Dr. Sachinath Bera SMHGC

রাসায়নিক গতিবিদ্যা

Chemical Kinetics

□ বিক্রিয়ার হার বা গতি (Rate of a reaction):

বিক্রিয়ার হার বলতে বোঝায়, একক সময়ে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন,

উদাহরণ: $PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$

$$\text{বিক্রিয়াটির গতি} = \frac{PCl_5 \text{ এর গাঢ়ত্বের হ্রাস}}{\text{বিক্রিয়ার সময়}} = \frac{PCl_3 \text{ বা } Cl_2 \text{ এর গাঢ়ত্বের বৃদ্ধি}}{\text{বিক্রিয়ার সময়}}$$

ধরাযাক, dt সময়ে বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন dc এবং dx হলে, বিক্রিয়ার হারকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা হয়-

$$\text{বিক্রিয়ার হার} (R) = \frac{dx}{dt} \text{ or } \frac{-dc}{dt}$$

□ বিক্রিয়ার হারের একক:

সাধারণত পদার্থের গাঢ়ত্ব, মোল/লিটার এবং সময় মিনিট বা সেকেন্ডে প্রকাশ করা হয়, সুতরাং বিক্রিয়ার হারের একক হল মোল লিটার$^{-1}$ সেকেন্ড$^{-1}$ or মোল লিটার$^{-1}$ মিনিট$^{-1}$,

□ গতি সমীকরণ (Rate equation):

কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতির সঙ্গে বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের সম্পর্কের সূত্রকে গতিসূত্র এবং বিক্রিয়ার হার প্রকাশক সমীকরণকে গতি সমীকরণ বলা হয়।

উদাহরণ:

(i) $A + B \longrightarrow P + Q \quad R = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = \frac{dC_Q}{dt}$

(ii) $aA + bB \longrightarrow pP + qQ \quad R = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{p}\frac{dC_P}{dt} = \frac{1}{q}\frac{dC_Q}{dt}$

এখানে, C_A, C_B, C_P এবং C_Q যথাক্রমে A, B, P এবং Q এর গাঢ়ত্ব প্রকাশক।

□ কোনো বিক্রিয়ার গতি বিভিন্ন বিষয়ের উপর নির্ভর করে, যথা- (i) বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্ব (ii) উষ্ণতা (iii) চাপ (iv) বিক্রিয়কের প্রকৃতি (v) অনুঘটক (vi) দ্রাবকের প্রকৃতি ইত্যাদি,

(2)

বিক্রিয়ার ক্রম (Order of a Reaction)

কোনো বিক্রিয়ার ক্রম বলতে বোঝায় — ঐ বিক্রিয়াটির হার নির্দেশক সমীকরণে ব্যবহৃত বিক্রিয়ক সমূহের গাঢ়ত্বের ঘাতের যোগফল।

কোনো বিক্রিয়ার হার নির্দেশক সমীকরণ $-\frac{dc}{dt} = K[A]^n[B]^m$ হলে বিক্রিয়াটির ক্রম $= (n+m)$।

বিক্রিয়ার আনবিকতা (Molecularity of a reaction)

কোনো সরল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার আনবিকতা বলিতে বোঝায় ঐ বিক্রিয়াটির রাসায়নিক সমতা সম্পন্ন সমীকরণে উল্লেখিত বিক্রিয়ক অনুর (আয়ন বা মূলকের) মোট সংখ্যা। অর্থাৎ রাসায়নিক পরিবর্তনে কতগুলি অনু অংশগ্রহণ করে তার সংখ্যা আনবিকতা প্রকাশ করে।

উদাহরণ:

i) $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ আনবিকতার মান $= 2$

ii) $N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$ আনবিকতার মান $= 1$

বিক্রিয়ার ক্রম ও আনবিকতার পার্থক্য:

বিক্রিয়ার ক্রম	বিক্রিয়ার আনবিকতা
i) কোনো বিক্রিয়ার ক্রম হল ঐ বিক্রিয়াটির গতি নির্দেশক সমীকরণে উল্লেখিত বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের ঘাতের যোগফল।	i) কোনো বিক্রিয়ার আনবিকতা হল বিক্রিয়াটির বিভিন্ন ধাপে অংশগ্রহণকারী সর্বনিম্ন অনুর সংখ্যা।
ii) এটি একটি পরীক্ষালব্ধ মান।	ii) এটি একটি তত্ত্বনির্ভর সংখ্যা।
iii) এটি পূর্ণসংখ্যা, ভগ্নাংশ বা শূন্য এমনকি ঋনাত্মকও হতে পারে।	iii) আনবিকতা সর্বদা পূর্ণসংখ্যা হয়।
iv) বিক্রিয়ার ক্রম বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বিক্রিয়ার তাপমাত্রা ও চাপের উপর নির্ভরশীল।	iv) কোনো বিক্রিয়ার আনবিকতা সর্বদা নির্দিষ্ট থাকে।
v) সরল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার ক্রম রাসায়নিক সমতা সম্পন্ন সমীকরণের বিক্রিয়কের অনুর সংখ্যার সমান নাও হতে পারে।	v) সরল বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আনবিকতার মান বিক্রিয়াটির সমীকরণের আনুপাতিক মান (stoichiometry) থেকে গননা করা যায়।

প্রথম ক্রম বিক্রিয়া (First order reaction)

যে সকল বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-হার বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের প্রথম ঘাতের সমানুপাতিক, সেই সকল বিক্রিয়াকে প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বলে।

ধরা যাক একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া: $R \longrightarrow P$

এখানে, R হল বিক্রিয়ক পদার্থ এবং P হল বিক্রিয়াজাত পদার্থ,

আমরা জানি, কোনো এক মুহূর্তে বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া হার বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক, অর্থাৎ $-\frac{dc}{dt} = KC$ ---- (1)

যেখানে C হল 't' সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব এবং K হল বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক।

এখন, (1) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$-\frac{dc}{c} = K\,dt$$

$$\Rightarrow \int_{C_0}^{C} -\frac{dc}{c} = K\int_0^t dt \quad \text{(উভয়পক্ষে সমাকলন করে পাই)}$$

$$\Rightarrow \left[-\ln C\right]_{C_0}^{C} = K\left[t\right]_0^t$$

$$\Rightarrow -\ln C + \ln C_0 = Kt$$

$$\Rightarrow \ln\frac{C_0}{C} = Kt \Rightarrow \frac{C_0}{C} = e^{Kt}$$

$$\Rightarrow \boxed{C = C_0 e^{-Kt}}$$

প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-হার সমীকরণ।

বিক্রিয়ার হারকে বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব দ্বারা প্রকাশ করা যায়, ধরি, t সময়ে x পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয় এবং বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a হলে, t সময় পরে অবশিষ্ট বিক্রিয়কের পরিমাণ হবে $(a-x)$, সুতরাং

