় এনট্রপির পরিবর্তনের মান নির্ণয় করলে দেখা যায় (বোলৎজম্যানের সমীকরণ হ'তে),

$$\Delta S = K \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots(10.6)$$

P_2 এবং P_1 দুটি ভিন্ন সাম্যাবস্থার সম্ভাব্যতার অনুপাত হওয়ায় সর্বদাই এর মান নির্দিষ্ট। অতএব, তাপগতীয় সম্ভাব্যতাই (W) হোক অথবা গাণিতিক সম্ভাব্যতাই (P) হোক, ΔS -এর মান দুটি নির্দিষ্ট অবস্থার পরিবর্তনে সমান।

গাণিতিক সম্ভাব্যতার সূত্র অনুযায়ী বোলৎজম্যান সমীকরণের সাহায্যে এন্ট্রপির পরিবর্তন নির্ণয় করা সম্ভব কিন্তু এন্ট্রপির পরম মান নির্ণয় করা সম্ভব নয়। পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে এন্ট্রপির পরম মান নির্ণয় করা সম্ভব।

তাপগতীয় সম্ভাব্যতা ও গাণিতিক সম্ভাব্যতা, যে কোন উপায়ে গণনা করা হোক না কেন W_2/W_1 অনুপাতটি নির্দিষ্ট এই সিদ্ধান্ত সর্বত্র খাটে না। এই কারণে প্ল্যাঙ্ক সমীকরণটিকে $S = K \ln W \dots(10.7)$ হিসাবে সূত্রায়িত করলেন, যেখানে W হ'ল তাপগতীয় সম্ভাব্যতা। সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থা বা সাম্যাবস্থা ছাড়াও অন্য যে কোন অবস্থায় W-এর মান জানা থাকলে এন্ট্রপির মান পাওয়া যাবে। নির্দিষ্ট অবস্থায় W-এর সর্বোচ্চ মান বসালে তবেই সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মান জানা সম্ভব। W-এর অন্য কোন মান বসালে সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মান পাওয়া সম্ভব নয়।

এন্ট্রপির পরিবর্তন গণনা করতে হ'লে সাধারণভাবে যদি ধরে নেওয়া যায় যে, প্রারম্ভিক অবস্থায় 2টি কণা N সংখ্যক কোষে বন্টিত হয় তা হ'লে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা,

$$W_1 = N_{c_2} = \frac{N(N-1)}{2} \dots(10.8)$$

চূড়ান্ত অবস্থায় 2টি কণা যদি N^c সংখ্যক কোষে বন্টিত হয় তাহ'লে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা :

$$W_2 = N'_{c_2} = \frac{N'(N'-1)}{2}$$

$$\text{তাহ'লে; } S_2 - S_1 = \Delta S = K \ln W_2 - K \ln W_1$$

$$\Delta S = K \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$\Delta S = K \ln \frac{N'(N'-1)}{N(N-1)}$$

$$\Delta S = K \ln \frac{N'^2}{N^2} \quad [N \gg 1 \text{ এবং } N' \gg 1]$$

$$\Delta S = 2K \ln \frac{N'}{N}$$

$$2\text{টি কণার জন্য, } \Delta S = 2K \ln \frac{N'}{N} \quad \dots(10.9)$$

$$\text{অতএব, 1টি কণার জন্য, } \Delta S = K \ln \frac{N'}{N} \quad \dots(10.10)$$

অতএব, এভোগেড্রো সংখ্যক (N) কণার জন্য এনট্রপির পরিবর্তন,

$$\Delta S = NK \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \begin{array}{l} \text{এভোগেড্রো সংখ্যা } N; \\ \text{চূড়ান্ত আয়তন } V_2; \\ \text{প্রারম্ভিক আয়তন } V_1। \end{array}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots(10.11)$$

সনাতন তাপগতিতত্ত্বে আমরা দেখেছি যে, যদি এক মোল আদর্শ গ্যাসকে স্থির উষ্ণতায় প্রারম্ভিক আয়তন V_1 থেকে চূড়ান্ত আয়তন V_2 পর্যন্ত সম্প্রসারিত করা হয়, তাহলে, আদর্শ গ্যাসের এই সমোষ্ণ পরিবর্তনে এনট্রপির পরিবর্তন :

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

এই সমীকরণটি এবং সমীকরণ (10.11)টি একই। সুতরাং $S = K \ln W$ সমীকরণটির সত্যতা প্রমাণিত হল।

