4th Sem

দশা সাম্য
PHASE EQUILIBRIUM

Phases, components and degree of freedom of a system, criteria of phase equilibrium; Gibbs Phase Rule and its thermodynamic derivation; Derivation of Clausius — Clapeyron equation and its importance in phase equilibria; Phase diagrams of one-component systems (water and sulphur) & two component system involving eutectics, congruent and incongruent melting points (lead-silver, $FeCl_3$-H_2O and Na-K only)

Q. দশা (Phase): দশা হল কোনো সিস্টেমের এমন একটি সমসত্ত্ব আংশ যা সিস্টেমের অন্যান্য আংশ (ভৌত হিসেবে ভিন্ন) থেকে নির্দিষ্ট সীমানা নির্দেশক তল দ্বারা সীমানা নির্দেশক তল দ্বারা সুস্পষ্টভাবে পৃথক থাকে এবং যাকে যান্ত্রিকভাবে সিস্টেম থেকে পৃথক করা যায়।

উদাহরণ: (i) একটি আবদ্ধ পাত্রে যদি জলের সাংস্পর্শে জলীয় বাষ্প থাকে তবে বলা যায় যে, সিস্টেমের দশার সংখ্যা ২ (তরল দশা + গ্যাসীয় দশা)।

(ii) দুটি কঠিন পদার্থের মিশ্রণ সর্বদাই ২ দশা সম্পন্ন হয় কারণ, কঠিন পদার্থের মধ্যে সুস্পষ্ট ভৌতিক পার্থক্য বর্তমান।

Scanned with CamScanner

(III) দুই বা ততোধিক তরল পদার্থ যদি সমসত্ত্বভাবে মিশে যায় তবে ওই মিশ্রণে দশার সংখ্যা হবে 1, যেমন— ইথানল ও জলের মিশ্রণ।

(IV) দুই বা ততোধিক গ্যাস যে-কোনো অনুপাতে মিশে গিয়ে সমসত্ত্ব মিশ্রণ উৎপন্ন করে। সুতরাং, কোনো সিস্টেমে যতগুলিই গ্যাস উপস্থিত থাক না কেন ওই সিস্টেমের দশা সংখ্যা হবে 1।

(V) পরস্পর মিশ্রিত হয় না, এরূপ দুটি তরল — বেঞ্জিন ও জলকে একই পাত্রে রাখলে সিস্টেমের দশার সংখ্যা হবে?

(VI) $CaCO_3$ -কে আবদ্ধ পাত্রে উত্তপ্ত করলে একটি অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়।

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

এই সিস্টেমে মোট দশার সংখ্যা = 3 (২টি কঠিন দশা + 1টি গ্যাসীয় দশা)

9. অবয়ব বা উপাদান (Component): ন্যূনতম যে কয়টি স্বনির্ভর বা নিরপেক্ষ উপাদানের সাহায্যে সিস্টেমের প্রতিটি দশার সংযুক্তি সরাসরি বা কোনো রাসায়নিক সমীকরণের আকারে প্রকাশ করা যায় সেই সংখ্যাকে ওই সিস্টেমের অবয়ব সংখ্যা বা উপাদান সংখ্যা (Number of components) বা অবয়ব বলে।

Scanned with CamScanner

উদাহরণ: (i) যদি কোনো সিস্টেমে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প পরস্পর সাম্যাবস্থায় থাকে, তবে সিস্টেমের দশা সংখ্যা হবে 3.

বরফ $\rightleftharpoons$ জল $\rightleftharpoons$ জলীয় বাষ্প

কিন্তু, প্রতিটি দশায় সংযুক্তি বা উপাদানগত গঠন H_2O হওয়ায় সিস্টেমের উপাদান সংখ্যা হবে 1.

(ii) কোনো আবদ্ধ পাত্রে $CaCO_3$ বিয়োজিত হয়ে যদি সাম্যাবস্থায় সৃষ্টি করে তবে সিস্টেমের দশার সংখ্যা হবে 3.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

দশা	সংযুক্তি
$CaCO_3$	$CaO + CO_2$
CaO	$CaO + 0.CO_2$
CO_2	$0.CaO + CO_2$

Scanned with CamScanner

৪. স্বাতন্ত্র্য মাত্রা (Degree of freedom): ন্যূনতম যে কয়েকটি নিরপেক্ষ কারক (যেমন - চাপ, উষ্ণতা, গাঢ়ত্ব ইত্যাদি) দ্বারা সাম্যাবস্থায় রক্ষিত কোনো সিস্টেমের প্রত্যেক দশার অবস্থা সম্পূর্ণরূপে প্রকাশ করা যায় সেই সংখ্যাকে সিস্টেমটির স্বাতন্ত্র্য মাত্রা বলা হয়।

> সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্য মাত্রা 1, 2 বা 3 হলে এগুলিকে বলা হয় এক স্বাতন্ত্রী, দ্বিস্বাতন্ত্রী এবং ত্রিস্বাতন্ত্রী সিস্টেম।

