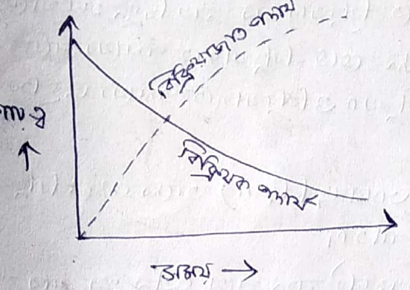
রাসায়নিক গতিবিদ্যা

একক সময়ে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্ব হ্রাস বা কোনো বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির পরিমানকে উক্ত বিক্রিয়ার হার বা গতিবেগ বলে।

$$A \rightarrow B$$



বিক্রিয়ক 'A' অন্তর্হিত হওয়ার হার

$= \dfrac{A \text{ গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের মান}}{\text{উক্ত গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় সময়}} = -\dfrac{\Delta[A]}{\Delta t}$

বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব সময়ের সাথে সাথে হ্রাস পায় তাই ঋনাত্মক চিহ্ন।

বিক্রিয়াজাত 'B' এর উৎপন্ন হওয়ার হার

$= \dfrac{B \text{ গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের মান}}{\text{উক্ত গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় সময়}} = \dfrac{\Delta[B]}{\Delta t}$.

$\therefore$ বিক্রিয়ার হার $(r) = -\dfrac{\Delta[A]}{\Delta t} = \dfrac{\Delta[B]}{\Delta t}$

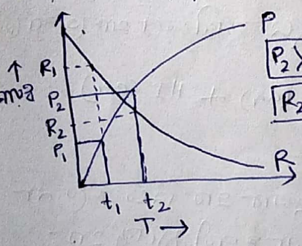
◎ রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ার হার প্রকাশের সাধারন সমীকরন —

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

বিক্রিয়ার হার $(r) = -\dfrac{1}{a}\dfrac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\dfrac{1}{b}\dfrac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dfrac{1}{c}\dfrac{\Delta[C]}{\Delta t} = \dfrac{1}{d}\dfrac{\Delta[D]}{\Delta t}$.

◻ গড় - বিক্রিয়ার হার :-

একটি নির্দিষ্ট সময়ের ব্যবধানে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন ও উক্ত সময়ের অনুপাত কে ঐ সময়ের ব্যবধানে বিক্রিয়াটির গড় - বিক্রিয়া হার বলা হয়।



$P_2 > P_1$

$R_2 < R_1$

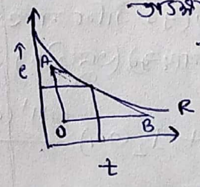
$r_{av} = \dfrac{[P_2]-[P_1]}{t_2 - t_1} = \dfrac{\Delta[P]}{\Delta t}$

$r_{av} = \dfrac{[R_2]-[R_1]}{t_2 - t_1} = -\dfrac{\Delta[R]}{\Delta t}$

রাসায়নিক বিক্রিয়ার গড় - হার প্রকৃত বিক্রিয়ার হার নির্দেশ করে না।

তাৎক্ষনিক বিক্রিয়ার হার :-

কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার যে কোনো মুহূর্তে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব হ্রাস বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির হারকে বিক্রিয়াটির তাৎক্ষনিক বিক্রিয়া-হার বলা হয়।



তাৎক্ষনিক বিক্রিয়ার হার

$= -\dfrac{dR}{dt} = \dfrac{OA}{OB} =$

= স্পর্শকের নতি

তাৎক্ষনিক বিক্রিয়ার হারই হল ঐ মুহূর্তে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রকৃত হার।

Scanned by CamScanner

রাসায়নিক বিক্রিয়া- হার নিয়ন্ত্রকারী বিষয়:—

(i) স্থির উষ্ণতায় কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পেলে বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়, এজন্য যেকোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার শুরুতে হার সর্বোচ্চ হয়।

(ii) প্রায় সব প্রকার রাসায়নিক বিক্রিয়ার (তাপমোচী / তাপগ্রাহী) ক্ষেত্রে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়, সাধারণভাবে প্রতি 10°C উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ার হার প্রায় দ্বিগুন হয়ে থাকে।

