CHAPTER 5

জারণ ও বিজারণ বিক্রিয়া বা রেডক্স বিক্রিয়া

Oxidation and Reduction Reactions or Redox Reactions

At a Glance

Ion-electron method of balancing equation of redox reaction. Elementary idea on standard redox potentials with sign conventions, Nernst equation (without derivation). Influence of complex formation, precipitation and change of pH on redox potentials; formal potential. Feasibility of a redox titration, redox potential at the equivalence point, redox indicators.

সূচনা (Introduction) ঃ

রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে জারণ ও বিজারণ খুবই গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে। আগে জারণ বলতে সেইসব বিক্রিয়া বোঝানো হত যেখানে কোনো পদার্থের সঙ্গে অক্সিজেনের সংযোজন হয় অথবা কোনো পদার্থ থেকে হাইড্রোজেনের অপসারণ হয়। আবার যেসব বিক্রিয়ায় কোনো পদার্থের সঙ্গে হাইড্রোজেনের সংযোজন হয় অথবা ওই পদার্থ থেকে অক্সিজেনের অপসারণ হয়, তাকে বিজারণ বলে। বর্তমানে ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের সাহায্যে জারণ ও বিজারণের সংজ্ঞা দেওয়া হয়।

5.1 জারণ ও বিজারণ (Oxidation and Reduction)

যে বিক্রিয়ায় এক বা একাধিক ইলেকট্রন বর্জিত হয়, তাকে জারণ বলে এবং যে বিক্রিয়ায় এক বা একাধিক ইলেকট্রন গৃহীত হয়, তাকে বলে বিজারণ, অর্থাৎ জারণ হল ইলেকট্রনের বর্জন এবং বিজারণ হল ইলেকট্রন গ্রহণ। উদাহরণস্বরূপ কপার ও অক্সিজেনের বিক্রিয়া ধরা যাক। কপার ধাতু ও অক্সিজেনের বিক্রিয়া ঘটে কিউপ্রিক অক্সাইড (CuO) উৎপন্ন করে।

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CuO$$

এই বিক্রিয়াটিকে নিম্নলিখিত দুটি অর্ধ-বিক্রিয়ার মাধ্যমে লেখা যেতে পারে—

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \text{ (জারণ)} ; \frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-} \text{ (বিজারণ)}$$

প্রথম অর্ধ-বিক্রিয়াতে কপার পরমাণু দুটি ইলেকট্রন ত্যাগ করে Cu^{2+}-তে পরিণত হয়, অর্থাৎ এখানে কপার জারিত হয়ে Cu^{2+} আয়ন গঠন করে। দ্বিতীয় অর্ধ-বিক্রিয়াটিতে একটি অক্সিজেন পরমাণু দুটি ইলেকট্রন গ্রহণ করে O^{2-} আয়ন গঠন করে অর্থাৎ অক্সিজেন বিজারিত হয়। এইভাবে জারণ ও বিজারণ একই সঙ্গে ঘটে; এর কোনো একটি কখনও একাকী সংঘটিত হয় না।

জারক ও বিজারক দ্রব্য (Oxidising and reducing agents or oxidants and reductants)

ওপরের বিক্রিয়াতে কপার পরমাণু ইলেকট্রন বর্জন করে Cu^{2+} আয়নরূপে জারিত হয়। সুতরাং, এই বিক্রিয়ায় কপার পরমাণু ইলেকট্রন ত্যাগ করে বলে এটি একটি বিজারক পদার্থ (reducing agent or reductant)। আবার কপার পরমাণু থেকে

ইলেকট্রন গ্রহণ করে অক্সিজেন পরমাণু O^{2-} আয়নরূপে বিজারিত হয়। অক্সিজেন ইলেকট্রন গ্রহণ করে বলে এটি একটি জারক পদার্থ (oxidising agent or oxidant)। **অর্থাৎ যেসব পদার্থ এক বা একাধিক ইলেকট্রন দান করে অন্য পদার্থকে বিজারিত করে এবং নিজে জারিত হয় তাদের বিজারক বলে। আবার যেসব পদার্থ বিজারক থেকে এক বা একাধিক ইলেকট্রন গ্রহণ করে অন্য পদার্থকে জারিত করে কিন্তু নিজে বিজারিত হয়, তারা হল জারক পদার্থ।** ওপরের বিক্রিয়ায় কপার ধাতু বিজারক ও অক্সিজেন জারক।