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = K\,dt$$

$$\Rightarrow \int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{a-x} = K\int_{t=0}^{t=t} dt \quad \text{(উভয়পক্ষে সমাকলন করে পাই)}$$

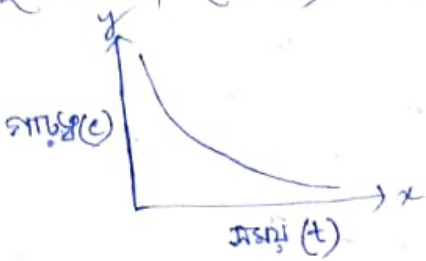
$$\Rightarrow \left[-\ln(a-x)\right]_{x=0}^{x=x} = K\left[t\right]_{t=0}^{t=t}$$

$$\Rightarrow -\ln(a-x) + \ln a = Kt$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln\frac{a}{a-x} = Kt}$$

□ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার বৈশিষ্ট্য:-

(i) প্রথমক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, $c = c_0 e^{-kt}$, অর্থাৎ বিক্রিয়াটি কখনোও সম্পূর্ণ হয় না, কেবলমাত্র অসীম সময়ে $c = 0$ হবে।

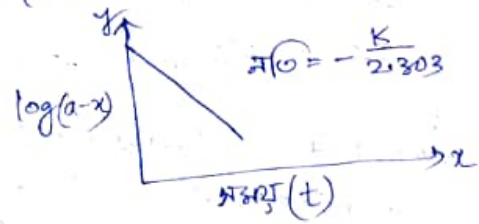


(ii) $\frac{c_0}{c}$ হল গাঢ়ত্বের অনুপাত, সুতরাং গাঢ়ত্বের যেকোনো একককের ক্ষেত্রে এর মান সর্বদা একই থাকবে। ফলে, বিক্রিয়া ধ্রুবকের মাত্রা হবে $সময়^{-1}$।

(iii) প্রথমক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, $\ln(a-x) = -Kt + \ln a$

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

সুতরাং $\log(a-x)$ বনাম t লেখচিত্রটি সরলরৈখিক হবে। সুতরাং নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ ফল থেকে প্রাপ্ত বিভিন্ন সময়ের $\log(a-x)$ এর বিভিন্ন মান ও সময়ের লেখচিত্র সরলরৈখিক হলে বিক্রিয়াটি একটি প্রথমক্রম বিক্রিয়া হবে। বিক্রিয়াটির হার ধ্রুবকের মান রেখাটির নতি $-K/2.303$ থেকে জানা যাবে।



(iv) অর্ধজীবনকাল (half life period): কোনো বিক্রিয়ার অর্ধজীবনকাল বলিতে সেই সময়কে বোঝায় যে সময়কাল পরে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব পরিমাণ অর্ধেক হয়।

যদি কোনো প্রথমক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব a এবং $t_{1/2}$ সময়ে গাঢ়ত্ব $a/2$ হয়, তাহলে,

$$t_{1/2} = \frac{1}{K}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{K}\ln\frac{a}{a-a/2} = \frac{1}{K}\ln\frac{a}{a/2} = \frac{1}{K}\ln 2$$

$$= \frac{1}{K}2.303\log 2 = \frac{0.693}{K}$$

উপরোক্ত সমীকরণটি থেকে জানা যায়, কোনো প্রথমক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অর্ধজীবনকাল বিক্রিয়কটির গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নয়।

□ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ :-

(i) $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

(ii) $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$

(iii) সুক্রোজ $\xrightarrow{\text{আর্দ্রবিশ্লেষণ}}$ গ্লুকোজ + ফ্রুক্টোজ

(iv) সাইক্লোহেক্সাইল ব্রোমাইড = সাইক্লোহেক্সিন + HBr

দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া (Second Order Reaction)

কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার যদি দুটি গাঢ়ত্ব রাশির উপর নির্ভরশীল হয় তাহলে ঐ বিক্রিয়াটিকে দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া বলা হয়, এইরূপ বিক্রিয়া দুই প্রকারের হয়।

(i) $2A \longrightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ

(ii) $A + B \longrightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ

যদি বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব 'a' এবং t সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব x হ্রাস পায় তাহলে বিক্রিয়ার হার হবে,

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 \quad \text{বা,} \quad \frac{dx}{(a-x)^2} = Kdt$$

যেখানে K হল বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক।

উভয়পক্ষে সমাকলন করিলে পাই,

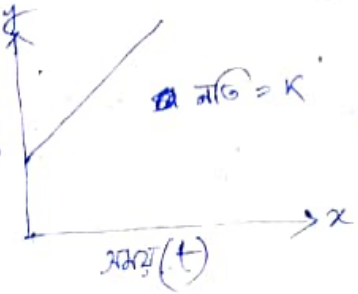
$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{(a-x)^2} = K\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow \left[\frac{1}{a-x}\right]_{x=0}^{x} = K[t]_{t=0}^{t}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{a-a+x}{a(a-x)} = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{x}{a(a-x)} = Kt$$



☒ দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অর্ধজীবনকাল :-

কোনো দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধজীবনকাল $t_{1/2}$ হলে ঐ সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $a/2$ পরিমাণ হ্রাস পায় এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব $x = a/2$ হয়। সুতরাং

$$t_{1/2} = \frac{1}{K}\frac{x}{a(a-x)}$$

$$= \frac{1}{K}\frac{a/2}{a(a-a/2)} = \frac{1}{aK}$$

বা, $t_{1/2} \propto \frac{1}{a}$

সুতরাং কোনো দ্বিতীয় ক্রম রাসায়নিক বিক্রিয়ার অর্ধায়ু বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের সহিত ব্যস্তানুপাতিক।

☒ $A + B \longrightarrow$ বিক্রিয়াজাত পদার্থ, এইরূপ দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার সমীকরণ —

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$$

এখানে x হল t সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব হ্রাস।

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K\,dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a-b}\left[\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right]dx = K\,dt$$

সমাকলন করিয়া পাই,

$$\frac{1}{a-b}\int_{x=0}^{x}\left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)}\right]dx = K\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{a-b}\Big[-\ln(b-x) + \ln(a-x)\Big]_{x=0}^{x} = K[t]_{t=0}^{t}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)}\left[\ln\frac{a-x}{b-x}\right]_{x=0}^{x} = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)}\left[\ln\frac{a-x}{b-x} - \ln\frac{a}{b}\right] = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = Kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)}\,2.303\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = Kt$$

$$\Rightarrow K = \frac{2.303}{t(a-b)}\log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

