৭

রাসায়নিক বিক্রিয়ায় শক্তির রূপান্তর
(Change of Energy in Chemical Reaction)

ভূমিকা

রাসায়নিক বা ভৌত প্রক্রিয়ায় শক্তি হিসাবে তাপ উৎপাদন বা শোষণের বিভিন্ন দিক তাপ রসায়নে (Thermo Chemistry) আলোচনা করা হয়। তাপরসায়ন ভৌত রসায়নের শাখা তাপ গতিবিজ্ঞানের (Thermodynamics) অংশ। তাপের সঙ্গে শক্তির অন্যান্য রূপের সম্পর্ক সম্বন্ধে জানা যায় তাপগতিবিজ্ঞান পড়ে।

তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রানুযায়ী (First law of thermodynamics) শক্তি (Energy) সৃষ্টি করা যায় না বা একে ধ্বংশও করা যায় না। কিন্তু শক্তির রূপান্তর ঘটানো যায়। তাই এই সূত্রটি শক্তির অবিনশ্বরতাবাদের সূত্র নামে পরিচিত। শক্তির পরিবর্তন বা আদান-প্রদান পরিমাপ করা যায় কৃত কাজ (work) ও তাপের (heat) মাধ্যমে। তাগতিবিজ্ঞানে কাজ বলতে আদর্শগ্যাসের (Ideal gas) চাপ-আয়তন (pressure-volume) সম্পর্কিত কাজ বুঝায়। কোন যান্ত্রিক বা অন্য প্রকারের কাজ এতে অন্তর্ভুক্ত হবে না। শক্তির আদান-প্রদানও বিক্রিয়ক সিসটেম (system) ও তার পরিপার্শ্ব নির্ভর। শক্তির অবিনশ্বরতা বুঝতে হলে বস্তুসামগ্রীর অন্তঃস্থ শক্তির (internal energy) সঙ্গে তাপ ও কাজের সম্পর্ক জানতে হবে। বাস্তব গঠন এর সাথে অন্য বস্তুর বিক্রিয়া, এর ভিন্ন বস্তুতে রূপান্তর ইত্যাদি প্রক্রিয়ায় একটি নির্দেশক হচ্ছে এনথালপির (enthalpy) পরিবর্তন। এনথালপির পরিমাপ করা যায় প্রক্রিয়ার সঙ্গে সম্পর্কীত তাপের একটি নির্দিষ্ট পরিবর্তন নির্ণয় করে।

পাঠ ১ তাপ, কাজ এবং অন্তঃস্থ শক্তি

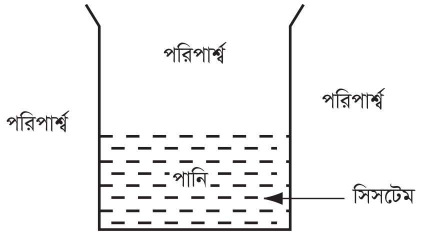
উদ্দেশ্য

এ পাঠ শেষে

- সিসটেম ও পরিপার্শ্ব সম্বন্ধে ব্যাখ্যা দিতে পারবেন।
- শক্তি থেকে তাপ রূপান্তর ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- সিসটেমের কাজ করার ধরন ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- অন্তঃস্থ শক্তি পরিবর্তনের তাৎপর্য বর্ণনা করতে পারবেন।

৭.১.১ : সিসটেম ও পরিপার্শ্ব

বস্তু জগতের যে অংশ পরীক্ষা-নিরীক্ষার জন্য পৃথক করে নেয়া হয় তা হচ্ছে সিসটেম। এর অবশিষ্ট অংশ হচ্ছে সিসটেমের পরিপার্শ্ব। পানির গুণাগুন পরীক্ষা করার জন্য একটি গ্লাসে বা বিকারে নেয়া পানি হবে সিসটেম। এই পানি ছাড়া বাকি সবটাই পানির পরিপার্শ্ব (চিত্র-৭.১)



চিত্র ৭.১: সিসটেম ও পরিপার্শ্ব

চিত্র ৭.১ বিকারে নেয়া পানি সিসটেম। পরিপার্শ্বের ধারণা বেষ্টনী দিয়ে সিসটেমকে পরিপার্শ্ব থেকে পৃথক করা হয়। এই বেষ্টনীর ভিত্তিতে তাপগতিবিজ্ঞানে সিসটেমকে কয়েকটি ভাগে বিভক্ত করা হয়। বেষ্টনী যদি এমন হয় যে সিসটেম থেকে বস্তু ও শক্তি পরিপার্শ্বে যেতে পারে বা পরিপার্শ্ব থেকে সিসটেমে বস্তু ও শক্তি আসতে পারে তাহলে সিসটেমটি হবে উন্মুক্ত (Open)। আবার বেষ্টনী ভেদ করে বস্তু ও শক্তির সিসটেম ও পরিপার্শ্বের মধ্যে যাতায়াত সম্ভব না হলে সিসটেমটি হবে বিচ্ছিন্ন বা অন্তরিত (isolated)। বেষ্টনী ভেদ করে পরিপার্শ্বের সাথে শুধু শক্তির আদান-প্রদান সম্ভব হলে সিসটেমটি হবে বদ্ধ (closed)।

তাপগতিবিজ্ঞানের সিসটেমগুলির ধারণা আদর্শ গ্যাস নিয়ে করা হয়েছে। বাস্তব ক্ষেত্রে উন্মুক্ত, বদ্ধ বা বিচ্ছিন্ন সিসটেমের ধারণা প্রয়োগ করে যথাযথ ফল লাভ তাপগতি বিজ্ঞানের একটি বড় সাফল্য। রাসায়নিক বিক্রিয়ায় শক্তির রূপান্তর আলোচনায় বদ্ধ সিসটেমের ধারণাই প্রাধান্য পাবে। তাপগতিবিজ্ঞানের নিয়মানুযায়ী সিসটেমের পরিবর্তন হয় উভমুখীভাবে। এই পরিবর্তন এতই ধীরে হয় যে পরিবর্তনের প্রতিটি ধাপে সিসটেম ও তার পরিপার্শ্বের মধ্যে সাম্যাবস্থা (Equilibrium) বজায় থাকে।

৭.১.২ শক্তির পরিবর্তনে তাপের পরিবর্তন

পেট্রোলিয়াম, প্রাকৃতিক গ্যাস, কয়লা, কাঠ ইত্যাদি জ্বালানী (Fuel) পোড়ালে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে। এ বিক্রিয়ায় অক্সিজেন অংশ নেয়। এ ক্ষেত্রে উৎপন্ন দ্রব্যাদির সাথে তাপও পাওয়া যায়। জ্বালানী পুড়িয়ে পাওয়া তাপের পরিচিত ব্যবহার হল রান্না। রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে বিক্রিয়ক (reactant, এখানে জ্বালানি) দ্রব্যটির পরমাণু-পরমাণুতে যে রাসানিক বন্ধন তা ভেঙ্গে যায়। পরমাণু-পরমাণুতে নতুন করে বন্ধন সৃষ্টি হয়ে পাওয়া যায়

নতুন বস্তু, উৎপন্ন দ্রব্য। বন্ধন ভাঙ্গার ফলে মুক্তি পাওয়া শক্তির সবটাই অনেক ক্ষেত্রে নতুন করে বন্ধন তৈরীতে কাজে লাগে না। ফলে উদ্বৃত্ত (excess) শক্তি তাপ হিসাবে পাওয়া যায়। জ্বালানী পোড়ানোর সময় এভাবেই তাপ উৎপন্ন হয়। প্রাণী-দেহে সঞ্চারিত শক্তির উৎসও রাসায়নিক বিক্রিয়া। এক দিনের জন্য মানব দেহের শক্তির যে চাহিদা তা একটি একশ ওয়াট বাতি সারাদিন জ্বালিয়ে পাওয়া শক্তির সমতুল্য। রকেট ও মিসাইলের চলৎ-শক্তির উৎসও রাসায়নিক বিক্রিয়া।

দ্রবের জলীয় (aqueous) দ্রবণ তৈরী কালে দ্রবণ সঙ্গে সঙ্গে পানির চেয়ে গরম বা ঠান্ডা হতে পারে। স্থির চাপে ও তাপমাত্রায় দ্রবণ তৈরীর জন্য পাত্রে নেয়া পানি একটি বদ্ধ সিসটেম। দ্রবণ তৈরীর শুরুতে পানি ও তার পরিপার্শ্বের তাপমাত্রা একই থাকে। কিন্তু দ্রব্যাদি দ্রবীভূত হবার সময় অনেক ক্ষেত্রে তাপমাত্রার হের-ফের হয়। ঘন সালফিউরিক এসিড বা পানি-বিহীন (absolute) অ্যালকোহলের দ্রবণ তৈরী কালে দ্রবণের তাপমাত্রা পানির তাপমাত্রার চেয়ে বেড়ে যায়। আবার দানাদার তুঁতে বা কপার সালফেটের কেলাস (Crystal) অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড বা নাইট্রেট এবং আরও কিছু দ্রব্যের দ্রবণ তৈরীর সময় দ্রবণের তাপমাত্রা পানির তাপমাত্রার চেয়ে কমে যায়।

কিছু ভৌত প্রক্রিয়ার মাধ্যমে দ্রব্যাদি পানিতে কিংবা অন্য কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত হয়। পানির বেলায় দ্রব ও পানির পারস্পরিক প্রভাব শক্তি দ্রবের অণুর বা আয়নের মধ্যে বিদ্যমান আকর্ষণ শক্তি অপেক্ষা বেশী হলেই দ্রব্যটি পানিতে দ্রবীভূত হতে পারে। এতে শুধু বন্ধন ভাঙ্গা-গড়াই একমাত্র প্রক্রিয়া না। তরল মাধ্যমের সার্বিক বিংশৃংখলাও এর সঙ্গে জড়িত। পানির কিছু অণু, দ্রবের অণু বা আয়নে পুণর্বিন্যাস এবং পানি-বিন্যস্ত অণু বা আয়নের সঙ্গে পানির অন্যান্য অণুর সহযোগিতায় শেষ পর্যন্ত তরল মাধ্যম (দ্রবণে) শৃংখলা ফিরে আসে। এই শৃংখলা বা সাম্য প্রতিষ্ঠাকালে শক্তি উদ্বৃত্ত থাকলে তা তাপে পরিণত হয় এবং দ্রবণের তাপমাত্রা বাড়ায়। শক্তির ঘাটতি হলে পানি তা সরবরাহ করে এবং দ্রবণের তাপমাত্রা কমে যায়।

যে প্রক্রিয়ায় সিসটেম তাপ উৎপন্ন হয় তাকে তাপ উৎপাদী (exothermic) প্রক্রিয়া বলে। সকল দহন (combustion) প্রক্রিয়া তাপ উৎপাদী। জ্বালানী পুড়িয়ে আমরা তাপ পাই। এ তাপ পরিপার্শ্বে চলে যায়। তাপ শক্তির কতখানি পরিপার্শ্বে যাবে তা নির্ভর করে সিসটেম ও পরিপার্শ্বের মধ্যে তাপমাত্রার পার্থক্যের উপর। সিসটেমের কোন কোন প্রক্রিয়ায় চালাতে পরিপার্শ্ব থেকে তাপগ্রহণ করতে হয়। এ জাতীয় প্রক্রিয়াকে তাপগ্রাহী (endothermic) প্রক্রিয়া বলে। পানির বাষ্পে পরিণত হওয়া একটি তাপগ্রাহী প্রক্রিয়া। এ প্রক্রিয়ায় পানি পরিপার্শ্ব থেকে তাপ গ্রহণ করে।

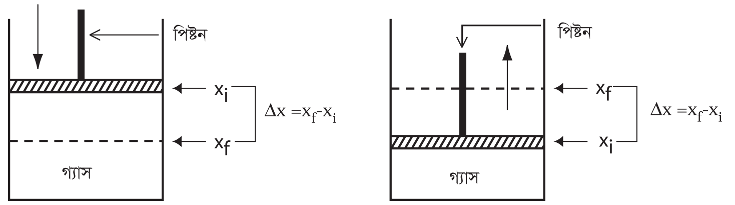
৭.১.৩ : সিসটেমের কাজ করার ধরণ

সিসটেমের শক্তি বলতে তার কাজ করার ক্ষমতা বুঝায়। বল (force, F) আরোপ করে বা আরোপিত বল সরিয়ে নিয়ে সিসটেমে পরিবর্তন ঘটানো যায়। এর ফলে যে কাজ হয় তা সাধারণভাবে

$$w = F\Delta x \qquad \text{................................} \quad (7.1)$$

লেখা যায়। এখানে Δx হচ্ছে সরণ (displacement)।

কাজের একক জুল (Joule, J)।
শক্তির এককও জুল।
1 J = 1 Nm (নিউটন মিটার)
N = নিউটন, বলের একক
m = মিটার, দূরত্বের একক