জারণ-বিজারণের অন্য একটি উদাহরণ হল জিংক ধাতুর সঙ্গে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের বিক্রিয়ায় জিংক ক্লোরাইড ও হাইড্রোজেন উৎপাদন। বিক্রিয়াটির সমীকরণ হল— $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

জিংক ক্লোরাইডে Zn ধাতু Zn^{2+} রূপে বর্তমান। অর্থাৎ Zn-পরমাণু 2টি ইলেকট্রন ত্যাগ করে Zn^{2+} আয়নে জারিত হয়েছে। সুতরাং, এই বিক্রিয়ায় Zn ধাতু বিজারক। অপরপক্ষে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের H^+ আয়ন, জিংক থেকে প্রদত্ত ইলেকট্রন গ্রহণ করে প্রথম হাইড্রোজেন পরমাণুতে (ও পরে H_2 অণুতে) বিজারিত হয়েছে। সুতরাং, এই বিক্রিয়ায় H^+ জারক, বিক্রিয়াটিকে নিম্নলিখিতভাবে দুটি অর্ধ-বিক্রিয়ারূপে লেখা যায়—

$$\underset{\text{বিজারক}}{Zn} \rightarrow Zn^{2+} + 2e \text{ (জারণ)}$$

$$\underset{\text{জারক}}{2H^+} + 2e \rightarrow H_2 \text{ (বিজারণ)}$$

ইলেকট্রন গ্রহণ ও বর্জনকারী উপরোক্ত বিক্রিয়াকে **ইলেকট্রোড বিক্রিয়া** বলা হয় কারণ এই বিক্রিয়াসমূহ ইলেকট্রোডে সংঘটিত হয়। **তড়িৎ বিশ্লেষণ কোশ** (electrolytic cell)-এর ক্ষেত্রে অ্যানোডে (ধনাত্মক ইলেকট্রোড, positive electrode) জারণ ক্রিয়া সংঘটিত হয় এবং ক্যাথোডে (ঋণাত্মক ইলেকট্রোড, negative electrode) বিজারণ ক্রিয়া সংঘটিত হয়।

■ **কয়েকটি সুপরিচিত প্রয়োজনীয় জারক ও বিজারক দ্রব্যের নাম নীচের তালিকায় দেওয়া হল—**

জারক	বিজারক
ফ্লুরিন (F_2)	হাইড্রোজেন (H_2)
অক্সিজেন (O_2)	হাইড্রোজেন সালফাইড (H_2S)
পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেট ($KMnO_4$)	হাইড্রোআয়োডিক অ্যাসিড (HI)
নাইট্রিক অ্যাসিড (HNO_3)	স্ট্যানাস ক্লোরাইড ($SnCl_2$)
পটাশিয়াম ডাইক্রোমেট ($K_2Cr_2O_7$)	সালফার ডাইঅক্সাইড (SO_2)
সালফিউরিক অ্যাসিড (H_2SO_4)	কার্বন মনোক্সাইড (CO)
ক্লোরিন (Cl_2)	সোডিয়াম থায়োসালফেট ($Na_2S_2O_3$)
ব্রোমিন (Br_2)	
হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড (H_2O_2)	
ওজোন (O_3)	
অ্যাকোয়া রিজিয়া বা অম্লরাজ ($3HCl + HNO_3$)	

এখানে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, কোনো জারক সময় বিশেষে বিজারকের কাজ করে এবং অনেক বিজারক জারকের ভূমিকা পালন করে। উদাহরণস্বরূপ নাইট্রাস অ্যাসিড (HNO_2) একটি বিজারক এবং এটি জারিত হয়ে নাইট্রিক অ্যাসিডে পরিণত হয়। কিন্তু অ্যাসিড দ্রবণে HNO_2, KI-কে জারিত করে I_2 মুক্ত করে।

$$2K\overset{-1}{I} + 2H\overset{+3}{N}O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + 2\overset{+2}{N}O\uparrow + 2H_2O + \overset{0}{I_2}$$
(জারক)

$$H\overset{+3}{N}O_2 + H_2\overset{-1}{O_2} \rightarrow H\overset{+5}{N}O_3 + H_2O$$
(বিজারক)