▣ দ্বিতীয়ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ:-

(i) $H_2 + I_2 = 2HI$

(ii) $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$

(iii) $CH_3COOH + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + H_2O$

(iv) $C_3H_7I + NaOC_6H_5 = C_6H_5OC_3H_7 + NaI$

▣ ছদ্ম প্রথমক্রম বিক্রিয়া:- (Pseudo-unimolecular Reactions)

দ্বিতীয়ক্রম বিক্রিয়ার হার সমীকরণটি হল

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = Kt$$

যেখানে K = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক, x হল t সময় পরে বিক্রিয়ক গুলির (A, B) গাঢ়ত্ব হ্রাস, a এবং b হল বিক্রিয়ক A, B এর প্রাথমিক গাঢ়ত্ব।

এখন যদি B এর গাঢ়ত্ব A এর গাঢ়ত্ব অপেক্ষা অনেক বেশি হয়, অর্থাৎ $b \gg a$ হয়

তখন, $b-x \simeq b$ এবং $a-b \simeq -b$ হবে।

উপরোক্ত সমীকরণ থেকে পাই,

$$\frac{1}{-b} \ln \frac{b(a-x)}{ab} = Kt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = Kbt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = K't \quad \text{যেখানে, } K' = Kb$$

এটি প্রথমক্রম বিক্রিয়ার হার সমীকরণকে নির্দেশ করে।

উদাহরণ:-

(i) এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষণ বিক্রিয়া,

$$CH_3COOEt + H_2O = CH_3COOH + EtOH$$

(ii) সুক্রোজের ইনভারশন বিক্রিয়া,

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$

এখানে জলের গাঢ়ত্ব এস্টার ও সুক্রোজ অপেক্ষা অনেক বেশি,

☐ শূন্য ক্রম বিক্রিয়াঃ-

যে সকল বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সময়ের সাথে সাথে পরিবর্তিত হয় না, সেই সকল বিক্রিয়াকে শূন্য ক্রম বিক্রিয়া বলে, শূন্য ক্রমের বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার বিকারকের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নয় হওয়ায়, এই ধরনের বিক্রিয়ার হার সমীকরণ নিম্নরূপ হয়,

$$-\frac{dc}{dt} = Kc^0 = K$$

K হইল বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক, c হল বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব,

$$\Rightarrow -dc = Kdt$$

সমাকলন করিয়া পাই,

$$-\int_{c_0}^{c} dc = K\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow -[c]_{c_0}^{c} = K[t]_0^t$$

$$\Rightarrow -c + c_0 = Kt \Rightarrow \boxed{c_0 - c = Kt}$$

$$\Rightarrow K = \frac{c_0 - c}{t}$$

অনুরূপভাবে, $\frac{dx}{dt} = K$ যেখানে x হল বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব,

$$\Rightarrow dx = Kdt$$

সমাকলন করিয়া পাই,

$$\int_{x=0}^{x} dx = K\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow [x]_{x=0}^{x} = K[t]_{t=0}^{t}$$

$$\Rightarrow \boxed{x = Kt}$$

☒ শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ুঃ—

$t = t_{1/2}$ হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের ঘনত্ব $x = a/2$ হবে, অথবা $t_{1/2}$ সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব $c = c_0/2$ হবে,

সুতরাং $\frac{a}{2} = Kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{a}{2K}$ এখানে a হল বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব,

অথবা, $c_0 - \frac{c_0}{2} = Kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{c_0}{2K}$

☐ কোনো শূন্য বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হলে, বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব শূন্য হবে, অর্থাৎ $c=0$, সুতরাং এই প্রকার বিক্রিয়া সম্পূর্ণ হওয়ার প্রয়োজনীয় সময় $= \frac{c_0}{K}$।

☐ উদাহরণঃ (i) টাংস্টেন ধাতব তলের উপরে বিভিন্ন গ্যাসের বিয়োজন,

$$HI \xrightarrow[\text{টাংস্টেন}]{(W)} \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$$

(ii) $CH_3COCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_2Br + HBr$

DR SACHINATH BERA
SMHGC

□ n-তম ক্রমের বিক্রিয়া হার:

সাধারণভাবে, কোনো n- ক্রমের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সকল বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব একই (a) থাকিলে, বিক্রিয়া হার প্রকাশক সমীকরণ হবে,

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^n$$

K = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক
n = বিক্রিয়ার ক্রম

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^n} = K\,dt$$

সমাকলন করিয়া পাই,

$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{(a-x)^n} = K\int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}\right]_{x=0}^{x} = K\left[t\right]_{t=0}^{t}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = Kt$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{t(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

উপরোক্ত সমীকরণটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া ছাড়া অন্যান্য সকল ক্রমের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

□ n- ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধায়ু:

$t = t_{1/2}$ হইলে $x = a/2$ হবে, সুতরাং

$$t_{1/2} = \frac{1}{K(n-1)}\left[\frac{1}{(a-\frac{a}{2})^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{K(n-1)}\left[\frac{1}{(\frac{a}{2})^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{K(n-1)}\left[\frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = \frac{1}{K(n-1)}\left[\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}}\right]$$

$$t_{1/2} = \frac{K'}{a^{n-1}}$$

□ বিক্রিয়া হার ধ্রুবক (K) :

কোনো বিক্রিয়ার হার নির্ধারক সমীকরণে উপস্থিত ধ্রুবককে বিক্রিয়া হার ধ্রুবক (K) বলা হয়।

কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সমীকরণ হল নিম্নরূপ—

$$R = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^x C_B^y$$

এখন, $C_A = C_B = 1$ হলে, বিক্রিয়াটির হার $(R) = K$ হবে। সুতরাং প্রতিটি বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব এক মোল/লিটার হলে, কোনো বিক্রিয়ার হার বা গতিকে ঐ বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক বলা হয়।

অর্থাৎ, $K = \frac{\frac{dc}{dt}}{c^n}$

এখন $n=0$ হলে K এর মাত্রা মোল লিটার$^{-1}$ সেকেন্ড$^{-1}$

$n=1$ হলে K এর মাত্রা সেকেন্ড$^{-1}$

$n=2$ হলে K এর মাত্রা লিটার মোল$^{-1}$ সেকেন্ড$^{-1}$

$n=\frac{1}{2}$ হলে K এর মাত্রা মোল$^{1/2}$ লিটার$^{-1/2}$ সেকেন্ড$^{-1}$

▨ বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয়ের পদ্ধতি:-

1) অবকলন পদ্ধতি:-

কোনো n-ক্রমের বিক্রিয়ার কোনো বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব যদি C_1 এবং C_2 হয় তাহলে দুটি ক্ষেত্রে বিক্রিয়া হার সমীকরণ হবে,

$$r_1 = -\frac{dC_1}{dt} = KC_1^n \quad \text{এবং} \quad r_2 = -\frac{dC_2}{dt} = KC_2^n$$