(iii) রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক পদার্থের অন্তর্বর্তী বন্ধন ভেঙে বিক্রিয়াজাত পদার্থের মধ্যে নতুন বন্ধন গঠন হয়ে থাকে, তাই বিক্রিয়ার হার বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে।
যেসমস্ত ক্ষেত্রে বিক্রিয়ক কঠিন পদার্থ হয়ে থাকে (অসমসত্ত্ব বিক্রিয়া) তাদের ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার বিক্রিয়কের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফলের সহিত সমানুপাতিক।

iv) ধনাত্মক অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি এমন একটি নতুন পথে চালিত হয় যার সক্রিয়করণ শক্তি মান, অনুঘটকের অবর্তমানে বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি অপেক্ষা অনেক কম হওয়ায় বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়।

"বিক্রিয়ার হার একক = $\frac{\text{গাঢ়ত্ব}}{\text{সময়}}$ = $mol\ L^{-1}\ sec^{-1}$;"

বিক্রিয়ার হার সমীকরণ:—

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$; ভরক্রিয়ার সূত্রানুযায়ী,

বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, বিক্রিয়া চলাকালীন যেকোনো মুহূর্তের হার $= K[A]^a[B]^b$; বেশীর ভাগক্ষেত্রে ভরক্রিয়া সূত্র থেকে প্রাপ্ত বিক্রিয়ার হার, পরীক্ষালব্ধ ফলাফল থেকে প্রাপ্ত বিক্রিয়ার হারের সঙ্গে সংগতিপূর্ণ হয় না যেমন—

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,

ভরক্রিয়ার সূত্রানুযায়ী বিক্রিয়ার হার $= K[N_2O_5]^2$ কিন্তু

পরীক্ষালব্ধ ফলাফল থেকে প্রাপ্ত বিক্রিয়ার হার $= K[N_2O_5]$.

প্রকৃতপক্ষে বিক্রিয়ার হার সমীকরণ পরীক্ষার সাহায্যে নির্ণয় করা হয়। এর সঙ্গে বিক্রিয়ার গাণিতিক সমীকরণের কোনো সম্পর্ক নেই। এমনকি বিক্রিয়ার গতিসূত্রে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী সকল বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের রাশি নাও থাকতে পারে। আবার গাণিতিক সমীকরণে অনুপস্থিত এমন কোনো পদার্থের (অনুঘটক) গাঢ়ত্ব পরীক্ষালব্ধ গতিসূত্রের সমীকরণে থাকতে পারে।

$$CH_3COCH_3(aq) + I_2(aq) \xrightarrow{H^+(cat)} CH_3COCH_2I(aq) + HI(aq)$$

বিক্রিয়ার হার $= K[CH_3COCH_3][H^+]$

এক্ষেত্রে গাণিতিক সমীকরণে উপস্থিত I_2 গাঢ়ত্বের উপর বিক্রিয়ার হার নির্ভর করে না কিন্তু অনুঘটক হিসাবে উপস্থিত H^+ গাঢ়ত্বের উপর বিক্রিয়া পরীক্ষালব্ধ হার নির্ভরশীল।

Scanned by CamScanner

বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক :-

ধরা যাক কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়া $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, যার বিক্রিয়ার গতিসূত্র বা বিক্রিয়ার হার $= K[A]^a[B]^b$; যেখানে K হল সমানুপাতিক ধ্রুবক বা বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক। এখন $[A] = 1, [B] = 1$ হলে বিক্রিয়ার হার $= K$,

অর্থাৎ কোনো নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিক্রিয়কগুলির একক গাঢ়ত্বের কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হারকে উক্ত উষ্ণতায় ঐ বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক বলে।

বিক্রিয়ার হার- ধ্রুবকের সাধারন বৈশিষ্ট্য :—

(i) স্থির উষ্ণতায় একটি নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে হার ধ্রুবকের মান নির্দিষ্ট। উষ্ণতার পরিবর্তনে হার ধ্রুবকের মান পরিবর্তন হয়।

(ii) স্থির উষ্ণতায় বিক্রিয়ার হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করলেও, বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না।

(iii) বিক্রিয়ার প্রারম্ভিক দশা থেকে অন্তিম দশা পর্যন্ত হার ধ্রুবকের মান একই থাকে। হার ধ্রুবকের মান বেশি বা কম হলে বিক্রিয়ার বেগ যথাক্রমে ~~[illegible]~~ বেশী ~~হয়~~। বা কম হয়;

(iv) বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের একক বিক্রিয়ার সামগ্রিক ক্রম ও সময়ের এককের উপর নির্ভরশীল।

☐ রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রম (Order of chemical reaction) :—

"কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়ার হার সমীকরণে সকল গাঢ়ত্ব রাশির ঘাত সমূহের সমষ্টিকে উক্ত বিক্রিয়ার ক্রম বলা হয়।"