আবার H_2O_2 একটি তীব্র জারক। এটি PbS-কে জারিত করে সাদা $PbSO_4$-এ পরিণত করে।

$$Pb\overset{-2}{S} + 4H_2\overset{-1}{O_2} \rightarrow Pb\overset{+6}{S}O_4 + 4H_2\overset{-2}{O}$$
(জারক)

কিন্তু অ্যাসিডযুক্ত $KMnO_4$ দ্রবণের উপস্থিতিতে H_2O_2 বিজারকের ভূমিকা পালন করে ম্যাঙ্গানাস লবণ উৎপন্ন করে।

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2\overset{-1}{O_2} \rightarrow K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 8H_2O + 5\overset{0}{O_2}\uparrow$$
জারক　　　　বিজারক

সুতরাং লক্ষ করা যাচ্ছে যে, কোনো পদার্থ জারক না বিজারক দ্রব্যরূপে কাজ করবে সেটি নির্ভর করে দ্বিতীয় পদার্থটির প্রকৃতির ওপর। যদি এই দ্বিতীয় পদার্থটির জারণ ক্ষমতা তুলনামূলকভাবে প্রথমটির জারণ ক্ষমতা অপেক্ষা বেশি হয়, তবে সচরাচর জারক পদার্থরূপে পরিচিত প্রথম পদার্থটি বিজারকের ভূমিকা পালন করতে বাধ্য হবে। যেমন জারক পদার্থরূপে পরিচিত H_2O_2 PbS-এর সঙ্গে বিক্রিয়ায় জারকরূপে কাজ করে। কিন্তু নিজের অপেক্ষা শক্তিশালী জারক দ্রব্য $KMnO_4$-এর সঙ্গে বিক্রিয়ায় H_2O_2 জারকরূপে কাজ করে না—বিজারকের ভূমিকা পালন করতে বাধ্য হয়।

প্রকৃতপক্ষে কোনো জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় কোন্ পদার্থ জারক এবং কোন্ পদার্থটি বিজারকরূপে কাজ করবে তা নির্ভর করে জারণ-বিজারণ বিভবের ওপর।

5.2 জারণ সংখ্যার সাহায্যে জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার সমতাযুক্ত সমীকরণ লেখার পদ্ধতি (Balancing of Redox Reactions by the Oxidation Number Method)

এই পদ্ধতিতে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী সকল বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের মূল পরমাণুর জারণ সংখ্যা কত হ্রাসবৃদ্ধি পাচ্ছে তা প্রথমে নির্ণয় করা হয়, পরে জারক পরমাণু ও জারিত পরমাণুর জারণ সংখ্যা হ্রাসবৃদ্ধি সমান করে সম্পূর্ণ সমীকরণ লিখতে হয়। নীচে কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হল—

① কার্বন HNO_3 দ্বারা জারিত হয়ে CO_2-তে পরিণত হয় এবং HNO_3 নিজে NO_2-তে বিজারিত হয়। এই বিক্রিয়ায় HNO_3 জারক ও কার্বন বিজারক। HNO_3-তে N-এর জারণ সংখ্যা +5 এবং মৌল কার্বনে কার্বনের জারণ সংখ্যা = 0। বিক্রিয়াজাত পদার্থ CO_2-তে C-এর জারণ সংখ্যা +4 এবং NO_2-তে N-এর জারণ সংখ্যা = +4। অতএব নাইট্রোজেনের জারণ সংখ্যার পরিবর্তন = 5 – 4 = 1 (হ্রাস) এবং কার্বনের জারণ সংখ্যার পরিবর্তন = 4 – 0 = 4 (বৃদ্ধি)। বিক্রিয়ার সমাপ্তিতে জারণ সংখ্যার হ্রাসবৃদ্ধি সমান হয়। অতএব কার্বন ও HNO_3 1 : 4 আণবিক অনুপাতে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করবে।

$$\overset{0}{C} + 4H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+4}{C}O_2 + 4\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