(ক) সিসটেমের উপর কাজ করা হচ্ছে

(খ) সিসটেম কাজ করছে

চিত্র : ৭.২

উল্লেখ্য যে চাপের (P) ইউনিট Pa (প্যাসকেল)। $1Pa = 1Nm^{-2}$। চাপের অন্য একটি অ্যাটমসফেরিক প্রেসার (atmospheric pressure, atm)। 1 atm = 101.3 KPa (কিলো Pa) = 760 torr (1 Torr = 1mm Hg)

চাপ-আয়তন (pressure-volume) কাজ চিত্র ৭.২ এর সাহায্যে বুঝানো যায়। উদাহরণ হিসাবে একটি গ্যাসীয় সিসটেম নেয়া হয়েছে। গ্যাসটি সিলিন্ডারে (cylinder) পিষ্টন (piston) দিয়ে আবদ্ধ। ৭.২নং চিত্রানুযায়ী কৃত কাজ

$|w| = F\,\Delta x$

$= \left(\frac{F}{A}\right) A\Delta x$ [A পিষ্টনের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল]

$= PA\Delta X$ [$\because \frac{F}{A}$ = চাপ (P)

$= P\Delta V$ [সরণ $\times$ পিস্টনের প্রস্থচ্ছেদের ক্ষেত্রফল

= আয়তনের পরিবর্তন (Δv)]

$= P(V_f - V_i)$ .... (7.2)

Vi পিষ্টনের অবস্থানের পরিবর্তনের পূর্বে গ্যাসের আয়তন (আদি আয়তন), V_f পিষ্টনের Δx সরণের পর আয়তন (চূড়ান্ত আয়তন)

দেখা যাচ্ছে নির্দিষ্ট চাপে গ্যাসের আয়তন পরিবর্তনের ($\Delta V = V_f - V_i$) জন্য কাজ হয়। | W | কাজের প্রকৃত পরম মান।

৭.২ চিত্র অনুযায়ী W এর গাণিতিক মান নেগেটিভ বা পজিটিভ যাই হোক না কেন পিষ্টনের নিচের দিকে নামা বা গ্যাসের আয়তন সংকুচিত করাকে সিসটেমের উপরে কাজ করা এবং পিস্টনের উপরের দিকে উঠা বা গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি হওয়াকে সিসটেম কর্তৃক কাজ করা ধরা হয়। প্রচলিত রীতি অনুযায়ী সিসটেমের উপর করা কাজ পজিটিভ (+w) কাজ এবং সিসটেম কাজ করলে সে কাজ নেগেটিভ (-w) হবে। সিসটেম হচ্ছে ব্যাংকের মত। সিসটেমের উপরে করা কাজ ব্যাংকে মুদ্রা জমা দেয়ার মত। ব্যাংকে মুদ্রা জমা দিলে সঞ্চয় বাড়ে। সিসটেমের উপর করা কাজ সিসটেমের শক্তি বাড়ায়। এ ক্ষেত্রে +w। চিত্র ৭.২ (খ) তে যেভাবে গ্যাসের আয়তন বাড়ছে তাতে এ সিসটেমের শক্তির ক্ষয় হচ্ছে। এটা ব্যাংক থেকে মুদ্রা তুলে নিলে সঞ্চয় কমানোর মত। ফলে এ ক্ষেত্রে কাজ -w হবে।

তাপগতিবিজ্ঞানে সিসটেমের কাজ চাপ-আয়তন কাজ। এ কাজে অন্যান্য প্রক্রিয়ায় করা কাজকে অন্তর্ভুক্ত করা হয় না। চিত্র ৭.২ এর সাহায্যে তাপ গতিবিজ্ঞানের সিসটেমের কাজ বুঝানো যায়। তবে পিস্টনটি এবং এর গতিপথে পাত্রের গাত্র অতি মসৃণ (frictionless) হতে হবে। সিসটেমের পরিবর্তনও হতে হবে উভমুখী (reversible)। উভমুখী পরিবর্তন করতে হলে পিস্টনের উপর সূক্ষ্মাতিসূক্ষ্ম বল (dF) আরোপ করতে হবে বা এর উপর থেকে সরিয়ে নিতে হবে যাতে এটা অতিধীরে নিচে নামে কিংবা উপরের দিকে উঠে। এতে নামা-উঠার প্রতি ধাপে গ্যাসের ভিতরের চাপ এবং বাইরের (পরিপার্শ্বের বায়ুর) চাপ সমান থাকে। অর্থাৎ উভমুখী পরিবর্তনের সময় পরিবর্তনের প্রতি ধাপে সিসটেম ও পরিপার্শ্ব সাম্যাবস্থায় (equilibrium) থাকে।

স্থির তাপমাত্রায় বা সমতাপীয় (isothermal) অবস্থায় গ্যাসটি যদি উভমুখীভাবে সম্প্রসারিত হয় (সম্প্রসারণের পর পিস্টনের সরণ, Δx) তাহলে সিসটেম যে কাজ করবে তা হবে সর্বাধিক। সমতাপীয় একমুখী (irreversible) সম্প্রসারণে (পিষ্টনের সরণ, এক্ষেত্রেও Δx) সিসটেম যে কাজ করবে তা উভমুখী সম্প্রসারণে কৃত কাজ অপেক্ষা কম।

৭.১.৪ অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন

কোন সিসটেমের মোট শক্তিকে এর অন্তঃস্থ শক্তি (internal energy), U বলে। এ শক্তি সিসটেমের সমস্ত অবস্থান জনিত শক্তি বা স্থিতিশক্তি ((Potential energy) ও গতীয় শক্তির (Kinetic energy) সমষ্টি। অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন,

$\Delta U = Uf - Ui$ … (7.3)

Uf - চূড়ান্ত অন্তঃস্থ শক্তি

Ui - প্রাথমিক বা শুরুতে অন্তঃস্থ শক্তি

সিসটেমকে গরম বা ঠান্ডা করলে সিসটেমের অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন হয়। সিসটেম কাজ করলে বা সিসটেমের উপরে কাজ করলেও অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন হয়। সিসটেমের নিরঙ্কুশ বা প্রকৃত অন্তঃস্থ শক্তির (U) চেয়ে তার অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন (ΔU) নির্ণয় করা অপেক্ষাকৃত সহজ এবং অধিকতর তাৎপর্যপূর্ণ।

সিসটেমে তাপ সরবরাহ করলে কিংবা সিসটেম তাপগগ্রাহী প্রক্রিয়া ঘটলে গৃহিত তাপ হবে পজিটিভ (+Q)। ব্যাপারটি মুদ্রা জমা দিয়ে ব্যাংকে সঞ্চয় বাড়ানোর মত। কাজের মত তাপও অন্য প্রকারের মুদ্রা যা ব্যাংক লেনদেন করে।

সিসটেম তাপ গ্রহণ করে তা অন্তঃস্থ শক্তি বাড়ায়। সিসটেম তাপ উৎপাদী প্রক্রিয়া ঘটলে উদ্বৃত্ত তাপ পরিপার্শ্বে চলে যাবে। এতে সিসটেমের অন্তঃস্থ শক্তি কমে যাবে। মুদ্রা তলে নিয়ে ব্যাংকে গচ্ছিত সঞ্চয় কমনোর মত ব্যাপার এটা। তাই তাপ সিসটেম থেকে যায় বলে তাপ এখানে নেগেটিভ (-Q)।

সিসটেম ও পরিপার্শ্বের মধ্যে তাপমাত্রার পার্থক্য দেখা দিলে এদের মধ্যে শক্তির সামঞ্জস্য সৃষ্টির প্রয়োজন হয়। এ সামঞ্জস্য সাধন হতে পারে তাপের আদান-প্রদানের মাধ্যমে অথবা কাজের মাধ্যমে। কাজ হচ্ছে ঐ শক্তির বাহন যে শক্তি বস্তু-সামগ্রীর পরমাণুতে একই রকমের গতিশীলতার সৃষ্টি করে। কিন্তু স্থানান্তরিত তাপ ঐ শক্তি যা সংশ্লিষ্ট বস্তু-সামগ্রীতে বিশৃংখল গতির সৃষ্টি করে।

স্থির আয়তনে কোন প্রক্রিয়া ঘটলে তাতে যান্ত্রিক কাজ করা হয় না। কারণ V স্থির ($Vi = Vf$) থাকলে ΔV ($=Vf - Vi) = 0$। সুতরাং স্থির আয়তনে কাজ (w),

$W = P\Delta V = 0$ … (7.4)

শক্তির অবিনশ্বরতাকে গাণিতিকভাবে নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায়

$\Delta U = W + Q$… (7.5)

এখানে Q হচ্ছে তাপ হিসাবে সরাবরাহ করা শক্তি এবং W হচ্ছে কাজ হিসাবে সরাবরাহ করা শক্তি। অর্থাৎ W সিসটেমের উপর করা কাজ (+W), ΔU অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন।

(৭.১.৫) তাপ গতিবিজ্ঞানে প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ।

সিসটেমের আয়তন অপরিবর্তিত থাকলে ($\Delta V = 0$), কোন কাজ হবে না ($W=0$)

এ অবস্থায়

$\Delta U = Q$ … … … … … … … …. … … … … … …. … … …. .. (7.6)

অর্থাৎ স্থির আয়তনে সরবরাহকৃত তাপ (Q) অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তনের সমান। এখানে অন্তঃস্থ শক্তি বৃদ্ধি পায়।

সারসংক্ষেপ

- বস্তু জগৎ সিসটেম (system) ও পরিপার্শ্ব (surrounding) এই দুই ভাগে বিভক্ত। সিসটেম ও পরিপার্শ্বের মধ্যের বেষ্টনের উপর পারস্পরিক শক্তির আদান প্রদান নির্ভর করে। সিসটেমের পরিবর্তন উভমুখী (reversible) বা একমুখী (irrevesible) হতে পারে। তবে গতিবিজ্ঞানের (Thermodynamics) যে অংশে তাপরসায়ন (Thermochemistry) বর্তমান পাঠ তার জন্য উভমুখী পরিবর্তনই প্রাধান্য পায়। যে পরিবর্তন অতি ধীরে, পরিবর্তনের ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র ধাপসমূহে সিসটেম ও পরিপার্শ্বের মধ্যে সাম্যাবস্থা (equilibrium) বজায় রেখে ঘটে তাই হচ্ছে উভমুখী পরিবর্তন। সিসটেম ও পরিপার্শ্বের মধ্যে তাপমাত্রার পার্থক্য দেখা দিলে এদের মধ্যে শক্তির সামঞ্জস্য আসে কাজ হিসাবে বা তাপ হিসাবে শক্তির আদান প্রদানের মাধ্যমে।
- কাজ বলতে সিসটেমের চাপ-আয়তন (pressure-volume) কাজ বুঝায়। কাজের বা তাপের মাধ্যমে সিসটেমের শক্তি বৃদ্ধি হলে তা পজিটিভ কাজ (+W) বা পজিটিভ তাপের (+Q) জন্য হয়। এ কাজ সিসটেমের উপর কৃত কাজ এবং এ তাপ সরাবরাহ কৃত তাপ। এখানে সিসটেম তাপগ্রাহী। পক্ষান্তরে সিসটেম কাজ করলে বা তাপ ত্যাগ করলে এর শক্তির ক্ষয় হয়। এ কাজ নেগেটিভ (-W) এবং তাপ ও নেগেটিভ (-Q)।
- সিসটেমের মোট শক্তিকে এর অন্তঃস্থ শক্তি (Internal energy, U) বলে। এটা স্থিতি ও গতি শক্তির সমষ্টি। অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন (ΔU) কাজ ও তাপের সঙ্গে সম্পর্কিত।

  $\Delta U = Q+W$

এখানে তাপ সরবরাহ করা হয়েছে এবং সিসটেমের উপর কাজ করা হয়েছে। সমীকরণটি শক্তির অবিনশ্বরতা গাণিতিকভাবে প্রকাশ করেছে। এটা তাপগতিবিজ্ঞানের প্রথম সূত্রেরও গাণিতিকরূপ। স্থির আয়তনে সিসটেমে তাপ (Q) সরবরাহ করলে কাজ হিসাবে শক্তির কোন পরিবর্তন হয় না। এ অবস্থায় $\Delta U = Q$ হয়। অর্থাৎ সরাবরাহকৃত সকল তাপ সিসটেমের অন্তঃস্থ শক্তি বৃদ্ধি করে।