10.4 বোলৎজম্যান সূত্রের ভৌত তাৎপর্য

বোলৎজম্যানের সূত্রানুযায়ী আণবীক্ষণিক বিন্যাস সংখ্যা বা সম্ভাব্যতার সঙ্গে বাহ্যিক ধর্ম এনট্রপির সম্পর্ক, হ'ল

$$S = K \ln W$$

তাহলে, দুটি আণবীক্ষণিক স্তরের মধ্যে এনট্রপির পার্থক্য এই দুটি স্তরের বিন্যাস সংখ্যার অনুপাতের উপর নির্ভরশীল। অর্থাৎ

$$\Delta S = K \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$\Delta S = 2K \ln \frac{N'}{N}$$

তাহ'লে স্থির চাপে এবং আয়তনে সম-আয়তন গ্যাস মিশ্রণের এন্ট্রপি পরিবর্তন :

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2K \ln \frac{V'}{V} \\ &= 2K \ln 2 \quad (\text{কারণ, } V' = 2V)\end{aligned}$$

মোট অণু-সংখ্যা N' হ'লে, এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\Delta S = 2N'K \ln 2 \quad \dots(10.12)$$

ধরা যাক, দুটি আদর্শ গ্যাস A এবং B স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে সম-আয়তনে মিশ্রিত হ'ল। মিশ্রণজনিত এন্ট্রপির পরিবর্তন নিম্নলিখিত উপায়ে গণনা করা যায়। ধরা যাক, একটি পাত্র একটি অভেদ্য দেওয়ালের মাধ্যমে দুটি সমান ভাগ ভাগ করা হ'ল। এরপর অভেদ্য দেওয়ালটি সরিয়ে দেওয়া হ'ল এবং সাম্যাবস্থা অর্জনের জন্য যথেষ্ট সময় দেওয়া হ'ল। তাহ'লে A এবং B গ্যাসের মিশ্রণজনিত এন্ট্রপির পরিবর্তন :

$$\Delta S/R = -\frac{n_A}{n_A + n_B} \ln \frac{V_A}{V_A + V_B} - \frac{n_B}{n_A + n_B} \ln \frac{V_B}{V_A + V_B}$$

স্থির উষ্ণতায় ও চাপে সম আয়তন আদর্শ গ্যাসে সমসংখ্যক অণু বর্তমান। অতএব, $n_A = n_B$ যখন $V_A = V_B$

$$\begin{aligned}\Delta S/R &= -\frac{n_A}{n_A + n_B} \ln \frac{V_A}{2V_A} - \frac{n_A}{n_A + n_B} \ln \frac{V_A}{2V_A} \\ &= -2 \times \frac{n_A}{n_A + n_B} \ln \frac{1}{2} \\ &= 2 \times x_A \ln 2\end{aligned}$$

x_A হ'ল A গ্যাসের অণু-ভগ্নাংশ।

আবার, অণু-ভগ্নাংশ \times এভোগেড্রো সংখ্যা = মোট অণু সংখ্যা।

তাহ'লে, $x_A \times N = N'$, $N =$ এভোগেড্রো সংখ্যা।

$$\Delta S = 2 \times \frac{N'}{N} R \ln 2 \quad \dots(10.13)$$

অতএব, বোলৎজম্যান ধ্রুবক, $K = \frac{R}{N}$

বোলৎজম্যান ধ্রুবক K -র মান $1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ নিতান্তই নগন্য হওয়ায় বোলৎজম্যান সূত্রে আণবীক্ষণিক এবং সমষ্টিগত অবস্থার মধ্যে সম্পর্ক স্থাপিত হয়। সনাতন তাপগতিতত্ত্ব থেকে পরিসাংখ্যিক

তাপগতিতত্ত্বের উদ্ভবের সূত্রপাত বোলৎজম্যানের সমীকরণের মধ্যে নিহিত আছে। বোলৎজম্যান ধ্রুবকের সাহায্যে আণবীক্ষণিক স্তরের বাহ্যিক ধর্ম এবং সমষ্টিগত স্তরের বাহ্যিক ধর্ম প্রকাশ করা যায় বলে এই ধ্রুবক সার্বজনীন।

2. OK উষ্ণতায় আদর্শ কেলাসের গঠনের সম্ভাব্য বিন্যাস 1, অতএব বোলৎজম্যান সমীকরণ অনুযায়ী এন্ট্রপির মান $S = K \ln 1$

$$= 0$$

তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র, পরম শূন্য উষ্ণতায় এন্ট্রপির পরম মান শূন্য—উপরি-উক্ত সমীকরণ থেকেই পাওয়া যায়।