৪. দশা সাম্যের শর্ত (Criteria for Phase Equilibrium):
কোনো সিস্টেমে দুটি দশার মধ্যে সাম্যাবস্থা তৈরি হওয়ার জন্য যে যে শর্তগুলির প্রয়োজন সেগুলি হল —

(i) ২টি দশার উষ্ণতা সমান হতে হবে।
(ii) ২টি দশার চাপ সমান হতে হবে।
(iii) ২টি দশার রাসায়নিক বিভব একই হতে হবে।

① উষ্ণতার শর্ত: ধরা যাক,
একটি বিচ্ছিন্ন সিস্টেমে ২টি দশা (দশা-I ও দশা-II) সাম্যাবস্থায় আছে (শক্তি ও আয়তন নির্দিষ্ট)।

দশা-I $\rightleftharpoons$ দশা-II

তাপগতিবিদ্যা অনুসারে,

$$(dS)_{V,U} = 0$$

বা, $dS_1 + dS_2 = 0$ ——— (1)

যদি, দশা-I অত্যন্ত কম পরিমাণ তাপ দশা-II থেকে গ্রহণ করে তাহলে $dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1}$ এবং $dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_2}$

(1) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$\frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} = 0$$

বা, $T_1 = T_2$

∴ সাম্যাবস্থায় তৈরির জন্য ২ টি দশার উষ্ণতা সমান হওয়া অবশ্যই প্রয়োজন।

② চাপের অর্থ : যদি উপরোক্ত সাম্যাবস্থাটি (দশা-I ⇌ দশা-II) একটি নির্দিষ্ট সমগ্র আয়তন ও উষ্ণতায় কল্পনা করা হয় এবং যদি দশা-I এর খুব কম পরিমাণ আয়তন (dV) বৃদ্ধি হয় এবং এর ফলে যদি দশা-II-এর আয়তন হ্রাস পায় তবে বলা যায় যে,

$$(dA)_{T.V.} = 0$$

বা, $dA_1 + dA_2 = 0$ ——— (2)

Scanned with CamScanner

যেহেতু, প্রক্রিয়াটি সমোষ্ণ তাই এক্ষেত্রে কৃতকার্যের পরিমাণ চাপ আয়তনিক কার্যের সঙ্গে সমান হবে।

$\therefore (dA)_T = -W_{rev}$

বা, $dA_1 = -P_1 dV$

এবং $dA_2 = +P_2 dV$ _____(3)

(2) নং এবং (3) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$-P_1 dV + P_2 dV = 0$

বা, $P_1 = P_2$

∴ সাম্যাবস্থায় দুটি দশার চাপ অবশ্যই সমান হবে।

③ রাসায়নিক বিভবের অর্থ: ধরা যাক, সাম্যাবস্থায় (দশা-I ⇌ দশা-II) অত্যন্ত কম পরিমাণ পদার্থ (dn) দশা-I থেকে দশা-II-তে স্থানান্তরিত করে সিস্টেমের চাপ ও উষ্ণতা স্থির রাখা হল। যদি দশা-I এর রাসায়নিক বিভব μ_1 এবং দশা-II এর রাসায়নিক বিভব μ_2 হয় তবে দশা-I এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন $= \mu_1(-dn)$ এবং দশা-II এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন $= \mu_2(dn)$।

∴ সিস্টেমের মোট মুক্ত শক্তির পরিবর্তন হবে $(dG)_{T.P.} = -\mu_1 dn + \mu_2 dn$

যেহেতু, সিস্টেমটি সাম্যাবস্থায় আছে উপরিউক্ত স্থানান্তরণে

গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন $(dG)_{T,P.} = 0$ হবে।

$\therefore -\mu_1 dn + \mu_2 dn = 0$

বা, $\boxed{\mu_1 = \mu_2}$

অর্থাৎ, সাম্যাবস্থায় দুটি দশার রাসায়নিক বিভব অবশ্যই একই হবে।

9. গিবসের দশা সূত্র (Gibbs Phase Rule):

⊞ দশা সূত্র (Phase Rule):

> কোনো অসমসত্ত্ব সিস্টেমের সাম্যাবস্থা যদি কেবল উষ্ণতা, চাপ ও গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল হয় তবে ওই সিস্টেমের ক্ষেত্রে স্বাতন্ত্র্য মাত্রা ও দশা সংখ্যার যোগফল সর্বদাই উপাদান সংখ্যা অপেক্ষা দুই বেশি হবে।

$$F + P = C + 2$$

বা, $\boxed{F = C - P + 2}$ ----(i)