ধরা যাক $aA + bB \longrightarrow dD + eE$ একটি সাধারন সমিতযুক্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া যার পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া- হার সমীকরন $= K[A]^\alpha[B]^\beta$ ($K =$ হার ধ্রুবক), এখন α, β ... (পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হারে A ও B গাঢ়ত্ব রাশির ঘাত) মান প্রদত্ত বিক্রিয়ার সমিত সমীকরণে ~~[illegible]~~ বিক্রিয়ক A, B এর অনুসংখ্যা (a, b) মান সহিত এক হতেও পারে, নাও পারে। সমীকরণে α হল বিক্রিয়ক A এর সাপেক্ষে প্রদত্ত বিক্রিয়ার ক্রম, β হল বিক্রিয়ক B এর সাপেক্ষে বিক্রিয়ার ক্রম। আর বিক্রিয়ার সামগ্রিক ক্রম $n = \alpha + \beta$ ।

উদাহরন - $2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$ পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়ার-হার সমীকরন, বিক্রিয়ার হার $= K[NO_2][F_2]$, NO_2 সাপেক্ষে ক্রম $= 1$, F_2 সাপেক্ষে ক্রম $= 1$, সামগ্রিক ক্রম $= 2$।

বৈশিষ্ট্য :—

(i) মৌলিক বা সরল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার সমিত সমীকরন থেকে বিক্রিয়াটির সামগ্রিক ক্রম নির্ণয় করা যায়। এক্ষেত্রে $a = \alpha$ এবং $b = \beta$ হবে কিন্তু জটিল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এদের মান ভিন্ন হয় থাকে, সেক্ষেত্রে সবচেয়ে ধীরগতিসম্পন্ন ধাপের উপর নির্ভরশীল।

যেমন $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ বিক্রিয়ার সামগ্রিক ক্রম $n = 1 + 1 = 2$ (সরল বিক্রিয়া)

(ii) বিক্রিয়ার ক্রম পূর্ণসংখ্যা, ভগ্নাংশ এমনকি শূন্য হতে পারে।

উদা:- $CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$; বিক্রিয়ার হার $= K[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$ $n = 1 + 1/2 = 3/2$

Scanned by CamScanner

□ বিক্রিয়ার হার-ধ্রুবকের একক:—

$aA \longrightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ। বিক্রিয়াটির ক্রম $= n$,

বিক্রিয়ার হার $= k[A]^n$

$$K = \frac{\text{বিক্রিয়ার হার}}{[A]^n} = \frac{\text{বিক্রিয়া হারের একক}}{(\text{গাঢ়ত্বের একক})^n} = \frac{dc/dt}{c^n}$$

$$= (mol\ L^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$$

□ বিক্রিয়ার আণবিকতা (Molecularity of a Reaction):—

আণবিকতা শব্দটি কেবলমাত্র মৌলিক বা একক ধাপসম্পন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হয়, জটিল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এর কোনো অর্থ নেই।

মৌলিক বিক্রিয়ায় সর্বনিম্ন যতগুলি বিক্রিয়ক অণু, পরমাণু, আয়ন প্রয়োজন হয় সেই সংখ্যাকে ঐ মৌলিক বিক্রিয়াটির আণবিকতা বলা হয়।

নিম্নলিখিত বিক্রিয়া মৌলিক হলে,

$$Br(g) + H_2(g) \longrightarrow HBr(g) + H(g)$$

এক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার $= K[Br][H_2]$, সুতরাং বিক্রিয়ার ক্রম $n = 1+1 = 2$। বিক্রিয়াটির আণবিকতা $= 2$

যেহেতু বিক্রিয়াতে অংশগ্রহণকারী অণুর সংখ্যা দুই, তাই বিক্রিয়াটির আণবিকতা $= 2$ অর্থাৎ এটি দ্বি-আণবিক বিক্রিয়া। সাধারণত আণবিকতার মান তিনের বেশী হয় না।

নিম্নলিখিত বিক্রিয়া জটিল হলে,

প্রতিটি জটিল বিক্রিয়া একাধিক ধাপের মাধ্যমে সংঘটিত হয়। যেখানে প্রতিটি ধাপই একটি একক বা মৌলিক ধাপ; এখন কোন একটি মৌলিক ধাপের আণবিকতার মান হল ঐ ধাপে সংঘটিত মৌলিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী অণু, পরমাণু বা আয়নের সংখ্যা। অর্থাৎ জটিল বিক্রিয়ার সামগ্রিক আণবিকতা কথাটি অর্থহীন।