এটিই এই বিক্রিয়ার সমতাযুক্ত সমীকরণ।

② স্ট্যানাস ক্লোরাইড ($SnCl_2$), ফেরিক ক্লোরাইডকে ($FeCl_3$) ফেরাস ক্লোরাইডে ($FeCl_2$) বিজারিত করে এবং নিজে স্ট্যানিক ক্লোরাইডে ($SnCl_4$) জারিত হয়।

$$\overset{+3}{Fe}Cl_3 + \overset{+2}{Sn}Cl_2 \rightarrow \overset{+2}{Fe}Cl_2 + \overset{+4}{Sn}Cl_4$$

এই বিক্রিয়ায় Fe-এর জারণ সংখ্যার হ্রাস = 2 – 3 = –1 ও Sn-এর জারণ সংখ্যার বৃদ্ধি = 4 – 2 = +2। অতএব $FeCl_3$ ও $SnCl_2$ 2 : 1 আণবিক অনুপাতে বিক্রিয়া করবে। ফলে বিক্রিয়ার সমতাযুক্ত সমীকরণ হবে—

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

③ HNO_3 H_2S-কে জরিত করে সালফারে পরিণত করে ও নিজে NO-তে বিজারিত হয়,

$$\overset{+5}{HNO_3} + H_2\overset{-2}{S} \rightarrow \overset{+2}{NO} + \overset{0}{S} + H_2O$$

N-এর জারণ সংখ্যার হ্রাস = 2 – 5 = –3 এবং S-এর জারণ সংখ্যার বৃদ্ধি = 0 – (–2) = +2। অতএব HNO_3 ও H_2S 2 : 3 আণবিক অনুপাতে বিক্রিয়া করবে। অতএব বিক্রিয়ার সমতাযুক্ত সমীকরণ হবে—

$$2HNO_3 + 3H_2S \rightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$$

④ MnO_2-এর সঙ্গে ঘন HCl-এর বিক্রিয়ায় $MnCl_2$ ও Cl_2 উৎপন্ন হয়।

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + H_2O$$

Mn-এর জারণ সংখ্যা হ্রাস = 2 – 4 = –2 এবং Cl-এর জারণ সংখ্যার বৃদ্ধি = 0 – (–1) = +1। অতএব MnO_2 ও HCl 1 : 2 অনুপাতে বিক্রিয়া করবে। কিন্তু এখানে এক অণু $MnCl_2$-এর জন্য দুটি Cl পরমাণু প্রয়োজন অর্থাৎ মোট 4টি Cl পরমাণু প্রয়োজন। অতএব এখানে MnO_2-এর জন্য 4 অণু HCl লাগবে।

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

⑤ স্বল্প গাঢ় HNO_3 কপার ধাতুর সঙ্গে বিক্রিয়া করে $Cu(NO_3)_2$, NO ও H_2O উৎপন্ন করে।

$$\overset{0}{Cu} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + \overset{+2}{N}O + H_2O$$

এখানে Cu-এর জারণ সংখ্যার বৃদ্ধি = +2 এবং N-এর জারণ সংখ্যার হ্রাস = –3, অতএব Cu ও HNO_3 3 : 2 অনুপাতে বিক্রিয়া করবে, কিন্তু 3টি $Cu(NO_3)_2$ অণু উৎপন্ন করতে মোট 6টি NO_3 মূলক অর্থাৎ 6টি HNO_3 অণু লাগবে। সুতরাং, মোট 8টি HNO_3 অণুর প্রয়োজন হবে।

$$3\overset{0}{Cu} + 8H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow 3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O + 4H_2O$$

