বিক্রিয়ার গতির উপর ভিত্তি করে রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলিকে তিনটি শ্রেণিতে ভাগ করা যায়। যেমন—

1. **তাৎক্ষণিক বিক্রিয়া বা অতি দ্রুত বিক্রিয়া (Instantaneous reaction or very fast reaction) ঃ** *যে সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া অত্যন্ত দ্রুত গতিতে সম্পন্ন হয় এবং যেগুলি সম্পন্ন হতে প্রায় 10^{-16} – 10^{-14} সেকেন্ড সময় লাগে তাদের তাৎক্ষণিক বিক্রিয়া বা অতি দ্রুত বিক্রিয়া বলে।*

   আয়নীয় বিক্রিয়াগুলি আয়ন বিনিময়ের মাধ্যমে এই ধরনের বিক্রিয়া ঘটায়। এই ধরনের বিক্রিয়ার হার সহজে নির্ণয় করা যায় না।

   উদাহরণ ঃ $(Ag^+ + NO_3^-) + (Na^+ + Cl^-) \rightarrow AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$

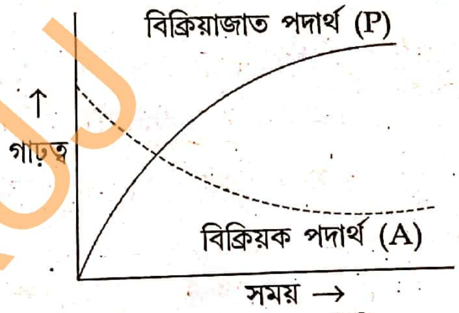
2. **অতি ধীর বিক্রিয়া (Very slow reaction) ঃ** *যে সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া অত্যন্ত ধীর গতিতে ঘটে এবং যেগুলি সম্পন্ন হতে দীর্ঘ সময় (কয়েক মাস বা কয়েক বছর) প্রয়োজন হয় তাদের অতি ধীর বিক্রিয়া বলে।*

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

ধরা যাক, একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া $A \rightarrow P$

কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়া চলাকালীন বিক্রিয়ক পদার্থ (A)-এর গাঢ়ত্ব ক্রমশ হ্রাস পায় এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থের (P) গাঢ়ত্ব ক্রমশ বৃদ্ধি পায়। বিক্রিয়া হার বলতে আমরা বুঝি একক সময়ে বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্ব কতটা হ্রাস পেল বা একক সময়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব কতটা বৃদ্ধি পেল।



চিত্র 9.1 ঃ A→P বিক্রিয়ার গাঢ়ত্ব বনাম সময়ের লেখচিত্র

■ সংজ্ঞা ঃ *একক সময়ে একটি বিক্রিয়ার বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনকে বিক্রিয়ার হার বলা হয়।*

একটি বিক্রিয়ার হার সবসময়ই তাৎক্ষণিক এবং একে অন্তরকল (derivative) রূপে প্রকাশ করা হয়।

বিক্রিয়াটির বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের আনুপাতিক সহগ (Stoichoimetric coefficients) সমান হওয়ায় এদের গাঢ়ত্বের হ্রাস ও বৃদ্ধির হারও সমান হবে।

$$\text{বিক্রিয়া হার} = \frac{\text{বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের হ্রাস}}{\text{প্রয়োজনীয় সময়}} = \frac{\text{বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের বৃদ্ধি}}{\text{প্রয়োজনীয় সময়}}$$

$$\therefore \text{ বিক্রিয়া হার } (r) = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt};$$

যেখানে, $-\frac{d[A]}{dt}$ = বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের হ্রাসের হার, $\frac{d[P]}{dt}$ = বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের বৃদ্ধির হার।

বিক্রিয়া হারের একক (Units of reaction rate)

$$\text{বিক্রিয়া হার} = \frac{\text{বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাতের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন}}{\text{ওই গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় সময়}}$$

$$\therefore \text{ বিক্রিয়া হারের একক} = \frac{\text{গাঢ়ত্বের একক}}{\text{সময়ের একক}}$$

- গাঢ়ত্বকে mol L^{-1} এবং সময়কে s বা min এককে প্রকাশ করলে বিক্রিয়া হারের একক হবে mol L^{-1} s^{-1} বা mol L^{-1} min^{-1}।
- গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বকে আংশিক চাপ দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

∴ গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়া হারের একক হবে atm s^{-1} বা atm min^{-1}।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

বিক্রিয়ার হার নিয়ন্ত্রণকারী বিষয়সমূহ (Factors influencing the rate of reaction)

রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার নিম্নলিখিত বিষয়গুলি দ্বারা প্রভাবিত হয়। যেমন—

❶ বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব (Concentration of reactants) : স্থির উষ্ণতায় কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পেলে বিক্রিয়ার গতি বৃদ্ধি পায়। বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করলে প্রতি একক আয়তনে অণুর সংখ্যা বৃদ্ধি পায় ফলে অণুগুলির মধ্যে কার্যকরী সংঘর্ষের সংখ্যাও বৃদ্ধি পায়। এই ঘটনার ফলে বিক্রিয়ার হারও বৃদ্ধি পায়।

❷ বিক্রিয়ক পদার্থের প্রকৃতি (Nature of reactants) : রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলির মধ্যেকার বন্ধন বিভাজিত হয়ে নতুন বন্ধন সৃষ্টির মাধ্যমে বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয়। বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলির বন্ধন সহজে বিভাজিত হলে বিক্রিয়াটি দ্রুত সম্পন্ন হয় এবং বন্ধনগুলি সহজে বিভাজিত না হলে বিক্রিয়াটি ধীরে সম্পন্ন হয়।

যেমন— $2NO(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{দ্রুত}} 2NO_2(g)$; $2CO(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{ধীর}} 2CO_2(g)$

বিক্রিয়াটিতে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের আণবিক সংকেত একই ধরনের হলেও NO এবং CO এদের বন্ধন বিভাজন শক্তি বিভিন্ন হওয়ায় বিক্রিয়া হারও বিভিন্ন হয়।

❸ উষ্ণতা (Temperature) : সাধারণত উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়। সাধারণভাবে প্রতি 10°C উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য বিক্রিয়া হার দ্বিগুণ অথবা তিনগুণ হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ক অণুগুলির মধ্যে কার্যকরী সংঘর্ষের সংখ্যা বৃদ্ধি পায় ফলে বিক্রিয়া হারও বৃদ্ধি পায়।

❹ অনুঘটক (Catalysts) : অনুঘটক সাধারণত রাসায়নিক বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি (activation energy) হ্রাস করে ফলে বিক্রিয়া হার বৃদ্ধি পায়।

❺ দ্রাবক (Solvent) : দ্রাবকের পরিবর্তন হলে বিক্রিয়ার হারও পরিবর্তিত হয়।

যেমন— $CH_3COONa(aq) + CH_3I(l) \rightarrow CH_3COOCH_3(aq) + NaI(aq)$; এই বিক্রিয়াটি যদি মিথানল দ্রাবকে করা হয় তাহলে বিক্রিয়ার হার কমে যায়। এই একই বিক্রিয়া যদি ডাইমিথাইল ফর্মামাইড (DMF) দ্রাবকে করা হয় তবে বিক্রিয়া হার 10^8 গুণ বৃদ্ধি পায়।

❻ বিক্রিয়ক পদার্থসমূহের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল (Surface area of reactants) : কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় একটি বিক্রিয়ক কঠিন পদার্থ হলে ওই কঠিন বিক্রিয়কের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফলের উপর বিক্রিয়ার গতি নির্ভর করে। বিক্রিয়কের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করলে অধিক সংখ্যক বিক্রিয়ক অণু পরস্পরের সংস্পর্শে আসতে পারে ফলে বিক্রিয়ার হার বা গতি বৃদ্ধি পায়।

❼ বিকিরণের প্রভাব (Exposure to radiation) : কিছু কিছু রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার আলো (বিকিরণ) দ্বারা প্রভাবিত হয়। আলো শোষণের ফলে বিক্রিয়ক অণুগুলি উদ্দীপিত হয়। ফলে রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়।

যেমন— $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl(g)$

Scanned by CamScanner

9.4 বিক্রিয়ার গতিসূত্র বা বিক্রিয়া-হার সমীকরণ (Rate Law or Rate Equation of a Reaction)

কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার বা বেগ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল। বিক্রিয়াটির হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর কীভাবে নির্ভরশীল তা কেবল পরীক্ষার মাধ্যমেই জানা যায়। বিক্রিয়া হারের সঙ্গে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের সম্পর্ককে বিক্রিয়া হার সমীকরণ বলে।

■ **সংজ্ঞা ঃ** ***পরীক্ষাভিত্তিক ফলাফল অনুযায়ী কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপযুক্ত ঘাতসহ বিক্রিয়ক পদার্থগুলির গাঢ়ত্বের গুণফলের সঙ্গে বিক্রিয়া হারের সম্পর্ককে ওই বিক্রিয়াটির বিক্রিয়ার গতিসূত্র বা বিক্রিয়া হার সমীকরণ বলে।***

মনে রাখতে হবে বিক্রিয়ার হার সমীকরণ কেবলমাত্র পরীক্ষার সাহায্যেই নির্ণয় করা যায়।

ধরা যাক, একটি সাধারণ বিক্রিয়া $aA + bB \rightarrow cC + dD$

উপরোক্ত বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ ফলাফলে যদি বিক্রিয়া হার বিক্রিয়ক A ও B-এর গাঢ়ত্বের x ঘাত ও y ঘাতের সমানুপাতিক হয় তবে বিক্রিয়াটির বিক্রিয়ার হার $(r) \propto [A]^x[B]^y$

বা, বিক্রিয়া হার $(r) = k[A]^x[b]^y$ [যেখানে k = হার ধ্রুবক] ... (i)

এই (i) নং সমীকরণটি বিক্রিয়াটির গতিসূত্র বা বিক্রিয়া হার সমীকরণকে প্রকাশ করে। এখন বিক্রিয়া হারকে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের দ্বারা প্রকাশ করলে বিক্রিয়া হার সমীকরণটি হবে নিম্নরূপ ঃ

$$\text{বিক্রিয়া হার } (r) = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} = k[A]^x[B]^y \quad \text{... (ii)}$$

এই (ii) নং সমীকরণটি হল **বিক্রিয়ার অন্তরকলিত হার সূত্র (Differential rate law)**।

এই (ii) নং সমীকরণে x-এর মান A-এর সহগ a-এর সমান হতেও পারে, নাও হতে পারে। একইভাবে y-এর মান B-এর সহগ b-এর সমান হতেও পারে আবার নাও হতে পারে।

■ **বিক্রিয়ার গতিসূত্র অনুসারে রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হারের উদাহরণ ঃ**

① $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

বিক্রিয়া হার $(r) = k[NO]^2[O_2]$

$$\text{অর্থাৎ, } -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

② $NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$

বিক্রিয়া হার $(r) = k[NO_2]^2[CO]^0 = k[NO_2]^2$

$$\text{অর্থাৎ, } -\frac{d[NO_2]}{dt} = -\frac{d[CO]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[CO_2]}{dt} = k[NO_2]^2$$

■ **বিক্রিয়ার গতিসূত্র বা বিক্রিয়া হার সমীকরণের তাৎপর্য** (Significance of rate law or rate equation) ঃ

① কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের ওপর কীরূপভাবে নির্ভরশীল তা বিক্রিয়া হার সমীকরণ থেকে জানা যায়।

② বিক্রিয়া হার সমীকরণ দ্বারা কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রকৃত বিক্রিয়া হার নির্ণীত হয়।

③ বিক্রিয়া হার সমীকরণ দ্বারা বিক্রিয়ার ক্রম নির্ধারিত হয়।

④ কোনো বিক্রিয়ার প্রস্তাবিত ক্রিয়াকৌশল সঠিক কি না তা বিক্রিয়া হার সমীকরণ দ্বারা বোঝা যায়।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

বিক্রিয়া হার ধ্রুবক (k)-এর একক [Units of rate constant (k)]

ধরা যাক একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া, $aA \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ। বিক্রিয়াটির ক্রম $= n$ হলে,

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার $= k[A]^n$ [যেখানে k = হার ধ্রুবক, [A] = A-এর মোলার গাঢ়ত্ব]

$\therefore k = \dfrac{\text{বিক্রিয়া হার}}{[A]^n}$ $\therefore$ k-এর একক $= \dfrac{\text{বিক্রিয়া হারের একক}}{(\text{গাঢ়ত্বের একক})^n}$

① গাঢ়ত্বকে mol L^{-1} এবং সময়কে s এককে প্রকাশ করলে, হার ধ্রুবক k-এর একক $= \dfrac{\text{mol } L^{-1}s^{-1}}{(\text{mol } L^{-1})^n} = (\text{mol } L^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$

$\therefore$ **n-ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের একক = $(\text{mol } L^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$**

② গাঢ়ত্বকে mol dm^{-3} ($1L = 1\ dm^3$) এবং সময়কে s এককে প্রকাশ করলে একটি n-ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক (k)-এর একক হবে $(\text{mol } dm^{-3})^{1-n}\ s^{-1}$

③ গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে গাঢ়ত্বকে atm এককে এবং সময়কে s এককে প্রকাশ করলে একটি n-ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক (k)-এর একক হবে $(\text{atm})^{1-n}\ s^{-1}$

বি.দ্র. ঃ n-এর মান 0, 1, 2, 3 বা ভগ্নাংশ বসিয়ে যথাক্রমে শূন্য ক্রম, প্রথম ক্রম, দ্বিতীয় ক্রম, তৃতীয় ক্রম বা ভগ্নাংশ ক্রম বিক্রিয়ার হার-ধ্রুবকের একক নির্ণয় করা যাবে।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

9.6 বিক্রিয়ার ক্রম (Order of a Reaction)

পরীক্ষাভিত্তিক ফলাফল অনুসারে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার নির্দেশক সমীকরণে বিক্রিয়ক পদার্থগুলির ঘাত দ্বারা বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয় করা হয়।

- **সংজ্ঞা ঃ** কোনো একটি বিক্রিয়ার ক্রম হল ***বিক্রিয়াটির হার নির্দেশক সমীকরণে ব্যবহৃত বিক্রিয়কসমূহের গাঢ়ত্বগুলির ঘাতের সমষ্টি।***

- **ব্যাখ্যা ঃ** A ও B যৌগ দুটি পরস্পর বিক্রিয়া করে C ও D উৎপন্ন করে, $A + B \rightarrow C + D$ এবং উক্ত বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ হার নির্দেশক সমীকরণটি হল, বিক্রিয়া হার $(r) = k[A]^a[B]^b$। এক্ষেত্রে বিক্রিয়াটির ক্রম $(n) = (a + b)$

  উদাহরণস্বরূপ $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ হার নির্দেশক সমীকরণটি হল—

  বিক্রিয়া হার $(r) = k[H_2][I_2]$

  সুতরাং, বিক্রিয়াটির ক্রম $= 1 + 1 = 2$

  এখানে মনে রাখা প্রয়োজন বিক্রিয়ার ক্রম একটি পরীক্ষালব্ধ রাশি। এর সঙ্গে বিক্রিয়ার সমতাযুক্ত সমীকরণে বিক্রিয়কের সহগের কোনো সম্পর্ক নেই। যেমন, $2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$ বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ হার নির্দেশক সমীকরণটি হল:

  বিক্রিয়া-হার $(r) = k[H_2O_2]$

  সুতরাং এক্ষেত্রে বিক্রিয়াটির ক্রম = 1

  বিক্রিয়ার ক্রম পূর্ণসংখ্যা (1, 2, 3), শূন্য বা ভগ্নাংশ হতে পারে। বিক্রিয়ার ক্রম $(n) = 0, 1, 2, 3$ বা ভগ্নাংশ হলে তাদের যথাক্রমে শূন্য ক্রম, প্রথম ক্রম, দ্বিতীয় ক্রম, তৃতীয় ক্রম এবং ভগ্নাংশ ক্রম বিক্রিয়া বলে।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়া (Reactions of different orders)