[যেখানে,
F = স্বাতন্ত্র্য মাত্রা
P = দশা সংখ্যা
C = উপাদান সংখ্যা

(i) নং সমীকরণটি দশা সূত্র বা দশা নীতি নামে পরিচিত। 1876 খ্রীষ্টাব্দে গিবস (J. W. Gibbs) তাপগতিবিদ্যার মাধ্যমে এই দশা সূত্রটি প্রতিপন্ন করেন, তাই এটি গিবসের দশা সূত্র নামে পরিচিত

Scanned with CamScanner

▶ এক উপাদান সিস্টেমের দফা দুই হলে (যেমন → জল 3 বাষ্প) $F = C - P + 2$

$= (1 - 2 + 2)$

$= 1$

▶ এক উপাদান সিস্টেমের দফা 3 হলে (যেমন → বরফ, জল - বাষ্প) $F = 1 - 3 + 2$

$= 0$

উদাহরণ : ① $NH_4Cl(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

যখন, $P_{NH_3} \neq P_{HCl}$ তখন, $F = 2 - 2 + 2$

$= 2$

(যেখানে, P = আংশিক চাপ)

যখন, $P_{NH_3} = P_{HCl}$; $F = 1 - 2 + 2$

$= 1$

② H_2SO_4 -এর জলীয় লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে;

$P = 1$, $C = 2$ ∴ $F = 2 - 1 + 2$

$= 3$

③ $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ - এর ক্ষেত্রে

$C = 2$, $P = 1$; ∴ $F = 2 - 1 + 2$

$= - - 3 = 3$

④ আবদ্ধ পাত্রে $CaCO_3$ -এর বিয়োজন সাম্যে—

$F = 2 - 3 + 2$

$= 1$

Scanned with CamScanner

Q. $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$

(i) দশা সংখ্যা নির্ণয় (P): প্রদত্ত সিস্টেমটি একটি অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে। এই সিস্টেমে NH_4Cl পদার্থটি কঠিন (s) এবং NH_3 ও HCl গ্যাসীয় পদার্থ (g) হওয়ায়; সিস্টেমের মোট দশার সংখ্যা = 2।

(ii) উপাদান সংখ্যা নির্ণয় (C): প্রদত্ত সিস্টেমে সাম্যাবস্থায় মোট তিনটি উপাদান (NH_4Cl, NH_3, HCl) বর্তমান, গ্যাসীয় দশার উপাদানগুলিকে (NH_3 ও HCl) NH_4Cl-এর বাষ্প দশা হিসেবে গণ্য করা যেতে পারে। কাজেই কঠিন ও গ্যাসীয় উভয় দশার সংযুক্তি NH_4Cl সংকেতের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়। তাই সিস্টেমটির উপাদান সংখ্যা হবে 1।

(iii) স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা নির্ণয়: দশা সূত্র থেকে পাই,

যেখানে, F = স্বাতন্ত্র্য মাত্রা
P = দশা সংখ্যা
C = উপাদান সংখ্যা

$$\boxed{F = C - P + 2}$$

$$F = 1 - 2 + 2$$
$$= -1 + 2$$
$$= 1$$

∴ সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্য মাত্রা 1।

Scanned with CamScanner

Q. ইউটেকটিক মিশ্রণ : কোনো তরল মিশ্রণের একমাত্র হ্রাসের ফলে মিশ্রণটি তার সংযুতি (Composition) অপরিবর্তিত রেখে সামগ্রিকভাবে ঘনীভূত হওয়ার ফলে প্রাপ্ত কঠিন দ্রবণটিকে ইউটেকটিক মিশ্রণ বলে।

Q. ইউটেকটিক তাপমাত্রা : নিম্নতম যে তাপমাত্রায় কোনো দ্রবণ তার সংযুতি অপরিবর্তিত রেখে সামগ্রিকভাবে ঘনীভূত হয়, সেই তাপমাত্রাকে ইউটেকটিক তাপমাত্রা বলে।

যেমন → লেড-সিলভার সিস্টেমের ইউটেকটিক তাপমাত্রা হল 303°C এবং ইউটেকটিক মিশ্রণে 97.4% লেড ও 2.6% সিলভার থাকে।

Q. ক্রায়োহাইড্রিক মিশ্রণ : ইউটেকটিক মিশ্রণের একটি উপাদান জল ও অপরটি কোনো লবণ-জাতীয় পদার্থ হলে ওই বিশেষ ধরনের ইউটেকটিক মিশ্রণকে ক্রায়োহাইড্রিক মিশ্রণ বলে।

Q. ক্রায়োহাইড্রিক উষ্ণতা : যে উষ্ণতায় কোনো লবণের জলীয় দ্রবণ থেকে ক্রায়োহাইড্রিক মিশ্রণ ঘনীভূত হয়, তাকে ক্রায়োহাইড্রিক উষ্ণতা বলে।

উদা → $NaCl-H_2O$ সিস্টেমের ক্রায়োহাইড্রিক উষ্ণতা $= -22°C$ এবং এই ক্রায়োহাইড্রিক মিশ্রণে 25% NaCl ও 75% H_2O থাকে।

Scanned with CamScanner