⑥ H_2SO_4 যুক্ত $K_2Cr_2O_7$ দ্রবণকে H_2S বিজারিত করে $Cr_2(SO_4)_3$, S, K_2SO_4 ও H_2O উৎপন্ন করে।

$$H_2\overset{-2}{S} + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{0}{S} + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Cr-এর জারণ সংখ্যার হ্রাস = –3 ও S-এর জারণ সংখ্যার বৃদ্ধি = +2। সুতরাং, H_2S ও $K_2Cr_2O_7$ 6 : 2 বা 3 : 1 অনুপাতে বিক্রিয়া করবে।

$$3H_2\overset{-2}{S} + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3\overset{0}{S} + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

এখন 1 অণু $Cr_2(SO_4)_3$-এর জন্য 3 অণু H_2SO_4 ও 1 অণু K_2SO_4-এর জন্য 1 অণু H_2SO_4-এর প্রয়োজন। অর্থাৎ এই বিক্রিয়ায় মোট 4 অণু H_2SO_4-এর প্রয়োজন। সুতরাং, সমতাযুক্ত সমীকরণ হবে—

$$3H_2\overset{-2}{S} + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3\overset{0}{S} + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

⑦ পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের জলীয় দ্রবণে SO_2 গ্যাস চালনা করলে $KMnO_4$, SO_2-কে জারিত করে H_2SO_4-তে পরিণত করে এবং $KMnO_4$ নিজে বিজারিত হয়ে $MnSO_4$-এ পরিণত হয়।

$$K\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+4}{S}O_2 \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + H_2\overset{+6}{S}O_4 + K_2SO_4$$

Mn-এর জারণ সংখ্যার হ্রাস = –5 ও S-এর জারণ সংখ্যার বৃদ্ধি = +2। অতএব $KMnO_4$ ও SO_2 2 : 5 অনুপাতে বিক্রিয়া করবে।

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 5\overset{+4}{S}O_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 2H_2\overset{+6}{S}O_4$$

5টি H_2SO_4 উৎপন্ন হওয়ার পর তিনটি ব্যবহৃত হয় K_2SO_4 ও $2MnSO_4$ প্রস্তুতিতে। অতএব দুটি মুক্ত H_2SO_4 অণু অবশিষ্ট থাকে। দুই অণু H_2SO_4-এর জন্য জল প্রয়োজন। অতএব সম্পূর্ণ সমীকরণ হবে—

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 5\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 2H_2\overset{+6}{S}O_4$$

5.3 আয়ন ইলেকট্রন পদ্ধতিতে জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার সমতা বিধান (Balancing of Redox Reactions by Ion-electron Method)

জারণ হল ইলেকট্রন বর্জন এবং বিজারণ হল ইলেকট্রন গ্রহণ। তাই জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া সাধারণত আয়নীয় বিক্রিয়া এবং এই বিক্রিয়া জলীয় দ্রবণে সংঘটিত হয়। নিম্নলিখিত নিয়ম অনুসারে জারণ-বিজারণ বিক্রিয়াকে আয়ন ও ইলেকট্রনের সাহায্যে সঠিকভাবে লেখা যায়।

① বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত সঠিকভাবে জেনে বিক্রিয়াটিকে দুটি অর্ধ-বিক্রিয়ার মাধ্যমে প্রকাশ করতে হয়। অর্ধ-বিক্রিয়ার একটি জারণ সম্পর্কীয় ও অপরটি বিজারণ সম্পর্কীয়।

② প্রতিটি অর্ধ-বিক্রিয়ার উভয়দিকের পরমাণু সংখ্যা এবং পজিটিভ ও নেগেটিভ চার্জের সংখ্যার সমতা বিধান করতে হয়।

③ দুটি অর্ধ-বিক্রিয়ায় ইলেকট্রনের সংখ্যা সমান না হলে তাদের একটিকে বা উভয়কে ক্ষুদ্রতম পূর্ণসংখ্যা দিয়ে গুণ করে দুটি অর্ধ-বিক্রিয়ায় ইলেকট্রনের সংখ্যার সমতা বিধান করতে হয়।