বোলৎজম্যান সূত্র সার্বজনীন কারণ, বাষ্প, তরল এবং কঠিন পদার্থের এই তিনটি অবস্থার জন্যই সমীকরণটি প্রযোজ্য।

বিশৃংখল অবস্থার সম্ভাব্যতা শৃংখলিত অবস্থার সম্ভাব্যতার চেয়ে বেশি। দুটি গ্যাসের মিশ্রণে বিশৃংখল অবস্থার সম্ভাব্যতা বেশি হয়। সেই জন্য এন্ট্রপির পরিবর্তনকে বিশৃংখলার মাত্রা হিসেবে সংজ্ঞায়িত করা হয়। যেহেতু, বিশৃংখলার মাত্রা পরিমাপযোগ্য নয়, সেইজন্য এন্ট্রপির পরিবর্তনকে গণনাযোগ্য করতে হলে সম্ভাব্যতার সূত্রের সাহায্য নিতে হবে।

একটি উত্তপ্ত বস্তুর সংস্পর্শে একটি শীতল বস্তুকে নিয়ে এলে উত্তপ্ত বস্তু থেকে তাপ সঞ্চালিত হয়ে শীতল বস্তুকে উত্তপ্ত করে এবং অবশেষে তাপীয় সাম্যে পৌঁছায়। ফলে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায় এবং সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপি অপরিবর্তিত থাকে। উত্তপ্ত বস্তুর উচ্চ-শক্তি সম্পন্ন অণুসমূহ শীতল বস্তুর নিম্নশক্তিসম্পন্ন অণুসমূহের সঙ্গে সংঘর্ষের ফলে শক্তি বিনিময়ের মাধ্যমে তাপ সঞ্চালন করে। অর্থাৎ, উত্তপ্ত বস্তুর আভ্যন্তরীণ শক্তি শীতলবস্তুতে সংঘর্ষের মাধ্যমে সঞ্চালনের ফলে বস্তু দুটি তাপীয় সাম্যে পৌঁছায়। এই সঞ্চালনের ফলে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।

ধরা যাক, H_2 , Br_2 এবং HBr -এর একটি মিশ্রণ নেওয়া হ'ল। অণুগুলির মধ্যে সংঘর্ষের ফলে শক্তি বিনিময় করে বন্ধনী ভাঙে এবং জোড়া লাগে। এই প্রক্রিয়ায় বিক্রিয়ক এবং উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ নির্ভর করবে সংঘর্ষের সম্ভাব্যতার উপর। সাম্যাবস্থায় পদার্থসমূহের শক্তি স্তরে সর্বোচ্চ সম্ভাব্য বন্টন হয়। সর্বোচ্চ সম্ভাব্য বন্টনের ফলে সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয় এবং এই অবস্থায় এন্ট্রপির মানও সর্বোচ্চ।

উপরের উদাহরণগুলি থেকে আমরা দেখলাম যে, এন্ট্রপি আণবিক শক্তি স্তরে শক্তির বন্টনের সঙ্গে সম্পর্কিত। বিচ্ছিন্ন তস্ত্রে মোট শক্তি সমান, অতএব স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার দিক নির্দেশ নির্ধারিত হবে শক্তির বন্টনের মাধ্যমে। শক্তির বন্টন যত বিস্তার লাভ করবে এন্ট্রপিও তত বৃদ্ধি পাবে। সাম্যাবস্থায় সর্বোচ্চ সম্ভাব্য শক্তির বন্টন হয় বলে এন্ট্রপি অপরিবর্তিত থাকে।

তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র অনুযায়ী বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় $\Delta S > 0$ । এন্ট্রপির পরিবর্তনের সঙ্গে সম্ভাব্যতার সম্পর্ক আগেই আলোচনা করা হয়েছে। দ্বিতীয় সূত্রকে সম্ভাব্যতার সূত্র হিসেবেও বলা যায়। সম্ভাব্যতার সূত্রের অন্যতম দুর্বলতা হ'ল, এই সূত্রানুযায়ী যে কোন অবস্থাই সম্ভব! সর্বাধিক বিস্তার যেমন সম্ভব, তেমন সর্বনিম্ন বিস্তারও সম্ভব। অর্থাৎ, গ্যাসের সারা ঘরে ছড়িয়ে পড়ার সম্ভাব্যতা এবং ঘরের এক কোণায় জড়ো হওয়ার সম্ভাব্যতা সমান, $\frac{1}{2}$ । ইতিপূর্বেই আমরা আলোচনা করেছি যে আদর্শ কেলাসের ক্ষেত্রে পরম শূন্য উষ্ণতায় এন্ট্রপির মান শূন্য। কিন্তু, মিশ্র কেলাসের ক্ষেত্রে পরম শূন্য উষ্ণতায় এন্ট্রপির মান শূন্য হয় না। ধরা যাক, N সংখ্যক অবস্থানে N_a সংখ্যক A পরমাণু এবং N_b সংখ্যক B পরমাণুর সম্ভাব্য বিন্যাস:

$$W = \frac{N!}{N_a!N_b!}$$

$$\text{মিশ্র কেলাসের এন্ট্রপি, } S = K \ln \frac{N!}{N_a!N_b!}$$

$$\text{স্টার্লিং-এর আসন্নতা অনুযায়ী, } \ln N! = N \ln N - N$$

$$\text{অতএব, এন্ট্রপির মান, } S = NK \ln N - NK - N_a K \ln N_a - N_b K \ln N_b + KN_a + KN_b$$

$$S = -N_a K \ln N_a - N_b K \ln N_b + NK \ln N$$

$$S = -K(N_a \ln N_a + N_b \ln N_b - N \ln N)$$

$$\text{আবার, } N_a = x_a N, N_b = x_b N \text{ হ'লে}$$

$$S = -K[x_a N \ln(x_a N) + x_b N \ln(x_b N) - N \ln N]$$

$$S = -NK[x_a \ln x_a + x_a \ln N + x_b \ln x_b + x_b \ln N - \ln N]$$

$$= -NK[x_a \ln x_a + (x_a + x_b) \ln N + x_b \ln x_b - \ln N]$$

$$x_a \text{ এবং } x_b \text{ } A \text{ এবং } B\text{-র অণু-ভগ্নাংশ হ'লে, } x_a + x_b = 1$$

$$\text{তাহ'লে, } S = -NK[x_a \ln x_a + x_b \ln x_b + \ln N - \ln N]$$

$$= -NK[x_a \ln x_a + x_b \ln x_b]$$

মিশ্র কেলাসের এন্ট্রপি সর্বদা ধনাত্মক কারণ, $x_a < 1$ এবং $x_b < 1$ । পরম শূন্য উষ্ণতায় মিশ্র কেলাসের এন্ট্রপি ধনাত্মক, অতএব মিশ্র কেলাসের এন্ট্রপি তৃতীয় সূত্র অমান্য করে। আবার কয়েকটি বিশুদ্ধ পদার্থ, যেমন CO এবং NO -এর কেলাস, পরম শূন্য উষ্ণতায় সম্পূর্ণ শূন্যলাবদ্ধ নয়। এই উষ্ণতায় CO এবং NO -এর কেলাসে সমস্ত অণুর বিন্যাস একই রকম নয়। যদি অর্ধেক কার্বন মনোঅক্সাইডের অণু একটি বিন্যাসে এবং অপর অর্ধেক আরেকটি বিন্যাসে থাকে তাহ'লে মিশ্রণের এন্ট্রপি,

$$\begin{aligned}
\Delta S &= -N\delta K \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \\
&= -N\delta K \ln \frac{1}{2} \\
&= N\delta K \ln 2 \\
&= 5.734 \text{ JK}^{-1}
\end{aligned}$$

পরম শূন্য উষ্ণতায় মিশ্রণের প্রকৃত এনট্রপি, $\Delta S = 4.62 \text{ JK}^{-1}$ । অতএব, কার্বন মনোক্সাইড অণুর প্রকৃত বিন্যাসে মিশ্রণের অনুপাত অর্ধেক নয় (অক্সিজেন পরমাণু উত্তর দিকে এবং কার্বন পরমাণু দক্ষিণ দিকে অথবা তার বিপরীতমুখী বিন্যাসে থাকে)।

আবার বরফ এবং হাইড্রোজেনের কেলাসের গঠন পরম শূন্য উষ্ণতায় সম্পূর্ণ শৃংখলাবদ্ধভাবে বিন্যস্ত না হওয়ায় এনট্রপির মান কখনই শূন্য নয়।