$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O$ বিক্রিয়াটি দুটি ধাপে সম্পন্ন হয়

প্রথম ধাপ:- $2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2 + H_2O_2$; আণবিকতা হল $= 3$

দ্বিতীয় ধাপ: $H_2O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$; আণবিকতা হল $= 2$, কিন্তু সমগ্র বিক্রিয়াটির একক ভাবে আণবিকতা নির্ণয় করা যায় না।

Imp

বিক্রিয়ার ক্রম	আণবিকতা
i) এটি পরীক্ষালব্ধ রাশি, এর সাথে বিক্রিয়ার সমতাযুক্ত সমীকরণে বিক্রিয়কের সহগ বা অণুসংখ্যার সাথে সম্পর্ক নেই।	i) এটি তাত্ত্বিক রাশি, এর মান সমতাযুক্ত বিক্রিয়ার উপস্থিত বিক্রিয়কে সহগ বা কণাসংখ্যার যোগফলের সহিত সমান।

Scanned by CamScanner

বিক্রিয়ার ক্রম	আণবিকতা
i) $nA \rightarrow pdt$ এক্ষেত্রে n এর মান পূর্ণ সংখ্যা, ভগ্নাংশ বা শূন্য হতে পারে।	ii) আণবিকতা সর্বদা পূর্ণ সংখ্যা। এর মান কখনোই শূন্য বা ভগ্নাংশ হতে পারে না।
iii) জটিল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার ক্রম সবচেয়ে ধীর গতি সম্পন্ন ধাপের উপর নির্ভরকরে।	ii) এক্ষেত্রে প্রতিটি মৌলিক বিক্রিয়ার নিজস্ব আণবিকতা থাকে।
iv) চাপ, উষ্ণতা বা বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর বিক্রিয়ার ক্রমের মান নির্ভরশীল।	iv) চাপ, উষ্ণতা বা বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের মাধ্যমে আণবিকতা পরিবর্তিত হয় না। একটি নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এর মান ধ্রুবক।

সরল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে: বিক্রিয়ার ক্রম = আণবিকতা

জটিল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে: বিক্রিয়ার ক্রম ≠ আণবিকতা

□ অন্তর্বর্তী পদার্থ (Intermediate) / বিক্রিয়ার হার নির্ণায়ক ধাপ (r/d step):—

(1) কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রিয়াকৌশল বা মেকানিজম জানতে গেলে প্রতিটি ধাপে কি কি বন্ধন ভাঙে এবং কি কি নতুন বন্ধন তৈরী হয় এবং প্রতিটি ধাপে সৃষ্ট অন্তর্বর্তী পদার্থের সঠিক বিবরণের প্রয়োজন হয়। এখন একাধিক ধাপে সংঘটিত কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার যেকোনো একটি ধাপে উৎপন্ন পদার্থ যা পরবর্তী ধাপের অংশগ্রহণকারী বিক্রিয়ক এবং সেটি সম্পূর্ণরূপে নিঃশেষিত হয়ে যায় তাকে অন্তর্বর্তী পদার্থ বলা হয়। অধিকাংশ ক্ষেত্রে অন্তর্বর্তী পদার্থকে বিক্রিয়া-সিস্টেম থেকে বিচ্ছিন্ন (isolate) করা যায় না, এবং সামগ্রিক সমিত সমীকরণে এর কোনো উল্লেখ থাকে না। এর অস্তিত্ব কেবলমাত্র পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করা সম্ভব।

$$2NO(g) + Cl_2 \rightarrow 2NOCl(g)$$ [সামগ্রিক রাসায়নিক বিক্রিয়া]

এই বিক্রিয়াটির সম্ভাব্য মেকানিজম হল—

$$NO(g) + Cl_2 \rightarrow NOCl_2(g)$$
$$NO + NOCl_2 \rightarrow 2NOCl(g)$$

সামগ্রিক বিক্রিয়া: $2NO(g) + Cl_2 \rightarrow 2NOCl(g)$

এক্ষেত্রে বিক্রিয়ায় অন্তর্বর্তী যৌগ হল $NOCl_2$ যা সামগ্রিক বিক্রিয়া সমীকরণে অনুপস্থিত।

(2) Rate determining step:—

একাধিক ধাপে সমন্বিত কোনো জটিল রাসায়নিক বিক্রিয়ায় সবচেয়ে মন্থর গতিসম্পন্ন মৌলিক ধাপটিই বিক্রিয়ার সামগ্রিক হার নির্ণয় করে, সেই ধাপটিই হল বিক্রিয়ার হার নির্ণায়ক ধাপ।

$(CH_3)_3COH + HI \rightarrow (CH_3)_3CI + H_2O$ বিক্রিয়াটি দুটি ধাপের সমন্বয়ে গঠিত

Scanned by CamScanner

প্রথম ধাপ :- কার্বোক্যাটায়ন গঠন (হার নিয়ন্ত্রক ধাপ).