পাঠোত্তর মূল্যায়ন

সঠিক উত্তরটির পার্শ্বে টিক চিহ্ন (√) দিন।

১। আপনি পেয়ালায় চিনির সরবত তৈরী করছেন। চামচ দিয়ে পানি নাড়ছেন আর আনমনে ভেসে আসা গান শুনছেন। এখানে সিসটেম হচ্ছে-

(ক) ভেসে আসা গান (খ) আপনি নিজে (গ) পানিসহ পেয়ালা (ঘ) পেয়ালা রাখার টেবিল।

২। বড় এক টুকরা বরফ পানিতে ভাসছে। উৎসুক চোখে সবাই তা দেখছে। কিছুক্ষণ পর বরফের টুকরা শেষ হয়ে গেল। ভিড়ও ভাঙলো। বরফ গলে শেষ হলো কারণ-

(ক) বরফতো গলে যাবেই (খ) পরিপার্শ্ব এবং বরফসহ পানির স্থানীয় তাপমাত্রার মধ্যে বেশ তফাৎ ছিল।
(গ) দর্শকরা বেশী কথা বলছিল। (ঘ) বরফ পানি শোষন করছিল।

৩। জ্বালানী জ্বালিয়ে রান্নাবান্না হয়। রান্নার জন্য তাপের প্রয়োজন। এ তাপ আসে-

(ক) ম্যাচ বা লাইটার জ্বালাবার জন্য। (খ) জ্বালানী তাপে ভর্তি বলে।

(গ) জ্বালানী জ্বলে ভিন্ন বস্তু তৈরী করে। (ঘ) এ গুলো তৈরীর পর শক্তি উদ্বৃত থাকে বলে।

৪। কোন সিসটেম কাজ করলে তার অন্তঃস্থ শক্তি-

(ক) অন্তঃস্থ শক্তি কমে যায় (খ) মূল্য বাড়ে (গ) অন্তঃস্থ শক্তি বাড়ে (ঘ) তুলনা হয় না।

৫। কোন সিসটেমে 10 KJ তাপ সরাবরাহ করা হলো তার অন্তঃস্থ শক্তি-

(ক) 10 KJ বাড়লো (খ) 10 KJ কমলো (গ) শূন্য হলো (ঘ) 20 KJ হলো।

পাঠ ২ এনথালপি ও তার পরিবর্তন

উদ্দেশ্য

এ পাঠ শেষে

- অন্তঃস্থ শক্তি ও এনথালপির সম্পর্ক ব্যাখ্যা করা যাবে।
- এনথালপির পরিবর্তনের প্রক্রিয়া ও তাৎপর্য বর্ণনা করা যাবে।
- বিভিন্ন তাপ রাসানিক পরিবর্তন বর্ণনা করা যাবে।

৭.২.১ অন্তঃস্থ্ শক্তি ও এনথালপি

বায়ুমন্ডলের সাধারণ চাপে যে সব পরীক্ষা (experiment) করা হয় তা স্থির চাপে (P) করা হয়েছে বলে ধরে নেয়া হয়। কারণ পরীক্ষা কালে চাপের পরিবর্তন সাধারণত হয় না। সিসটেম যখন কাজ করে তখন চাপ স্থির রাখতে হলে আয়তনের পরিবর্তন ঘটে। এ ক্ষেত্রে কৃত কাজ $(-W) = -P(V_f - V_i)$

বা, $W = -P(V_f - V_i)$

এবং $\Delta U = q_p + [-P(V_f - V_i) = U_f - U_i$ (q_p স্থির চাপে সরাবরাহকৃত তাপ)

বা $U_f - U_i = q_p - P(V_f - V_i))$

বা $(U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = q_p$ .... (7.7)

স্থির চাপে ঘটিত প্রক্রিয়া সমূহের জন্য এনথালপি (Enthalpy), প্রতীক H, নামে তাপ গতিবিজ্ঞানের একটি ফাংশন (function) ব্যবহার করা হয়। এর সংজ্ঞা নিচের সমীকরণ দিয়ে দেয়া হয়:

$H = U + PV$ .... (7.8)

(উল্লেখ্য U, অন্তঃস্থশক্তি, তাপগতিবিজ্ঞানের অন্য একটি ফাংশন)

সুতরাং সমীকরণ (7.7) কে নিম্নরূপে লেখা যায়:

$H_f - H_i = q_p$

বা $\Delta H = q_p$

অর্থাৎ চাপ-আয়তন কাজ, $P\Delta V$, ছাড়া অন্য কোন কাজ করা না হলে স্থির চাপে সরাবরাহ করা বা শোষিত তাপ (q_p) সিসটেমের এনথালপি বৃদ্ধি (ΔH) সমান। ΔH সাধারণভাবে এনথালপি পরিবর্তন বুঝায়।

স্থির চাপ সরবরাহকৃত তাপের (q_p) জন্য সিসটেম যে চাপ-আয়তন কাজ করে $-W = P(V_f - V_i) = P\Delta V$, তা অন্তঃস্থ্ শক্তির পরিবর্তনের (ΔU) সঙ্গে নিম্নে উল্লেখিতভাবে জড়িত:

$\Delta(U) = q_p - P\Delta V$

বা $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$

$\therefore \Delta H = \Delta U + P\Delta V$ .... (7.10)

যদি এনথালপি পরিবর্তনের সাথে গ্যাসীয় সিসটেমের মোল সংখ্যার পরিবর্তন (Δn) জড়িত থাকে তাহলে (7.10) কে নিম্নরূপে লিখতে হবে:

$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, RT$ .... (7.11)

$\Delta n = n_f - n_i$ = গ্যাসীয় বস্তুর মোল সংখ্যার পরিবর্তন

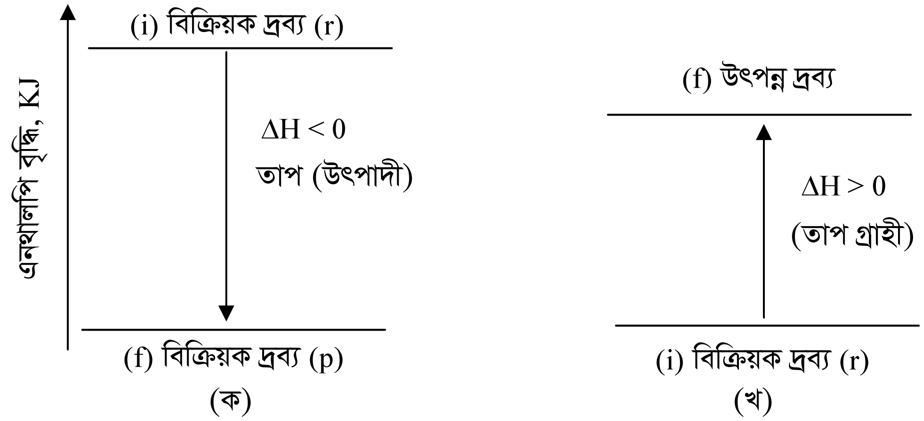
R = গ্যাসধ্রুবক (মোলার)

T = কেলভিনে প্রকাশিত পরিবর্তন কালের স্থির তাপমাত্রা

এনথালপি (H) অন্তঃস্থ শক্তি (U) কে অবস্থা বা স্টেট (state) ফাংশন (function) বলা হয়। কারণ তাপমাত্রা ও চাপ এ প্রকারের ফাংশনের পরিবর্তন নিয়ন্ত্রন করলেও পরিবর্তনের পথের কোন প্রভাব এতে নাই। শুধু শুরু এবং শেষ অবস্থা সঠিকভাবে জানলেই চলে।

৭.২.২ : এনথালপির পরিবর্তন

নির্দিষ্ট বা প্রমাণ (standard) অবস্থায় পরিবর্তনের জন্যই ΔH বা এনথালপির পরিবর্তন পরিবহন উল্লেখ করা হয়। $25^{o}C$ বা 298K তাপমাত্রায় ও এক অ্যাটোমোস্ফিয়ার (1 atm) চাপে বস্তুর যে অবস্থা তাই তার স্ট্যান্ডার্ড অবস্থা। স্ট্যান্ডার্ড অবস্থায় এনথালপির পরিবর্তনকে ΔH^{ϕ} প্রতীক দিয়ে বুঝানো হয়। তাপমাত্রা 298K না হয়ে 300K বা অন্য তাপমাত্রা হলে তা প্রতীকে উল্লেখ থাকে, যেমন Δ^{ϕ}_{300} শুরুতে বস্তুর স্ট্যান্ডার্ড অবস্থা এবং পরিবর্তনের পর উৎপন্ন দ্রব্যও যদি স্ট্যান্ডার্ড অবস্থায় থাকে তাহলে এনথালপি পরিবর্তনকে ΔH^{ϕ} দিয়ে প্রকাশ করা হয়।



চিত্র ৭.৩। এনথালপি চিত্র

৭.৩ চিত্রানুযায়ী $\Delta H = H_f - H_i$

= Hp (উৎপন্ন দ্রব্যাদির এনথালপির সমষ্টি) – H_r (বিক্রিয়ক দ্রব্যাদির এনথালপির সমষ্টি)

চিত্রে (ক) প্রকারের বিক্রিয়ার জন্য ΔH এর মান নেগেটিভ (ঋণাত্মক) হবে। এ ধরনের পরিবর্তনে তাপ উৎপাদিত হয়। আবার (খ) অবস্থায় এনথালপির পরিবর্তন ঘটাতে হলে তাপ সরাবরাহ করতে হয়। তাই ΔH এর মান পজিটিভ (ধনাত্মক) হয়। এ ধরনের বিক্রিয়ায় তাপ শোষিত হয়। এখানে ΔH কে ΔH^{ϕ} হিসেবে লিখতে আপত্তি থাকবে না যদি বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন দ্রব্যাদি তাদের স্ট্যান্ডার্ট অবস্থায় থাকে।

এনথালপির পরিবর্তন ঘটিত বিক্রিয়াটিকে তাপরাসায়নিক সমীকরণ (thermochemical equation) দিয়ে প্রকাশ করা যায়। একটি বিক্রিয়ায় দুই মোল সোডিয়াম দুই মোল পানির সাথে বিক্রিয়া করে দুই মোল সোডিয়াম

হাইড্রোক্সাইড এক মোল হাইড্রোজেন গ্যাস এবং 367.6 KJ (কিলোজুল) তাপ উৎপন্ন করে। এ বিক্রিয়ার তাপ রাসায়নিক সমীকরণ হবে:

$2Na(S) + 2H_2O(l) \rightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$; $\Delta H = -367.5$ KJ .. .. (7.12)

প্রতীক 's' কঠিন (solid), 'l ' তরল (liquid), 'aq' পানিতে দ্রবীভূত (aqueous) অবস্থা বুঝাচ্ছে। তাপ উৎপন্ন হয়েছে বলে -367.5 KJ লেখা হয়েছে।

(7.12) বিক্রিয়ার উৎপন্ন দ্রব্যের স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি

$\Delta H_p = 2\Delta H_{NaOH(aq)} + \Delta H_{H_2(aq)}$

$= 2(-469.6) + 0$

$= -939.2$ KJ

বিক্রিয়কগুলির স্ট্যান্ডার্ড গঠন এনথালপি

$\Delta H_r = 2H_{Na(s)} + 2H_{H_2O(l)}$

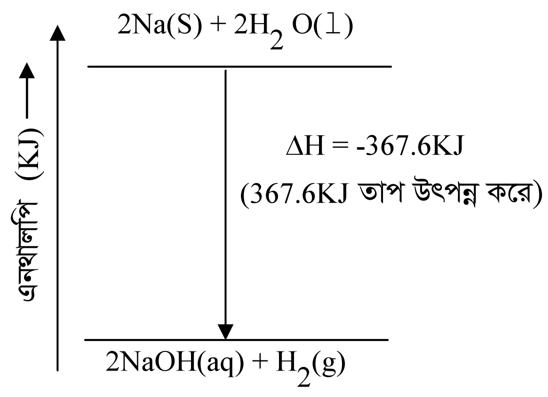
$= 0 + (-285.8) \times 2$

$= -571.6$ KJ

$\therefore \Delta H = H_p - H_r$

$\therefore \Delta H = -939.2\ (KJ) - (-571.6\ KJ)$

$= -367.6$ KJ



চিত্র: ৭.৪। বিক্রিয়ার এলথালপি চিত্র।

বস্তুর স্ট্যান্ডার্ড অবস্থার (298K এবং 1 atm চাপ) প্রেক্ষিতে এর ΔH এর পরিমাপ করা হয়। স্ট্যান্ডার্ড অবস্থায় মৌল বা একই মৌলের অনুর এনথালপি শূন্য হয়। $H_2(g)$ ও Na(s) বস্তু দুইটির স্ট্যান্ডার্ড অবস্থা। এ জন্য এদের স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি শূন্য (0)।