❶ শূন্য ক্রম বিক্রিয়া (Zero order reaction) :

- সংজ্ঞা : *পরীক্ষাভিত্তিক ফলাফল অনুসারে যে সকল বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের শূন্য ঘাতের সমানুপাতিক, সেগুলিকে বলা হয় শূন্য ক্রমের বিক্রিয়া।* এক্ষেত্রে বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না।

উদাহরণ : (i) $H_2(g)$ এবং $Cl_2(g)$ এর মধ্যে আলোক-রাসায়নিক বিক্রিয়া : $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ হার = $k[H_2]^0[Cl_2]^0 = k$

সুতরাং বিক্রিয়াটির ক্রম = 0

(ii) **উচ্চচাপে গোল্ড-এর পৃষ্ঠতলে HI গ্যাসের বিয়োজন :** $2HI(g) \xrightarrow[\text{উচ্চচাপ}]{Au} H_2(g) + I_2(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[HI]^0 = k$

সুতরাং বিক্রিয়াটির ক্রম = 0

❷ প্রথম ক্রম বিক্রিয়া (First order reaction) :

- সংজ্ঞা : *পরীক্ষাভিত্তিক ফলাফল অনুসারে যে সকল বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের এক ঘাতের সমানুপাতিক, সেগুলিকে বলা হয় প্রথম ক্রমের বিক্রিয়া।*

উদাহরণ : (i) N_2O_5-এর বিয়োজন : $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[N_2O_5]^1$

সুতরাং বিক্রিয়াটির ক্রম = 1

(ii) **H_2O_2-এর বিয়োজন :** $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[H_2O_2]^1$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 1

❸ দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া (Second order reaction) :

- সংজ্ঞা : *পরীক্ষাভিত্তিক ফলাফল অনুসারে যে সকল বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের দ্বিঘাতের সমানুপাতিক, সেগুলিকে বলা হয় দ্বিতীয় ক্রমের বিক্রিয়া।*

উদাহরণ : (i) $H_2(g)$-এর সঙ্গে $I_2(g)$-এর বিক্রিয়া : $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[H_2][I_2]$

বিক্রিয়াটির ক্রম = 1 + 1 = 2

(ii) **এস্টারের ক্ষারীয় আর্দ্রবিশ্লেষণ :** $CH_3COOC_2H_5(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow CH_3COONa(aq) + C_2H_5OH(aq)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[CH_3COOC_2H_5][NaOH]$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 1 + 1 = 2

❹ তৃতীয় ক্রম বিক্রিয়া (Third order reaction) :

- সংজ্ঞা : *যে সকল বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার সমীকরণে বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়কগুলির গাঢ়ত্বের ঘাতের সমষ্টি 3(তিন) হয় সেই বিক্রিয়াগুলিকে তৃতীয় ক্রমের বিক্রিয়া বলে।*

উদাহরণ : (i) NO ও O_2 গ্যাসের মধ্যে বিক্রিয়া : $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[NO]^2[O_2]$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 2 + 1 = 3

(ii) **$SnCl_2$ দ্বারা $FeCl_3$-এর বিজারণ বিক্রিয়া :** $SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[SnCl_2][FeCl_3]^2$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 1 + 2 = 3

SAIKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

5 ভগ্নাংশ ক্রম বিক্রিয়া (Fractional order reaction) :

- সংজ্ঞা : *যে সকল বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার সমীকরণে বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়কগুলির গাঢ়ত্বের ঘাতের সমষ্টি ভগ্নাংশ হয় সেই সকল বিক্রিয়াকে ভগ্নাংশ ক্রমের বিক্রিয়া বলে।*

উদাহরণ : (i) CH_3CHO-এর তাপীয় বিয়োজন : $CH_3CHO(g) \xrightarrow{450°C} CH_4(g) + CO(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[CH_3CHO]^{3/2}$

$\therefore$ বিক্রিয়াটির ক্রম = $\frac{3}{2}$

(ii) *প্যারা* ও *অর্থো* হাইড্রোজেনের পারস্পরিক রূপান্তর :

H_2 (*প্যারা*) $\xrightarrow{\text{তাপ}}$ H_2(*অর্থো*)

পরিবর্তনটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = k[*প্যারা*-H_2]$^{3/2}$

$\therefore$ বিক্রিয়াটির ক্রম = $\frac{3}{2}$

6 ঋণাত্মক ক্রম বিক্রিয়া (Negative order reaction) : *পরীক্ষালব্ধ ফলাফল অনুসারে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের মধ্যে কোনোটির গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পেলে যদি বিক্রিয়ার হার হ্রাস পায় তবে ওই বিক্রিয়াটি ওই পদার্থের সাপেক্ষে ঋণাত্মক ক্রমের হয়।* যেমন : $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$

বিক্রিয়াটির পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার = $k[O_3]^2[O_2]^{-1}$

$\therefore$ বিক্রিয়াটির সামগ্রিক ক্রম (n) = 2 – 1 = +1 (ধনাত্মক, +ve)

কিন্তু বিক্রিয়া হার সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে O_2-এর গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পেলে বিক্রিয়া হার হ্রাস পায়। সুতরাং O_2-এর সাপেক্ষে বিক্রিয়াটির ক্রম = –1 (ঋণাত্মক, –ve)

9.7 বিক্রিয়ার আণবিকতা (Molecularity of a Reaction)

- **বিক্রিয়ার আণবিকতার সংজ্ঞা (Definition of Molecularity Reaction) :** *মৌলিক বা একক ধাপ সম্পন্ন বিক্রিয়ায় যত সংখ্যক অণু, পরমাণু, মুক্ত মূলক বা আয়ন অংশগ্রহণ করে, বা একাধিক ধাপ সম্পন্ন (জটিল) বিক্রিয়ার হার নির্ণায়ক ধাপে বিক্রিয়াতে যত সংখ্যক অণু, পরমাণু, মুক্ত মূলক বা আয়ন অংশগ্রহণ করে সেই সংখ্যাকে বিক্রিয়া আণবিকতা বলে।*
- **মৌলিক বিক্রিয়া (Elementary reaction) :** *যে সব বিক্রিয়া কেবলমাত্র একটি ধাপে সম্পন্ন হয় এবং বিক্রিয়ায় কোনো অন্তর্বর্তী যৌগ গঠিত হয় না তাকে মৌলিক বিক্রিয়া বলে।*

  যেমন : $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ এক্ষেত্রে বিক্রিয়াটির আণবিকতা = 2
- **জটিল বিক্রিয়া (Complex reaction) :** *দুই বা দুইয়ের অধিক মৌলিক বিক্রিয়ার মাধ্যমে যে সব বিক্রিয়া সংঘটিত হয় তাদের জটিল বিক্রিয়া বলে।* যেমন : N_2O_5-এর তাপীয় বিয়োজন একটি জটিল বিক্রিয়া। বিক্রিয়াটি তিনটি ধাপে সম্পন্ন হয়।

$N_2O_5(g) \rightarrow NO_2(g) + NO_3(g)$

$NO_2(g) + NO_3(g) \rightarrow NO_2(g) + NO(g) + O_2(g)$

$NO(g) + N_2O_5(g) \rightarrow 3NO_2(g)$

$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$

SAKTI KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

■ বিক্রিয়ার ক্রম ও আণবিকতার মধ্যে পার্থক্য ঃ

বিক্রিয়ার ক্রম	আণবিকতা
1. কোনো বিক্রিয়ার ক্রম হল ওই বিক্রিয়ার হার নির্দেশক সমীকরণে ব্যবহৃত বিক্রিয়ক সমূহের গাঢ়ত্বগুলির ঘাতের সমষ্টি।	1. কোনো একটি মৌলিক বিক্রিয়া সংঘটিত হওয়ার জন্য বিক্রিয়কের সর্বনিম্ন যতগুলি অণু অংশগ্রহণ করে সেই সংখ্যাকে ওই মৌলিক বিক্রিয়ার আণবিকতা বলে।
2. জটিল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়া ক্রম হল সামগ্রিক বিক্রিয়ার ক্রম। এটি সর্বাপেক্ষা মন্থর গতিসম্পন্ন ধাপটির উপর নির্ভরশীল।	2. জটিল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সামগ্রিক বিক্রিয়ার কোনো আণবিকতা নেই। প্রতিটি ধাপেরই পৃথক পৃথক আণবিকতা থাকে।
3. বিক্রিয়ার ক্রম একটি পরীক্ষালব্ধ রাশি।	3. আণবিকতা একটি তাত্ত্বিক রাশি।
4. কোনো বিক্রিয়ার ক্রম পূর্ণসংখ্যা, শূন্য বা ভগ্নাংশ হতে পারে।	4. আণবিকতা সর্বদাই একটি পূর্ণসংখ্যা।
5. বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব, উষ্ণতা বা চাপ পরিবর্তনের সাহায্যে বিক্রিয়ার ক্রম পরিবর্তন করা সম্ভব।	5. কোনো একটি নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার আণবিকতা সর্বদাই নির্দিষ্ট।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

হার ধ্রুবকের মানের (এককসহ) সাহায্যে বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয় (Determination of reaction order using rate constant and its units)

① একটি বিক্রিয়ার হার-ধ্রুবক $k = 2.4 \times 10^{-4}$ mol^{-1} L s^{-1} = 2.4×10^{-4}(mol L^{-1})$^{-1}$s^{-1} ... (i)

আমরা জানি n ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k-এর একক = (mol L^{-1})$^{1-n}$s^{-1} ... (ii)

(i) ও (ii) তুলনা করে পাই, $1 - n = -1$ বা, $n = 1 + 1 = 2$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 2

② একটি বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক $k = 3.8 \times 10^{-6}$ atm^{-2} s^{-1} = 3.8×10^{-6} (atm)$^{-2}$ s^{-1} ... (i)

আমরা জানি n ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k-এর একক = (atm)$^{1-n}$ s^{-1} ... (ii)

(i) ও (ii) তুলনা করে পাই, $1 - n = -2$ বা, $n = 1 + 2 = 3$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 3

③ একটি বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক $k = 6.2 \times 10^{-3}$ s^{-1} = 6.2×10^{-3} (mol L^{-1})^0 s^{-1} ... (i)

n ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k-এর একক = (mol L^{-1})$^{1-n}$ s^{-1} ... (ii)

(i) ও (ii) তুলনা করে পাই, $1 - n = 0$ বা, $n = 1$

∴ বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রমের বিক্রিয়া।

④ একটি বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক $k = 1.5 \times 10^{-3}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} = 1.5×10^{-3} (mol dm^{-3})$^{-1}$ s^{-1} ... (i)

n ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k-এর একক = (mol dm^{-3})$^{1-n}$ s^{-1} ... (ii)

(i) ও (ii) তুলনা করে পাই, $1 - n = -1$ বা, $n = 1 + 1 = 2$

∴ বিক্রিয়াটির ক্রম = 2

9.8 বিক্রিয়া হার সমীকরণের অন্তরকলিত ও সমাকলিত রূপ (Differential and Integrated Form of a Rate Equation)

শূন্য ক্রম বিক্রিয়া (Zero order reaction)

■ **শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণের অন্তরকলিত রূপ (Differential form of rate equation of a zero order reaction) :** শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের শূন্য ঘাতের সমানুপাতিক। অর্থাৎ বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নয়।

ধরা যাক, একটি শূন্য ক্রমের বিক্রিয়া : A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ

বিক্রিয়ার শুরু হওয়ার t সময় পরে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব = [A] হলে বিক্রিয়া হার = $\frac{-d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0$

বা, $\frac{-d[\text{A}]}{dt} = k$ [k = হার ধ্রুবক] .. (i)

এই সমীকরণটি হল শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার অন্তরকলিত বিক্রিয়া হার সমীকরণ।

■ **শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ (Intergrated form of rate equation of zero order reaction) :**

(i) নং সমীকরণ থেকে পাই, $-d[\text{A}] = kdt$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

এই সমীকরণটিকে সমাকলন করে পাই, $-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k\int_0^t dt$ [বিক্রিয়ার শুরুতে ($t = 0$) বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $= [A]_0$]

বা, $-\Big[[A]\Big]_{[A]_0}^{[A]} = k[t]_0^t$ বা, $[A]_0 - [A] = kt$ বা, $k = \dfrac{[A]_0 - [A]}{t}$ ... (ii)

(ii) নং সমীকরণটি হল শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ।

■ **শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু (Half life period of zero order reaction) :** *কোনো বিক্রিয়া চলাকালীন যে সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের অর্ধেক হয় তাকে বিক্রিয়াটির অর্ধজীবনকাল বা অর্ধায়ু ($t_{1/2}$) বলে।*

শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ থেকে পাই,

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$$

যখন $t = t_{1/2}$, তখন $[A] = \dfrac{[A]_0}{2}$

সুতরাং, $t_{1/2} = \dfrac{[A]_0 - [A]_0/2}{k} = \dfrac{[A]_0}{2k}$ বা, $t_{1/2} = \dfrac{[A]_0}{2k}$

এটি হল **শূন্যক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু নির্ণয়ের সমীকরণ।** সমীকরণটি থেকে আমরা বলতে পারি $t_{1/2} \propto \dfrac{1}{k}$ এবং $t_{1/2} \propto [A]_0$ অর্থাৎ শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক এবং বিক্রিয়া হার ধ্রুবকের ব্যস্তানুপাতিক।

■ **শূন্য ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময় (Time taken to complete zero order reaction) :** শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণ থেকে পাই, $k = \dfrac{[A]_0 - [A]}{t}$

যদি শূন্য ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে t' সময় লাগে তবে ওই সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $[A] = 0$ হবে।

$\therefore k = \dfrac{[A]_0}{t'}$ বা, $t' = \dfrac{[A]_0}{k}$

সুতরাং, শূন্য ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হওয়ার জন্য প্রয়োজনীয় সময় বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব ও হার ধ্রুবকের অনুপাতের সমান।

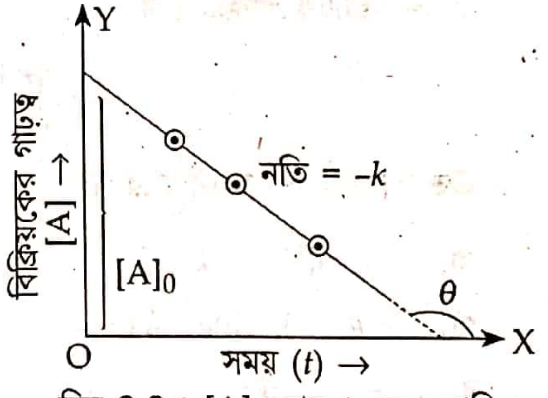
■ **শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিভিন্ন লেখচিত্র (Different graphical plots of zero order reaction) :**

❶ বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব [A] বনাম সময় (t)-এর লেখচিত্র :

শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক $k = \dfrac{[A]_0 - [A]}{t}$

বা, $kt = [A]_0 - [A]$ বা, $[A] = -kt + [A]_0$

এই সমীকরণটি $y = mx + c$ সমীকরণের অনুরূপ, যা একটি সরলরেখার সমীকরণ প্রকাশ করে। সরলরেখাটি ঋণাত্মক নতিযুক্ত, যার মান $-k$ এবং y অক্ষের ছেদিতাংশ = বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব $[A]_0$।

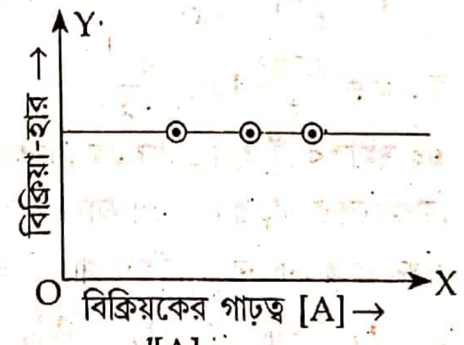


চিত্র 9.2 : [A] বনাম t-এর লেখচিত্র

❷ বিক্রিয়া হার, $\dfrac{-d[A]}{dt}$ বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্র :

শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার $\dfrac{-d[A]}{dt} = k$

সুতরাং শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নয়। তাই এধরনের বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বনাম বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের লেখচিত্র, গাঢ়ত্ব [A]-অক্ষের সমান্তরাল হয়।



চিত্র 9.3 : $-\dfrac{d[A]}{dt}$ বনাম [A]-এর লেখচিত্র

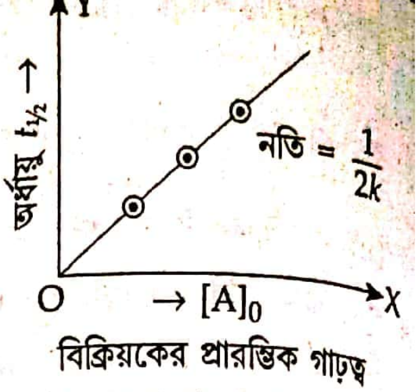
SAKAT KUMAR RUJ
Scanned by CamScanner

বিক্রিয়ার অর্ধায়ু ($t_{1/2}$) বনাম বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব $[A]_0$-এর লেখচিত্র :

শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

এই সমীকরণটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখার সমীকরণ $y=mx$-এর অনুরূপ। সুতরাং $t_{1/2}$ বনাম বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের $[A]_0$ লেখচিত্রটি একটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখাকে নির্দেশ করে।

সরলরেখাটির নতি থেকে বিক্রিয়াটির হার ধ্রুবকের মান নির্ণয় করা যায়।



চিত্র 9.4 : $t_{1/2}$ বনাম $[A]_0$-এর লেখচিত্র

প্রথম ক্রম বিক্রিয়া (First order reaction)

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণের অন্তরকলিত রূপ (Differential form of rate equation of first order reaction) :** প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের প্রথম ঘাতের সমানুপাতিক।

ধরা যাক একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া : A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ

ধরা যাক, বিক্রিয়া শুরুর t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব = $[A]$

$\therefore$ বিক্রিয়া হার = $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ বা, $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ [k = হার ধ্রুবক]

এটি হল প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণের অন্তরকলিত রূপ।

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ (Integrated form of rate equation of first order reaction) :** ধরা যাক একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ।

সময়	A এর গাঢ়ত্ব
$t = 0$	$[A] = a$
t	$a - x$

ধরি বিক্রিয়া শুরু হওয়ার সময় ($t = 0$) A এর গাঢ়ত্ব = a এবং t সময় পর A এর গাঢ়ত্ব 'x' পরিমাণ হ্রাস পেয়ে হল $a-x$

$\therefore$ বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া হার = $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$ [k = হার ধ্রুবক]

বা, $\frac{-d[A]}{[A]} = kdt$

উভয়পক্ষকে সমাকলন করে পাই, $-\int_a^{a-x} \frac{d[A]}{[A]} = k\int_{t=0}^{t} dt$

বা, $-[\ln[A]]_a^{a-x} = k[t]_0^t$

বা, $-\ln(a-x) + \ln a = kt$

বা, $\ln\frac{a}{a-x} = kt$

বা, $k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$

বা, $k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$

এই সমীকরণটি হল প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার সমাকলিত বিক্রিয়া হার সমীকরণ। বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a এবং t সময় পরে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $(a-x)$ জানা থাকলে এই সমীকরণ থেকে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় k-এর মান গণনা করা যায়।

এখন বিক্রিয়কটির প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব = $[A]_0$ এবং t সময় পর গাঢ়ত্ব $[A]$ হলে সমীকরণটি হবে নিম্নরূপ—

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t}\log\frac{[A]_0}{[A]}$$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

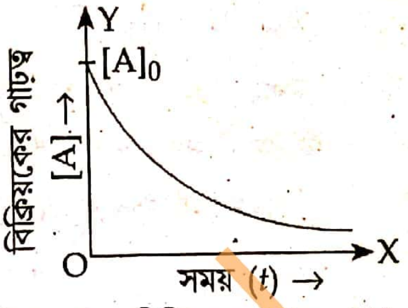
■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার সময়ের সঙ্গে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক (Relation between concentration of reactant with time in a first order reaction) ঃ**

প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণটি হল, $k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$

বা, $\ln\frac{[A]_0}{[A]} = kt$

বা, $\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt$

বা, $[A] = [A]_0\, e^{-kt}$ ... (i)



চিত্র 9.5 ঃ বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব [A] বনাম সময় (t)-এর লেখচিত্র

অর্থাৎ $[A] = [A]_0\, e^{-kt}$

বা, $(a - x) = ae^{-kt}$ ... (ii)

সমীকরণ (i) ও (ii) প্রথম ক্রম বিক্রিয়ায় সময় (t) ও বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের মধ্যে সম্পর্ক প্রকাশ করে।

এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে প্রথম ক্রম বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব সময়ের সঙ্গে সূচকীয় হারে হ্রাস পায়। সুতরাং বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব [A] বনাম সময়ের (t) লেখচিত্র অঙ্কন করলে একটি পরাবৃত্তাকার লেখচিত্র পাওয়া যায়।

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু (Half life period of first order reaction) ঃ**

ধরা যাক, একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া ঃ A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ।

বিক্রিয়াটির সমাকলিত বিক্রিয়া হার সমীকরণটি হল ঃ $k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$ বা, $t = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]}$

অর্ধায়ুর সংজ্ঞানুসারে, যখন $t = t_{1/2}$ তখন $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

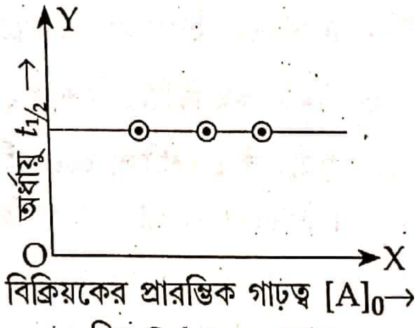
$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}}$ বা, $t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln 2$ বা, $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

এই সমীকরণটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ায় অর্ধায়ু নির্ণয়ের সমীকরণ। এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে—

① **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না।**

② **একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়াটির হার ধ্রুবকের ব্যস্তানুপাতিক** $\left(t_{1/2} \propto \frac{1}{k}\right)$।

যেহেতু প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু ($t_{1/2}$) বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না তাই অর্ধায়ু বনাম বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের লেখচিত্রটি গাঢ়ত্ব $[A]_0$-অক্ষের সমান্তরাল সরলরেখা হয়।



চিত্র 9.6 ঃ $t_{1/2}$ বনাম $[A]_0$-এর লেখচিত্র

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার n-সংখ্যক অর্ধায়ুর পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব ঃ** ধরা যাক একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব = a

∴ প্রথম অর্ধায়ুর পর অবশিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব = $\frac{a}{2}$

দ্বিতীয় অর্ধায়ুর পর অবশিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব = $\frac{1}{2}\times\frac{a}{2} = \frac{a}{2^2}$

তৃতীয় অর্ধায়ুর পর অবশিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব = $\frac{1}{2}\times\frac{a}{2^2} = \frac{a}{2^3}$

∴ **n সংখ্যক অর্ধায়ুর পর অবশিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব** = $\frac{a}{2^n}$

SAKAT KUMAR RUJ
Scanned by CamScanner

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময় ঃ** প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার সমাকলিত বিক্রিয়া হার সমীকরণটি হল,

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]} \quad \ldots (i)$$

বা, $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

যেখানে $[A]_0$ ও $[A]$ হল যথাক্রমে বিক্রিয়ার শুরুতে ($t = 0$) এবং বিক্রিয়া শুরুর t সময় পরে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব। বিক্রিয়াটি যখন সম্পূর্ণ হবে তখন বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের মান $[A] = 0$ হবে।

$\therefore$ (i) নং সমীকরণে $[A] = 0$ বসিয়ে পাই,

$[A]_0 e^{-kt} = 0$ বা, $e^{-kt} = 0$ $[\because [A]_0 \neq 0]$

বা, $e^{kt} = \frac{1}{0} = \infty$ বা, $e^{kt} = e^{\infty}$

বা, $kt = \infty$ বা, $t = \frac{\infty}{k} = \infty$

$\therefore$ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে অসীম সময়ের প্রয়োজন হয়।** অন্যভাবে বলা যায়, প্রথম ক্রম বিক্রিয়া কখনোই সম্পূর্ণ হয় না।

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক (k)-এর ভৌত তাৎপর্য ঃ** ধরা যাক, একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া ঃ A $\rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ

$\therefore$ বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া হার $= \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$

বা, $k = \frac{-d[A]/dt}{[A]}$

বা, $k = -\frac{\frac{d[A]}{[A]}}{dt}$

বা, $k = \frac{\text{বিক্রিয়কের যত ভগ্নাংশ বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হয়}}{\text{প্রয়োজনীয় সময়}}$

সুতরাং প্রতি একক সময়ে বিক্রিয়কের যত অংশ বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হয় তাই হল বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান। এটিই হল প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক (k) -এর ভৌত তাৎপর্য।

■ **প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের (k) মান নির্ণয় ঃ**

① **সমাকলিত বিক্রিয়া হার সমীকরণ থেকে k-এর মান নির্ণয় ঃ** ধরা যাক A $\rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, একটি প্রথম ক্রমের বিক্রিয়া। বিক্রিয়াটির সমাকলিত বিক্রিয়া হার সমীকরণটি হল

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

উপরোক্ত সমীকরণে বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a, t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $(a-x)$ নির্ণয় করে, a, $(a-x)$, t-এর মান সমীকরণে বসিয়ে হার ধ্রুবক k-এর মান নির্ণয় করা যায়।

② **লেখচিত্র থেকে ঃ** প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে

$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$

বা, $\log\frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} \times t$

বা, $\log a - \log(a-x) = \frac{k}{2.303} \times t$

SAKAT KUMAR RUJ

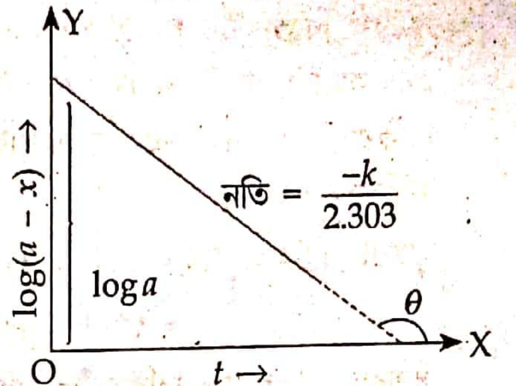
Scanned by CamScanner

বা, $-\log(a-x) = \frac{k}{2.303} \times t - \log a$

বা, $\log(a-x) = -\frac{k}{2.303} \times t + \log a$

এই সমীকরণটি $y = mx + c$ সরলরেখায় অনুরূপ যার নতি $= -\frac{k}{2.303}$ এবং Y অক্ষের ছেদিতাংশ হল $\log a$।

সুতরাং, $\log(a-x)$ বনাম t লেখচিত্র অঙ্কন করলে একটি সরলরেখা পাওয়া যায়।



চিত্র 9.7 ঃ $\log(a-x)$ বনাম t-এর লেখচিত্র

$\therefore$ সরলরেখাটির নতি, $\tan\theta = \frac{-k}{2.303}$

বা, $k = -2.303 \tan\theta$

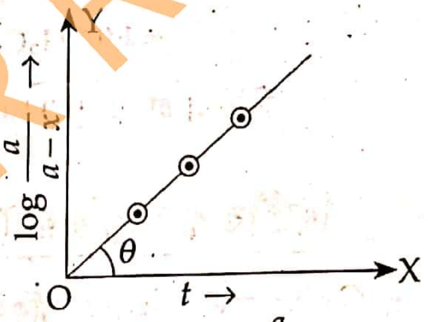
$\therefore$ $\tan\theta$-এর মান বসিয়ে প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k-এর মান নির্ণয় করা হয়।

- **বিকল্প পদ্ধতি ঃ** প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$

বা, $\log\frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} \times t$

এই সমীকরণটি $y = mx$ সরলরেখার অনুরূপ। সুতরাং $\log\frac{a}{a-x}$ বনাম t লেখচিত্র অঙ্কন করলে একটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যাবে যার নতি

$(m) = \tan\theta = \frac{k}{2.303}$



চিত্র 9.8 ঃ $\log\frac{a}{a-x}$ বনাম t-এর লেখচিত্র

অর্থাৎ $\tan\theta = \frac{k}{2.303}$

বা, $k = 2.303 \tan\theta$

$\therefore$ নতির মান তথা $\tan\theta$-এর মানের সাহায্যে k-এর মান নির্ণয় করা যাবে।

ছদ্ম এক আণবিক বিক্রিয়া বা ছদ্ম প্রথম ক্রম বিক্রিয়া (Pseudo unimolecular reaction or pseudo first order reaction)

যে সকল মৌলিক বিক্রিয়ার আণবিকতা এক অপেক্ষা বেশি হওয়া সত্ত্বেও বিক্রিয়াগুলি এক ক্রমবিশিষ্ট হয় সেগুলিকে ছদ্ম এক আণবিক বিক্রিয়া বা ছদ্ম প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বলে।

- **সংজ্ঞা ঃ** *অনেক রাসায়নিক বিক্রিয়া আছে যাদের ক্ষেত্রে একাধিক বিক্রিয়ক রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করলেও বিক্রিয়ার হার শুধুমাত্র একটি বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভর করে এবং বিক্রিয়কটির সাপেক্ষে বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রমের হয়। এই ধরনের রাসায়নিক বিক্রিয়াকে ছদ্ম এক আণবিক বিক্রিয়া বা ছদ্ম প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বলে।*

উদাহরণ ঃ (a) সুক্রোজ বা ইক্ষু-শর্করার আম্লিক দ্রবণের আর্দ্রবিশ্লেষণের সময় $C_{12}H_{22}O_{11}$ (ইক্ষু শর্করা বা সুক্রোজ), H_2O ও অ্যাসিড এই তিন ধরনের অণু অংশগ্রহণ করা সত্ত্বেও বিক্রিয়াটির হার কেবল $C_{12}H_{22}O_{11}$ এর গাঢ়ত্বের এক ঘাতের উপর নির্ভরশীল। সুতরাং, বিক্রিয়াটির আণবিকতা এক অপেক্ষা বেশি হলেও বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রমবিশিষ্ট হয়। তাই এটি একটি ছদ্ম প্রথম ক্রম বা ছদ্ম এক আণবিক বিক্রিয়া।

$$\underset{\text{সুক্রোজ}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} \underset{\text{গ্লুকোজ}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{ফ্রুক্টোজ}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

আপাত দৃষ্টিতে বিক্রিয়া হার $= k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$

SAIKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

সুতরাং, বিক্রিয়াটির ক্রম '2' হওয়া উচিত। কিন্তু বিক্রিয়াটিতে জল দ্রাবক হিসেবে কাজ করে বলে H_2O-এর গাঢ়ত্ব খুব বেশি হয়। কাজেই আর্দ্রবিশ্লেষণের জন্য ব্যয়িত H_2O-এর গাঢ়ত্ব, প্রারম্ভিক H_2O-এর গাঢ়ত্বের তুলনায় একান্তই নগন্য অর্থাৎ বিক্রিয়ার সময় H_2O-এর গাঢ়ত্ব প্রায় ধ্রুবক থাকে। এছাড়া অ্যাসিড, অনুঘটক হিসেবে কাজ করে বলে এর গাঢ়ত্বের কোনো পরিবর্তন হয় না।

সুতরাং, বিক্রিয়া হার $= k \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}] \times$ ধ্রুবক [$\because$ $[H_2O]$ = ধ্রুবক]