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{r.d.s} CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{(+)}}} + \bar{O}H \quad [\text{slow step}]$$

দ্বিতীয় ধাপ : নিউক্লিওফাইল সংযোজন

$$(CH_3)_3C^+ + I^{(-)} \longrightarrow (CH_3)_3CI \quad \text{fast.}$$

☐ শূন্য ক্রম বিক্রিয়া (zero order reaction) :—

যে সব বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ার হার বিকারকের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নয়, তাদের শূন্য ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়।

ধরা যাক একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া $nA \longrightarrow \text{product}$

বিক্রিয়ার হার $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n$ [এখানে n = শূন্য]

$$\Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$

$$\Rightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k\int_{t=0}^{t=t} dt \quad [\text{integration করে পাই}]$$

বিক্রিয়া শুরুর সময় বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $[A]_0$ আর যেকোন সময় $t=t$ তে গাঢ়ত্ব $[A]$।

$$\Rightarrow -([A]-[A]_0) = (t-0)k$$

$$\Rightarrow [A]_0 - [A] = k.t$$

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

⊙ ধরা যাক যখন $t = t_{comp}$ তখন বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ শেষ হবে অর্থাৎ তখন $[A]=0$

$$k = \frac{[A]_0 - 0}{t_{comp}} \Rightarrow \boxed{t_{comp} = \frac{[A]_0}{k}}$$

কাজেই শূন্য ক্রম বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হওয়ার জন্য প্রয়োজনীয় সময় হল বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব ও হার-ধ্রুবকের অনুপাত।

⊙ কোনো বিক্রিয়া চলাকালীন যে সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের অর্ধেক হয়, তাকে বিক্রিয়ার অর্ধজীবন কাল বা অর্ধায়ু ($t_{1/2}$) বলে, এখন শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, $t=t_{1/2}$ এ $[A] = [A]_0/2$ অর্থাৎ-

$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t} \quad \text{এখন,} \quad k = \frac{[A]_0 - [A]_0/2}{t_{1/2}}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}}$$

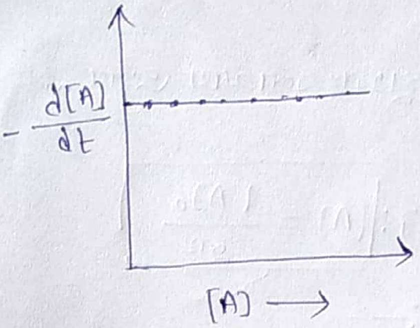
$t_{1/2} \propto [A]_0$ অর্থাৎ অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক।

Scanned by CamScanner

শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার লেখচিত্র:—

(a) বিক্রিয়ার হার বনাম ঘনত্ব

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



(b) বিক্রিয়ার ঘনত্ব বনাম সময়

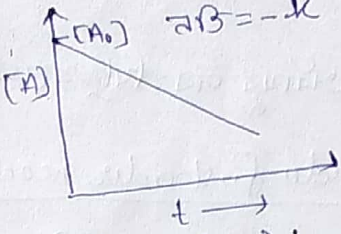
$$k = \frac{[A]_0 - [A]}{t}$$

$$\Rightarrow kt = [A_0] - [A]$$

$$\Rightarrow [A] = [A_0] - kt$$

$$y = c + mx$$

নতি = $-k$

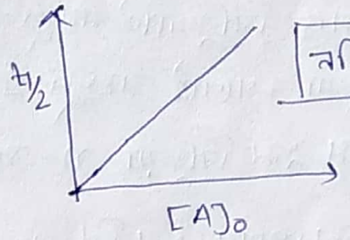


(c) $t_{1/2}$ বনাম $[A_0]$

আমরা জানি, $t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2k}$

$y = mx + c$

$c = 0$. অর্থাৎ মূলবিন্দুগামী সরলরেখা



নতি = $\frac{1}{2k}$

① প্রথম ক্রম বিক্রিয়া (First order of reaction):—

যে সব বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ার-হার বিক্রিয়কের ঘনত্বের প্রথম ঘাতের সমানুপাতিক তাদের প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়।

ধরা যাক প্রথম ক্রম বিক্রিয়া— $A \rightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ,