④ আম্লিক মাধ্যমে কোনো বিক্রিয়া সংঘটিত হলে প্রয়োজন মতো H^+ আয়ন বা H_2O অণু যে-কোনো অর্ধ-বিক্রিয়ায় যোগ করা যায়। ক্ষারীয় দ্রবণে বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রয়োজন মতো OH^- আয়ন বা H_2O অণু যে-কোনো অর্ধ-বিক্রিয়ায় যোগ করা হয়। কিন্তু কোনো বিক্রিয়ায় একই সঙ্গে H^+ আয়ন ও OH^- আয়ন যুক্ত করা চলে না।

⑤ অর্ধ-বিক্রিয়ায় যেদিকে অক্সিজেন পরমাণুর সংখ্যা কম সেদিকে H_2O অণু এবং যেদিকে হাইড্রোজেন সংখ্যা কম হয় সেদিকে H^+ আয়ন যুক্ত করতে হয়।

⑥ এইভাবে সামঞ্জস্য বিধান করে দুটি অর্ধ-বিক্রিয়াকে যোগ করা হয় এবং সমীকরণের উভয়দিকে একই বস্তু থাকলে তাদের বাদ দিয়ে সম্পূর্ণ সমীকরণটি পাওয়া যায়।

■ **উদাহরণ (Example)**

① **আম্লিক দ্রবণে পারম্যাঙ্গানেট আয়ন ফেরাস আয়নকে ফেরিক আয়নে জারিত করে ও পারম্যাঙ্গানেট ম্যাঙ্গানাস লবণে বিজারিত হয়।**

এক্ষেত্রে জারক পারম্যাঙ্গানেটের বিজারণের অর্ধ-বিক্রিয়া হল— $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$

এই বিক্রিয়াটি আম্লিক দ্রবণে সংঘটিত হয়। তাই এতে H^+ আয়ন অংশগ্রহণ করে এবং MnO_4^- আয়নের O-পরমাণুসমূহ H_2O অণুতে পরিণত হবে। অতএব 4টি O-পরমাণুর জন্য 8টি H^+ এই অর্ধ-বিক্রিয়ায় যোগ করতে হবে।

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

এই অর্ধ-বিক্রিয়ার উভয়দিকে পরমাণুর সংখ্যার সমতা হয়েছে কিন্তু চার্জের সংখ্যার সমতা হয়নি। বামদিকে চার্জের সংখ্যা = (–1 + 8) = +7। কিন্তু ডানদিকে এই সংখ্যা = +2। অতএব দুইদিকে চার্জের সংখ্যার সমতা বিধান করতে হলে বামদিকে 5টি ইলেকট্রন যোগ করতে হবে।

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad ...(1)$$

অনুরূপভাবে বিজারক Fe^{2+} আয়নের জারণ ক্রিয়া হল— $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$

কিন্তু পারম্যাঙ্গানেটের বিজারণ সম্পর্কীয় সমীকরণে 5টি ইলেকট্রন অংশগ্রহণ করে। সুতরাং এই দুটি অর্ধ-বিক্রিয়ার ইলেকট্রনের সংখ্যার সমতা আনতে $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ বিক্রিয়াটিকে 5 দিয়ে গুণ করতে হবে।

$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e \quad ...(2)$$

(1) ও (2) নং সমীকরণ যোগ করে পাই—

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e$$
$$\overline{MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O}$$

এটিই MnO_4^- ও Fe^{2+} আয়নের মধ্যে জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার সঠিক আয়নীয় সমীকরণ। প্রকৃত সমীকরণ হবে—

$$KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5FeSO_4 \rightarrow \frac{1}{2}K_2SO_4 + MnSO_4 + \frac{5}{2}Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

বা, $$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10FeSO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe(SO_4)_3 + 8H_2O$$

② আম্লিক দ্রবণে ডাইক্রোমেট আয়ন ফেরাস আয়নকে ফেরিক আয়নে জারিত করে এবং ডাইক্রোমেট, ক্রোমিক লবণে বিজারিত হয়।

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$6Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e$$
$$\overline{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O}$$

বা, $$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6FeSO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

③ স্বল্প আম্লিক বা প্রশম দ্রবণে আয়োডিন সোডিয়াম থায়োসালফেটের সঙ্গে বিক্রিয়া করে সোডিয়াম টেট্রাথায়োনেট গঠন করে ও নিজে আয়োডাইডরূপে বিজারিত হয়।