বা, $\log r_1 = \log KC_1^n$ বা, $\log r_2 = \log KC_2^n$

বা, $\log r_1 = n\log C_1 + \log K$ ---(1) বা, $\log r_2 = n\log C_2 + \log K$ ---(2)

(1)−(11) করিয়া পাই

$$\log r_1 - \log r_2 = n\log C_1 - n\log C_2$$

$$\Rightarrow n = \frac{\log r_1 - \log r_2}{\log C_1 - \log C_2}$$

এই পদ্ধতি অনুসারে, দুটি ভিন্ন মানের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের বিক্রিয়ক নিয়ে বিক্রিয়ার গতি নির্ণয় করা হয়। উপরোক্ত সমীকরণে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব এবং বিক্রিয়া হারের পরীক্ষালব্ধ মান বসিয়ে বিক্রিয়ার ক্রম (n) নির্ণয় করা হয়।

■ অর্ধজীবনকাল পদ্ধতি:-

কোনো n-ক্রমের বিক্রিয়ার অর্ধজীবন কালের সমীকরণ হল -

$$t_{1/2} = \frac{K}{a^{n-1}}$$

কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়কের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a এবং a' হলে যদি অর্ধজীবনকাল $t_{1/2}$ এবং $t'_{1/2}$ হয় তবে,

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \frac{a'^{\,n-1}}{a^{n-1}} = \left(\frac{a'}{a}\right)^{n-1}$$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right) = \log\left(\frac{a'}{a}\right)^{n-1} = (n-1)\log\left(\frac{a'}{a}\right)$$

$$\Rightarrow n = 1 + \frac{\log\left(t_{1/2}/t'_{1/2}\right)}{\log\left(a'/a\right)}$$

এই পদ্ধতি অনুসারে, দুটি ভিন্নমানের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের বিক্রিয়ক নেওয়া হয়, এবং বিক্রিয়ার বিভিন্ন সময়ে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বনাম সময়ের লেখচিত্র হইতে $t_{1/2}$ এবং $t'_{1/2}$ নির্ণয় করে উপরোক্ত সমীকরণে বসিয়ে n নির্ণয় করা হয়।

■ বিক্রিয়া-হার ধ্রুবকের উপর তাপমাত্রার প্রভাব:-

তাপমাত্রা বৃদ্ধি করলে প্রায় সকল বিক্রিয়ার বিক্রিয়াহার বৃদ্ধি পায়, যদিও বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার গতি বৃদ্ধির হার সমান হয় না, সাধারণভাবে, প্রতি 10°C তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে বিক্রিয়ার গতি প্রায় 2-3 গুণ হয়, যেহেতু তাপমাত্রার পরিবর্তনে বিক্রিয়াক্রমের কোনো পরিবর্তন হয় না এবং বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব ও একই থাকে তাই বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধির ফলে বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের বৃদ্ধি ঘটে।

10°C তাপমাত্রা বৃদ্ধির ফলে কোনো বিক্রিয়ার গতি বা হার যে অনুপাতে বৃদ্ধি পায় সেই অনুপাতকে বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্ক বলে।

অতএব, বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্ক $= \frac{r_{t+10}}{r_t} = \frac{K_{t+10}}{K_t} \simeq 2 \text{ to } 3.$

□ বিক্রিয়ার হার সংক্রান্ত আরহেনিয়াস সমীকরণ:-

তাপমাত্রার উপর কোনো বিক্রিয়ার গতি তথা বিক্রিয়া হার ধ্রুবকের মান কিরূপ নির্ভরশীল সেই সম্পর্কে বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস তত্ত্ব নির্ভর একটি সমীকরণ স্থাপন করেন, সমীকরণটি হল

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

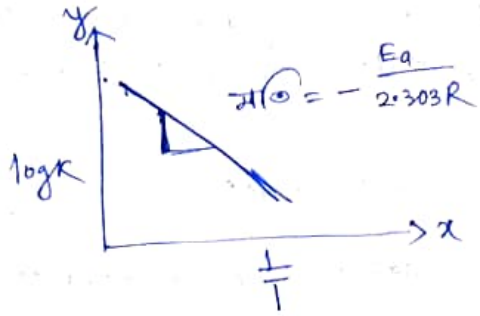
যেখানে K = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক
T = পরম তাপমাত্রা
R = সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক
A = কম্পাঙ্ক গুণক (Frequency factor)
E_a = বিক্রিয়ার সক্রিয়ন শক্তি (activation energy)

$$\Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\Rightarrow 2.303 \log K = 2.303 \log A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\Rightarrow \log K = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

এই সমীকরণ অনুসারে, বিভিন্ন তাপমাত্রায় কোনো বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের (K) মান পরীক্ষার দ্বারা জানা যায়। পরীক্ষালব্ধ K এর মান গুলিকে $\log K$ বনাম $\frac{1}{T}$ লেখচিত্র অঙ্কন করিলে লেখটি একটি সরলরেখা হবে যার নতি হবে $-\frac{E_a}{2.303R}$। এই নতি থেকে E_a এর মান নির্ণয় করা যায়।



□ ধরা যাক, কোনো বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে T_1 এবং T_2 কেলভিন তাপমাত্রায় বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান K_1 এবং K_2, সুতরাং আরহেনিয়াস সমীকরণ অনুসারে,

$$\log K_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad \text{--- (1)}$$ এবং $$\log K_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad \text{--- (2)}$$