এখন বিক্রিয়ার হার $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ k হল বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক

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

সমাকলন করে পাই, $$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k\int_{t=0}^{t=t} dt$$

অর্থাৎ প্রারম্ভিক দশায় ($t=0$) বিক্রিয়কের ঘনত্ব $[A]_0$ এবং t সময় পর ঘনত্ব $[A]$

$$\Rightarrow -\ln\frac{[A]}{[A]_0} = k(t-0)$$

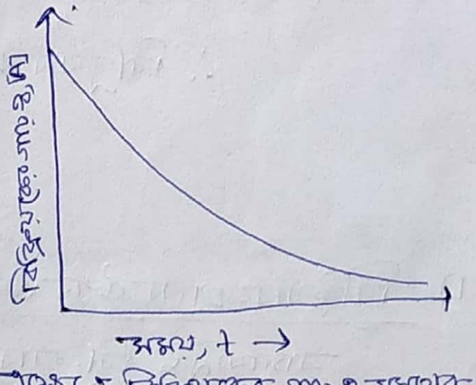
$$\Rightarrow \ln [A_0]/[A] = kt$$

$$\Rightarrow \boxed{k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[A]_0}{[A]}}$$

লেখচিত্র:— $[A]$ vs t

$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$$



যখন $t = t_{1/2}$ তখন বিক্রিয়কের ঘনত্ব $[A]_0/2$;

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k}\log\frac{[A]_0}{[A]_0/2} = \frac{0.693}{k}$$

এক্ষেত্রে বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক ঘনত্বের উপর অর্ধায়ু নির্ভর করে না। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় অর্ধায়ু বিক্রিয়া-হার ধ্রুবকের ব্যস্তানুপাতিক।

$$\boxed{t_{1/2} \propto \frac{1}{k}}$$

এক্ষেত্রে বিক্রিয়কের ঘনত্ব সময়ের সাথে সূচকীয় সূত্রানুসারে হ্রাস পায়।

Scanned by CamScanner

উপরিউক্ত লেখচিত্র থেকে দেখা যায় যে সময়ের সাথে সাথে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব সূচকীয় সূত্রানুসারে হ্রাস পায়। $[A] = [A]_0 e^{-kt}$; যেখানে $[A]$ ও $[A]_0$ হল বিক্রিয়ার শুরুতে এবং t সময় পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব। এখন বিক্রিয়াটি যখন সম্পূর্ণ হবে তখন $[A]$ মান শূন্য হবে। অর্থাৎ $0 = [A]_0 e^{-kt}$ এখন $[A]_0 \neq 0$

অর্থাৎ $e^{-kt} = 0$ হবে যদি $t = \infty$

অর্থাৎ বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হতে অসীম সময়ের প্রয়োজন। সুতরাং বলা যায় প্রথম ক্রম বিক্রিয়া কখনোই সম্পূর্ণ হয় না।

প্রথম ক্রম বিক্রিয়া n-সংখ্যক অর্ধায়ু পর বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব: $[A] = \frac{[A]_0}{2^n}$

● ছদ্ম প্রথম ক্রম বিক্রিয়া (pseudo first order reaction):—

যে সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া দ্রবণে সংঘটিত হয় (যেমন আর্দ্রবিশ্লেষণ) তাদের ক্ষেত্রে দ্রবণের দ্রাবক অণুর গাঢ়ত্বের পরিবর্তন বিক্রিয়ার হারের উপর কোনো প্রভাব ফেলে না এক্ষেত্রে বিক্রিয়াটি কেবলমাত্র (দ্রাব) বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল এবং উক্ত বিক্রিয়কের সাপেক্ষে বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রম হয়ে থাকে, এদের ছদ্ম প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়।

যেমন আম্লিক মাধ্যমে সুক্রোজের আর্দ্রবিশ্লেষণ

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

আপাতদৃষ্টিতে বিক্রিয়ার হার $= k'[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$ কিন্তু পরীক্ষালব্ধ ফলে দেখা যায়, বিক্রিয়াটি প্রথম ক্রমে এবং বিক্রিয়ার হার $= k[C_{12}H_{22}O_{11}]$। অর্থাৎ বিক্রিয়াটি কেবলমাত্র সুক্রোজের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল। জলের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না কারণ জলীয় দ্রবণে জলের গাঢ়ত্ব সুক্রোজের গাঢ়ত্ব অপেক্ষা অনেক বেশী থাকায় বিক্রিয়ার ফলে জলের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন খুবই নগণ্য তাই জলের গাঢ়ত্বকে এক্ষেত্রে ধ্রুবক ধরা হয়।

$$\therefore \text{বিক্রিয়ার হার} = k'[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O]$$
$$= k' \times [H_2O]\cdot[C_{12}H_{22}O_{11}]$$
$$= k[C_{12}H_{22}O_{11}] \quad [\because k = k' \times [H_2O]]$$