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$
$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e$$
$$\overline{I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-}$$

বা, $$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

④ আম্লিক দ্রবণে পটাশিয়াম ডাইক্রোমেট H_2S-কে জারিত করে সালফারে পরিণত করে এবং ডাইক্রোমেট, ক্রোমিক লবণে পরিণত হয়।

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$(H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S + 2e) \times 3$$
$$\overline{3H_2S + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3S\downarrow + 7H_2O}$$

বা, $$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$$

⑤ স্বল্প আম্লিক দ্রবণে Cu^{2+} আয়ন I^--কে জারিত করে I_2-এ পরিণত করে এবং নিজে কিউপ্রাস আয়োডাইডরূপে বিজারিত হয়ে অধঃক্ষিপ্ত হয়।

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$$
$$I^- \rightleftharpoons I + e$$
$$\overline{Cu^{2+} + I^- \rightleftharpoons Cu^+ + I}$$

বা, $$2Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons Cu_2I_2\downarrow$$
$$2CuSO_4 + 2KI \rightleftharpoons Cu_2I_2\downarrow + 2K_2SO_4$$

⑥ লঘু H_2SO_4 মাধ্যমে $KMnO_4$, H_2O_2-কে O_2-এ জারিত করে এবং নিজে Mn^{2+}-এ বিজারিত হয়।

$$(MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O) \times 2$$
$$(H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2H^+ + 2e) \times 5$$
$$\overline{2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2}$$

বা, $$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2\uparrow$$

⑦ HNO_3 মাধ্যমে সোডিয়াম বিসমুথেট ম্যাঙ্গানাস লবণকে জারিত করে পারম্যাঙ্গানেটে পরিণত করে এবং নিজে Bi^{3+}-তে বিজারিত হয়।

$$(BiO_3^- + 6H^+ + 2e \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3H_2O) \times 5$$
$$(Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e) \times 2$$
$$\overline{2Mn^{2+} + 5BiO_3^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O}$$

বা, $2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 \rightleftharpoons 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 7H_2O + 5NaNO_3$

⑧ আম্লিক দ্রবণে স্ট্যানাস ক্লোরাইড, ফেরিক ক্লোরাইডকে ফেরাস ক্লোরাইডে বিজারিত করে ও নিজে স্ট্যানিক ক্লোরাইডে জারিত হয়।

$$(Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}) \times 2$$
$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$
$$\overline{2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}}$$

বা, $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_2 + SnCl_4$

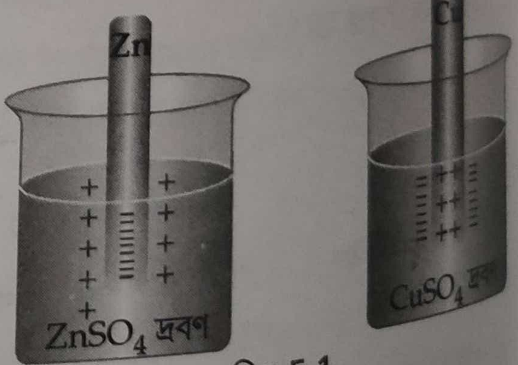
⑨ ক্ষারীয় দ্রবণে পারম্যাঙ্গানেট সোডিয়াম স্ট্যানাইটকে জারিত করে সোডিয়াম স্ট্যানেটে পরিণত করে এবং নিজে বিজারিত হয়ে MnO_2 রূপে অধঃক্ষিপ্ত হয়।

$$(MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-) \times 2$$
$$(SnO_2^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons SnO_3^{2-} + H_2O + 2e) \times 3$$
$$\overline{2MnO_4^- + 3SnO_2^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2MnO_2\downarrow + 3SnO_3^{2-} + 2OH^-}$$

বা, $2KMnO_4 + 3Na_2SnO_2 + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3Na_2SnO_3 + 2KOH$

5.4 তড়িদ্দ্বার বিভব (Electrode Potential)