(2) − (1) করিয়া পাই,

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{E_a}{2.303RT_1} - \frac{E_a}{2.303RT_2}$$

$$\Rightarrow \log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

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

উপরোক্ত সমীকরণ থেকেও কোনো বিক্রিয়ার সক্রিয়ন শক্তি (E_a) গণনা করা যায়।

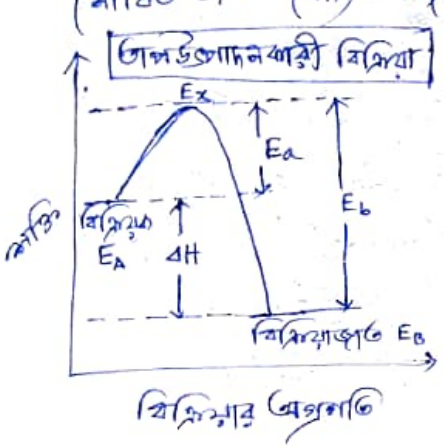
DR. SACHINATH BERA
SMHGC

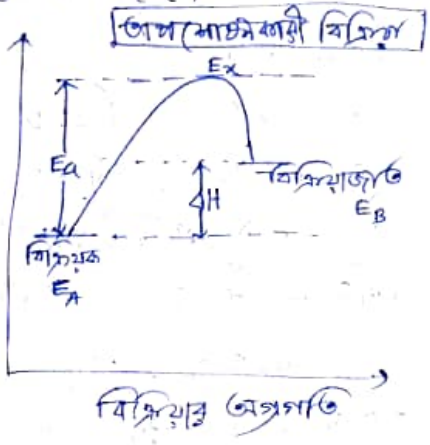
□ সক্রিয়ন শক্তি / সক্রিয়করন শক্তি :-

বিক্রিয়ক পদার্থের অনুগুলি ওদের গড় শক্তি অপেক্ষা সর্বনিম্ন যে পরিমান অতিরিক্ত শক্তি অর্জন করার ফলে সক্রিয় হয় এবং বিক্রিয়া করার জন্য উপযুক্ত হয় সেই অতিরিক্ত শক্তিকে সক্রিয়ন শক্তি বলা হয়।

কোনো একটি নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার জন্য সক্রিয়ন শক্তির মান নির্দিষ্ট কিন্তু বিভিন্ন বিক্রিয়ার জন্য সক্রিয়ন শক্তির মান বিভিন্ন হয়।

তাপ উৎপাদনকারী (exothermic) এবং তাপশোষনকারী (endothermic) বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সক্রিয়করন শক্তি এবং বিক্রিয়ায় উৎপাদিত তাপ বা শোষিত তাপ (ΔH) চিত্রের দ্বারা দেখানো হয়েছে।





$E_a = E_x - E_A$ —(i) $\Delta H = E_B - E_A$ —(iii)

$E_b = E_x - E_B$ —(ii)

(i) − (ii) করিয়া পাই

$E_a - E_b = E_B - E_A = \Delta H$

$\Rightarrow \Delta H = E_a - E_b$

অর্থাৎ কোনো বিক্রিয়ায় উৎপাদিত তাপ ($E_b > E_a$) অথবা শোষিত তাপ ($E_a > E_b$) সম্মুখ বিক্রিয়া এবং বিপরীত বিক্রিয়ার সক্রিয়করন শক্তির বিয়োগফল।

সংঘর্ষ তত্ত্ব (Collision theory)

(i) রাসায়নিক বিক্রিয়ার জন্য বিক্রিয়ক অনুগুলি কীভাবে প্রয়োজনীয় সক্রিয়করণ শক্তি অর্জন করে তা সংঘর্ষ তত্ত্ব দ্বারা জানা যায়।

(ii) এই তত্ত্বের মূলকথা হল বিক্রিয়ক অনুগুলিকে খুব কাছাকাছি আসতে হবে এবং সংঘর্ষ করতে হবে রাসায়নিক বিক্রিয়া করার জন্য।

(iii) প্রতি সেকেন্ডে বিক্রিয়ক অনুগুলি নিজেদের মধ্যে কতগুলি সংঘর্ষ করলো তার উপর বিক্রিয়ার হার নির্ভর করে।

(iv) অনুগুলির মধ্যে প্রতিটি সংঘর্ষই রাসায়নিক পরিবর্তন করতে পারে না, সংঘর্ষ করার ফলে যে অনুগুলি সক্রিয়করন শক্তির তুলনায় বেশি শক্তি সঞ্চয় করে কেবলমাত্র সেই অনুগুলি রাসায়নিক পরিবর্তনে অংশগ্রহন করে।

(v) অনুগুলির মধ্যে সংঘটিত সংঘর্ষগুলির মধ্যে যে সংঘর্ষগুলি রাসায়নিক বিক্রিয়ার জন্য প্রয়োজনীয় সক্রিয়করন শক্তি লাভ করে সেই সংঘর্ষকে কার্যকরী সংঘর্ষ বলে। কার্যকরী সংঘর্ষের জন্য অনুগুলিকে একটি নির্দিষ্ট সজ্জায় পরস্পরের কাছে আসতে হয়।

(vi) এই তত্ত্ব দ্বারা গ্যাসীয় ও দুই অনবিকতা বিশিষ্ট বিক্রিয়া ব্যাখ্যা করা যায়।

গাণিতিক রূপঃ

ধরা যাক, প্রতি একক আয়তন গ্যাসে প্রতি সেকেন্ডে দ্বি-আনবিক সংঘর্ষ সংখ্যা হল Z, তখন, বোলজম্যান তত্ত্ব অনুযায়ী মোট n_0 অনুর মধ্যে যদি n সংখ্যক অনু সক্রিয়করন শক্তি অর্জন করে তবে,

$$\frac{n}{n_0} = \frac{\text{সক্রিয় অনুর সংখ্যা}}{\text{মোট অনুর সংখ্যা}} = e^{-E/RT}$$

সুতরাং সক্রিয় অনুগুলির মধ্যে কার্যকরী সংঘর্ষের সংখ্যা হবে $Z \cdot e^{-E/RT}$, অতএব, রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার হবে,

$$-\frac{dn}{dt} = Ze^{-E/RT}$$

অনেক গ্যাসীয় বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার উপরোক্ত সমীকরন দ্বারা ব্যাখ্যা করা যায়, কিন্তু অনেকক্ষেত্রে দেখা যায়, পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হারের মান অনেক কম হয়, এর কারন হল বিক্রিয়ক অনুগুলি শুধুমাত্র সক্রিয়করন শক্তি অর্জন করলে রাসায়নিক বিক্রিয়া করতে পারে না, রাসায়নিক বিক্রিয়ার জন্য সক্রিয় অনুগুলি একটি নির্দিষ্ট সজ্জায় সজ্জিত হতে হয়, যাকে স্টেরিক ফ্যাক্টর বা সম্ভাবনা গুনক দ্বারা প্রকাশ করা যায়, সুতরাং

বিক্রিয়ার হার $= PZe^{-E/RT}$

একআণবিক বিক্রিয়া ও লিন্ডেম্যান তত্ত্ব:

সংঘর্ষ তত্ত্ব দ্বারা যেমন সহজেই দ্বি-আণবিক বিক্রিয়া ব্যাখ্যা করা যায় কিন্তু একআণবিক বিক্রিয়া সমভাবে সহজে অনুমান করা যায় না, লিন্ডেম্যান অনুমানে নির্ভর একটি তত্ত্ব দেন যার দ্বারা একআণবিক বিক্রিয়াগুলি সংঘর্ষ তত্ত্ব দ্বারা সহজেই অনুমেয় যথা লিন্ডেম্যান তত্ত্ব নামে পরিচিত, এই তত্ত্ব অনুসারে, বিক্রিয়ক অনুগুলি সংঘর্ষের মাধ্যমে সক্রিয়করন শক্তিলাভ করে কিন্তু সক্রিয় অনুগুলি সক্রিয়করন শক্তি লাভ করার কিছু সময় পর বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হয়, অর্থাৎ সক্রিয় শক্তিলাভ করা এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হওয়ার মধ্যে একটি নির্দিষ্ট সময় অন্তর থাকে, এই সময় অন্তর যদি অনেক বেশি হয় তখন সক্রিয় অনু গুলি আবার শক্তি বর্জন করে নিষ্ক্রিয় হয়ে যেতে পারে, সুতরাং বিক্রিয়ার হার সক্রিয় অনুর সংখ্যার উপরে কেবল মাত্র নির্ভর করে না, সেই সঙ্গে সক্রিয় অনু গুলিকে একটি নির্দিষ্ট সময় ধরে ঐ শক্তিস্তর বজায় রাখতে হয় যাতে তারা বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হতে পারে, অতএব, সক্রিয় অনুগুলি দুই ধরনের প্রক্রিয়ায় অংশগ্রহন করতে পারে (i) নিষ্ক্রিয় করন (ii) বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তর, এই ধারনাটি নিম্নলিখিতভাবে দেখানো যায়।

(i) $A + A \xrightarrow{k_1} A + A^*$ সক্রিয়করন হার, $\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 C_A^2$

(ii) $A + A^* \xrightarrow{k_2} 2A$ — নিষ্ক্রিয়করন হার, $-\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_2 C_A C_{A^*}$

(iii) $A^* \xrightarrow{k_3} P$ বিভাজন বিক্রিয়ার হার $-\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_3 C_{A^*}$

A এবং A^* যথাক্রমে সাধারন ও সক্রিয় অনুকে প্রকাশ করে।

এখন, স্টেডি স্টেট নীতি অনুযায়ী, A^* তৈরির হার এবং নিষ্ক্রিয় হওয়ার হার সমান হবে। সুতরাং

$$k_1 C_A^2 = k_2 C_A C_{A^*} + k_3 C_{A^*}$$

$$\Rightarrow C_{A^*} = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 C_A + k_3}$$

অতএব, বিক্রিয়ার হার, $-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_{A^*} = \frac{k_1 k_3 C_A^2}{k_2 C_A + k_3}$

(i) এখন যদি নিষ্ক্রিয়করনের হার বিক্রিয়ার হার অপেক্ষা বেশি হয় তখন $k_2 C_A >> k_3$ সুতরাং $-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A^2}{k_2 C_A} = k' C_A$ প্রথমক্রম বিক্রিয়া

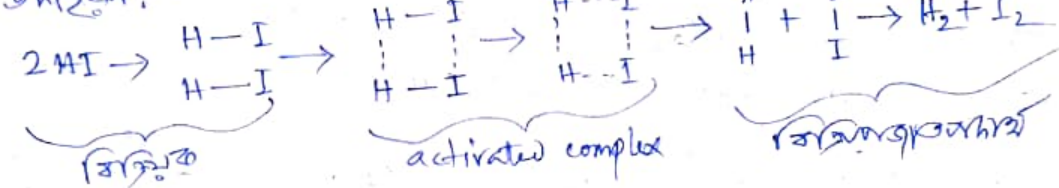
(ii) আবার যদি C_A অনেক কম হয় তখন নিষ্ক্রিয়করন হার অনেক কম হয় অর্থাৎ $k_3 >> k_2 C_A$ সুতরাং $-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A^2}{k_3} = k_1 C_A^2$ দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়া,

Transition state theory বা absolute reaction rate Theory:

কোনো বিক্রিয়ার বিক্রিয়া কৌশল ব্যাখ্যা করার জন্য সংঘর্ষ তত্ত্বের পরিবর্ত হিসাবে আর একটি তত্ত্বের উদ্ভাবন হয় যা transition state Theory নামে পরিচিত, 1915 সালে Marcellin এবং পরে 1935 সালে Eyring এবং Polanyi এই তত্ত্বের ধারণা দেন, এই তত্ত্ব অনুসারে, বিক্রিয়ক অণুগুলি প্রথমে উচ্চশক্তি সম্পন্ন activated complex or transition state তৈরি করে, এই state or complex সাধারণত বিক্রিয়ক অণুগুলির দুর্বল সমন্বয়ে গঠিত হয় বা অণুগুলির মধ্যে যোজ্যতা ইলেকট্রনগুলি একটি নির্দিষ্ট বিন্যাসে বিন্যস্ত থাকে, এই activated complex গুলি অস্থায়ী হলেও এগুলির একটি নিজস্ব অস্তিত্ব আছে যা বিক্রিয়ক অণু থেকে সম্পূর্ণ আলাদা, একটি নির্দিষ্ট হারে এই activated complex গুলি তৈরি হয় এবং এগুলি ভেঙে গিয়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থ তৈরি করে, অর্থাৎ,

$$\text{বিক্রিয়ক} \rightleftharpoons \text{activated complex} \longrightarrow \text{বিক্রিয়াজাত পদার্থ},$$

উদাহরণ:-



Collision Theory এবং Transition state Theory পার্থক্য কি?

Collision Theory	Transition State Theory
(i) এই তত্ত্ব অনুসারে বিক্রিয়ক অণুগুলি যথেষ্ট পরিমাণ গতিশক্তি নিয়ে পরস্পরের সঙ্গে সংঘর্ষের মাধ্যমে সক্রিয় হয়,	(i) এই তত্ত্ব অনুসারে বিক্রিয়ক অণুগুলি দুর্বল সমন্বয় অথবা যোজ্যতা ইলেকট্রনের পুনর্বিন্যাসের মাধ্যমে একটি অন্তর্বর্তী activated complex or transition state তৈরি করে,
(ii) এই তত্ত্ব অনুযায়ী বিক্রিয়ক অণুগুলি নির্দিষ্ট অভিমুখে বিক্রিয়ক অণুগুলি সংঘর্ষ করে, বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হয়,	(ii) এই তত্ত্ব অনুযায়ী বিক্রিয়ক অণুগুলি এবং activated complex এক বিশেষ ধরনের সাম্যাবস্থায় থাকে, এবং নির্দিষ্ট vibrational mode এ ভেঙে গিয়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হয়,
(iii) এই তত্ত্ব অনুযায়ী বিক্রিয়কগুলি সংঘর্ষের দ্বারা প্রয়োজনীয় সক্রিয়করণ শক্তি অর্জন করে,	(iii) এই তত্ত্ব অনুযায়ী বিক্রিয়ক অণুগুলি activated complex তৈরির মাধ্যমে সক্রিয়করণ শক্তি অর্জন করে,
(iv) এই তত্ত্ব দ্বি পারমাণবিক গ্যাসীয় পদার্থের বিক্রিয়া ব্যাখ্যা করতে পারে,	(iv) এই তত্ত্ব দ্বারা যেকোনো ধরনের সাধারণ বিক্রিয়ার ব্যাখ্যা করা যায়,