□ বিক্রিয়ার হারের উপর উষ্ণতার প্রভাব / আরহেনিয়াস সমীকরণ:—

রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বৃদ্ধি পায়, সাম্যাবস্থায় উপনীত হওয়ার পূর্বে পর্যন্ত তাপমোচী/তাপগ্রাহী উভয় প্রকার বিক্রিয়ার হার সাধারণত $10°C$ উষ্ণতা বৃদ্ধিতে দুই বা তিনগুণ বৃদ্ধি পায় একে উষ্ণতা গুণাঙ্ক বলা হয়।

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} \simeq 2 \text{ or } 3 = \text{উষ্ণতা গুণাঙ্ক।}$$

Scanned by CamScanner

বিক্রিয়ার-হার ধ্রুবক ও উষ্ণতার মধ্যে সম্পর্কের সমীকরণ —

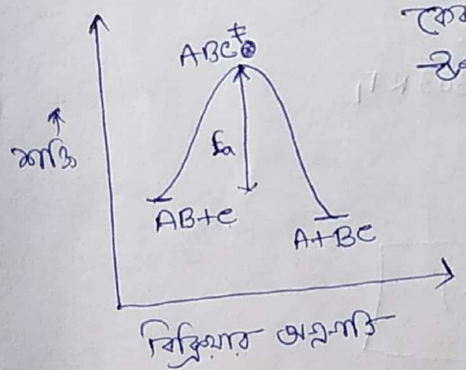
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$ যা আরহেনিয়াসের সমীকরণ নামে পরিচিত।

যেখানে k = বিক্রিয়ার-হার ধ্রুবক; T = পরম উষ্ণতা; R = সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক এবং A ও E_a হল দুটি ধ্রুবক যাদের মান বিক্রিয়ার প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। 'A' কে বলা হয় কম্পাঙ্ক গুণাঙ্ক (frequency factor). 'A' একক ও হার-ধ্রুবকের একক অভিন্ন হয়। $e^{-E_a/RT}$ রাশিটি এককহীন। E_a হল সক্রিয়করণ শক্তি (Activation energy). যেহেতু $e^{-E_a/RT}$ রাশিটি এককহীন তাই E_a একক ও RT একক একই হবে। E_a একক হল $kcal\,mol^{-1}$ বা $kJ\,mol^{-1}$।

① সক্রিয়করণ শক্তি (Activation Energy) E_a —

কোনো বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলি ন্যূনতম যে শক্তি জনিত বাধা অতিক্রম করে বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হয়, তাকে সক্রিয়করণ শক্তি বলা হয়, এর মান সবসময় বিক্রিয়ক ~~অণুগুলির গড়শক্তি~~ এবং বিক্রিয়াজাত অণুগুলির গড়শক্তি অপেক্ষা বেশী হয়।

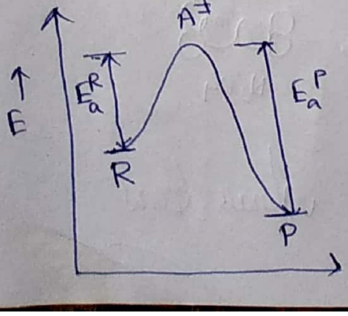
নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সক্রিয়করণ শক্তির মান নির্দিষ্ট নয়, কেবলমাত্র বিক্রিয়ার প্রকৃতি, পরম উষ্ণতা, অনুঘটকের উপস্থিতির উপর নির্ভর করে।



$$AB + C \rightarrow ABC^{\ddagger} \rightarrow A + BC$$

~~A→~~ শক্তির পরিলেখচিত্র থেকে বলা যায় বিক্রিয়ক অণু (AB, C) গুলি পরস্পরের সাথে সংঘর্ষে লিপ্ত হয়ে উচ্চশক্তি সম্পন্ন সক্রিয় জটিল যৌগ ($ABC^{\ddagger}$) গঠন করে যার শক্তি বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত অণুগুলির গড়শক্তি অপেক্ষা বেশী; এই সর্বোচ্চশক্তি সম্পন্ন জটিল অবস্থাটি হল অন্তর্বর্তী অবস্থা বা transition state, সাধারণত কোনো বিক্রিয়ার অন্তর্বর্তী অবস্থাকে বিক্রিয়া-সিস্টেম থেকে পৃথক করা যায় না। এটি কিছু পরিমাণ শক্তি বর্জন করে দ্রুত বিয়োজিত হয়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হয়। এই শক্তি বিয়োজনের মানের উপর নির্ভর করে রাসায়নিক বিক্রিয়া দুটি ভাগে বিভক্ত —