$= k' \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}]$ [যেখানে, $k' = k \cdot [H_2O]$ = ধ্রুবক]

সুতরাং, প্রকৃতপক্ষে বিক্রিয়াটির হার কেবলমাত্র সুক্রোজের গাঢ়ত্বের একঘাতের সঙ্গে সমানুপাতিক। তাই এটি একটি ছদ্ম প্রথম ক্রমের বিক্রিয়া।

(b) একইভাবে আম্লিক মাধ্যমে ইথাইল অ্যাসিটেটের আর্দ্রবিশ্লেষণ একটি ছদ্ম এক আণবিক বা ছদ্ম প্রথম ক্রমের বিক্রিয়া।

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} CH_3COOH(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

বিক্রিয়া হার $= k[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]$ [$[H_2O]$ = ধ্রুবক]

$= k'[CH_3COOC_2H_5]$ [যেখানে, $k' = k[H_2O]$ = ধ্রুবক]

$\therefore$ বিক্রিয়া হার $\propto [CH_3COOC_2H_5]$

দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া (Second order reaction)

■ **দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণ :** দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের দ্বিতীয় ঘাতের সমানুপাতিক হয়।

● **Case 1 : $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এই প্রকার দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণ :**

ধরা যাক, এক প্রকার বিক্রিয়ক বিশিষ্ট একটি দ্বিতীয় ক্রমের বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক A বিয়োজিত হয়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন করে। বিক্রিয়াটি হল, $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ।

সুতরাং, **বিক্রিয়াটির হার নির্ধারক সমীকরণটি হল :** বিক্রিয়া হার $= k[A]^2$ [k = হার ধ্রুবক]

বিক্রিয়কটির প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব 'a' এবং t সময় পর গাঢ়ত্ব x পরিমাণ হ্রাস পেয়ে, গাঢ়ত্ব $(a-x)$ হলে, t সময় পর বিক্রিয়া হার হবে, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ ... (i)

এটি হল দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়াটির অন্তরকলিত হার সমীকরণ।

$$\therefore \frac{dx}{(a-x)^2} = kdt \quad \text{... (ii)}$$

যখন $t = 0$, তখন $x = 0$

$\therefore$ (ii) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাই, $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k\int_0^t dt$

বা, $\left[\frac{1}{a-x}\right]_0^x = k[t]_0^t$ বা, $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

বা, $\frac{a-a+x}{(a-x)a} = kt$ বা, $\frac{x}{(a-x)a} = kt$

বা, $k = \frac{1}{t} \times \frac{x}{(a-x)a}$ ... (iii)

এটি হল $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এই প্রকার দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

• **Case 2 : A + B → বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এই প্রকার দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ায় যদি A ও B-এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব একই হয় তবে এর অন্তরকলিত ও সমাকলিত হার সমীকরণ (i) নং ও (iii) নং সমীকরণের মতোই হবে। কিন্তু যদি বিক্রিয়ক দুটির প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব বিভিন্ন হয় তখন বিক্রিয়াটির হার সমীকরণ হবে নিম্নরূপ ঃ**

A + B → বিক্রিয়াজাত পদার্থ

ধরা যাক A ও B-এর প্রারম্ভিক ($t = 0$) গাঢ়ত্ব যথাক্রমে a ও b এবং t সময় পর গাঢ়ত্ব যথাক্রমে $(a - x)$ ও $(b - x)$

∴ বিক্রিয়া হার, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$ {যেখানে, x হল t সময় পর A ও B-এর গাঢ়ত্ব হ্রাসের পরিমাণ}

এটি হল বিক্রিয়াটির অন্তরকলিত হার সমীকরণ।

$$\therefore \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad [\text{যেখানে, } k = \text{বিক্রিয়া হার ধ্রুবক}]$$

সমীকরণটিকে সমাকলিত করে পাই, $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k\int_0^t dt$ [যখন $t = 0$ তখন $x = 0$]

$$\text{বা, } \frac{1}{(a-b)}\int_0^x \frac{(a-x)-(b-x)}{(a-x)(b-x)}dx = kt$$

$$\text{বা, } \frac{1}{(a-b)}\left[\int_0^x \frac{dx}{b-x} - \int_0^x \frac{dx}{a-x}\right] = kt$$

$$\text{বা, } \frac{1}{a-b}\left[-[\ln(b-x)]_0^x + [\ln(a-x)]_0^x\right] = kt$$

$$\text{বা, } \frac{1}{a-b}[-\ln(b-x) + \ln b + \ln(a-x) - \ln a] = kt$$

$$\text{বা, } \frac{1}{a-b}\left[\ln\frac{a-x}{b-x} + \ln\frac{b}{a}\right] = kt$$

$$\text{বা, } \frac{1}{a-b} \times \ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$$\text{বা, } k = \frac{1}{(a-b)t}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

এটি হল A + B → বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এইরূপ দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার সমাকলিত হার সমীকরণ তথা বিক্রিয়া হার ধ্রুবক (k) নির্ণায়ক সমীকরণ যেখানে A ও B-এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব বিভিন্ন।

■ **একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া এক-ক্রম বিক্রিয়ায় রূপান্তরিত হওয়ার শর্ত ঃ** ধরা যাক A + B → বিক্রিয়াজাত পদার্থ, একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া যেখানে A ও B এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব যথাকমে a ও b এবং t সময় পর গাঢ়ত্ব $(a - x)$ ও $(b - x)$

$$\therefore \text{বিক্রিয়া হার ধ্রুবক } k = \frac{1}{(a-b)t}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

এখন A বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব B বিক্রিয়ক অপেক্ষা অনেক বেশি হলে অর্থাৎ $a \gg b$ হলে, $(a - x) \simeq a$ এবং $(a - b) \simeq a$

সুতরাং, $k = \frac{1}{at}\ln\frac{b \times a}{a(b-x)} = \frac{1}{at}\ln\frac{b}{(b-x)}$ বা, $k \times a = \frac{1}{t}\ln\frac{b}{b-x}$

$$\text{বা, } k' = \frac{1}{t}\ln\frac{b}{b-x} \quad [k \times a \simeq \text{ধ্রুবক} = k' \text{ ধরি}]$$

এটি হল প্রথম ক্রম বিক্রিয়ায় হার ধ্রুবক নির্ণায়ক সমীকরণ।

সুতরাং দেখা গেল যে, কোনো দ্বিতীয় ক্রমের বিক্রিয়ায় যদি একটি বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব অপর বিক্রিয়ক অপেক্ষা অনেক বেশি হয় তখন বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক নির্ণায়ক সমীকরণ মেনে চলে।

এরূপ বিক্রিয়াকে ছদ্ম প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বা ছদ্ম এক আণবিক বিক্রিয়া বলে। সুক্রোজের আর্দ্রবিশ্লেষণ এই ধরনের বিক্রিয়া।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

■ **দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু ঃ** ধরা যাক $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এটি একটি দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া।

বিক্রিয়াটির হার ধ্রুবক $k = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$ (পূর্বে প্রতিষ্ঠিত)

যখন $t = t_{1/2}$, তখন $x = \frac{a}{2}$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{k}\cdot\frac{\frac{a}{2}}{a\left(a-\frac{a}{2}\right)}$$

বা, $t_{1/2} = \frac{1}{k}\cdot\frac{1}{a}$ বা, $t_{1/2} = \frac{1}{ak}$ বা, $t_{1/2} \propto \frac{1}{a}$

$\therefore$ দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের ব্যস্তানুপাতিক।

■ **দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময় ঃ** $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এই প্রকার দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময় নির্ণয় করা হল। আমরা জানি এই প্রকার বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক $(k) = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$

মনে করি বিক্রিয়া শুরুর t' সময় পরে বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হবে, তখন $a - x = 0$ বা, $x = a$

$$\therefore t' = \frac{1}{k}\frac{a}{a\times 0} = \frac{a}{0} = \infty$$

$\therefore$ এই ধরনের দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে অসীম সময়ের প্রয়োজন।

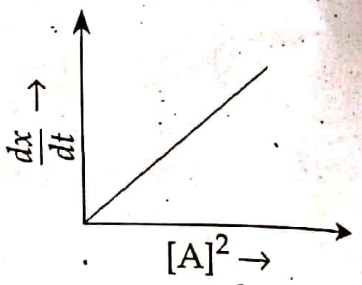
■ **দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার বিভিন্ন লেখচিত্র ঃ**

❶ **বিক্রিয়া হার বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্র ঃ** ধরি $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, একটি দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া।

$\therefore$ বিক্রিয়া হার, $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ [A-এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব $= a$, t সময় পর গাঢ়ত্ব $= a - x$]

$= k[A]^2$ [যেখানে $(a - x) = [A]$]

$\therefore \frac{dx}{dt}$ বনাম $[A]^2$ একটি $y = mx$ সরলরেখার অনুরূপ, যা একটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখাকে প্রকাশ করে।



চিত্র 9.9 ঃ $\frac{dx}{dt}$ বনাম $[A]^2$-এর লেখচিত্র

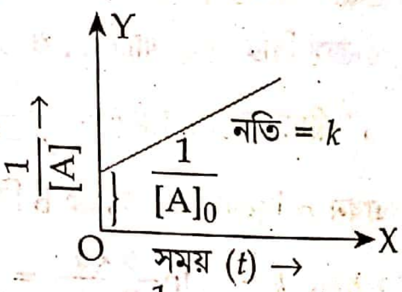
❷ **গাঢ়ত্ব বনাম সময়ের লেখচিত্র ঃ** $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়াটির হার ধ্রুবক

$$k = \frac{1}{t}\times\frac{x}{a(a-x)}$$

বা, $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$

বা, $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)$ [$a - x = [A]$ এবং $a = [A]_0$ ধরি]

বা, $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$



চিত্র 9.10 ঃ $\frac{1}{[A]}$ বনাম t-এর লেখচিত্র

এটি একটি $y = mx + c$ সরলরেখার সমীকরণের অনুরূপ। যার নতি $m = \tan\theta = k$

y-অক্ষের ছেদিতাংশ $(c) = \frac{1}{[A]_0}$

সুতরাং, নতির মান থেকে হার ধ্রুবক k-এর মান নির্ণয় করা সম্ভব।

SAKAT KUMAR RUJ

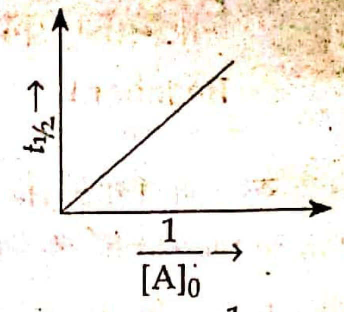
Scanned by CamScanner

3 অর্ধায়ু ($t_{1/2}$) বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্র : $2A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ

এই দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু $t_{1/2} = \frac{1}{ak}$

বা, $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$ [যেখানে, $[A]_0 = a$ = বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব]

এটি $y = mx$ সরলরেখার অনুরূপ, যা একটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখাকে প্রকাশ করে।



চিত্র 9.11 : $t_{1/2}$ বনাম $\frac{1}{[A]_0}$-এর লেখচিত্র

n-ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণ

ধরা যাক, $nA \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এটি একটি n ক্রম সম্পন্ন বিক্রিয়া, t সময় পর বিক্রিয়ক A-এর গাঢ়ত্ব [A] হলে

বিক্রিয়া হার $= \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n$ [k = হার ধ্রুবক]

$$\therefore \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n \quad \ldots (i)$$

এটি হল n-ক্রম বিক্রিয়ার অন্তরকলিত হার সমীকরণ। বিক্রিয়ার শুরুতে ($t = 0$) বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $[A]_0$ এবং t সময় পর গাঢ়ত্ব [A] হলে, (i) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাই

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k\int_0^t dt$$

বা, $-\frac{1}{1-n}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k[t]_0^t$

বা, $\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right] = kt$

বা, $\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt \quad \ldots (ii)$

এটি হল n-ক্রম বিক্রিয়ার সমাকলিত হার সমীকরণ।

এই বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক, $k = \frac{1}{t(n-1)}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right] \quad \ldots (iii)$

■ **n-ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু :** যখন $t = t_{1/2}$ তখন $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$\therefore$ (iii) নং সমীকরণ থেকে পাই, $t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)}\left[\frac{1 \times 2^{n-1}}{[A]_0^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right]$

বা, $t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)}\left[\frac{2^{n-1}-1}{[A]_0^{n-1}}\right]$

$\therefore t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$ বা, $t_{1/2} \propto [A]_0^{1-n}$

সুতরাং, বলা যায় n-ক্রম বিক্রিয়ায় অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের $(1 - n)$ ঘাতের সঙ্গে সমানুপাতিক বা $(n - 1)$ ঘাতের সঙ্গে ব্যস্তানুপাতিক।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

9.9 বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয়ের পদ্ধতি (Methods for Determination of Order of a Reaction)

❶ **অর্ধজীবন কাল পদ্ধতি (Half-life Method) :** আমরা জানি, কোনো বিক্রিয়ার ক্রম 'n' হলে ওই বিক্রিয়ার অর্ধায়ু (Half-life), বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের $(n-1)$-তম ঘাতের ব্যস্তানুপাতিক হয়।

অর্থাৎ, $t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$ [$t_{1/2}$ = অর্ধায়ু, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব]

এখন যদি কোনো নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে দুটি পৃথক প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a ও a' নিয়ে বিক্রিয়া শুরু হয় এবং দুটি ক্ষেত্রে পরীক্ষালব্ধ অর্ধায়ুর মান যথাক্রমে $t_{1/2}$ ও $t_{1/2}'$ হয় তবে, $\frac{t_{1/2}}{t_{1/2}'} = \left(\frac{a'}{a}\right)^{n-1}$

উভয়পক্ষে log নিয়ে পাই, $\log\left(\frac{t_{1/2}}{t_{1/2}'}\right) = (n-1)\log\frac{a'}{a}$

বা, $(n-1) = \frac{\log\left(\frac{t_{1/2}}{t_{1/2}'}\right)}{\log\left(\frac{a'}{a}\right)}$ বা, $n = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t_{1/2}'}{\log a' - \log a}$ ...(i)

সুতরাং, দুটি বিভিন্ন প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের একই বিক্রিয়ক নিয়ে বিক্রিয়া ঘটিয়ে দুটি ক্ষেত্রে অর্ধায়ু নির্ণয় করে বিক্রিয়ার ক্রম (i) নং সমীকরণ থেকে সহজেই নির্ণয় করা যায়।

❷ **ভ্যান্ট হফের অবকলন পদ্ধতি (vant Hoff's differential method) :** ধরা যাক, একটি n-ক্রম বিক্রিয়া, $nA \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ। বিক্রিয়াটির t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব a হলে বিক্রিয়া হার $(r) = \frac{-da}{dt} = ka^n$

এখন বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে বিক্রিয়কের দুটি পৃথক গাঢ়ত্বে (a_1 ও a_2) বিক্রিয়া হার যথাক্রমে r_1 ও r_2 হলে,

$r_1 = \frac{-da_1}{dt} = ka_1^n$ এবং $r_2 = \frac{-da_2}{dt} = ka_2^n$

$\therefore \frac{r_1}{r_2} = \frac{ka_1^n}{ka_2^n} = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^n$ বা, $\log\frac{r_1}{r_2} = \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^n$

বা, $\log r_1 - \log r_2 = n(\log a_1 - \log a_2)$ বা, $n = \frac{\log r_1 - \log r_2}{\log a_1 - \log a_2}$ ... (i)

এই পদ্ধতিতে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বনাম সময় লেখচিত্র আঁকলে নতি (slope) থেকে বিক্রিয়া হার (r) নির্ণয় করা যায়। সুতরাং a_1 ও a_2 গাঢ়ত্বে বিক্রিয়া হার r_1 ও r_2 নির্ণয় করে (i) নং সমীকরণের সাহায্যে বিক্রিয়ার ক্রম (n) নির্ণয় করা যায়।