DR SACHINATH BERA
SMHGC

বিপরীতমুখী বিক্রিয়া (Opposing Reaction)

□ যুগপৎ বিক্রিয়া (Simultaneous Reactions):

যে সমস্ত বিক্রিয়াতে বিক্রিয়কগুলির মধ্যে বিক্রিয়ার ফলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ সরাসরি উৎপন্ন হয়, সেই সকল বিক্রিয়াকে সরলবিক্রিয়া or Simple reaction বলে। কিন্তু অনেক বিক্রিয়া আছে যেগুলি সরল বিক্রিয়া নয়, কিন্তু অন্যান্য বিক্রিয়াতে সমান্তরালভাবে সংঘটিত হয়। এই ধরনের বিক্রিয়াকে যুগপৎ বিক্রিয়া বলা হয়। যুগপৎ বিক্রিয়া তিন রকমের হয়। (ক) পার্শ্ব বিক্রিয়া (খ) বিপরীতমুখী বিক্রিয়া (গ) ক্রমানুবর্তী বিক্রিয়া।

(ক) পার্শ্ব বিক্রিয়া (Side Reaction) (Parallel Reaction)

যখন বিক্রিয়কগুলি মধ্যে একাধিক ধরনের রাসায়নিক পরিবর্তন ঘটে এবং এদের গতিতে বিভিন্ন হয়, তখন সেই বিক্রিয়াকে পার্শ্ব বিক্রিয়া বলে।

উদাহরণ:-

$$A \xrightarrow{K_1} B, \quad A \xrightarrow{K_2} C$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O, \quad C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

K_1 এবং K_2 বিক্রিয়া দুটির বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক।

ধরা যাক, A এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a এবং t সময়ে x পরিমাণে গাঢ়ত্ব হ্রাস পেয়ে B এবং C তৈরি হয়েছে। সুতরাং বিক্রিয়ার হার হবে,

$$\frac{dx}{dt} = B \text{ তৈরির হার} + C \text{ তৈরির হার}$$

$$= \frac{dB}{dt} + \frac{dC}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)^n + K_2(a-x)^m$$

এখন যদি দুটি পার্শ্ববিক্রিয়া প্রথমক্রম বিক্রিয়া হয় তবে $n = m = 1$।

অতএব,

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) + K_2(a-x)$$

$$= (K_1+K_2)(a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = K'(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = K'dt$$

সমাকলন করিয়া পাই,

$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{(a-x)} = K' \int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow -\left[\ln(a-x)\right]_{x=0}^{x} = K[t]_0^t = Kt$$

$$\Rightarrow -\ln(a-x) + \ln a = Kt \quad \text{or,} \quad \ln\frac{a}{a-x} = Kt$$

□ বিপরীতমুখী বিক্রিয়াঃ- (Opposing Reaction)

পরাবর্ত (Reversible) বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, বিক্রিয়কগুলির বিক্রিয়ার ফলে যেমন বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয় তেমনি বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির মধ্যে বিক্রিয়ার ফলে পুনরায় বিক্রিয়ক পদার্থ তৈরি হয়। অর্থাৎ বিক্রিয়াটির সাম্যবস্থা এমন হয় যে দুটি বিপরীতমুখী বিক্রিয়া অর্থাৎ সম্মুখ ও বিপরীত-বিক্রিয়া একই সাথে ঘটে, এই ধরনের বিক্রিয়াকে বিপরীতমুখী বিক্রিয়া বলে। যেমন,

$$\underset{(a-x)}{A} \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \underset{x}{B}$$

এখানে, K_1 এবং K_2 হল বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক, a হল 'A' এর প্রাথমিক গাঢ়ত্ব, t সময়ে x পরিমাণ গাঢ়ত্ব হ্রাস পায় এবং x পরিমাণ B উৎপন্ন হয়। সুতরাং বিক্রিয়ার হার হবে,

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2 x = K_1 a - (K_1+K_2)x$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{K_1 a - (K_1+K_2)x} = dt \quad \text{(সমাকলন করিয়া পাই)}$$

$$\Rightarrow \int_{x=0}^{x} \frac{dx}{K_1 a - (K_1+K_2)x} = \int_{t=0}^{t} dt$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{(K_1+K_2)}\Big[\ln\{K_1 a - (K_1+K_2)x\}\Big]_{x=0}^{x} = [t]_{t=0}^{t}$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{(K_1+K_2)}\Big[\ln\{K_1 a - (K_1+K_2)x\} - \ln K_1 a\Big] = t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K_1 a}{K_1 a - (K_1+K_2)x} = (K_1+K_2)t$$

উদাহরণঃ- (i) অ্যামোনিয়াম থায়োসায়ানেট $\rightleftharpoons$ থায়োইউরিয়া

(ii) হাইড্রক্সি বিউটিরিক অ্যাসিড $\rightleftharpoons$ ল্যাকটোন

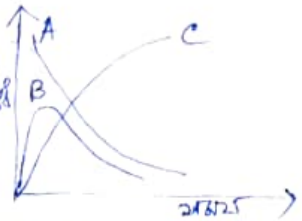
(iii) স্টিলবিনের সিস-ট্রান্স আইসোমারাইজেশন বিক্রিয়া ইত্যাদি।

□ ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া (Consecutive reactions)

কোনো কোনো যৌগের বিক্রিয়াজাত পদার্থ আবার নতুন করে এক বিক্রিয়ার দ্বারা অন্য পদার্থে পরিণত হয়, অর্থাৎ বিক্রিয়কগুলি অন্তিম বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হওয়ার আগে এক বা একাধিক মধ্যবর্তী পদার্থে পরিণত হয়, এই ধরনের বিক্রিয়াকে ক্রমান্বয়ী বিক্রিয়া বলে।

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$ k_1 এবং k_2 হল বিক্রিয়া-হার ধ্রুবক।

উদাহরণ: (i) $CH_3-O-CH_3 \xrightarrow{k_1} CH_4 + HCHO$



$\downarrow k_2$

$CO + H_2$

(ii)