লক্ষ্য করার বিষয় যে তাপরাসায়নিক সমীকরণে আমরা বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন দ্রব্য সমুহের ফেজ (phase) চিহ্নিত করেছি। এই ফেজ চিহ্নিত করা বিশেষ প্রয়োজন এ জন্য যে ΔH এর মান দ্রব্যাদির ফেজের উপর নির্ভর করেঃ

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ $\Delta H = -483.6$ KJ .... (7.13)

কিন্তু $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta H = -571.6$ KJ .... (7.14)

অর্থাৎ পানির বাষ্প যদি উৎপন্ন দ্রব্য হয় তা হলে দুই মোল হাইড্রোজেনকে দহন করে 483.6 KJ তাপ উৎপন্ন করা যায়। কিন্তু উৎপন্ন দ্রব্য পানি হলে দুই মোল হাইড্রোজেনকে দহন করে 571.6 KJ তাপ পাওয়া যায়। প্রতি মোল পানির বাষ্পকে 25°C তাপ মাত্রায় পানিতে পরিণত করাতে অতিরিক্ত 44.0KJ তাপ পাওয়া যায়।

৭.২.৩ : বিভিন্ন তাপ রাসায়নিক ধারণা।

ΔH এর প্রক্রিয়া নির্ভর নাম রয়েছে। যেমন পানির স্ট্যান্ডার্ড বাষ্পভবন এনথালপি $\Delta_{vap} H^{\phi}$ । এটা হচ্ছে এক মোল বিশুদ্ধ পানিকে এক অ্যাটমোস্ফিয়ার (1 atom বা এক Bar) = 103 কিলো প্যাসকেল) চাপে 373 K তাপমাত্রায় (পানির স্ফুটনাঙ্কে) বাষ্পে পরিণত করতে যে এনথালপির পরিবর্তন:

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta_{vap373} H^{\phi} = +40.7 KJ\ mol^{-1}$ .... (7.13)

$\Delta_f H^{\phi}$ হচ্ছে স্ট্যান্ডার্ট গঠন এলথালপির (enthlpy of formation) প্রতীক। স্ট্যান্ডার্ট অবস্থায় স্থায়ী মৌল থেকে ঐ বস্তুর এক মোল গঠন বা তৈরী করতে যে এনথালপির পরিবর্তন হয় তাকে ঐ বস্তুর স্ট্যান্ডার্ট গঠন এনথালপি বলা হয়। (7.14) সমীকরণ অনুযায়ী এক মোল পানির স্ট্যান্ডার্ট গঠন এনথালপি হবে -285.8 KJ। (7.12) সমীকরণ ΔH হিসাব করতে $H_2O(l)$ এবং NaOH(aq) এর স্ট্যান্ডার্ট গঠন এনথালপিই বিবেচনা করতে হয়েছে।

কোন বহুরূপী মৌলের গঠন এনথালপি যে মৌল থেকে তা গঠিত হবে তার স্থায়ী রূপের উপর নির্ভর করে। ডায়মন্ড (Diamond) বা হীরক কার্বনের বহুরূপের (allotrope) একটি রূপ। কার্বনের সবচেয়ে স্থায়ী রূপ হচ্ছে গ্রাফাইট (graphite)। ডায়মন্ড গঠনের তাপ রাসায়নিক সমীকরণ হবে:

$C(s) \rightarrow C\ (Diamond)\ \Delta_f H^{\phi} = +1.9 KJ\ mol^{-1}$

স্ট্যান্ডার্ড দহন এনথালপি, $\Delta_c H^{\phi}$ (enthalpy of combustion) হচ্ছে ঐ বিক্রিয়ার এনথালপির পরিবর্তন, যে বিক্রিয়ায় একটি দাহ্য বস্তু জ্বালানী অক্সিজেন দিয়ে সম্পূর্ণভাবে জারিত হয় অর্থাৎ বস্তুটি সম্পূর্ণভাবে পুড়ে যায়। বস্তুটি এবং উৎপন্ন দ্রব্যাদি অবশ্যই স্ট্যান্ডার্ট বা 1 atm চাপে এবং 25°C তাপমাত্রায় তাদের স্থায়ী অবস্থায় থাকবে। দাহ্য বস্তুটির এক মোল দহন হলে $\Delta_c H^{\phi}$ হবে স্ট্যান্ডার্ট মোলার দহন এনথালপি।

নিচের তাপরাসায়নিক বিক্রিয়া থেকে

$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)\ \Delta H^{\phi} = -285.8 KJ$ ... ... (7.14)

হাইড্রোজেনের স্ট্যান্ডার্ড দহন এনথালপি, পানির স্ট্যান্ডার্ড গঠন এনথালপি এবং বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া এনথালপি (enthalpy of reaction), $\Delta_r H^{\phi}$ পাওয়া যায়। এখানে $\Delta_f H^{\phi}$, $\Delta_c H^{\phi}$এবং $\Delta_r H^{\phi}$এর মান এক, -285.8 KJ।

এ রকরেম আরও উদাহরণ হচ্ছে:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)\ ;\ \Delta H^{\phi} = -393.5 KJ$ .... (7.15)

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)\ ;\ \Delta H^{\phi} = -296.8 KJ$ .... (7.16)

কিন্তু $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta r H^{\phi} = -890.3 KJ$... .... (7.17)

$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2} O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)\ \Delta_r H^{\phi} = -5470 KJ$ .... (7.18)

বিক্রিয়া দুইটিতে -890.3 KJ ও -5470 KJ যথাস্থানে মিথেন ও অক্টেনের দহন এনথালপি বুঝায়। এ দুইটি দ্রব্যের দহন এনথালপি বা গঠন এনথালপি হিসাব করতে যথাক্রমে (7.17) ও (7.18) তাপরাসায়নিক বিক্রিয়া লিখতে হবে।

স্ট্যান্ডার্ড দ্রবণ এমনথালপি, $\Delta_{sol} H^{\phi}$ এক বিশেষ ধরণের এনথালপি পরিবর্তন। কোন বস্তুর এক মোল নির্দিষ্ট বা উল্লেখিত পরিমাণ পানিতে (দ্রাবকে) দ্রবীভূত হবার ফলে 25°C তাপমাত্রায় এনথালপির যে পরিবর্তণ তাই হচ্ছে $\Delta_{sol}H^{\phi}$। $\Delta_{sol}H^{\phi}$ প্রকাশের সময় কত মোল পানি ব্যবহার করা হয়েছে তা উল্লেখ করা প্রয়োজন। যেমন,

$H_2SO_4(l) + 10H_2O(1)$ $\quad \Delta_{sol} H^{\phi} = -67.0$ KJ

(1mol H_2SO_4 এর জন্য 10 মোল পানি ব্যবহার করায়)

আবার

$H_2SO_4(l) + 20H_2O(1)$ $\quad \Delta_{sol} H^{f} = -71.5$ KJ/1mol (20 মোল পানি ব্যবহার করায়)

এখানে (-71.5-67.0) = -4.5 KJ H_2SO_4 হচ্ছে $H_2SO_4(l)$ এর স্ট্যান্ডার্ড লঘুকরণ (Dilution) এনথালপি। কারণ পানির পরিমাণ 10 মোল থেকে বাড়িয়ে 20 মোল করায় দ্রবণে H_2SO_4 এর ঘনমাত্রা অর্ধেক হয়েছে।

পানির (দ্রাবকের) পরিমাণের উপর দ্রব্যাদির দ্রবণ এনথালপির এই নির্ভরতার জন্য প্রান্তিক (limiting) বা অসীম (infinite) লঘুতায় দ্রবণ এনথালপির ধারণা করা হয়েছে। কোন দ্রব্যের এক মোল যথেষ্ট পরিমাণ পানিতে দ্রবীভূত করায় যে এনথালপির পরিবর্তন তাই হচ্ছে দ্রব্যটির অসীম লঘুতায় দ্রবণ এনথালপি। এখানে পানির পরিমাণ এমন নেওয়া হয় যাতে আরও পানি যোগ করলে এনথালপির আর পরিবর্তন হয়না। ধরে নেওয়া হয় এ অবস্থায় আয়নিক যৌগের আয়ন সমূহের মধ্যে আন্তক্রিয়া নগন্য।

অসীম লঘুতায় H_2SO_4 এর স্ট্যান্ডার্ড দ্রবণ এনথালপি -96.3 KJ/mol। ১নং তালিকায় আরও কিছু দ্রব্যের দ্রবণ এনথালপি উল্লেখ্য করা হলো।

১নং তালিকা। অসীম লঘুতায় দ্রবণ এনথালপি, $\Delta_{sol} H^{\phi}$ (KJ mol^{-1})

NaCl	+ 3.9	$NaNO_3$	+ 20.4
KCl	+ 17.2	KNO_3	+ 34.9
NH_4Cl	+ 14.8	NH_4NO_3	+ 25.7

এক মোল $H^+(aq)$ এক মোল $OH^-(aq)$ দিয়ে প্রশমিত করে এক মোল H_2O (*l*) তৈরী করতে যে এনথালপির পরিবর্তন হয় তাকে প্রশমন এনথালপি, $\Delta_{neut} H^{\phi}$ (enthalpy of neutralization) বলা হয়। অর্থাৎ

$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(1) \quad \Delta_{neut} H^{\phi} = -57.3$ KJ .... (7.19)

সাধারণভাবে $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(1)$; HCl(aq) পরিবর্তে $HNO_3(aq)$ কিংবা NaOH(aq) এর পরিবর্তে KOH(aq) হলেও প্রশমন এনথালপি একই হবে। কারন তীব্র ক্ষার যেমন : NaOH বা KOH দ্রবনে সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয়ে OH^- আয়ন দেয়।

$NaOH(ag) \rightarrow Na^+(ag) + OH^-(ag)$

আবার তীব্র অম্ল যেমন: HCl বা HNO_3 দ্রবনে সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয়ে H^+ আয়ন দেয়।

$HCl(aq) \rightarrow H^+(ag) + Cl^-(aq)$

ফলে H^+ ও OH^- আয়নের উপরের 7.19 নং বিক্রিয়াটি পূর্ণভাবে সম্পন্ন হওয়ায় উৎপন্ন তাপের পরিমান 57.3 KJ হয়। তাই তীব্র অম্ল ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন তাপ ΔH_{neut} এর মান স্থির থাকে।

একইভাবে $CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$; $\Delta_{neut} H^{\phi} = 52.2$ KJ

CH_3COOH একটি দুর্বল এসিড ($K = 1.8\times10^{-5}$)। তাই এটি দ্রবনে সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হতে পারে না।

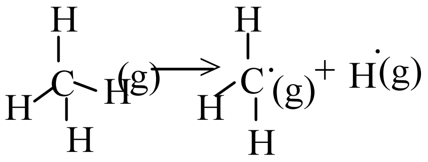
প্রশমনের ফলে উৎপন্ন তাপশক্তির কিছুটা ব্যয় হয় $H^+(aq)$ উৎপন্ন করতে। এজন্য তীব্র ক্ষার ও মৃদু অম্লের প্রশমন তাপের মান 57.3KJ অপেক্ষা কম হয়। অনুরূপভাবে তীব্র অম্ল ও মৃদু ক্ষারের প্রশমন মান 57.3 এর চেয়ে কম হয়।

আবার তীব্র ক্ষার NaOH ও তীব্র অম্ল HF এর প্রশমন তাপ 53.3KJ অপেক্ষা বেশী হয়। কারণ এক্ষেত্রে লবন NaF পানিতে দ্রবীভূত হয়ে Na^+ ও F^- আয়ন উৎপন্ন করে। F^- আয়নের চার্জ ঘনত্ব অন্যান্য আয়নের চেয়ে বেশী হওয়ায় দ্রাবক পানির অনুর সাথে তুলনামূলকভাবে কিছুটা বেশী দৃঢ়ভাবে যুক্ত হয়। ফলে নির্গত শক্তির মান কিছুটা বেশী হয়। এ অতিরিক্ত শক্তিকে পানিযোজন তাপ বা Hydration Enthalphy বলে।