❸ **লেখচিত্র পদ্ধতি (Graphical method) :** বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে হার ধ্রুবকের সমীকরণগুলি নিম্নরূপ—

- **প্রথম ক্রমের বিক্রিয়াতে :** $k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$ বা, $\ln\frac{a}{a-x} = k \times t$ ... (i)
- **দ্বিতীয় ক্রমের বিক্রিয়াতে :** $k = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$ বা, $\frac{x}{a(a-x)} = k \times t$ ... (ii)

[a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, x = t সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের হ্রাস]

সুতরাং, বলা যায় যে $\ln\frac{a}{a-x}$ বনাম t লেখচিত্র আঁকলে যদি মূল বিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যায় তবে বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রমের।

অথবা, $\frac{x}{a(a-x)}$ বনাম t লেখচিত্র অঙ্কন করলে যদি মূলবিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যায় তবে বিক্রিয়াটি দ্বিতীয় ক্রমের।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

সুতরাং, কোনো একটি নির্দিষ্ট প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের বিক্রিয়ক নিয়ে বিক্রিয়া শুরু করে ভিন্ন ভিন্ন সময় (t) অন্তর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব হ্রাস (x) নির্ণয় করে লেখচিত্র পদ্ধতির মাধ্যমে বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয় করা যায়।

9.10 বিক্রিয়া হারের উপর উষ্ণতার প্রভাব এবং আরহেনিয়াস সমীকরণ (Dependence of Reaction Rate on Temperature and Arrhenius Equation)

রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার উষ্ণতার দ্বারা প্রভাবিত হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে প্রায় সকল বিক্রিয়ারই গতিবেগ বৃদ্ধি পায়। n ক্রম সম্পন্ন কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার $= k$[বিক্রিয়ক]^n, অর্থাৎ বিক্রিয়কের নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়া হার বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে হার ধ্রুবকের (k) মানও বৃদ্ধি পায়। সাধারণভাবে প্রতি 10°C উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য বিক্রিয়া হার এবং হার-ধ্রুবকের মান 2 থেকে 3 গুণ বৃদ্ধি পায়। 10°C উষ্ণতা বাড়ালে কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার তথা হার ধ্রুবক যে অনুপাতে বাড়ে তাকে বলা হয় ওই বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্ক (Temperature coefficient)।

- **বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্কের সংজ্ঞা ঃ** *কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রতি 10°C উষ্ণতার ব্যবধানে প্রাপ্ত হার-ধ্রুবকদ্বয়ের অনুপাতকে উক্ত বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্ক বলে।*

t°C ও $(t + 10)$°C উষ্ণতায় কোনো বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক দুটির মান যথাক্রমে k_t ও $k_{(t+10)}$ হলে,

বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্ক $= \dfrac{k_{(t+10)}}{k_t}$ । $\dfrac{k_{(t+10)}}{k_t}$ এর মান সাধারণত 2 থেকে 3-এর মধ্যে হয়।

- **আরহেনিয়াস সমীকরণ (Arrhenius equation) ঃ** উষ্ণতার উপর বিক্রিয়ার হার তথা বিক্রিয়া হার ধ্রুবকের মান কীভাবে নির্ভরশীল তা সমীকরণের আকারে সর্বপ্রথম প্রকাশ করেন বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস। এই সমীকরণটি আরহেনিয়াস সমীকরণ নামে পরিচিত। সমীকরণটি হল ঃ $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ ... (i)

যেখানে k = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক, T = পরম তাপমাত্রা, R = সর্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক, A = কম্পাঙ্ক গুণাঙ্ক (Frequency factor) যা একটি ধ্রুবক রাশি, E_a = সক্রিয়করণ শক্তি (Activation energy)

> বি.দ্র. ঃ উপরের (i) নং সমীকরণে E_a এবং RT-এর একক একই হওয়ায় $e^{-E_a/RT}$ একটি এককহীন রাশি। সুতরাং A-এর একক ও বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k-এর একক একই।

(i) নং সমীকরণে উষ্ণতা (T) বৃদ্ধিতে $e^{-E_a/RT}$ এর মান বৃদ্ধি পায়, ফলে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মানও বৃদ্ধি পায় এবং সেই সঙ্গে বিক্রিয়ার হারও বৃদ্ধি পায়।

9.11 সক্রিয়করণ শক্তি (Activation Energy)

① রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী সব অণুগুলি একই শক্তির অধিকারী হয় না। এজন্য অণুগুলির একটি গড় শক্তি (Average energy) থাকে।

② অণুগুলির এই গড়শক্তির মান সূচনা শক্তি অপেক্ষা কম থাকার জন্য কার্যকারী সংঘর্ষ ঘটায় না। ফলে রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হয় না।

③ শক্তি গ্রহণ করে অণুগুলি তাদের গড়শক্তির মান বাড়িয়ে সূচনা শক্তিতে উন্নীত হয়, এর ফলে অণুগুলির শক্তিজনিত বাধা অতিক্রান্ত হয় এবং সেই সময় সঠিক বিন্যাসঘটিত কার্যকারী সংঘর্ষ ঘটিয়ে অণুগুলি রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটায়।

> বি.দ্র. ঃ ন্যূনতম যে মাত্রার শক্তি অর্জন করলে বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলির মধ্যে সংঘর্ষ ঘটে রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হয়, অণুগুলির সেই ন্যূনতম শক্তিকে **সূচনাশক্তি** (Threshold energy) এবং সূচনা শক্তি বা তার চেয়েও বেশি শক্তির অধিকারী অণুগুলির মধ্যে যেসব সংঘর্ষের ফলে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে সেই সব সংঘর্ষকে **কার্যকারী সংঘর্ষ** (effective collision) বলে।

④ অণুগুলির এই গড়শক্তির মান বাড়িয়ে সূচনা শক্তির অধিকারী হওয়ার জন্য যে অতিরিক্ত শক্তি গ্রহণ করে সেই পরিমাণ শক্তিকে অণুগুলির সক্রিয়করণ শক্তি বলে। সুতরাং বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলির সক্রিয়করণ শক্তি (E_a) = সূচনা শক্তি − গড়শক্তি।

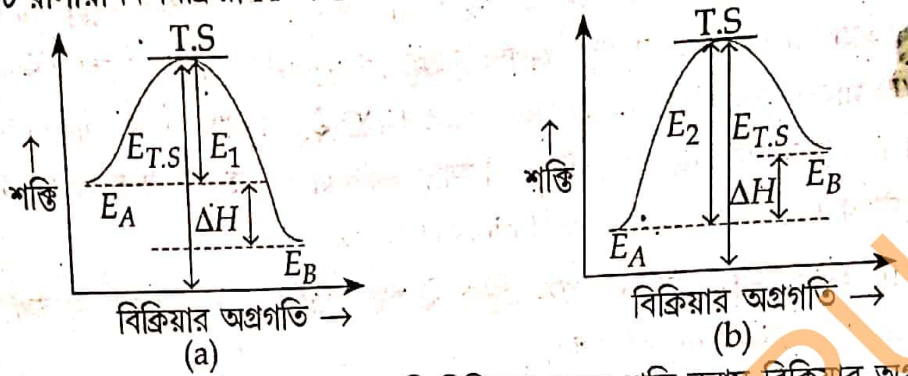
SAKATI KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

■ **সংজ্ঞা : কোনো বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলি তাদের গড় শক্তি অপেক্ষা ন্যূনতম যে অতিরিক্ত পরিমাণ শক্তি অর্জন করে সক্রিয় হয়ে ওঠে ও বিক্রিয়া সম্পন্ন হওয়ার উপযুক্ত হয়, তাকেই বলা হয় সক্রিয়করণ শক্তি।**

কোনো একটি নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সক্রিয়করণ শক্তির মান নির্দিষ্ট, কিন্তু বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এর মান বিভিন্ন।

■ **তাপদায়ী ও তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি ও বিক্রিয়া-তাপ (ΔH) :** কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটতে গেলে বিক্রিয়ক অণুগুলিকে বিক্রিয়ার পূর্বে ন্যূনতম কিছু পরিমাণ শক্তি অর্জন করে একটি বিশেষ উচ্চ শক্তিস্তরে ($T.S$) উন্নীত হতে হবে। ধরা যাক, একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া $A \rightarrow B$



চিত্র 9.12 : (*a*) তাপদায়ী বিক্রিয়া এবং (*b*) তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে শক্তি বনাম বিক্রিয়ার অগ্রগতির লেখচিত্র

চিত্রে E_A ও E_B হল বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের অণুগুলির গড়শক্তি। E_1 হল তাপদায়ী বিক্রিয়ার (Exothermic reaction) সক্রিয়করণ শক্তি এবং E_2 হল তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার (Endothermic reaction) সক্রিয়করণ শক্তি। বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলি গড়শক্তি (E_A) অপেক্ষা সর্বনিম্ন যে অতিরিক্ত পরিমাণ শক্তি ($E_{T.S} - E_A$) অর্জন করে সক্রিয় হয়ে ওঠে ও বিক্রিয়া সম্পন্ন হওয়ার উপযুক্ত হয় তাকেই সক্রিয়করণ শক্তি বলে। [$E_{T.S}$ হল বিক্রিয়ার ট্রানজিশান শক্তি]

কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সক্রিয়করণ শক্তির উপর নির্ভরশীল। যে বিক্রিয়ায় সক্রিয়করণ শক্তি বেশি তার গতিবেগ কম এবং যে বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি কম তার গতিবেগ বেশি।

অপরদিকে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া তাপ (ΔH) হল বিক্রিয়াজাত পদার্থ ও বিক্রিয়ক পদার্থের মধ্যে শক্তির পার্থক্য। অর্থাৎ, $\Delta H = E_B - E_A$। তাপদায়ী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $E_A > E_B$ তাই $\Delta H = E_B - E_A = -ve$ এবং তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $E_B > E_A$, তাই $\Delta H = E_B - E_A = +ve$। কোনো বিক্রিয়ার ΔH এর মান জানা থাকলে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের স্থায়িত্ব সম্বন্ধে ধারণা পাওয়া যায় কিন্তু বিক্রিয়ার গতি সম্পর্কিত কোনো আভাস পাওয়া যায় না।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তির মান নির্ণয়

❶ **লেখচিত্র থেকে সক্রিয়করণ শক্তির মান নির্ণয় :** আরহেনিয়াস সমীকরণ অনুসারে, $k = Ae^{-E_a/RT}$

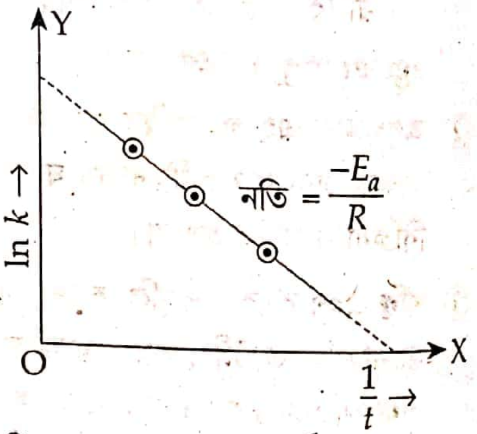
যেখানে k = হার ধ্রুবক, A = কম্পাঙ্ক গুণাঙ্ক, E_a = সক্রিয়করণ শক্তি, R = সর্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক, T = পরম উষ্ণতা।

সমীকরণটির উভয়পার্শ্বে লগারিদম নিয়ে পাই, $\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$

$$\text{বা, } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\text{বা, } \ln k = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\cdot\frac{1}{T} + \ln A$$

এই সমীকরণটি $y = mx + c$ সরলরেখার অনুরূপ। সুতরাং, $\ln k$ বনাম $\frac{1}{t}$ লেখচিত্র অঙ্কন করলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাবে যার নতি (slope) $= \frac{-E_a}{R}$। এই নতির মান নির্ণয় করে সক্রিয়করণ শক্তি (E_a) এর মান নির্ণয় করা যাবে।



চিত্র 9.13 : $\ln k$ বনাম $\frac{1}{t}$ -এর লেখচিত্র

SAYAN KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

❷ দুটি ভিন্ন উষ্ণতায় হার ধ্রুবকের মান থেকে সক্রিয়করণ শক্তি নির্ণয় ঃ ধরা যাক T_1 ও T_2 উষ্ণতায় ($T_2 > T_1$) কোনো বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক যথাক্রমে k_1 ও k_2, সুতরাং আরহেনিয়াস সমীকরণ অনুযায়ী

$k_1 = Ae^{-E_a/RT}$

বা, $\ln k_1 = \ln A - \dfrac{E_a}{RT_1}$

$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$

বা, $\ln k_2 = \ln A - \dfrac{E_a}{RT_2}$

$\therefore \ln k_2 - \ln k_1 = \dfrac{E_a}{RT_1} - \dfrac{E_a}{RT_2}$ বা, $\ln\dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$ বা, $\ln\dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right)$

$$\text{বা, } \log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right) \quad \text{... (i)}$$

সুতরাং, দুটি ভিন্ন উষ্ণতায় হার ধ্রুবকের মান নির্ণয় করার পর (i) নং সমীকরণে k_1, k_2, T_1 ও T_2 এদের মান বসিয়ে সক্রিয়করণ শক্তি (E_a) নির্ণয় করা যায়।

উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধির কারণ

কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটতে গেলে বিক্রিয়ক অণুগুলিকে বিক্রিয়ার পূর্বে ন্যূনতম কিছু পরিমাণ শক্তি অর্জন করে একটি বিশেষ উচ্চ শক্তিস্তরে উন্নীত হতে হবে। বিক্রিয়ক অণুগুলি তাদের গড়শক্তি অপেক্ষা সর্বনিম্ন যে অতিরিক্ত পরিমাণ শক্তি অর্জন করে সক্রিয় হয়ে ওঠে ও বিক্রিয়া ঘটানোর উপযুক্ত হয় তাকে সক্রিয়করণ শক্তি বলে।

সংঘর্ষ তত্ত্বানুসারে (Collision theory) সক্রিয়করণ শক্তি সম্পন্ন অণুগুলির মধ্যে কার্যকারী সংঘর্ষের ফলেই রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পন্ন হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে সক্রিয়করণ শক্তি সম্পন্ন অণুর সংখ্যা বাড়তে থাকে। ফলে কার্যকারী সংঘর্ষের সংখ্যাও বৃদ্ধি পায় এবং বিক্রিয়া ঘটার সম্ভাবনাও বাড়তে থাকে। কাজেই উষ্ণতা বৃদ্ধির ফলে বিক্রিয়া হার বৃদ্ধি পায়।

আরহেনিয়াস সমীকরণ থেকেও উপরিউক্ত ঘটনাটি ব্যাখ্যা করা যায়। আরহেনিয়াস সমীকরণ অনুযায়ী

$k = Ae^{-E_a/RT}$

বা, $\ln k = \ln A - \dfrac{E_a}{RT}$

তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে $\dfrac{E_a}{RT}$ এর মান হ্রাস পায় ফলে $\ln k$ তথা হার ধ্রুবক (k)-এর মান বৃদ্ধি পায়। তাই উষ্ণতা বৃদ্ধির ফলে বিক্রিয়ার হারও বাড়তে থাকে।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

9.12 জটিল বিক্রিয়া (Complex reaction)/ যুগপৎ বিক্রিয়া (Simultaneous reaction)

আমরা এর পূর্বে যে সমস্ত বিক্রিয়া নিয়ে আলোচনা করেছি সেগুলি সরল একমুখী এবং একক ধাপ সম্পন্ন বিক্রিয়া। এগুলি ছাড়াও এমন কিছু বিক্রিয়া আছে যেগুলিতে একইসঙ্গে একাধিক বিক্রিয়া সম্পন্ন হয়। এই বিক্রিয়াগুলির বিক্রিয়া হার সমীকরণ জটিল প্রকৃতির হওয়ায় এগুলিকে জটিল বিক্রিয়াও বলা হয়। সাধারণত তিন প্রকার জটিল বিক্রিয়া দেখা যায়। এগুলি হল (i) উভমুখী বা বিপরীতমুখী বিক্রিয়া (Reversible or opposing reaction) (ii) ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া (Consecutive reaction) এবং (iii) সমান্তরাল বা পার্শ্ব বিক্রিয়া (Parallel or side reaction)। নীচে এই বিক্রিয়াগুলি সম্পর্কে পৃথক পৃথকভাবে আলোচনা করা হল।