(a) তাপমোচী বিক্রিয়া (b) তাপগ্রাহী বিক্রিয়া



$R \rightarrow P$

যেখানে E_a^R হল সম্মুখমুখী বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি আর E_a^P হল পশ্চাৎমুখী বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি।

বিক্রিয়া তাপ $\Delta H = E_a^R \sim E_a^P$

যখন $E_a^R < E_a^P$ তাপদায়ী বিক্রিয়া

$E_a^R > E_a^P$ তাপগ্রাহী বিক্রিয়া

(২)

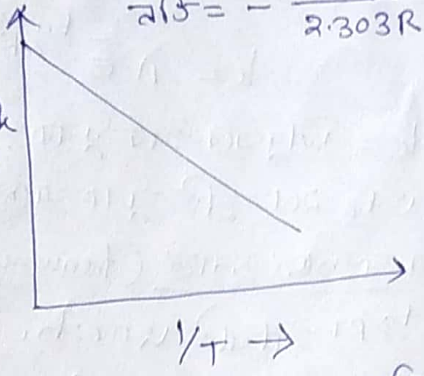
○ লেখচিত্র থেকে সক্রিয়করণ শক্তি নির্ণয়:—

আমরা জানি $k = Ae^{-E_a/RT}$

(taking log in b.s.) $\log_e k = \log_e A - E_a/RT$

$\Rightarrow \ln k = \ln A - E_a/RT$

$\Rightarrow \log_{10} k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$



অর্থাৎ log k বনাম 1/T লেখচিত্রে প্রাপ্ত সরলরেখার নতির মান থেকে সক্রিয়করণ শক্তির মান নির্ণয় করা যায়।

○ ধরা যাক দুটি ভিন্ন উষ্ণতায়, T_1 ও T_2 ($T_2 > T_1$) কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান যথাক্রমে k_1 ও k_2। সুতরাং আরহেনিয়াসের সমীকরণ অনুযায়ী,

$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$ এবং $k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$

$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$ —(i) $\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2}$ —(ii)

এখন সমীকরণ (ii) হতে (i) বিয়োগ করে পাই,

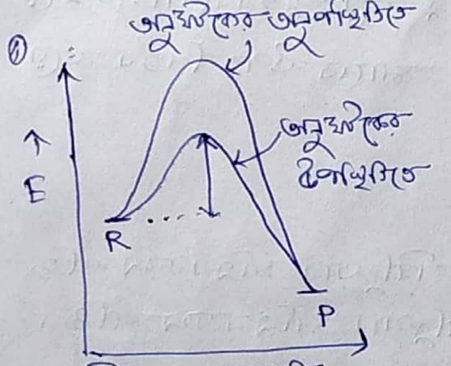
$$\log k_2 - \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \frac{E_a}{2.303RT_1}$$

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\boxed{\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]}$$

এখন $T_2 > T_1$ হলে $k_2 > k_1$ অর্থাৎ হার ধ্রুবকের মান বৃদ্ধি পায়।

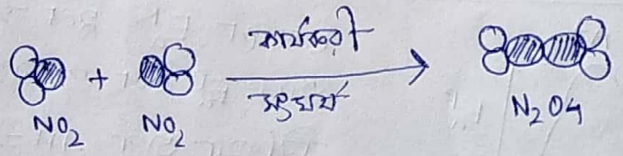
○



অনুঘটকের উপস্থিতিতে সক্রিয়করণ শক্তির মান হ্রাস পায়, বিক্রিয়ার হার ত্বরান্বিত হয়।

○ বিক্রিয়া হারের সংঘর্ষ তত্ত্ব:— (Collision theory)

প্রতিটি সংঘর্ষই বিক্রিয়া ঘটাতে পারে না, কেবলমাত্র যে সংঘর্ষগুলির ফলে ~~বিক্রিয়াজাত~~ বিক্রিয়ক পদার্থ বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হয় তাদের কার্যকরী সংঘর্ষ বলে। কার্যকরী সংঘর্ষের শক্তি = সূচনাশক্তি = সক্রিয়করণ শক্তি + অণুগুলির গড়শক্তি



Scanned by CamScanner