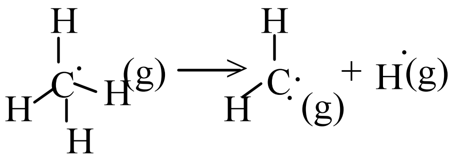
$NaOH(aq) + HF(aq) \rightarrow NaF(aq) + H_2O(aq)$; $\Delta H^{\phi}_{neut} = -68.6KJ$

F^- আয়নের এ অতিরিক্ত হাইড্রেশন এনথালপি HF এর প্রশমন তাপের সঙ্গে একত্রে নির্গত হয় বলে HF এর প্রশমন তাপের মান অস্বাভাবিকভাবে বেশী হয়।

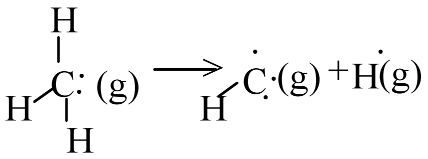
আবার যখন কোন যৌগ গঠিত হয় তখন মৌলসমূহের মধ্যে রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে বন্ধনের সৃষ্টি হয়। যে কোন বন্ধন সৃষ্টিতে শক্তি নির্গত হয়। বিপরীতভাবে বন্ধন ভাঙতে গেলে শক্তি প্রয়োজন হয়। সকল বন্ধনের শক্তি এক রূপ হয় না। যেমন C-H বন্ধন ভাঙতে যে শক্তির প্রয়োজন H-H বন্ধন ভাঙতে প্রয়োজনীয় শক্তির মান ভিন্ন। তবে একটি যৌগে একাধিক বন্ধন থাকলে এবং সেগুলোকে এক সঙ্গে না ভেঙ্গে এক এক করে (successively) ভাঙা হলে একটি নির্দিষ্ট প্রকৃতির বন্ধনের জন্য ভিন্ন ভিন্ন পরিমান শক্তি প্রয়োগ করতে হয়। যেমন: মিথেনের চারটি C-H বন্ধন এক এক করে ভাঙতে হলে নিম্ন বর্ণিত ভিন্ন শক্তির প্রয়োজন হয়।,



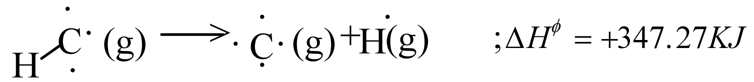
$+ ;\Delta H^{\phi} = +426.7KJ$



$+ ;\Delta H^{\phi} = +439.32KJ$



$;\Delta H^{\phi} = +451.87KJ$



$$H-\dot{C}\cdot(g) \longrightarrow \cdot\dot{C}\cdot(g) + \dot{H}(g) \quad ;\Delta H^{\phi} = +347.27KJ$$

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g)$; $\Delta H^{\phi} = +\ 1665.23KJ$

CH_4 এর চারটি বন্ধন ভাঙনের গড় মান হচ্ছে $1665.23 \div 4 = 416.31KJ$ আর এ মোট মানকে বন্ধন বিয়োজন শক্তি বলে।

অতএব কোন অনুতে ১ মোল নির্দিষ্ট প্রকৃতির যতগুলো বন্ধন আছে তার সবগুলো ভাঙতে যে শক্তি লাগে তার গড় মানকে বন্ধন শক্তি বলে। আবার এক মোল অনুর নির্দিষ্ট প্রকৃতির প্রত্যেকটি বন্ধনকে আলাদা আলাদাভাবে ভাঙতে যে শক্তি লাগে তার মানকে বন্ধন বিয়োজন শক্তি বলে।

সারসংক্ষেপ

- এনথালপির (H) সংজ্ঞা নিচের সমীকরণের সাহায্যে দেয়া যায়।

  $H = U + PV$

  U অন্তঃস্থ শক্তি, P সিসটেমের চাপ ও V এর আয়তন স্থির চাপে সরাবরাহ করা বা শোষিত তাপ এনথালপির পবির্তনের (ΔH) সমান : $\Delta H = q_p$ ।

  আবার $\Delta n = n_f - n_i$ = গ্যাসীয় বস্তুর মোল সংখ্যার পরিবর্তন

  R, গ্যাস ধ্রুবক, T কেলভিনে প্রকাশিত পরিবর্তনকালের স্থির তাপমাত্রা।

- তাপোৎপাদী (Exothermic) তাপমাত্রা পরিবর্তনে সিসটেম উষ্ণ হয়, সেখানে উদ্বৃত্ত তাপ শক্তি সরিয়ে নেয়া যায়। এ পরিবর্তন বুঝাতে 'ΔH' = -X KJ' লেখা হয়। অর্থাৎ 'X' KJ তাপের উৎপাদন হয়েছে। কিন্তু তাপগ্রাহী (endothvinie) পরিবর্তনে সিসটেম শীতল হয়। এখানে তাপশক্তি সরাবরাহরে প্রয়োজন। এ পরিবর্তন বুঝাতে 'ΔH = Y KJ' লেখা হয়। এখানে 'Y' KJ তাপ সরাবরাহ করা হয়েছে।

  বস্তুর স্ট্যান্ডার্ড (standard) অবস্থা 25°C তাপে এবং 1tm চাপে তার স্থায়ী রূপ। এই স্থায়ী রূপের বস্তুর পরিবর্তনের ফলে পরিবর্তিত স্থায়ী রূপ বিশিষ্ট বস্তু সৃষ্টির জন্য যে এনথালপির পরিবর্তন তাই হচ্ছে সংশ্লিষ্ট সিসটেমের স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি। ΔH^{ϕ} স্থায়ীরূপ থেকে এক মোল বস্তু গঠিত হতে যে এনথালপির পরিবর্তন তা বস্তুটির স্ট্যান্ডার্ট গঠন এনথালপি (enthalpy of formation) $\Delta_f H^{\phi}$। এ রকম স্ট্যান্ডার্ড দহন এনথালপি (enthalpy of combustion) $\Delta_c H^{\phi}$, স্ট্যান্ডার্ড বিক্রিয়া এনথালপি (enthalpy of reaction) $\Delta_r H^{\phi}$, স্ট্যান্ডার্ড বাষ্পীভবন এনথালপি $\Delta_{vap} H^{\phi}$, স্ট্যান্ডার্ড দ্রবণ এনথালপি (enthalpy of solution) $\Delta_c H^{\phi}$ । দ্রবণ এনথালপি দ্রাবকের পরিমাণের উপর নির্ভর করে বলে, পানির (দ্রাবকের) পরিমাণ উল্লেখ করতে হয়। এ জন্য প্রান্তিক বা অসীম লঘুতায় এক মোল বস্তর দ্রবণ এনথালপি, $\Delta_{sol} H^{\phi}$ উল্লেখ করা হয়।

- এনথালপির পরিবর্তনসহ বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন দ্রব্য সমূহের অবস্থা উল্লেখ করে যে সমীকরণ লেখা হয় তাকে তাপরাসায়নিক সমীকরণ (Thermochemical equation) বলা হয়।

পাঠোত্তর মূল্যায়ন

সঠিক উত্তরের পাশে টিক চিহ্ন (√) দিন।

১। কোন কথাটি সঠিক?
(ক) স্থির চাপে শোষিত তাপ সিসটেমের এনথালপি বৃদ্ধির সমান।
(খ) স্থির চাপে শোষিত তাপের সঙ্গে সিসটেমের এনথালপির কোন সম্পর্ক নাই।
(গ) স্থির আয়তনে শোষিত তাপ সিসটেমের এনথালপি বৃদ্ধির সমান।
(ঘ) এনথালপির সঙ্গে সিসটেমের তাপের কোন সম্পর্ক নাই।

২। স্থির তাপমাত্রায় এনথালপির পরিবর্তন অন্তঃস্থ শক্তির পরিবর্তন সমান হবে যখন বিক্রিয়ক সমূহের মোল সংখ্যা-
(ক) উৎপন্ন দ্রব্যাদির মোল সংখ্যার অধিক হবে।
(খ) উৎপন্ন গ্যাসীয় দ্রব্যাদির মোল সংখ্যার সমান হবে।
(গ) উৎপন্ন দ্রব্যাদির মোট মোল সংখ্যার সমান হবে।
(ঘ) একটি পূর্ণ সংখ্যা হিসাবে গণ্য হবে।

৩। কোন বিক্রিয়া থেকে $\Delta H_{300} = -45.7$ KJ পাওয়া গেল-

(ক) বিক্রিয়াটি নাতিশীতোষ্ণ	(খ) বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী
(গ) বিক্রিয়াটি তাপোৎপাদী	(ঘ) বিক্রিয়াটি অবাস্তব

৪। $MCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l); \Delta H_{300} = -260$ KJ বিক্রিয়াটি বিষয়ে কোন কথাটি সঠিক?
(ক) এটা কোন বিক্রিয়া হতে পারে না।
(খ) এটা একটি তাপ রাসায়নিক সমীকরণ।
(গ) বিক্রিয়াটি ঘটাতে হলে 260 KJ তাপ সরাবরাহ করতে হবে।
(ঘ) রীতি বিরুদ্ধ পদ্ধতিতে সমীকরণটি লেখা।

৫। $H_2(g)$ ও $O_2(g)$ যথাক্রমে হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের স্ট্যান্ডার্ড অবস্থা বুঝায়। হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন বিক্রিয়া করে পানি, $H_2O(l)$ উৎপন্ন করলে $\Delta_r H^\phi$ নির্ভর করে।
(ক) হাইড্রোজেন $\Delta_r H^\phi$ এর উপর।
(খ) অক্সিজেনের $\Delta_f H^\phi$ এর উপর।
(গ) হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের উভয়ের $\Delta_f H^\phi$ এর উপর।
(ঘ) $H_2O(l)$ এর $\Delta_f H^\phi$ এর উপর।

পাঠ ৩: তাপরাসায়নিক সূত্রাবলী (Thermochemical Laws)

শক্তির অবিনশ্বরতার কথা মনে রেখেই এনথালপির বিভিন্ন ক্ষেত্রে পরিবর্তন উল্লেখ করা হয়েছে। তাপরসায়নের তিনটি সূত্রঃ

(১) ল্যাভোশিয়ে-লাপ্লাস (Lavoisier-Laplace) সূত্র

(২) হেসের (Hess's) সূত্র

(৩) কারশফের (Kirchhoffs') সূত্র

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র দুইটির শক্তির অবিনশ্বরতা নির্ভর।

উদ্দেশ্য:

এ পাঠ শেষে

- তাপরাসায়নিক সূত্রাবলী বর্ণনা করা যাবে।
- এনথালপির উপর তাপমাত্রার প্রভাব ব্যাখ্যা করা যাবে।

৭.৩.১: ল্যাভোশিয়ে লাপ্লাসের সূত্র।

ল্যাভোশিয়ে ও লাপ্লাসই সর্বপ্রথম তাপরসায়নের পরিবর্তনের পরিমাপ করেন। এ সূত্রটি নিচের উদাহরণ দিয়ে বুঝানো যায়:

$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g); \quad \Delta_f H^{\phi} = -36.4 KJ/mol$

আবার, $2HBr(g) \rightarrow H_2(g) + Br_2(g); \quad \Delta_f H^{\phi} = +36.4 KJ/mol$

হাইড্রোজেন ও ব্রোমিনের বিক্রিয়ায় এক মোল হাইড্রোজেন ব্রোমাইড, HBr(g) উৎপাদন কালে যে পরিমাণ তাপ পাওয়া যাবে (ΔH) এক মোল HBr(g) কে হাইড্রোজেন ও ব্রোমিনে পরিণত করতে হলে একই পরিমাণ তাপ সরবরাহ ($+\Delta H$) করতে হবে।

আরও একটি উদাহরণ $MgCO_3(s)$ এর তাপীয় বিভাজন (Thermal decomposition) এবং MgO(s) ও $CO_2(g)$ এর বিক্রিয়ার গঠন :

$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g); \quad \Delta_r H^{\phi} = +100.6 KJ$ .... (7.20)

$MgO(s) + CO_2(s) \rightarrow MgCO_3(s); \quad \Delta_r H^{\phi} = -100.6 KJ$ .... (7.21)

$MgCO_3(s)$ কে উত্তপ্ত করে MgO(s) এবং $CO_2(g)$ পেতে যে পরিমাণ তাপ লাগবে একই অবস্থায় MgO(s) ও $CO_2(s)$ এর বিক্রিয়ার মাধ্যমে $MgCO_3(s)$ উৎপন্ন করলে সমপরিমাণ তাপ ফিরে পাওয়া যাবে।