1 উভমুখী বা বিপরীতমুখী বিক্রিয়া (Reversible or opposing reaction) : *যে সকল বিক্রিয়াতে বিক্রিয়ক পদার্থগুলি বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হওয়ার সময় বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলি পুনরায় বিক্রিয়া করে বিক্রিয়ক পদার্থে ফিরে আসতে শুরু করে, সেই সকল বিক্রিয়াকে বলা হয় উভমুখী বা বিপরীতমুখী বিক্রিয়া।* অর্থাৎ এই সকল ক্ষেত্রে দুটি বিপরীতমুখী বিক্রিয়া একই সঙ্গে চলতে থাকে। সুতরাং এক্ষেত্রে পরীক্ষার দ্বারা বিক্রিয়ায় যে গতি বা হার নির্ণয় করা হয় তা প্রকৃতপক্ষে দুটি বিপরীত বিক্রিয়ার মোট ফল।

ধরা যাক, একটি সরল বিপরীতমুখী বিক্রিয়া $A \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B$ এখানে সম্মুখ বিক্রিয়া এবং বিপরীত বিক্রিয়া উভয়েই প্রথম ক্রম সম্পন্ন বলে ধরা হল। এদের হার ধ্রুবক যথাক্রমে k_f ও k_b।

ধরি, বিক্রিয়া শুরুতে বিক্রিয়ক A-এর গাঢ়ত্ব a এবং t সময় পর গাঢ়ত্ব $(a-x)$।

∴ t সময় পর B এর গাঢ়ত্ব হবে x।

∴ সম্মুখ বিক্রিয়ায় হার $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{forward} = k_f(a-x)$

বিপরীত বিক্রিয়ার হার $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{backward} = k_b(x)$

∴ t সময় পর সম্মুখবর্তী বিক্রিয়ার মোট (net) হার হবে $\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{forward} - \left(\frac{dx}{dt}\right)_{backward}$

$$= k_f(a-x) - k_b(x) \quad ...(1)$$

এখন সাম্যাবস্থা উপনীত হওয়ায় পর সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়ার বেগ বা হার সমান হবে।

∴ $\frac{dx}{dt} = 0$ হবে। এখন B এর সাম্যাবস্থায় গাঢ়ত্ব x_e হলে আমরা পাই,

$$k_f(a-x_e) = k_b(x_e) \quad ...(2)$$

বা, $$k_b = \frac{k_f(a-x_e)}{x_e} \quad ...(3)$$

এই k_b-এর মান (1) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই,

$$\frac{dx}{dt} = k_f(a-x) - \frac{k_f x(a-x_e)}{x_e} \quad ...(4)$$

$$= \frac{k_f a}{x_e}(x_e - x) \quad ...(5)$$

বা, $$\frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_f a}{x_e} dt \quad ...(6)$$

(6) নং সমীকরণটিকে সমাকলিত করে পাই,

$$\int \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_f a}{x_e} \int dt \quad \text{বা,} \quad -\ln(x_e - x) = \frac{k_f at}{x_e} + Z$$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

যেখানে Z হল সমাকলন ধ্রুবক।

যখন $t = 0$ তখন $x = 0$ হওয়ায় $Z = -\ln x_e$

$$\therefore\ -\ln(x_e - x) = \frac{k_f at}{x_e} - \ln x_e \quad \text{বা,}\quad \ln\frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_f at}{x_e} \quad \text{বা,}\quad k_f = \frac{x_e}{at}\ln\frac{x_e}{x_e - x} \qquad ...(7)$$

এখানে x হল t সময় পর B-এর গাঢ়ত্ব এবং x_e হল সাম্যাবস্থায় B-এর গাঢ়ত্ব।

(7) নং সমীকরণের ডানদিকের রাশিগুলি সহজে পরিমাপযোগ্য হওয়ায় এই সমীকরণের সাহায্যে k_f-এর মান নির্ণয় করা যায়। এই k_f-এর মানের সাহায্যে (3) নং সমীকরণ থেকে k_b-এর মান নির্ণয় করা যায়।

সাম্যাবস্থায় $\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k_f}{k_b} = K$ = সাম্যধ্রুবক বা, $\frac{x_e}{a} = \frac{K}{1+K}$ ...(8)

(8) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে বিক্রিয়ার সম্পন্ন অংশ $\frac{x_e}{a}$ তখনই 1-এর নিকটবর্তী হবে যখন $K >> 1$ হবে, অর্থাৎ $k_f/k_b >> 1$ বা $k_f >> k_b$ হবে। সুতরাং যদি সম্মুখ বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক বিপরীত বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের তুলনায় যথেষ্ট বেশি হয় তবেই বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হতে পারে। সেই অবস্থায় বিক্রিয়াটি একমুখী হবে।

$(k_f + k_b)$-এর মান নির্ণয় ঃ

(3) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$k_b = \frac{k_f(a - x_e)}{x_e} \quad \text{বা,}\ k_f a = (k_f + k_b)\, x_e \quad \text{বা,}\ k_f + k_b = \frac{k_f a}{x_e}$$

(7) নং সমীকরণ থেকে $\frac{k_f a}{x_e}$ এর মান বসিয়ে পাই, $k_f + k_b = \frac{1}{t}\ln\frac{x_e}{x_e - x}$ ...(9)

■ **উদাহরণ ঃ** কয়েকটি বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার উদাহরণ হল

(i) $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

(ii) $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

(iii) $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$

❷ ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া (Consecutive reaction) ঃ *যে সকল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে একটি বিক্রিয়া থেকে উৎপন্ন পদার্থ পুনরায় বিক্রিয়া করে নতুন বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন করে তাদের ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া বলে।*

অর্থাৎ এই ধরনের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে একটি বিক্রিয়া থেকে উৎপন্ন বিক্রিয়াজাত পদার্থ অপর একটি বিক্রিয়ার বিক্রিয়ক হিসাবে কাজ করে। ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়ার মধ্যে সরলতম হল দুই ধাপসম্পন্ন একটি বিক্রিয়া যার একটিমাত্র মধ্যবর্তী পদার্থ (Intermediate) থাকে এবং যার প্রতিটি ধাপই প্রথম ক্রমিক (1st order) এবং ধাপগুলি উভমুখী নয়।

ধরা যাক নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটি একটি ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া।

$$\underset{\text{বিক্রিয়ক}}{A} \xrightarrow{k_1} \underset{\text{অন্তর্বর্তী পদার্থ}}{B} \xrightarrow{k_2} \underset{\text{বিক্রিয়াজাত পদার্থ}}{C}$$

যেখানে k_1 ও k_2 হল যথাক্রমে প্রথম ও দ্বিতীয় ধাপের হার ধ্রুবক। মনে করি বিক্রিয়ার শুরুতে A-এর গাঢ়ত্ব a_0 এবং B ও C এদের প্রত্যেকের গাঢ়ত্ব 0 (শূন্য)। t সময় পর A, B ও C-এর গাঢ়ত্ব যথাক্রমে a, b ও c।

এখন A-এর হ্রাসের হার $\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]$

$$\text{বা,}\ \frac{-d[A]}{[A]} = k_1\, dt \quad \text{বা,}\ -\int_{a_0}^{a}\frac{d[A]}{[A]} = k_1\int_0^t dt \quad \text{বা,}\ [-\ln[A]]_{a_0}^{a} = k_1[t]_0^t$$

$$\text{বা,}\ \ln\frac{a_0}{a} = k_1 t \quad \text{বা,}\ \frac{a_0}{a} = e^{k_1 t} \quad \text{বা,}\ \frac{a}{a_0} = e^{-k_1 t} \quad \text{বা,}\ a = a_0 e^{-k_1 t} \qquad ...(1)$$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

∴ A বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব সূচকীয় সমীকরণ (1) অনুসারে হ্রাস পায়।

এখন $\frac{d[B]}{dt} = k_1a - k_2b$ [∵ B-এর গাঢ়ত্ব প্রথম ধাপে বৃদ্ধি পায় এবং দ্বিতীয় ধাপে হ্রাস পায়]

বা, $\frac{db}{dt} = k_1a - k_2b$ বা, $\frac{db}{dt} = k_1a_0e^{-k_1t} - k_2b$ ...(2)

এই সমীকরণটি একটি রৈখিক প্রথম ক্রমিক অবকলিত সমীকরণ।

(2) নং সমীকরণটিকে সমাকলিত করে পাই,

$$b = \frac{k_1a_0}{(k_2 - k_1)}\left(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}\right) \quad ...(3)$$

যেহেতু বিক্রিয়ার ফলে মোট গাঢ়ত্বের কোনো পরিবর্তন ঘটে না, তাই

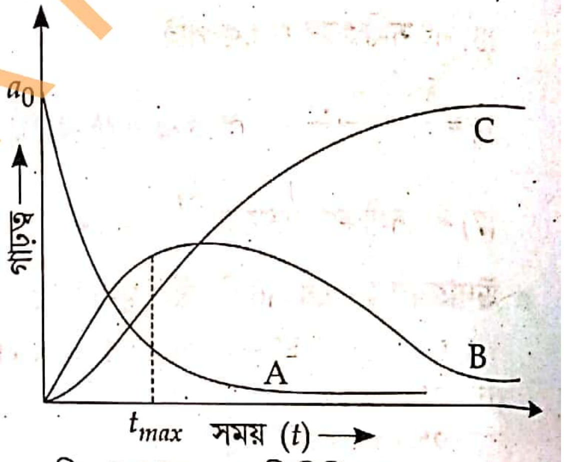
$a_0 = a + b + c$ বা, $c = a_0 - (a + b)$

বা, $c = a_0 - a_0e^{-k_1t} - \frac{a_0k_1}{(k_2 - k_1)}\left(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}\right)$

$$= a_0\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2t}\right) \quad ...(4)$$

$A \rightarrow B \rightarrow C$ ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়ায় বিভিন্ন পদার্থের গাঢ়ত্ব সময়ের সঙ্গে কীভাবে পরিবর্তিত হয় তা (9.15) নং চিত্রে দেখানো হল।

A-এর গাঢ়ত্ব প্রথম থেকেই কমতে থাকে এবং শেষ পর্যন্ত অসীম পথের আকারে (asymptotically) কমতে থাকে। C-এর গাঢ়ত্ব শূন্য সময়ে শূন্য হয়। বিক্রিয়া শুরুর অল্পক্ষণ পরেই C তৈরি হতে থাকে ফলে C-এর গাঢ়ত্ব বাড়তে থাকে। যথেষ্ট সময় অতিবাহিত হওয়ার পর C-এর গাঢ়ত্ব স্থির হয়। B-এর গাঢ়ত্ব প্রথমে বাড়ে। গাঢ়ত্ব যত বাড়ে B-এর ভাঙনের হারও তত বাড়ে এবং সময়ের সঙ্গে সঙ্গে A-এর গাঢ়ত্ব কমে যাওয়ায় B-এর গঠনের হারও কমে যায়। ফলে B-এর গাঢ়ত্ব বাড়তে বাড়তে একটি উচ্চতম বিন্দুতে উপনীত হয়ে আবার নামতে থাকে।



চিত্র 9.15 ঃ ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সময়ের সঙ্গে গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের লেখচিত্র

যদি $k_1 < k_2$ হয় তাহলে যথেষ্ট সময় অতিবাহিত হওয়ার পর $e^{-k_2t} \ll e^{-k_1t}$ হবে। ফলে (3) নং সমীকরণটি হবে নিম্নরূপঃ

$$b = \frac{k_1a_0}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} \quad ...(5)$$

বা, $\frac{b}{a} = \frac{a_0}{a}\frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} = \frac{\frac{a_0k_1e^{-k_1t}}{k_2 - k_1}}{a_0e^{-k_1t}}$ বা, $\frac{b}{a} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ = ধ্রুবক ...(6)

অতএব দেখা যাচ্ছে একটি নির্দিষ্ট সময় পরে B এবং A-এর গাঢ়ত্ব অনুপাত স্থির হয় অর্থাৎ B যে হারে গঠিত হয় ঠিক সেই হারেই বিলুপ্ত হয়। এই অবস্থাকে ক্ষণস্থায়ী সাম্য (transient equilibrium) বলা হয়।

যদি $k_1 << k_2$ হয় তাহলে $\frac{b}{a} = \frac{k_1}{k_2}$ হবে। ...(7)

B-এর গাঢ়ত্ব সর্বোচ্চ হওয়ার শর্ত ঃ

আমরা জানি যে-কোনো মুহূর্তে B-এর গাঢ়ত্ব $b = a_0\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}\right)$

$$\therefore \frac{db}{dt} = a_0\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(k_2e^{-k_2t} - k_1e^{-k_1t}\right) \quad ...(8)$$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

(c) সমান্তরাল বা পার্শ্ব বিক্রিয়া (Parallel or side reaction) : *যে সকল বিক্রিয়ায় একই বিক্রিয়ক একই সঙ্গে একাধিক পথ অবলম্বন করে দুই বা ততোধিক পদার্থে রূপান্তরিত হয়, সেই সকল বিক্রিয়াকে সমান্তরাল বা পার্শ্ব বিক্রিয়া বলে।*

ধরা যাক বিক্রিয়ক A একইসঙ্গে দু-ভাবে বিক্রিয়া ঘটিয়ে প্রথম ক্ষেত্রে B এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে C উৎপন্ন করে। এক্ষেত্রে দুটি বিক্রিয়াই প্রথম ক্রমিক। $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$

বিক্রিয়া দুটির হার ধ্রুবক যথাক্রমে k_1 ও k_2।

$\therefore$ বিক্রিয়া হার $= \dfrac{-d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]$

বা, $\dfrac{-d[A]}{[A]} = [k_1 + k_2]dt$ ...(1)

ধরি, যখন $t = 0$ তখন $[A] = [A]_0$ এবং যখন $t = t$ তখন $[A] = [A]$।

(1) নং সমীকরণকে সমাকলন করে পাই, $\displaystyle\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2)\int_0^t dt$

বা, $\ln\dfrac{[A]_0}{[A]} = (k_1 + k_2)t$ বা, $\dfrac{[A]_0}{[A]} = e^{(k_1+k_2)t}$ বা, $\boxed{[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}}$ ...(2)

যেহেতু $\dfrac{-d[A]}{dt} = \dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{d[C]}{dt}$

সুতরাং, $\dfrac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$ বা, $d[B] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}dt$

ধরি, যখন $t = 0$ তখন $[B] = 0$ এবং $t = t$ হলে $[B] = [B]$

$\therefore \displaystyle\int_0^{[B]} d[B] = k_1[A]_0 \int_0^t e^{-(k_1+k_2)t}dt$ বা, $[B] = \dfrac{k_1[A]_0}{(k_1 + k_2)}[1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$ ...(3)

একইভাবে, $\dfrac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$

$\therefore [C] = \dfrac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}[1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$ ...(4)

$\therefore \dfrac{[B]}{[C]} = \dfrac{k_1}{k_2}$ ...(5)

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

যে-কোনো মুহূর্তে A-এর গাঢ়ত্ব মাপলে (2) নং সমীকরণ অনুযায়ী $(k_1 + k_2)$-এর মান জানা যায় এবং সেই মুহূর্তে B ও C-এর গাঢ়ত্ব মাপলে (5) নং সমীকরণ অনুযায়ী $\frac{k_1}{k_2}$ -এর মান জানা যায়। এই দুটি সমীকরণ থেকে k_1 ও k_2-এর মান নির্ণয় করা যাবে।