বায়ুর ধূলিকণা, কলয়েডীয় কণা অবিন্যস্ত গতিসম্পন্ন, কারণ গতির বিচলন বায়ুকণা বা তরলের কণার সঙ্গে সংঘর্ষের ফলে হয়। যদি বায়ু বা তরল সর্বত্র সমচাপ সম্পন্ন হয়, তাহলে ধূলিকণা বা কলয়েডীয় কণা গতিসম্পন্ন হ'ত না। অবশেষে পাত্রের নিচে জমা হ'ত। ধূলিকণা বা কলয়েডীয় কণার সাম্যাবস্থার দিকে না যাওয়া তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রের সঙ্গে সামঞ্জস্যপূর্ণ নয়। তরল বা গ্যাসের স্বল্প বিচলনে কলয়েডীয় কণা বা ধূলি কণা অবিন্যস্ত গতি সম্পন্ন হয়। এই ব্রাউনীয় গতি দ্বিতীয় সূত্রের ব্যতিক্রম।

আবার, তড়িৎরোধে ইলেকট্রন ঘনত্বের অনিয়মিত বিচলন স্বল্প তড়িৎ প্রবাহ সৃষ্টি করে যার ফলে এলোমেলো শব্দ (noise) সৃষ্টি হয়। তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রের এটি আর একটি ব্যতিক্রম।

বোলৎজম্যানের সূত্র থেকে আমরা এনট্রপির সঙ্গে সম্ভাব্যতার যে সম্পর্ক পাই তার মূল তাৎপর্য হ'ল সর্বোচ্চ সম্ভাব্য অবস্থানগত বন্টন বা সর্বোচ্চ সম্ভাব্য শক্তির বন্টন-এ এনট্রপির মান সর্বোচ্চ। সম্ভাব্যতার সূত্রের যে মূল দুর্বলতা তা হ'ল এই সূত্রে বাস্তবে যা ঘটাব প্রায় কোন অবকাশ নেই তাও তাত্ত্বিক কাঠামোর মধ্যে অন্তর্গত থাকে এই সূত্রের আর একটি দিক হ'ল সময়ের সঙ্গে বন্টনের বিস্তার যেহেতু বৃদ্ধি পায় সেইজন্য সময়ের সঙ্গে এনট্রপিও বৃদ্ধি পায়। অর্থাৎ,

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

এই কারণে, এনট্রপিকে সময়ের তীর বলা হয়। অন্যভাবে বলা যায় বিশ্ব নিখিলের এনট্রপি সর্বদা বৃদ্ধি পাচ্ছে।

সম্ভাব্যতা পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের প্রধান হাতিয়ার। সম্ভাব্যতার গণনা থেকে অণুস্তরে বাহ্যিক ধর্ম এনট্রপি গণনা করা যায়। এই গণনার প্রধান সুবিধা হ'ল বাহ্যিক ধর্মের চরম মান নির্ণয় করা যায়।

10.5 অনুশীলনী

1. দেখান যে, বোলৎজম্যান ধ্রুবকের একক এনট্রপির এককের সমান।

[JK⁻¹]

2. প্রমাণ করুন, $S = K \ln W$

$$\text{সূত্র : } S = f(W)$$

$$S = \sum_i S_i$$

$$W = \prod_i W_i$$

3. এনট্রপির চরম মান তাপগতীয় সম্ভাব্যতার সাহায্যে নির্ণয় করা সম্ভব।—ব্যাখ্যা করুন।

4. তাপগতীয় সম্ভাব্যতা পূর্ণ সংখ্যা—প্রমাণ করুন।

5. দুটি কণা চারটি কোষে বন্টিত হলে তাপগতীয় সম্ভাব্যতার মান কত হবে? প্রত্যেকটির বিন্যাসের সম্ভাব্যতা কত? প্রত্যেকটি বিন্যাসই বাস্তবে ঘটে না, কোন্ বিন্যাসগুলি বাস্তবে ঘটবে এবং কেন? সাম্যাবস্থায় বিন্যাস কী হবে?