অর্থাৎ একটি বিক্রিয়া যেমন (7.20), করতে যদি তাপ সরাবরাহ করতে হয় তাতে উৎপন্ন দ্রব্যাদি বিক্রিয়া করে পূর্বের বিক্রিয়ক, সমীকরণ (7.21), উৎপন্ন করলে এ বিক্রিয়াটি তাপোৎপাদী হবে। বিক্রিয়ার একই অবস্থা বজায় রাখতে পারলে তাপের পরিমাণ সমান থাকবে। ল্যাভোশিয়েলাপ্লাসের সূত্রের এটাই মর্মকথা। এঁদের ভাষায় সূত্রটি হবে

"কোন যৌগকে বিভাজন করে মৌলে পরিণত করতে যে পরিমাণ তাপের সরবরাহ প্রয়োজন ঐ মৌলগুলো থেকে যৌগটিকে গঠন করতে একই পরিমাণ তাপ উৎপন্ন হবে"।

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_f H^\phi = -393.5$ KJ .... (7.22)

যদি $CO_2(g)$ কে বিভাজন করে $C(s)$ ও $O_2(g)$ উৎপন্ন করা সম্ভব হয় তাহলে

$CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g) \qquad \Delta_{decomp} H^\phi = +393.5$KJ .... (7.23)

$\Delta_{decom} H^\phi$ হচ্ছে $CO_2(g)$ এর স্ট্যান্ডার্ড বিভাজন (decomposition) এনথালপি। (7.22) সমীকরণে $\Delta_f H^\phi = \Delta_f H^\phi$ ধরা যায়। কারণ $MgCO_3$ যৌগটি MgO ও CO_2 থেকে উৎপন্ন হয়েছে।

৭.৩.২ হেসের সূত্র।

এ সূত্রটি তাপ সমষ্টির নিত্যতা (বা স্থির থাকা) সূত্র (Law of constant heat summation) নামেও পরিচিত। সূত্রটি এ ভাবে বলা যায়:

যে বিক্রিয়া এক ধাপে কিংবা একাধিক ধাপে ঘটতে পারে তার এক ধাপে ঘটাকালে স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি একাধিক ধাপে ঘটা স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি সমূহের সমষ্টি।

সাধারণভাবে, ধরা যাক,

$A \rightarrow P \qquad \Delta H^\phi = -36$ KJ

$A \rightarrow B \qquad \Delta H_1^\phi = -60$ KJ

$B \rightarrow P \qquad \Delta H_2^\phi = +24$ KJ

হেসের সূত্রানুযায়ী, $\Delta H_1^\phi + \Delta H_2^\phi$

$= -60$ KJ $+ 24$ KJ

$= -36$ KJ

C(s) কার্বন থেকে $CO_2(g)$ এর উৎপাদন একটি প্রকৃত উদাহরণ।

বিক্রিয়াটি একধাপে $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_f H^\phi = -393.5$ KJ

বা, দুই ধাপে

$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta_f H^\phi, CO = -110.5$ KJ

$CO(g) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_f H^\phi CO_2 = -283.0$ KJ

$\therefore \quad \Delta_f H^\phi = \Delta H^\phi{}_f\, CO + \Delta H^\phi{}_f\, CO_2 = -110.5-283 = -393.5$ KJ

এ সূত্রের ভিত্তি কার্শফের সমীকরণ। এ সমীকরণের সাহায্যেই সূত্রটি বিবৃত হয়। এনথালপির উপর তাপের প্রভাব নির্ণয়ই সমীকরণটির উদ্দেশ্য কার্শফের সমীকরণ

$$\Delta_r H_2^{\phi} = \Delta_r H_1^{\phi} + \int_{T_2}^{T_1} \Delta_r C_p \, dT) \text{ .... } (7.24)$$

এখানে $\Delta_r H_2^{\phi}$ T_2 কেলভিন তাপমাত্রায় বিক্রিয়া এনথালপি। একইভাবে $\Delta_r H_1^{\phi}$ T_1 তাপমাত্রায় এর এনথালপি। C_p স্থিররূপে মোলার তাপগ্রহীতা (Heat capacity)। এক মোল গ্যাসের তাপমাত্রা স্থিরচাপে এক ডিগ্রি বাড়াতে যে তাপের প্রয়োজন হয় তাই ঐ গ্যাসের C_p স্থির চাপে প্রয়োজনীয় তাপ q_p;

ΔH এর সমান ($q_p = \Delta H$)$\Delta_r C_p = C_p$ (উৎপন্ন দ্রব্য) - C_p (বিক্রিয়ক দ্রব্য)

এবং $q_p = \Delta T \times C_p \times n$ (n = মোল সংখ্যা) .... (7.24)

এই সমীকরণের তিনটি রূপ হতে পারে:

(i) যদি $\Delta C_p = 0$ হয় তাহলে

$\Delta_r H_2^{\phi} = \Delta_r H_1^{\phi}$ । অর্থাৎ এনথালপির উপর তাপমাত্রার কোন প্রভাব নাই।

(ii) যদি Cp স্থির থাকে, তাহলে (7.24) সমীকরণটি নিচের রূপ নেয়

$$\Delta_r H_2^{\phi} = \Delta_r H_1^{\phi} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1) \text{ .... } (7.25)$$

বস্তুত কিছু সীমার মধ্যে অনেক বিক্রিয়ার C_p স্থির থাকে এবং (7.25) সমীকরণের সাহায্যে এনথালপির উপর তাপমাত্রার প্রভাব নির্ণয় করা যায়।

(iii) $\Delta_r C_p$ তাপমাত্রার উপর নির্ভর করলে এনথালপির উপর তাপমাত্রার প্রভাব (7.24) সমীকরণের সাহায্যে নির্ণয় করতে হবে।

সাধারণত C_p এর সঙ্গে তাপমাত্রার সম্পর্ক নিম্নরূপ

$$C_p = a + bT + CT^2 \text{ .... } (7.26)$$

এই তিন পদের সমীকরণটি থেকে 273-1500 k তাপমাত্রায় C_p এর যে মান পাওয়া যায় তা পরীক্ষা করে নির্ণীত মানের 0.5% এদিক সেদিক হয়। a, b ও c এর মান এককে বিক্রিয়কের ও প্রত্যেক উৎপন্ন দ্রব্যের জন্য নির্দিষ্ট।

7.3.3 (i) তাপরাসায়নিক সূত্র ভিত্তিক কিছু সমস্যা ও তার সমাধান।

$H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g) \qquad \Delta H = +53\ KJ\ (at\ 298K)$

এক মোল HI(g) কে বিভাজন করলে কি পরিমাণ তাপ পাওয়া যাবে?

সমাধানঃ

উপরের সমীকরণ অনুযায়ী $2\times\Delta_f H^{\phi} = +53.0\ KJ$। প্রতি মোল HI(g) গঠনের জন্য, $\Delta_f H^{\phi} = +26.5\ KJ$

সুতরাং এক মোল HI(g) বিভাজন করলে $\Delta_r H^{\phi} = +26.5\ KJ$ হবে অর্থাৎ 26.5 KJ তাপ উৎপন্ন হবে।

(ii) অনার্দ্র (anhydrous) কপার সালফেট ($CuSO_4(s)$) ও কপার সালফেটের কেলাসের ($CuSO_4.5H_2O$) দ্রবণ এনথালপি যথাক্রমে- 66.4 KJ এবং +11.7 KJ। অনার্দ্র কপার সালফেট থেকে কপার সালফেট কেলাস গঠনের এনথালপি নির্ণয় কর।

সমাধান :

$$\begin{tikzcd} CuSO_4(s) \arrow[rr, "\Delta H_1"] \arrow[dr, "\Delta H"'] & & CuSO_4.5H_2O\ (s) \arrow[dl, "\Delta H_2"] \\ & CuSO_4(aq) & \end{tikzcd}$$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$-66.4\ KJ = \Delta H_1 + 11.7\ KJ \qquad \therefore\ \Delta H_1 = 78.1\ KJ$

অর্থাৎ মোল অনার্দ্র কপার সালফেট থেকে এক মোল কপার সালফেটের কেলাস ($CuSO_4.5H_2O$) তৈরী কালে 78.1 KJ তাপ পাওয়া যায়।

$CuSO_{4(s)} + 5H_2O(l) \rightarrow CuSO_4.5H_2O \quad \Delta_f H^{\phi} = -78.1\ KJ$

(iii) নিচের বিক্রিয়ার জন্য $\Delta C_p = 40.0 + 5 \infty 10^{-3}\ T\ JK^{-1}$ (298-498 K তাপমাত্রার জন্য)।

$M_2(g) + X_2(g) \rightarrow 2MX(g) \qquad \Delta_f H^{\phi}_{300} = -25.0\ KJ/mol$

400K তাপমাত্রায় MX(g) এর গঠন এনথালপি নির্ণয় কর।

আমরা জানি $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T2}^{T1} \Delta CpdT$

$$= \Delta H_1 + a\Delta T + \frac{1}{2}\Delta T^2 \qquad\qquad (\text{যদি } C_p = a + bT \text{ হয়})$$

প্রশ্নানুসারে, $\Delta H(400) \quad = \Delta H_1 + 40 \infty 100 + \frac{5}{2}(400^2 - 300^2) \times 10^{-3}$

$= -25000 + 4000 + 175\ J$

$= -25.0 + 4.0 + 0.2\ KJ = -20.8\ KJ$

400K তাপমাত্রায়, $\Delta_f H^{\phi}_{400} = -20.8KJ$। $\qquad \Delta H_1 = \Delta_f H^{\phi}_{300}$

সারসংক্ষেপ

তাপ রসায়নের তিনটি কথা উল্লেখ করা হয়েছে।

- এদের একটি ল্যাভোশিয়ে লাপ্লাসের সূত্র। এর সারমর্ম একটি বিক্রিয়া যেভাবে ঘটে তা যদি উল্টো দিকে ঘটানো যায় তাহলে এনথালপির মান ঠিকই থাকবে শুধু এর চিহ্ন, পজিটিভ হলে নিগেটিভ এবং নিগেটিভ হলে পজিটিভে পরিবর্তিত হবে।
- অন্যটি হেসের সূত্র। যে বিক্রিয়া এক ধাপে হয় তা একাধিক ধাপেও হতে পারে। এক ধাপে বিক্রিয়া সম্পন্ন হওয়াতে যে এনথালপি, তা বিভিন্ন ধাপের এনথালপির সমষ্টি হবে। এটাকে বলা হয় তাপ সমূহের সমষ্টি স্থির থাকা।
- তৃতীয় সূত্রটি কার্শফের সমীকরণ দিয়ে প্রকাশ করা হয়। এই সূত্রটি এনথালপির উপর তাপমাত্রার প্রভাব বর্ণনা করে। $\Delta C_p(C_p(p)\text{-}C_p(r))$ বিক্রিয়ক সমূহের $(C_p(r)$ ও উৎপন্ন দ্রব্যাদির $(C_p(p))$ মোলার তাপ ধারণ ক্ষমতার পার্থক্যের উপরেই তাপের এ প্রভাব নির্ভর করে যেমন (i) $\Delta C_p = 0$ হরে এনথালপির উপর তাপের কোন প্রভাব থাকবে না। (ii) স্থির থাকলে এনথালপির পার্থক্য $\Delta C_p \infty \Delta T$ এর উপর নির্ভর করবে। অনেক বিক্রিয়ার বেলায়ই ΔC_p বেশ কিছু তাপমাত্রা জুড়ে স্থির থাকে। (iii) ΔC_p তাপমাত্রা নির্ভর হলে (৭.২৪) সমীকরণ ব্যবহার করে এনথালপির উপর তাপমাত্রার প্রভাব নির্ণয় করতে হবে।

পাঠোত্তর মূল্যায়ন

১। $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)\Delta H = -72.8$ KJ

এক মোল হাইড্রোজেন ব্রোমাইডকে বিভাজন করতে যে তাপ সরবরাহ করতে হবে তা হচ্ছে

(ক) 72.8 KJ (খ) 0 KJ (গ) 36.4 KJ (ঘ) 82.7 KJ

(২) একটি বিক্রিয়া এক ধাপে সম্পূর্ণ করতে 300 KJ তাপ পাওয়া যায়। বিক্রিয়াটি (a) → (b) → (c) ধাপের মাধ্যমেও সম্পন্ন করা যায়। (a) → (b) যেতে 100 KJ তাপ সরবরাহ করতে হয়। কিন্তু (b) → (c) যেতে প্রচুর তাপ উৎপন্ন হয়। এ তাপের পরিমাণ