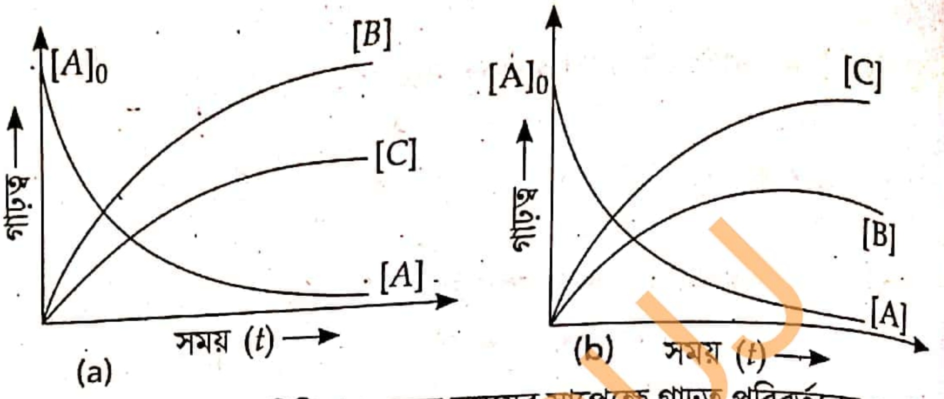
যদি $\frac{k_1}{k_2} = 2$ হয় তবে $\frac{[B]}{[C]} = 2$

$\therefore$ [B] = 2[C] হবে তখন প্রথম ক্রমিক পার্শ্ব বিক্রিয়ার বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের সময় সাপেক্ষে গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের লেখচিত্র 9.16(a) নং চিত্রে দেখানো হল।

যদি $\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{2}$ হয় তবে $\frac{[B]}{[C]} = \frac{1}{2}$

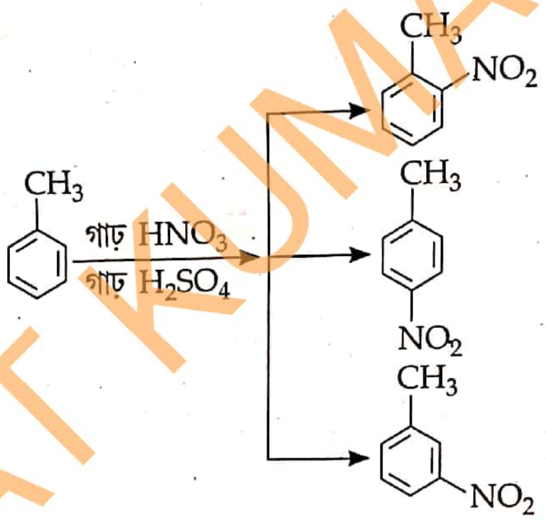
বা, $[B] = \frac{1}{2}[C]$ হবে

তখন লেখচিত্রটি চিত্র 9.16(b) এ দেখানো হল।



চিত্র 9.16 : সমান্তরাল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সময়ের সাপেক্ষে গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের লেখচিত্র

■ **উদাহরণ :** টলুইনকে যখন মিশ্র অ্যাসিড সহযোগে উত্তপ্ত করা হয় তখন তিনটি ভিন্ন পথ অবলম্বন করে এটি *অর্থো*, *প্যারা* ও *মেটা* নাইট্রোটলুইনে রূপান্তরিত হয়। এটি একটি সমান্তরাল বা পার্শ্ব বিক্রিয়ার উদাহরণ।



9.13 সংঘর্ষ তত্ত্ব (Collision Theory)

দুটি বিক্রিয়ক অণু পরস্পর সংঘর্ষে লিপ্ত হলে তাদের মধ্যে বিক্রিয়া ঘটে। এটি হল সরল সংঘর্ষ তত্ত্ব (Simple Collision Theory)। কিন্তু বাস্তবে দেখা যায় যে যতগুলি অণু সংঘর্ষে লিপ্ত হয় তার তুলনায় সফলভাবে বিক্রিয়া ঘটায় এরূপ অণুর সংখ্যা নিতান্তই কম। অর্থাৎ প্রতিটি সংঘর্ষই বিক্রিয়া ঘটাতে পারে না। যেসব সংঘর্ষের ফলে বিক্রিয়ক অণুগুলি বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হয়। সেগুলিকে কার্যকরী সংঘর্ষ (Effective collision) বলে। কার্যকরী সংঘর্ষ ঘটাতে বিক্রিয়ক অণুগুলিকে দুই প্রকার বাধা অতিক্রম করতে হয়।

❶ **শক্তিজনিত বাধা (Energy barrier) :** বিক্রিয়ক অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষ কার্যকরী হবে যদি সংঘর্ষে লিপ্ত অণুগুলির শক্তি একটি ন্যূনতম শক্তির সমান বা বেশি হয়। এই ন্যূনতম শক্তিকে **সূচনা শক্তি** (Threshold energy) বলে।

- **সূচনা শক্তি :** ন্যূনতম যে শক্তি অর্জন করলে বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলির মধ্যে সংঘর্ষ ঘটে রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হয়, অণুগুলির সেই ন্যূনতম শক্তিকে সূচনা শক্তি (Threshold energy) বলে।
- **কার্যকরী সংঘর্ষ :** সূচনা শক্তি বা তার চেয়েও বেশি শক্তির অধিকারী অণুগুলির মধ্যে যেসব সংঘর্ষের ফলে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে সেইসব সংঘর্ষকে কার্যকরী সংঘর্ষ (Effective collision) বলে।

SAYAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

9.14 এক আণবিক বিক্রিয়ার লিন্ডেম্যান মতবাদ (Lindemann's Theory of Unimolecular Reaction)

একটি আণবিক সংঘর্ষের জন্য দুটি অণুর প্রয়োজন হয়। সুতরাং যদি সংঘর্ষের ফলেই বিক্রিয়া ঘটে তাহলে গ্যাসীয় বিক্রিয়াগুলি দ্বি-আণবিক হবে। এক-আণবিক বিক্রিয়ায় একটিমাত্র অণু বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। যেহেতু একটিমাত্র অণু নিজের সঙ্গে নিজে সংঘর্ষ ঘটাতে পারে না তাই সংঘর্ষ তত্ত্ব এক-আণবিক বিক্রিয়ার ব্যাখ্যা দিতে পারে না। লিন্ডেম্যান এই এক-আণবিক বিক্রিয়ার ব্যাখ্যা দেন। তিনি একটিমাত্র বিক্রিয়ক অণু কীভাবে সক্রিয়করণ শক্তি অর্জন করে এবং বিক্রিয়া করে তার ব্যাখ্যা দেন।

লিন্ডেম্যানের মতে দ্বি-আণবিক বিক্রিয়ার মতো এক-আণবিক বিক্রিয়াতেও সংঘর্ষের ফলে আণবিক সক্রিয়করণ ঘটে থাকে; তবে সক্রিয় হওয়ার সঙ্গে সঙ্গে কোনো অণু বিক্রিয়া করে না। অর্থাৎ কোনো বিক্রিয়ক অণুর সক্রিয়করণ ও বিক্রিয়াজাত পদার্থ তৈরির মধ্যে একটু সময়ের ব্যবধান থাকে। এই সময় ব্যবধানে (time lag) কিছু কিছু সক্রিয় অণু সাধারণ অসক্রিয় অণুর সঙ্গে সংঘর্ষ ঘটিয়ে নিজেরা নিষ্ক্রিয় হয়ে যেতে পারে অথবা সক্রিয় অণুগুলি বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন করতে পারে। A যদি বিক্রিয়ক অণু হয় তাহলে লিন্ডেম্যান মতবাদ অনুসারে নিম্নলিখিতভাবে বিক্রিয়াটি ঘটবে।

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$A^* \xrightarrow{k_2}$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ (P) ; যেখানে A^* হল A এর সক্রিয় রূপ।

$\therefore$ বিক্রিয়া হার $= \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*]$ ...(1)

A^* একটি অন্তর্বর্তী পদার্থ হওয়ায় $\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*]$

A^*-এর গাঢ়ত্ব সময়ের সঙ্গে অপরিবর্তিত থাকে কারণ একদিক থেকে এটি তৈরি হয় এবং অপরদিকে ভেঙে যায়।

$$\therefore \frac{d[A^*]}{dt} = 0$$

$$\therefore k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0$$

বা, $[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$ ...(2)

$\therefore$ বিক্রিয়া হার $\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1k_2[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$ ...(3)

দুটি বিশেষ ক্ষেত্রে এই সমীকরণের দুটি পৃথক রূপ পাওয়া যায়।

SAKATKUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

① যদি সময় ব্যবধান বেশি বা গ্যাসের চাপ বেশি হয় অর্থাৎ $k_{-1} \gg k_2$ হলে,

$$\text{বিক্রিয়া হার} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{k_2k_1[A]^2}{k_{-1}[A]} = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[A] = k'[A] \quad ...(4)$$

এই অবস্থায় বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রমের হবে।

② যদি সময় ব্যবধান কম বা চাপ কম হয় অর্থাৎ $k_2 \gg k_{-1}$ হলে

$$\text{বিক্রিয়া হার} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{k_2k_1[A]^2}{k_2} = k_1[A]^2 \quad ...(5)$$

এই অবস্থায় বিক্রিয়াটি দ্বিতীয় ক্রমের হবে।

সুতরাং গ্যাসীয় বিক্রিয়ায় সিস্টেমের মোট চাপ বেশি হলে এক-আণবিক বিক্রিয়া প্রথম ক্রমের মতো আচরণ করে এবং চাপ কমাতে থাকলে বিক্রিয়াটি ক্রমশ দ্বিতীয় ক্রমের হতে থাকবে। যথেষ্ট কম চাপে অবশ্যই বিক্রিয়াটি দ্বিতীয় ক্রমের হবে।

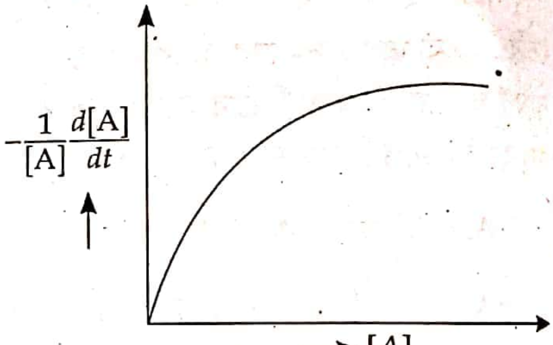
(3) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{k_2k_1[A]^2}{k_{-1}[A]+k_2} \quad \text{বা,} \; -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2k_1[A]}{k_{-1}[A]+k_2} \quad ...(6)$$

$$\text{এখন } k_{-1} \gg k_2 \text{ হলে, } -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2k_1}{k_{-1}} = k' \quad ...(7)$$

$$\text{আবার, } k_2 \gg k_{-1} \text{ হলে, } -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad ...(8)$$

যদি $-\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt}$ বনাম [A]-এর লেখচিত্র অঙ্কন চিত্র (9.18) করা যায় তাহলে সেই লেখ প্রথমে A-এর গাঢ়ত্বের কম মানে মূলবিন্দুগামী ধনাত্মক নতিবিশিষ্ট সরলরেখা এবং শেষে A-এর অধিক গাঢ়ত্বে [A] অক্ষের সমান্তরাল সরলরেখা হবে।



চিত্র 9.18

গোড়ার দিকে উর্ধ্বগামী রেখা দ্বিতীয় ক্রমিক এবং শেষের দিকে [A] অক্ষের সমান্তরাল সরলরেখা প্রথম ক্রমিক বিক্রিয়া নির্দেশ করে। বহু এক-আণবিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে পরীক্ষার দ্বারা এরূপ লেখচিত্র পাওয়া যায়, যার ফলে লিন্ডেম্যান মতবাদ গ্রহণযোগ্য হয়।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

■ বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়া হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ এবং বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময়ের একটি তালিকা ঃ

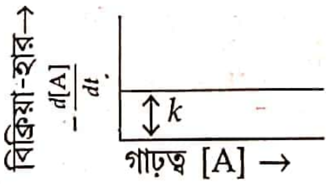
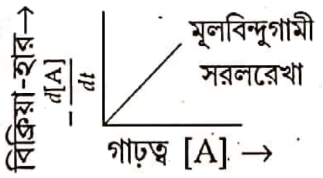
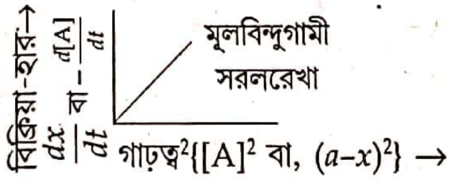
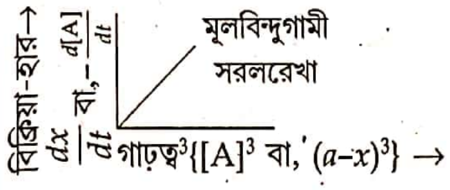
বিক্রিয়া	বিক্রিয়া হার	বিক্রিয়ার ক্রম	অর্ধায়ু	বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময়	বিক্রিয়া হারের সমাকলিত রূপ
A $\rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$-\frac{d[A]_0}{dt} = k[A]^0$	0	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{[A]_0}{k}$	$k = \frac{1}{t}([A]_0 - [A])$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

বিক্রিয়া	বিক্রিয়া হার	বিক্রিয়ার ক্রম	অর্ধায়ু	বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে প্রয়োজনীয় সময়	বিক্রিয়া হারের সমাকলিত রূপ
A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	1	$\frac{0.693}{k}$	∞	$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$ বা, $k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[A]_0}{[A]}$
2A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	2	$\frac{1}{ak}$	∞	$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right]$ অথবা, $k = \frac{1}{t} \times \frac{x}{(a-x)a}$
3A → বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$	3	$\frac{3}{2ka^2}$	∞	$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right]$
nA → বিক্রিয়াজাত পদার্থ ($n \geq 2$)	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	n	$\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}}$	∞	$k = \frac{1}{(n-1)t}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right]$

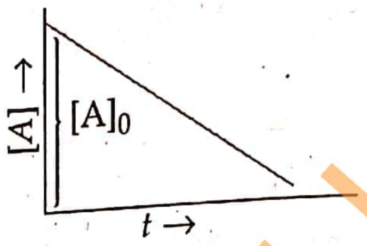
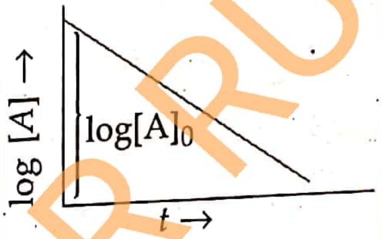
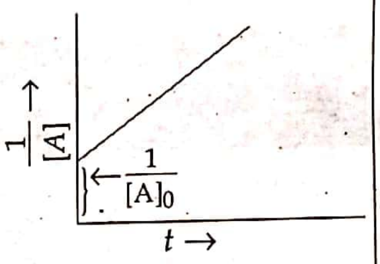
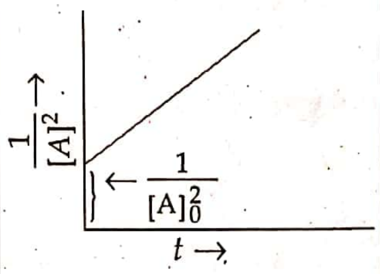
■ বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্রের তালিকা ঃ

বিক্রিয়া	বিক্রিয়ার ক্রম	বিক্রিয়া হার সমীকরণ (অন্তরকলিত রূপ)	বিক্রিয়া-হার বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্র
A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$	
A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	
2A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	2	$\frac{dx}{dt}$ বা $-\frac{d[A]}{dt} = k(a-x)^2$ $= k[A]^2$ যেখানে $(a-x) = [A]$	
3A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	3	$\frac{dx}{dt}$ বা $-\frac{d[A]}{dt} = k(a-x)^3$ $= k[A]^3$ যেখানে $(a-x) = [A]$	