(6 ; 1/6; বাস্তবে কণাগুলি বিস্তৃত আয়তনে ঘটবে সাম্যাবস্থায় দুটি কণা সবথেকে দূরবর্তী দুটি কোষে বিন্যস্ত থাকবে।)

6. 20টি বস্তুর সম্ভাব্য বিন্যাস কত রকমের হবে যদি সেই বস্তুগুলি 2, 3, 4, 5, 6 এইভাবে বিন্যস্ত থাকে।

$$\text{সূত্র : } W = \frac{20!}{2!3!4!5!6!}$$

10.6 গাণিতিক উদাহরণ

1. 2 lit আয়তনের কোন গ্যাসের 10টি অণু আছে। একটি কল্পিত দেওয়ালের সাহায্যে পাত্রটিকে সমান দুটি অংশে ভাগ করলে সবকটি অণুই পাত্রের একটি প্রকোষ্ঠতে থাকার সম্ভাব্যতা কত?

উত্তর : একটি কণা দুটির মধ্যে যে কোন একটি প্রকোষ্ঠতে থাকার সম্ভাব্যতা $\frac{1}{2}$ । দুটি কণার যে কোন একটি প্রকোষ্ঠতে থাকার সম্ভাব্যতা $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ বা $\frac{1}{2^2}$ । তাহলে যে কোন একটি প্রকোষ্ঠতে 10টি অণু থাকার

$$\text{সম্ভাব্যতা } \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024}।$$

তাহলে দেখা যাচ্ছে, গ্যাসের অণু যে কোন একটি প্রকোষ্ঠতে পাওয়ার সম্ভাব্যতা 9.76×10^{-4} । অর্থাৎ, যে কোন একটি প্রকোষ্ঠতে গ্যাসের অণু থাকার সম্ভাব্যতা প্রায় নেই বললেই চলে।

ধরা যাক, গ্যাসের অ্যাভোগাড্রো সংখ্যক অণু বর্তমান। তা হলে একটি প্রকোষ্ঠতে গ্যাসের সমস্ত অণু থাকার সম্ভাব্যতা $\frac{1}{2^{6.023 \times 10^{23}}}$!

তাহ'লে গ্যাসের অণু পাত্রের এক দিকে জড়ো হওয়ার পরিবর্তে স্বতঃস্ফূর্তভাবে পাত্রের সর্বত্র ছড়িয়ে পড়বে।

10.7 সারাংশ

- সম্ভাব্যতার সূত্রের প্রয়োজনীয়তা।
- সম্ভাব্যতার সূত্র—তাপগতীয় সম্ভাব্যতা এবং গাণিতিক সম্ভাব্যতা।
- বোলৎজম্যানের সূত্র—স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার বিন্যাস এবং সম্ভাব্যতা—অন্তর্বর্তীকালীন অবস্থায় এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান—সাম্যবস্থায় এন্ট্রপির পরিবর্তনের মান।
- বোলৎজম্যানের সূত্র—ভৌত তাৎপর্য—দ্বিতীয় সূত্র ও সম্ভাব্যতা—দ্বিতীয় সূত্রের ব্যতিক্রম।
- অনুশীলনী ও গাণিতিক উদাহরণ।

10.8 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী

1. গাণিতিক সম্ভাব্যতা ও তাপগতীয় সম্ভাব্যতার পার্থক্য বুঝিয়ে বলুন।
2. সম্ভাব্য পৃথক বিন্যাসগুলি আঁকুন :
 - (a) ছটি কক্ষে দুটি বল;
 - (b) ছটি কক্ষে চারটি বল;
3. ধরা যাক, তিনটি অবিচ্ছেদ্য অণু তিনটি শক্তি স্তরে (0, 1 এবং 2 এককে) বিন্যস্ত আছে :
 - (a) যদি মোট শক্তি স্তর শর্তাধীন না হয় তা হ'লে কতগুলি বিন্যাস সম্ভব;
 - (b) যদি তিনটি অণুর মোট শক্তি স্তর এক একক হয় তাহ'লে কতগুলি বিন্যাস সম্ভব?
 - (c) যদি মোট শক্তি দুই একক হয় তাহ'লে কতগুলি বিন্যাস সম্ভব? এন্ট্রপির পরিবর্তন গণনা করুন যখন শক্তি এক থেকে দুই এককে পরিবর্তিত হয়।
4. একটি ছক্কা যদি সংভাবে ছোড়া যায় তাহ'লে যে কোন সংখ্যা পাওয়ার সম্ভাব্যতা কত?
তাস ভাল করে বেটে দেওয়া থাকলে একটি কালো পান পাওয়ার সম্ভাব্যতা কত, আবার, কালো পানের রাজা তাসটি পাওয়ার সম্ভাব্যতা কত?
5. একটি ঘটনাকে প্রত্যক্ষ করার সম্ভাব্যতা যদি p হয়, তাহ'লে এটি প্রত্যক্ষ না করার সম্ভাব্যতা হবে $(1 - p)$ । n সংখ্যকবার প্রত্যক্ষ না করার সম্ভাব্যতা হবে $(1 - p)^n$ । তাহলে n সংখ্যকবার প্রত্যক্ষ করার সম্ভাব্যতা হবে $\{1 - (1 - p)^n\}$