(ক) 200 KJ (খ) 300 KJ (গ) 600 KJ (ঘ) 800 KJ

(৩) যদি বিক্রিয়ক ও উৎপন্ন দ্রব্যাদির মোলার তাপগ্রাহিতা (ΔC_p) শূন্য হয় তাহলে

(ক) বিক্রিয়কের এনথালপি উৎপন্ন দ্রব্যের এনথালপির অধিক হবে।

(খ) বিক্রয়ক ও উৎপন্ন দ্রব্যের এনথালপির সমান হবে।

(গ) এনথালপি তাপমাত্রা নির্ভর হবে।

(ঘ) উৎপন্ন দ্রব্যের এনথালপি বিক্রিয়কের এনথালপির অধিক হবে

(৪) তাপ সমষ্টির নিত্যতা সম্বন্ধে বলা হয়েছে

(ক) কারশফের সূত্রে (খ) তেমন কোন সূত্র নাই (গ) লাপ্লা-ল্যাভোশিয়ের সূত্রে (ঘ) হেসের সূত্রে

(৫) অনার্দ্র $CuSO_4$ কে দ্রবীভূত করতে সবচেয়ে বেশী তাপ উৎপন্ন হবে যে ধাপে তাহলো

(ক) $CuSO_4(s) \rightarrow CuSO_4(aq)$ (খ) $CuSO_4(s) \rightarrow CuSO_4 .5H_2O(s)$,

(গ) $CuSO_4(aq), \rightarrow CuSO_4 .5H_2O$ (ঘ) $CuSO_4$ দ্রবীভূত হবার সঙ্গে তাপের কোন সম্পর্ক নাই।

পাঠ ৪ বিভিন্ন তাপ রাসায়নিক পরিমাপ ও নির্ণয়াদি

উদ্দেশ্য

এই পাঠ শেষে

- হেসের সূত্রের প্রয়োগ ক্ষেত্র বর্ণনা করতে পারবেন।
- বিভিন্ন পরিবর্তনের এনথালপি নির্ণয় করতে পারবেন।
- তাপরাসায়নিক পরিমাপ করতে পারবেন।

৭.৪.১: হেসের সূত্র ব্যাখ্যার জন্য এনথালপি চিত্র

কার্বন (গ্রাফাইট) সম্পূর্ণ ভাবে দহন করলে $CO_2(g)$ উৎপন্ন হয়

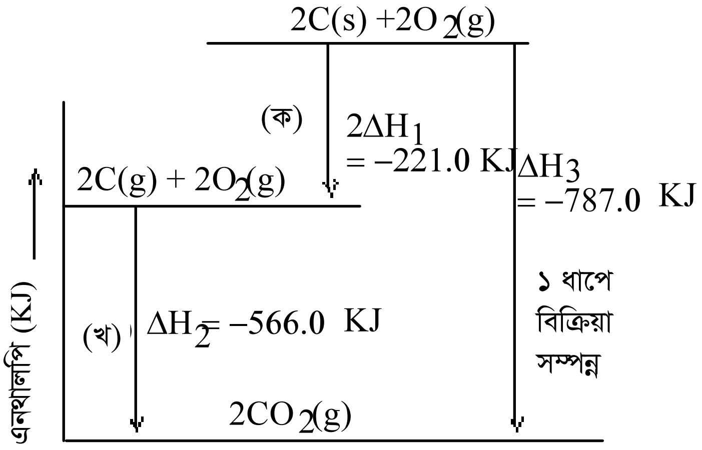
$$2C(s) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

$$\Delta H^{\phi}_{f(co)} = 2\times\Delta H^{\phi}$$

$= CO_2(g)$ এর স্ট্যান্ডার্ড গঠন তাপ × 2

$= -393.5\times2$

এটি এক ধাপে বিক্রিয়া সম্পন্ন করে।


$2C(s) + 2O_2(g)$
(ক)
$2\Delta H_1$
$= -221.0$ KJ
ΔH_3
$= -787.0$ KJ
$2C(g) + 2O_2(g)$
এনথালপি (KJ)
(খ)
$\Delta H_2 = -566.0$ KJ
১ ধাপে
বিক্রিয়া
সম্পন্ন
$2CO_2(g)$

চিত্র ৭.৫ এনথালপি চিত্রের সাহায্যে হেসের সূত্রের ব্যাখ্যা

আবার (ক) ধাপে

$$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

$\Delta H_1 = -221.0$ KJ

$\Delta H_1 = 2\times\Delta_f H^{\phi}(CO)$ .... $= 2\times110.5$ KJ

(খ) ধাপে,

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$$

$\Delta H_2 = -566.0$ KJ

$\Delta H^{\phi}_{f(co)} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

৭.৪.২: হেসের সূত্রের সাহায্যে বিক্রিয়ার এনথালপি

দেওয়া আছে $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) \quad \Delta_f H^{\phi} = -296.8$ KJ .... (1)

$2SO_3(g) \rightarrow 2SO_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = + 198.0$KJ .... (2)

এর ভিত্তিতে $2S(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ বিক্রিয়ার এনথালপি হিসাব করতে হবে।

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3 \quad \Delta H = -198$KJ .... (3)

হিসাবে লেখা যায়।

(i) কে 2 দিয়ে গুন করে (3) এর সাথে যোগ করলে

$2S(s) + 2O_2(g) \rightarrow 2SO_2(g) \quad \Delta H = -593.6$ KJ

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g) \quad \Delta H = -198.0$ KJ

$\therefore 2S(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g); \Delta H = -791.6$ KJ

৭.৪.৩: বিক্রিয়ার স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি

বিক্রিয়ার স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি উৎপন্ন দ্রব্য ও বিক্রিয়কের স্ট্যান্ডার্ড গঠন এনথালপি থেকে হিসেব করা যায়। উদাহরণ হিসাবে হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের সঙ্গে অ্যামোনিয়ার বিক্রিয়া নেওয়া যেতে পারে।

$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

$$\Delta_r H^{\phi} = \Delta_f H^{\phi}(NH_4Cl) - \Delta_f H^{\phi}(NH_3) - \Delta_f H^{\phi}(HCl(g))$$

$$= -314.4 - (-46.1 - 92.3)$$

$$= -176.0 \text{ KJ}$$

৭.৪.৪: স্ট্যান্ডার্ড বন্ধন বিয়োজন এনথালপি

স্ট্যান্ডার্ড বন্ধন বিয়োজন এনথালপি (standard bond dissociation enthalpy) হচ্ছে ঐ তাপ শক্তি যা শোষিত হয়ে এক মোলে উপস্থিত প্রতিটি দ্বিপরমাণুক অণুর পরমাণু দুইটি পৃথক করে ফেলতে পারে। যেমন হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের বিয়োজন (dissociation)

$HCl(g) \rightarrow H(g) + Cl(g) \quad \Delta H^{\phi} = 429.7 \text{ KJ mol}^{-1}$

তাই হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের স্ট্যান্ডার্ড বন্ধন (H-Cl) বিয়োজন এনথালপি হচ্ছে 429.7 KJ mol^{-1} এই মানটি বর্ণালীমিতির সাহায্যে অতি সূক্ষ্মভাবে পরিমাপ করা যায়।

৭.৪.৫। স্ট্যান্ডার্ড বন্ধন এনথালপির গড় (Average standard bond enthalpy):

স্ট্যান্ডার্ড বন্ধন এনথালপির গড় হচ্ছে আনুমানিক মান। মিথেনের উদাহরণ নেওয়া যায়। মিথেনের C-H বন্ধন ভাঙ্গা আর $CH_3.CH_3$ থেকে হাইড্রোজেন অপসারণ এক কথা না। মিথেনকে সম্পূর্ণ বিয়োজিত করলে পাওয়া যায়।

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H^{\phi} = +1662$ KJ/mol

স্ট্যান্ডার্ড এনথালপির এই মানকে চারটি বন্ধনের মধ্যে সমভাবে বন্টন করলে C-H বন্ধনের গড় মান হয় 416 KJ mol^{-1} , । এই মানকে C-H বন্ধনের গড় বন্ধন এনাথালপি বলা হয়। সাধারণত পরীক্ষার মাধ্যমেই এই মান নির্ণয় করা হয়।

৭.৪.৬ বরন-হেবার চক্র (The Born-Habr cycle)

আয়নিক যৌগ গঠনের স্ট্যান্ডার্ড এনথালপি নির্ণয়ে হেসের সূত্রের প্রয়োগের একটি পদ্ধতি হচ্ছে বরন-হেবার চক্র। সোডিয়াম ও ক্লোরিনের বিক্রিয়ার ফলে সোডিয়াম ক্লোরাইড উৎপন্ন হওয়ার বিষয়টি বিবেচনা করা যায়। বাস্তবে এ পথে বিক্রিয়া না হলেও বিক্রিয়টিকে নিচের ধাপ অনুযায়ী ঘটিত বলে ধরে নেওয়া যায়ঃ

১। সোডিয়ামের বাস্পভবন

$Na(s) \rightarrow Na(g)\ \Delta_s H^{\phi} =$

উর্দ্ধপাতন বা বাস্পীভবন এনথালপি

২। সোডিয়ামের আয়নিত হওয়া

$Na(g) \rightarrow Na^+(g)\ +e$

$\Delta_1 H^{\phi}$ = সোডিয়ামের আয়নিত হবার স্ট্যান্ডার্ট এনথালপি

৩। ক্লোরিন যৌগের বিয়োজন

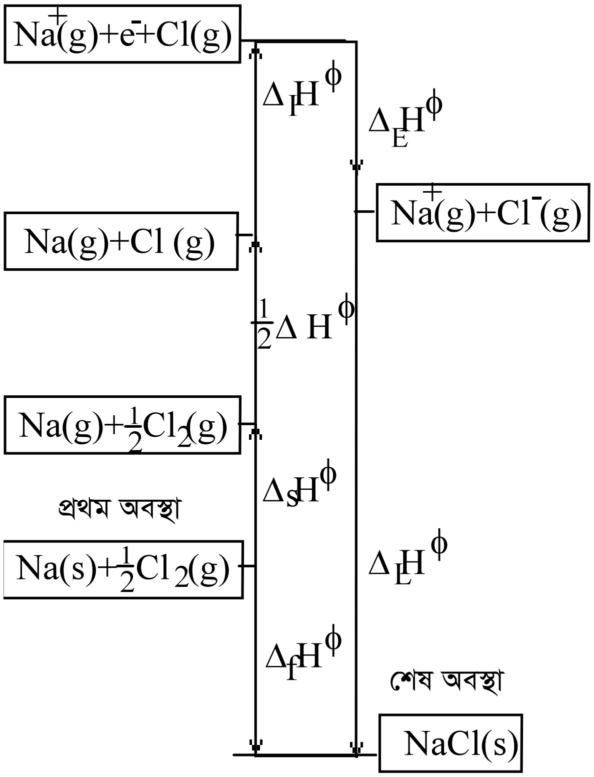
$\frac{1}{2}\ Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$

$\Delta_D H^{\phi} = \frac{1}{2}$ (ক্লোরিন যৌগের স্ট্যান্ডার্ট বিয়োজন এনথালপি)

৪। ক্লোরিন পরমাণুর আয়নিত হওয়া

$Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$

$\Delta_E H^{\phi}$ = ক্লোরিনের ইলেকট্রন আসক্তি


$Na^+(g)+e^-+Cl(g)$
$\Delta_I H^{\phi}$
$\Delta_E H^{\phi}$
$Na^+(g)+Cl^-(g)$
Na(g)+Cl (g)
$\frac{1}{2}\Delta H^{\phi}$
$Na(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)$
$\Delta_S H^{\phi}$
প্রথম অবস্থা
$Na(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)$
$\Delta_L H^{\phi}$
$\Delta_f H^{\phi}$
শেষ অবস্থা
NaCl(s)

চিত্রঃ ৭.৬

৫। আয়ন সমূহের মধ্যে বিক্রিয়া $Na^+(g)\ + Cl^-(g)\ \rightarrow NaCl(s)\ \Delta_L\ H^{\phi}$ = স্ট্যান্ডার্ট ল্যাটিন এনথালপি