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

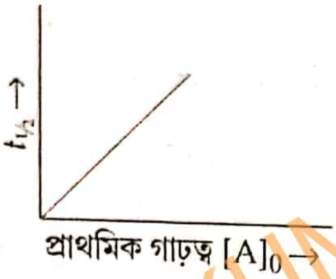
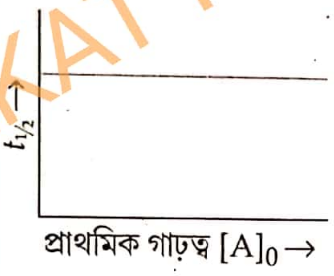
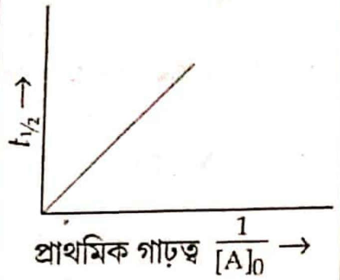
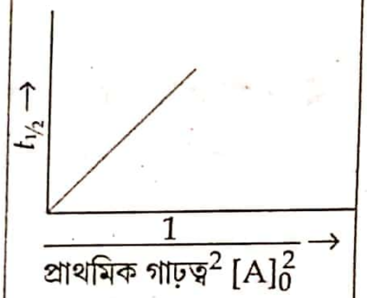
■ **বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার সমাকলিত সমীকরণের গাঢ়ত্ব বনাম সময়ের লেখচিত্রের তালিকা ঃ**

বিক্রিয়া	বিক্রিয়া হার সমীকরণের অন্তরকলিত রূপ	বিক্রিয়ার ক্রম	বিক্রিয়া হার সমীকরণের সমাকলিত রূপ	বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বনাম সময়ের লেখচিত্র	নতি	y-অক্ষের ছেদিত অংশ
A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = k$	0	$[A] = -kt + [A]_0$		$-k$	$[A]_0$
A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	1	$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$ $a = [A]_0$ এবং $(a-x) = [A]$ ধরে $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$ বা, $\log[A]$ $= -\frac{kt}{2.303} + \log [A]_0$		$\frac{-k}{2.303}$	$\log[A]_0$
2A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$\frac{dx}{dt}$ বা $-\frac{d[A]}{dt}$ $= k(a-x)^2$ $(a-x) = [A]$ ধরে $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	2	$k = \frac{x}{at(a-x)}$ এই সমীকরণটির পূর্বরূপ হল $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right)$; $(a-x) = [A]$ এবং $a = [A]_0$ ধরে $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)$ বা, $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$		k	$\frac{1}{[A]_0}$
3A→ বিক্রিয়াজাত পদার্থ	$\frac{dx}{dt}$ বা $-\frac{d[A]}{dt}$ $= k(a-x)^3$ $(a-x) = [A]$ ধরে $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$	3	$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$ $(a-x) = [A]$ এবং $a = [A]_0$ ধরে $k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2}\right)$ বা, $\frac{1}{[A]^2} = 2k \times t + \frac{1}{[A]_0^2}$		$2k$	$\frac{1}{[A]_0^2}$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

■ বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্রের তালিকা ঃ

বিক্রিয়ার ক্রম	অর্ধায়ু	অর্ধায়ু বনাম গাঢ়ত্বের লেখচিত্র
0	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}$ বা $\frac{[A]_0}{2k}$	
1	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$ $= k'$ (k' = ধ্রুবক)	
2	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak}$ বা, $\frac{1}{[A]_0 k}$	
3	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \times \frac{3}{2a^2}$ বা, $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k'a^2}$ বা, $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k'[A]_0^2}$	

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

গাণিতিক সমস্যা ও তার সমাধান

1. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার গতিবেগ 1.5×10^{-2} mol L^{-1} min^{-1}। বিকারক পদার্থটির গাঢ়ত্ব 0.5 mol L^{-1} হলে আপেক্ষিক বিক্রিয়া হার কত?

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, বিক্রিয়া-হার $= k \cdot c$ [k = বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক বা আপেক্ষিক বিক্রিয়া হার, c = বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব]

$$\therefore \text{আপেক্ষিক বিক্রিয়া হার } (k) = \frac{\text{বিক্রিয়ার হার বা গতিবেগ}}{\text{বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব}} = \frac{1.5 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}}{0.5 \text{ mol L}^{-1}} = 3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

2. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু 15 মিনিট। বিক্রিয়াটির হার ধ্রুবক ও 80% বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হতে কত সময় লাগবে তা নির্ণয় করো। যদি বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করা হয় তবে বিক্রিয়াটির 50% সম্পূর্ণ হতে কত সময় লাগবে? [CU '15, '16, '17]

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, হার ধ্রুবক $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ এবং $t_{½} = \frac{0.693}{k}$

[যেখানে k = হার ধ্রুবক, $t_{½}$ = অর্ধায়ু, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, x = t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব হ্রাস]

প্রশ্নানুযায়ী $t_{½}$ = 15 min,

$\therefore 15 = \frac{0.693}{k}$ বা, $k = \frac{0.693}{15} \text{ min}^{-1} = 0.0462 \text{ min}^{-1}$

সুতরাং বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক (k) = 0.0462 min^{-1}।

আবার প্রশ্নানুযায়ী a = 100%, $a - x$ = (100 – 80) = 20%

$\therefore k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ এই সমীকরণ থেকে পাই, $t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{0.0462} \ln \frac{100}{20} = \frac{1}{0.0462} \ln 5$ বা, t = 34.84 min

∴ বিক্রিয়াটি 80% সম্পূর্ণ হতে 34.84 min সময় লাগবে।

শতকরা 50 ভাগ বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হওয়ার জন্য প্রয়োজনীয় সময়কে বলা হয় অর্ধায়ু ($t_{½}$)। প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না, কারণ $t_{½} = \frac{0.693}{k}$

যেহেতু বিক্রিয়াটির অর্ধায়ু = 15 min, তাই প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করলেও বিক্রিয়াটির 50% সম্পূর্ণ হতে 15 min সময় লাগবে।

3. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার 75% সম্পন্ন হতে 32 মিনিট সময় লাগে। বিক্রিয়াটির অর্ধায়ু নির্ণয় করো। [VU' 14]

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আমরা জানি $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ ... (i)

এবং $t_{½} = \frac{0.693}{k}$ ... (ii)

যেখানে k = হার ধ্রুবক, $t_{½}$ = অর্ধায়ু, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, $a - x$ = বিক্রিয়কের t সময় পর গাঢ়ত্ব।

প্রশ্নানুযায়ী a = 100%, ∴ $a - x$ = (100 – 75) = 25%

$\therefore k = \frac{1}{32} \ln \frac{100}{25} = \frac{1}{32} \ln 4$ বা, $k = 0.0433 \text{ min}^{-1}$

$\therefore t_{½} = \frac{0.693}{k}$ বা, $t_{½} = \frac{0.693}{0.0433}$ min বা, $t_{½}$ = 16 min ∴ বিক্রিয়াটির অর্ধায়ু = 16 min।

4. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার 50% সম্পন্ন হয় 1 ঘণ্টায়। বিক্রিয়াটি 90% সম্পন্ন হতে কত সময় লাগবে? [CU '13, VU '16]

➲ বিক্রিয়াটির 50% সম্পূর্ণ হতে 1 ঘণ্টা সময় লাগে।

SAKAT KUMAR RU

Scanned by CamScanner

প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $k = \frac{1}{t}\ \ln \frac{a}{a-x}$ এবং $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

যেখানে k = হার ধ্রুবক, $t_{1/2}$ = অর্ধায়ু, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, $a - x$ = t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব

প্রশ্নানুযায়ী $t_{1/2}$ = 1 hr = 60 min

$$\therefore k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{60} = 0.0115 \text{ min}^{-1}$$

বিক্রিয়াটি 90% সম্পূর্ণ হতে হলে a = 100%, $a - x$ = (100 – 90) % = 10%

$$\therefore t = \frac{1}{k}\ \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{0.0115}\ \ln \frac{100}{10} = \frac{1}{0.0115}\ \ln 10 = 200.22 \text{ min}$$

সুতরাং বিক্রিয়াটির 90% সম্পূর্ণ হতে 200.22 min সময় লাগবে।

5. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান 3.50×10^{-3} min^{-1}। বিক্রিয়াটির অর্ধায়ু কত? বিক্রিয়াটিতে বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করলে অর্ধায়ু কীরূপ পরিবর্তিত হবে? [CU '15]

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অর্ধায়ু $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ [k = হার ধ্রুবক]

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.693}{3.50 \times 10^{-3}} \text{ min} = 198 \text{ min}$$

∴ বিক্রিয়াটির অর্ধায়ু = 198 min

যেহেতু প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু ($t_{1/2}$) বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না তাই বিক্রিয়াটিতে বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করলেও অর্ধায়ু 198 min হবে।

6. দেখাও যে একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে 75% শেষ হতে যে সময় লাগে তা 50% শেষ হওয়ার সময়ের দ্বিগুণ। [CU '14, BU '12]

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আমরা জানি যে $t = \frac{1}{k}\ \ln \frac{a}{a-x}$

যেখানে k = হার ধ্রুবক, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, $a - x$ = t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব।

75% সম্পন্ন হওয়ার সময় a = 100%, $a - x$ = (100 – 75) = 25%

$$\therefore t_{75\%} = \frac{1}{k}\ \ln \frac{100}{25} = \frac{1}{k}\ \ln 4 \qquad \text{... (i)}$$

বিক্রিয়াটি 50% সম্পন্ন হওয়ার সময় a = 100%, $(a - x)$ = (100 – 50)% = 50%

$$\therefore t_{50\%} = \frac{1}{k}\ \ln \frac{100}{50} = \frac{1}{k}\ \ln 2 \qquad \text{... (ii)}$$

(i) ও (ii) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$\frac{t_{75\%}}{t_{50\%}} = \frac{\frac{1}{k}\ln 4}{\frac{1}{k}\ln 2} = \frac{\ln 4}{\ln 2} = \frac{2\ln 2}{\ln 2} = 2 \quad \text{বা, } t_{75\%} = 2 \times t_{50\%}$$

∴ বিক্রিয়াটির 75% সম্পন্ন হতে প্রয়োজনীয় সময়, 50% সম্পন্ন হওয়ার প্রয়োজনীয় সময়ের দ্বিগুণ।

7. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া A → B এর ক্ষেত্রে অর্ধায়ু 10 মিনিট। 1 ঘণ্টা পরে বিক্রিয়কের কত অংশ অবশিষ্ট থাকবে?

➲ একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $k = \frac{1}{t}\ \ln \frac{a}{a-x}$ এবং $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ যেখানে k = হার ধ্রুবক, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, $a - x$ = t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব।

প্রশ্নানুসারে $t_{1/2}$ = 10 min

$$\therefore \text{হার ধ্রুবক } k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{10} = 0.0693 \text{ min}^{-1}$$

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

1 hr = 60 min পরে অবশিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $= a - x$

$\therefore k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ থেকে পাই,

$0.0693 = \frac{1}{60} \ln \frac{a}{a-x}$ বা, $\ln \frac{a}{a-x} = 0.0693 \times 60$

বা, $\frac{a}{a-x} = e^{(0.0693 \times 60)} = 63.9$ বা, $\frac{a-x}{a} = \frac{1}{63.9} \approx \frac{1}{64}$ বা, $(a - x) = a \times \frac{1}{64}$

$\therefore$ 1 ঘণ্টা পর বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের $\frac{1}{64}$ অংশ অবশিষ্ট থাকবে।

8. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার 25% সম্পূর্ণ হতে 20 মিনিট সময় লাগে। 75% সম্পূর্ণ হতে কত সময় লাগবে?

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$

k = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক, a = বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, $a - x$ = t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব।

বিক্রিয়াটি 25% সম্পূর্ণ হওয়ার সময় $a = 100\%$, $(a - x) = (100 - 25) = 75\%$

$\therefore k = \frac{1}{t_{25\%}} \ln \frac{100}{75}$

বা, $k = \frac{1}{20} \ln \frac{4}{3} = 0.0144 \text{ min}^{-1}$

বিক্রিয়াটির 75% সম্পূর্ণ হওয়ার সময় $a = 100\%$, $(a - x) = (100 - 75)\% = 25\%$

$\therefore t_{25\%} = \frac{1}{k} \ln \frac{100}{25} = \frac{1}{0.0144} \ln 4 = 96.28 \text{ min}$

$\therefore$ বিক্রিয়াটির 75% সম্পূর্ণ হতে 96.28 min সময় লাগবে।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

14. 27°C তাপমাত্রায় একটি প্রথম ক্রম গ্যাসীয় বিক্রিয়ার 20% সম্পন্ন হতে 15 min সময় লাগে। ওই একই পরিমাণ 37°C তাপমাত্রায় সম্পন্ন হতে 5 min সময় লাগে। বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ শক্তি নির্ণয় করো। [CU '18]

➲ ধরি, 27°C উষ্ণতায় বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব (a) = 100% এবং হার ধ্রুবক = k

$$\therefore k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{15}\ln\frac{100}{(100-20)} = \frac{1}{15}\ln\frac{100}{80}$$

37°C উষ্ণতায় বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k'

$$\therefore k' = \frac{1}{5}\ln\frac{100}{(100-20)} = \frac{1}{5}\ln\frac{100}{80} \quad \therefore \frac{k'}{k} = 3.$$

আরহেনিয়াসের সমীকরণ অনুসারে, $\ln\frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$

$$\text{বা, } \ln 3 = \frac{E_a}{8.314}\left[\frac{1}{300} - \frac{1}{310}\right] = \frac{E_a}{8.314}\left[\frac{10}{300\times310}\right]$$

$$\text{বা, } E_a = 84944\ \text{Jmol}^{-1} = 84.9\ \text{kJ mol}^{-1}$$

15. যদি কোনো একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার 1 মিনিটে 1% বিক্রিয়ক পদার্থ বিয়োজিত হয় তবে 1 ঘণ্টা পরে শতকরা কত ভাগ বিক্রিয়ক পদার্থ অবশিষ্ট থাকবে? [VU '12]

➲ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$

যখন t = 1 min তখন $k = \frac{1}{1}\ln\frac{100}{99}$ [যেখানে a = 100, $(a - x)$ = 100 – 1 = 99%]

বা, k = 0.01 min^{-1}

∴ 1 hr = 60 min পরে অবশিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব = $a - x$.

∴ $k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$ থেকে পাই,

$0.01 = \frac{1}{60}\ln\frac{a}{a-x}$ বা, $\ln\frac{a}{a-x} = 0.6$

বা, $\frac{a}{a-x} = e^{0.6} = 1.82$ বা, $\frac{a-x}{a} = \frac{1}{1.82}$

বা, $(a - x) = \frac{1}{1.86} \times a = \frac{100}{1.86} = 54.94$

∴ 1 hr পরে 54.94% অবশিষ্ট থাকবে।

16. একটি সমান গাঢ়ত্বের ইথাইল অ্যাসিটেট ও NaOH দ্রবণের 5 মিনিটে 25% সাবানীভবন হয়। 10 মিনিট পর কত শতাংশ সাবানীভবন হবে? [BU '15]

➲ $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

উক্ত বিক্রিয়াটি দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner

দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, $k = \frac{1}{t} \times \frac{x_1}{(a-x_1)a}$

বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব a এবং $x_1 = a \times 25\% = \frac{a}{4}$

যখন $t = 5$ min, $k = \frac{1}{5} \times \frac{\frac{a}{4}}{\left(a-\frac{a}{4}\right) \times a} = \frac{1}{15a}$

যখন, $t = 10$ min, $\frac{1}{15a} = \frac{1}{10} \times \frac{x_2}{(a-x_2)a}$

বা, $\frac{1}{15} = \frac{x_2}{10a - 10x_2}$

বা, $x_2 = 0.4a = 40\%$

অতএব 10 min পর 40% সাবানীভবন হবে।

SAKAT KUMAR RUJ

Scanned by CamScanner