এর সাহায্যে দেখান যে, কতবার একটি মুদ্রা টস করলে অন্তত এক বার হেড দেখার সম্ভাব্যতা শতকরা 99 ভাগ হবে? [7 দ্বার]

6. একটি তন্ত্রের মধ্যে দুটি তন্ত্র আছে যার সম্ভাব্যতা, $W_1 = 1 \times 10^{20}$ এবং $W_2 = 2 \times 10^{20}$ । সংযুক্ত তন্ত্রের বিন্যাস সংখ্যা কত? S , S_1 এবং S_2 কত হবে এবং ফলাফলের তাৎপর্য কী?
7. পরম শূন্য উষ্ণতায় বিশুদ্ধ অর্থো-হাইড্রোজেন 9টি তাপগতীয় সম্ভাব্য অবস্থায় থাকে। অর্থো হাইড্রোজেনের এই 9টি অবস্থার মিশ্রণের এনট্রপি গণনা করুন। প্রতিটি অর্থোহাইড্রোজেনের অণু-ভগ্নাংশ $1/9$ ।
8. NO অণুর ক্ষেত্রে পরম শূন্য উষ্ণতায় এনট্রপির মান 2.772 JK^{-1} , কিন্তু ঐ উষ্ণতায় এনট্রপির গণনামূলক মান 5.796 JK^{-1} । দুটি মানের এই তফাৎ ব্যাখ্যা করুন।

উত্তরমালা

8.18

3. 4.06 gms
4. 1.38 KJ.l
6. 154.5 JK^{-1}
7. 109 JK^{-1} H-বন্ধনী
8. 155.12 JK^{-1}
9. 9.2 JK^{-1}
10. 2.16 JK^{-1}

9.22

1. 281.8 K
2. (a) 49 KJ mol^{-1} ; (b) 216°C ; (c) $99 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
3. 19.5 mm.
4. (a) $31.11 \text{ KJ mol}^{-1}$ (b) 276.9 K .
5. 196 K; 11.1 mm.
6. (a) 0 (b) $7.847 \text{ KJ mol}^{-1}$
7. -108.3 Jmol^{-1}
8. 0.0082°C
9. 0.025°C/atm . কমবে।
10. 369 K

11. -36.5 JK^{-1}
12. $7.274 \text{ KJ mol}^{-1}$
13. $\Phi = e^{-ap/RT^2}$; $f = 9.32 \text{ atm}$.
14. 1.8 KJ mol^{-1}
15. $.055 \text{ atm K}^{-1}$; 2.73%
16. 0 ; 0.168 ; 4.41 KJ mol^{-1}
17. $= 2.77 \text{ KJ mol}^{-1}$; $-16.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
18. 4.65×10^{-7} ; 3.4×10^{-4}
19. $\Delta G = -13 \text{ KJ mol}^{-1}$

10.8

3. (a) 10; (b) 1; (c) 2; $0.956 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
4. $1/6$; $13/52$; $1/52$.
5. 7 বার।
6. 2×10^{40} ; $S = 1.282 \times 10^{-21} \text{ JK}^{-1}$; $S_1 = 0.637 \times 10^{-21} \text{ JK}^{-1}$; $S_2 = 0.645 \times 10^{-21}$ তন্ত্র বিস্তার লাভ করে এবং এনট্রপি লাভ করে এবং এনট্রপি বৃদ্ধি পায়।
7. 18.27 JK^{-1}
8. পরম শূন্য উষ্ণতায় NO-অণু কেলাসে (NO_2) অবস্থায় থাকে।