আয়নিক যৌগ গঠন উপরের পর্যায়ক্রমিক ধাপে সম্পন্ন হয় বলে ধরা যায়। এই ধাপ সমূহের বিভিন্ন ΔH^{ϕ} এর সঙ্গে নিম্নরুপ (7) (i) $\Delta_s H^{\phi}$। এক মোল সোডিয়াম পরমাণু বাস্পায়িত করতে যে তাপ সরবরাহ করতে হয়।

(ii) $\Delta_I H^{\phi}$। এক মোল গ্যাসীয় সোডিয়াম পরমাণু থেকে এক মোল ইলেকট্রন অপসারণ করতে যে পরিমাণ তাপ সরবরাহ করতে হয়।

(iii) $\Delta_D H^\phi$ । এক মোল ক্লোরিন পরমাণুকে বিয়োজিত করে ক্লোরিন পরমাণুতে পরিণত করতে সরবরাহকৃত তাপ শক্তির পরিমাণ।

(iv) $\Delta_E H^\phi$ । এক মোল ক্লোরিন পরমাণু এক মোল ইলেকট্রন গ্রহণ করাতে এনথালপির যে পরিবর্তন। এ এনথালপি নিগেটিভ কারণ এ প্রক্রিয়ায় তাপ শক্তি উৎপন্ন হয়।

(v) $\Delta_L H^\phi$ । গ্যাসীয় আয়ন থেকে এক মোল সোডিয়াম ক্লোরাইড গঠন করতে যে এনথালপির পরিবর্তন।

$\Delta_L H^\phi$ এর মান নিগেটিভ। কারণ এ প্রক্রিয়ায় তাপ শক্তির উৎপাদন ঘটে।

১ থেকে ৫ পর্যন্ত ধাপগুলোকে চিত্র ৭.৬ দেখানো হয়েছে। এই ধাপগুলোর এনথালপি পরিবর্তনে হেসের সূত্র প্রয়োগ করলে আমরা পাই-

$$\Delta_f H^\phi = \Delta_s H\phi + \frac{1}{2}\Delta_D H^\phi + \Delta_I H\phi + \Delta_E H^\phi + \Delta_L H^\phi$$

$$= (+109+121+494-380-755)\ \text{KJ mol}^{-1}$$

$$= -411\ \text{KJ mol}^{-1}$$

গঠন এনথালপি, $\Delta_f H^\phi$, পরিমাপ সহজ হলেও অন্যান্য ধাপের এনথালপি নির্ণয় সহজ নয়। ইলেকট্রন আসক্তি নির্ণয়ই সবচেয়ে কঠিন। বর্ণ-হেবার চক্রের সাহায্য সাধারণত ইলেকট্রন আসক্তি নির্ণয় করা হয়।

৭.৪.৭: এনথালপি নির্ণয়ের উপায়

এনথালপি পরিবর্তন নির্ণয়ে যে পাত্র ব্যবহার করা হয় তাকে ক্যালোরিমিটার বলে। পূর্বে ব্যবহৃত তাপের ইউনিট ক্যালোরি থেকেই ক্যালোরিমিটার (Calorimeter) কথাটা এসেছে। শিল্প ক্ষেত্রে ব্যবহারের জন্য বোম ক্যালোরিমিটার (bomb calorimeter) রয়েছে।

প্রশমন এনথালপি নির্ণয় : (১) কাচের নাড়নিসহ একটি বিকারের ওজন নেওয়া হলো (m_1 = 90.0g)

(২) 200 ml 0.10 molL^{-1} NaOH দ্রবণ ক্যালোরিমিটারে (কাচের বিকার) নেওয়া হলো। ক্যালরিমিটারটি ইনসুলেট (insulate) করার ব্যবস্থা করে দ্রবণের তাপমাত্রা পর্যবেক্ষণ করা হলো। (t_1= 30.0 C)

(৩) 21.0 ml 1.0 molL^{-1} HCl দ্রবণ ক্যালোরিমিটারের NaOH দ্রবণে দ্রুত যোগ করে নেড়ে ক্যালোরিমিটারের থার্মোমিটারে সর্বোচ্চ তাপ নেওয়া হলো (t_2 = 31.2 C)।

(৪) ক্যালোরিটিমারের ওজন পুনরায় নিয়ে দ্রবণের ভর নির্ণয় করা হলো (m_2 = 212.0g): হিসাব কাচের আপেক্ষিক তাপ = 668.8J/Kg

দ্রবণের আপেক্ষিক তাপ = 4180J/Kg

প্রশমন তাপ = $0.090 \infty 668.8 (31.2-30.0)+0.212\infty4180(31.2-30.0)$

= 1134J (এটা 200 ml 0.10 molL^{-1} বা 0.02 mol

এক মোল NaOH প্রশমন তাপ = 1134×50 J

= 56.7 KJ

∴ স্ট্যান্ডার্ড প্রশমন এনথালপি = -56.7 KJ mol^{-1}

সারসংক্ষেপ

- হেসের সূত্রের সাহায্যে গঠন এনথালপি জানা থাকলে যে কোন বিক্রিয়ার এনথালপি হিসাব করা যায়।
- বিক্রিয়ার এনথালপি জানা থাকলে বিক্রিয়াস্থিত দ্রব্যাদির একটির অজানা গঠন এনথালপি নির্ণয় করা যায়।
- হেসের সূত্রের একটি গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ পদ্ধতি বরন-হেবার চক্র।
- অনেক ক্ষেত্রে ক্যালোরিমিটারের সাহায্য নিয়ে এনথালপি নির্ণয় করা যায়।

পাঠোত্তর মূল্যায়ন

সঠিক উত্তরের পাশে টিক চিহ্ন (√)দিন।

১। ক্যালোরিমিটার
(ক) একটি তাপমান যন্ত্র
(খ) একটি তাপমানের পাত্র
(গ) বস্তুর বর্ণ পরীক্ষার যন্ত্র
(ঘ) তাপরসায়নের সঙ্গে সম্পর্কহীন

২। $A \rightarrow P$ $\Delta_r H^{\phi}$ =................. (জানা আছে এবং এটা > 0)

সত্য কথাটি হলো
(ক) P এর গঠন এনথালপি জানা যাবে না
(খ) P এর গঠন এনথালপি জানা যাবে না যদিও $A\Delta_r H^{\phi}$ জানা থাকে
(গ) P এর গঠন এনথালপি $\Delta_r H^{\phi}$ এর সমান
(ঘ) A ও P এর গঠন এনথালপি সমান

৩। বরন-হেবার চক্র থেকে দ্বিপরমাণুক ইলেকট্রোলাইটের
(ক) গঠন এনথালপি নির্ণয় অপেক্ষাকৃত সহজ
(খ) এনথালপির কোন ধারনা করা যায় না।
(গ) দ্রবণ এনখালপি নির্ণয় করা যায়।
(ঘ) কোন তথ্য পাওয়া যায় না।

৪। স্ট্যান্ডার্ড বন্ধন এনথালপির গড় হচ্ছে
(ক) আনুমানিক মান
(খ) শুদ্ধ মান
(গ) শূন্য
(ঘ) অসীম

৫। $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(s)$ $\Delta H^{\phi} = -26.5\ \text{KJ mol}^{-1}$ হলে

$H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI\,(g)$ এর জন্য ΔH^{ϕ} হবে
(ক) -53 KJ/mol
(খ) (0)
(গ) +26.5 KJ/mol
(ঘ) +53 KJ/mol

চূড়ান্ত মূল্যায়ন

সংক্ষিপ্ত ও রচনামূলক প্রশ্নাবলী

১। উদাহরণ সহকারে সিসটেম ও তার পরিপার্শ্ব বুঝিয়ে দিন। উন্মুক্ত, বদ্ধ ও অন্তরিত সিসটেম বল্তে কি বুঝায়। পিস্টন দিয়ে আবদ্ধ একটি সিলিন্ডারের মধ্যে আদর্শ গ্যাসের কাজ চাপ-আয়তন কাজ। গানিতিকভাবে কথাটির যথার্থতা প্রমাণ করুন।

২। প্রমাণ করুন যে, স্থির আয়তন কৃত কাজ এবং স্থির চাপে কৃত কাজ যথাক্রমে অন্তঃস্থ শক্তির ও এনথালপির পরিবর্তনের সমান। একটি গ্যাসীয় সিসটেমের এনথালপির সাথে অন্তঃস্থ শক্তির সম্পর্ক ব্যাখ্যা করুন।

নিচের বিক্রিয়াটির অন্তঃস্থ শক্তির কত পরিবর্তন হবে?

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^{\phi}_{300} = -571.7\ KJ$ [= -564.2 KJ]

(৩) হেসের সূত্র বিবৃত ও ব্যাখ্যা করুন। স্ট্যান্ডার্ড গঠন ও দহন এনথালপি কি? উদাহরণ সহকারে বুঝিয়ে দিন:

একটি ধাতু M এর ছাই রঙ ও সাদা রং এর বহুরূপ আছে। অক্সিজেনের সঙ্গে বিক্রিয়া করে উভয়েই MO_2 অক্সাইড উৎপন্ন করে।

$M\ (সাদা) \rightarrow MO_2(s) \quad \Delta_f H^{\phi} = -581\ KJ$

$M\ (ছাই) \rightarrow MO_2(s) \quad \Delta_f H^{\phi} = -581\ KJ$

$M\ (সাদা) \rightarrow M\ (ছাই) \quad \Delta H^{\phi} = ?$

(৪) প্রশমন এনথালপি কাকে বলে? জলীয়দ্রবণে ক্ষারের দ্রবণ দিয়ে প্রশমন করতে এনথালপি পরিবর্তনের ধারা আলোচনা করুন।

$H^+(aq)\ OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^{\phi} = -57.3\ KJ$

$AcOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow AcO^-(aq) + H_2O(l)\ \Delta H^{\phi} = -52.0\ KJ$

$AcOH(aq) \rightarrow AcO^-(aq) + H^+(aq) \quad \Delta H^{\phi} = ?$ [+5.3/ KJ)]

(৫) দ্রবণ এনথালপি বলতে কি বুঝায়? দ্রবণের লঘুকরণের সঙ্গে এ এনথালপির যে সম্পর্ক তা আলোচনার করুন।

90.0g ওজনের একটি কাচের ক্যালোরিমিটারে 200.0g পানি নিয়ে দেখা গেল এর তাপমাত্রা 24°C। 5.0g KNO_3 দ্রবীভূত করে এর দ্রবণ এনথালপি $\Delta_{sol} H^{\phi} = +34.9\ KJmol^{-1}$ KNO_3 পাওয়া গেল। KNO_3 দ্রবীভূত হওয়ায় দ্রবণের তাপমাত্রা কত হয়েছিল (কাঁচের আপেক্ষিক তাপ 668.8KJ/Rg এবং দ্রবণের আপেক্ষিক তাপ 4180J/Kg)

(৬) স্ট্যান্ডার্ড গঠন এনথালপির তালিকা (তালিকা ১) ব্যবহার করে নিচের গুলো সমাধান করুন।

(ক) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \quad \Delta H^{\phi} = ?$

(খ) $C_{10}H_8(s) + 12O_2(g) \rightarrow CO_2(l) + 4H_2O(l) \quad \Delta H^{\phi} = 5153\ KJ$

ন্যাপথালিনের $\Delta_f H^{\phi}$ নির্ণয় করুন।

(৭) এনথালপি বলতে কি বুঝায়?

(৮) উদাহরণসহ তাপ উঃপাদী বিক্রিয়া ও তাপহারী বিক্রিয়ার সংজ্ঞা লিখুন।

(৯) তাপ রাসায়নিক সমীকরণ কাকে বলে উদাহরণসহ লিখুন।

(১০) প্রমান করুন স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপ এনথালপির পরিবর্তনের সমান।

(১১) হেমের সূত্রটি উদাহরণসহ বর্ণনা করুন।

(১২) দ্রবণ তাপ বলতে কি বুঝায়?

(১৩) প্রশমন তাপ বা প্রশমন এনথালপি কি?

(১৪) তীব্র অম্ল ও তীব্র ক্ষারক দ্রবণের প্রশসন তাপ সব সময় স্থির থাকে– উদাহরণসহ ব্যাখ্যা করুন।

(১৫) মৃদু এসিড ও তীব্র ক্ষারক দ্রবণের প্রশমন তাপ স্থির নয়– উদাহরসণসহ ব্যাখ্যা করুন।

(১৬) NaOH ও HF এর প্রশমন বিক্রিয়ার তাপ স্থির মানের চেয়ে বেশী হয় কেন/

(১৭) বন্ধন শক্তি বা বন্ধন এনথালপি ও বন্ধণ বিয়োজন শক্তির উদাহরসণহ বর্ণনা করুন।