□ ধরা যাক, C_0 হল A এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব, t সময়ে A, B, C এর গাঢ়ত্ব হবে C_1, C_2, C_3

সুতরাং, $C_0 = C_1 + C_2 + C_3$

(i) এখন, $-\frac{dA}{dt} = -\frac{dC_1}{dt} = k_1C_1 \Rightarrow C_1 = C_0 e^{-k_1 t}$

(ii) $$\frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_2C_2$$

$$\Rightarrow \frac{dC_2}{dt} + k_2C_2 = k_1C_1 = k_1C_0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow e^{k_2 t}\cdot\frac{dC_2}{dt} + e^{k_2 t}\cdot k_2C_2 = k_1C_0 e^{-k_1 t}\cdot e^{k_2 t} = k_1C_0 e^{(k_2-k_1)t}$$

⇒ সমাকলন করিয়া পাই,

$$C_2 e^{k_2 t} = \frac{k_1C_0}{k_2-k_1} e^{(k_2-k_1)t} + Z$$

এখন, $t=0$, $C_2=0$ সুতরাং $Z = -\frac{k_1C_0}{k_2-k_1}$

অতএব, $$C_2 e^{k_2 t} = \frac{k_1C_0}{k_2-k_1}\left[e^{(k_2-k_1)t} - 1\right]$$

$$\Rightarrow C_2 = \frac{k_1C_0}{k_2-k_1}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

(iii) $$C_3 = C_0 - C_1 - C_2 = C_0\left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)\right]$$

$$= C_0\left[1 - \frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1-k_2}e^{-k_2 t}\right]$$

□ গাণিতিক উদাহরণ:

(1) H_2O_2 এর বিয়োজন ক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান $3\times10^{-2}\ min^{-1}$, উহার এক তৃতীয়াংশ বিয়োজিত হতে কত সময় লাগিবে? বিক্রিয়াটি একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া।

আমরা জানি, প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে

$$t = \frac{1}{K}\, 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

এখন $t = t_{1/3}$ হলে $x = a/3$ হইবে,

সুতরাং $$t_{1/2} = \frac{1}{3\times10^{-2}}\, 2.303 \log\left(\frac{a}{a-a/3}\right)$$

$$= \frac{2.303}{3\times10^{-2}} \log\frac{3}{2} = 13.5\ min.$$

(2) প্রমাণ কর, একটি প্রথম ক্রমের বিক্রিয়ার 75% অংশ শেষ হতে যা সময় লাগে তা 50% বিক্রিয়ার সময়ের তুলনায় দ্বিগুণ।

আমরা জানি, প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,

$$t = \frac{1}{K}\, 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

এখন $t = t_{75\%}$ হলে $x = \frac{3a}{4}$ এবং $t = t_{50\%}$ হলে $x = a/2$

সুতরাং $$t_{75\%} = \frac{1}{K}\, 2.303 \log\frac{a}{a-\frac{3a}{4}} = \frac{2.303}{K}\log 4 \quad \text{--- (i)}$$

$$t_{50\%} = \frac{1}{K}\, 2.303 \log\frac{a}{a-\frac{a}{2}} = \frac{2.303}{K}\log 2 \quad \text{--- (ii)}$$

এখন, $$\frac{t_{75\%}}{t_{50\%}} = \frac{\log 4}{\log 2} = \frac{2\log 2}{\log 2} = 2$$ (প্রমাণিত)

(3) $N_2O_5(g) \longrightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$, এই বিক্রিয়াটিতে N_2O_5 এর প্রাথমিক গাঢ়ত্ব $1.24\times10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ এবং এক ঘন্টা পর গাঢ়ত্ব $0.20\times10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ হলে বিক্রিয়া-হার ধ্রুবকের মান নির্ণয় কর, যদি বিক্রিয়াটি একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়া।

প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,

$$2.303 \log\frac{C_0}{C} = Kt$$

$$\Rightarrow 2.303 \log\frac{1.24\times10^{-2}}{0.20\times10^{-2}} = K\times 60$$

$$\Rightarrow K = \frac{2.303}{60}\times\log 0.62\ min^{-1}$$

$$= 0.0304\ min^{-1}.$$

[4] কোনো একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়া হার ধ্রুবকের মান $5.5\times10^{-2}\ min^{-1}$ হলে বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে অর্ধায়ু গণনা কর।

প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K}$

$$= \frac{0.693}{5.5\times10^{-2}}\ min$$

$$= 12.6\ min$$

[5] কোনো বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান 500 K এবং 700 K উষ্ণতায় $0.02\ s^{-1}$ এবং $0.07\ s^{-1}$ হলে, বিক্রিয়াটির সক্রিয়করণ শক্তি (E_a) এবং কম্পাঙ্ক গুণক (A) গণনা কর।

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right]$$

$$\Rightarrow \log\frac{0.07}{0.02} = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\left[\frac{700-500}{700\times500}\right]$$

$$\Rightarrow 0.544 = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\times\frac{200}{350000}$$

$$\Rightarrow E_a = 18230.8\ J$$

আবার, $K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$\Rightarrow 0.02 = Ae^{-\frac{18230.8}{8.314\times500}}$$

$$\Rightarrow A = 1.61$$

[6] $A \longrightarrow B + C$ বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে যখন বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব 1.5 গুণ বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়ার হার 2.25 গুণ বৃদ্ধি পায়, বিক্রিয়াটি ক্রম কত?

আমরা জানি, $n = \frac{\log\frac{r_2}{r_1}}{\log\frac{C_2}{C_1}} = \frac{\log 2.25}{\log 1.5} = \frac{0.3521}{0.176} = 2$

[7] $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ বিক্রিয়াটির হার 8 গুণ বৃদ্ধি পায় যখন NO এবং Cl_2 এর গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ হয় আবার শুধু Cl_2 এর গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করলে বিক্রিয়ার হার দ্বিগুণ হয়, তবে, NO এর সাপেক্ষে বিক্রিয়ার ক্রম কত?

এখন, $r = K[NO]^x[Cl_2]^y$ হলে,

$$8r = K[2NO]^x[2Cl_2]^y \quad \text{---(i)}$$

$$2r = K[NO]^x[2Cl_2]^y \quad \text{---(ii)}$$

(i) ÷ (ii) করিয়া পাই,

$$\frac{8r}{2r} = \frac{K[2NO]^x[2Cl_2]^y}{K[NO]^x[2Cl_2]^y} \Rightarrow 4 = 2^x \Rightarrow 2^2 = 2^x$$

$$\Rightarrow x = 2$$