পরিশিষ্ট—1

পুস্তক তালিকা

1. Physical Chemistry—Glasstone.
2. Physical Chemistry—Glasstone & Lewis.
3. Physical Chemistry—G. W. Castellan.
4. Physical Chemistry—Walter J. Moore.
5. Heat and Thermodynamics—Zemansky and Dittman.
6. Classical Thermodynamics—A. B. Pippard.
7. Physical Chemistry—Gordon M. Barrow.
8. Statistical and thermal physics—Federick Reiff.
9. Chemical Thermodynamics—Klotz and Rosenberg.
10. Physical Chemistry—Ira N Levine.
11. Physical Chemistry—Robert A. Alberty and Robert J. Silbey.
12. Physical Chemistry—A molecular approach—Donald A. McQuarrie and John D. Simon.
13. Physical Chemistry—P. W. Atkins.
14. তাপগতিতত্ত্ব—অশোক ঘোষ
15. রসায়নের পরিভাষা—কানাইলাল মুখোপাধ্যায়
16. বৈজ্ঞানিক পরিভাষা—কলিকাতা বিশ্ববিদ্যালয়

পরিশিষ্ট—2

ভৌত ধ্রুবকের মান (S. I এককে)—1

তালিকা—1

কয়েকটি মৌল S. I. একক :

ভৌত স্থিতিমাপ	এককের নাম	চিহ্ন
দৈর্ঘ্য(<i>l</i>)	মিটার	m
ভর (m)	কিলোগ্রাম	Kg

সময় (t)	সেকেন্ড	S
তড়িৎ প্রবাহ (I)	এমপিয়ার	A
উষ্ণতা (T)	কেলভিন	K
পদার্থের পরিমাণ (n)	মোল	mol
দীপ্ত প্রাবল্য (I_v)	ক্যাণ্ডেলা	Cd

কয়েকটি উপপাদিত ভৌত স্থিতিমাপের S. I. একক :

ভৌত স্থিতিমাপ	এককের নাম	চিহ্ন	সংজ্ঞা অনুযায়ী
বল	নিউটন	N	KgmS^{-2}
কার্য, শক্তি	জুল	J	$\text{Kgm}^2\text{S}^{-2}(\text{Nm})$
ক্ষমতা	ওয়াট	W	JS^{-1}
তাপ	জুল	J	$\text{Kgm}^2\text{S}^{-2}(\text{Nm})$
চাপ	নিউটন প্রতি বর্গ মিটারে বা পাস্কাল		Nm^{-2} বা Pa
আপেক্ষিক তাপ	জুল প্রতি (কিলোগ্রাম/কেলভিন)		$\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1} \text{m}^2\text{S}^{-2}\text{K}^{-1}$
লীন তাপ	জুল প্রতি কিগ্রা.		$\text{JKg}^{-1} \text{m}^2\text{S}^{-2}$

তালিকা—2

কয়েকটি ভৌত স্থিতিমাপের S. I. এককের মান :

ভৌত স্থিতিমাপ	এককের নাম	চিহ্ন
দৈর্ঘ্য	A^0	$10^{-10}\text{m} = 10^{-1} \text{nm}$
ভৌত স্থিতিমাপ	এককের নাম	চিহ্ন
	cm	10^{-2}m
আয়তন	litre	$10^{-3}\text{m}^3 = \text{dm}^3$
বল	dyne	10^{-5}N
শক্তি	erg	10^{-7}J
	cal	4.184J
	ev	$1.602 \times 10^{-19}\text{J}$
	ev mol ⁻¹	96.484 KJ mol ⁻¹
চাপ	atmosphere	101.325 KNm ⁻²
	mm of Hg(torr)	133.322Nm ⁻²

সান্দ্রতা	bar(10^6 dynes/cm ²)	10^5 Nm ⁻²
তড়িৎ আধান	poise	10^{-1} Kgm ⁻¹ S ⁻¹
দ্বিমেরু ভ্রামক	e.s.u.	3.334×10^{-10} c
	debye	3.334×10^{-30} cm
	(10^{-8} e.s.u -cm)	

তালিকা—3

কয়েকটি ভৌত-স্থিরাঙ্কের মান :

ভৌত স্থিতিমাপ	চিহ্ন	মান	একক
শূন্যে আলোর দ্রুতি	C	299 792 458	ms ⁻¹
প্ল্যাঙ্ক ধ্রুবক	h	6.626 0755	10^{-34} JS
অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা	N _A	6.022 136	10^{23} mol ⁻¹
সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক	R	8.314 510	JK ⁻¹ mol ⁻¹
		0.083145	Lbar K ⁻¹ mol ⁻¹
		1.987216	Cal K ⁻¹ mol ⁻¹
		0.082 0578	L atm K ⁻¹ mol ⁻¹
বোলৎ জম্যান ধ্রুবক	K	1.380658	10^{-23} JK ⁻¹
R/Na			