একটি ধাতব মৌলের দণ্ডকে যদি ওই ধাতুর একটি তড়িদ্‌বিশ্লেষ্য লবণের দ্রবণে ডুবিয়ে রাখা হয়, তবে দণ্ড থেকে দ্রবণে ধাতুর আয়ন প্রেরণ করবার বা আয়নিত হওয়ার প্রবণতা দেখা যায়। বিজ্ঞানী **নার্নস্টের মতে**, ধাতুর অন্তর্নিহিত দ্রবণ-চাপের (solution pressure) প্রভাবেই এই প্রবণতার উদ্ভব হয়, এইভাবে ধাতু দণ্ড থেকে দ্রবণে আয়ন প্রেরণ করার ফলে ধাতু দণ্ডে ইলেকট্রনের আধিক্য ঘটে। ফলে এটি নেগেটিভ চার্জযুক্ত হয়, যেমন—$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$। অন্যদিকে দ্রবণে অভিস্রবণ চাপের (osmotic pressure) প্রভাবে দ্রবণে উপস্থিত পজিটিভ আয়নগুলিকে প্রশম মৌল পরমাণুরূপে ধাতব দণ্ডে পাঠাতে চেষ্টা করে। এই ধাতব আয়ন প্রশম মৌল পরমাণুরূপে ধাতব দণ্ডে সঞ্চিত হওয়ার সময় এই দণ্ড থেকে প্রয়োজনীয় ইলেকট্রন গ্রহণ করে ধাতু দণ্ডকে পজিটিভ চার্জযুক্ত করে। এই দুই প্রক্রিয়া বিপরীতধর্মী। সুতরাং, দ্রবণ চাপ ও অভিস্রবণ চাপের মান কোনো কোনো ক্ষেত্রে সমান হলে ধাতু দণ্ড ও দ্রবণের মধ্যে কোনো ক্রিয়া হয় না। অর্থাৎ এদের তড়িৎ-প্রশমতা বিঘ্নিত হয় না। সাধারণত এই দুটি চাপ সমান হয় না। একটি অপরটি থেকে বেশি হয়। $Zn|Zn^{2+}$-এর ক্ষেত্রে দ্রবণ চাপ অভিস্রবণ চাপ অপেক্ষা বেশি কিন্তু $Cu|Cu^{2+}$-এর ক্ষেত্রে অভিস্রবণ চাপ দ্রবণ চাপ অপেক্ষা বেশি।



চিত্র 5.1

Zn দণ্ড থেকে কিছু পরিমাণ Zn^{2+} দ্রবণে এলে ধাতু দণ্ডটি নেগেটিভ চার্জযুক্ত হবে এবং এটি তখন দ্রবণ থেকে Zn^{2+} আয়নকে নিজের দিকে আকৃষ্ট করবে। ফলে জিংক দণ্ডের দ্রবণীয়তা বন্ধ হবে। অর্থাৎ আর কোনো Zn পরমাণু Zn^{2+} রূপে দ্রবণে যাবে না। ধাতু পৃষ্ঠের নেগেটিভ চার্জ ও এর পাশাপাশি দ্রবণের পজিটিভ চার্জের জন্য একটি **বৈদ্যুতিক দ্বিস্তরের** (electrical

double layer) উৎপত্তি হবে। অর্থাৎ Zn-ধাতু দণ্ডে নেগেটিভ চার্জ এবং এর পাশাপাশি দ্রবণে পজিটিভ চার্জের উদ্ভব হবে। ফলে ধাতু দণ্ড ও দ্রবণের মধ্যে একটি তড়িৎ বিভবের (electric potential) সৃষ্টি হবে। $Cu|Cu^{2+}$-এর ক্ষেত্রেও এরূপ তড়িৎ বিভবের সৃষ্টি হবে। এক্ষেত্রে ধাতু দণ্ডের পৃষ্ঠ পজিটিভ চার্জযুক্ত হবে ও দণ্ডের পাশাপাশি দ্রবণ নেগেটিভ চার্জযুক্ত হবে। সেইজন্য উৎপন্ন বিভবকে **তড়িদ্দ্বার বিভব (electrode potential)** বলে। প্রত্যেক তড়িৎ-রাসায়নিক কোশে দুটি তড়িদ্দ্বার থাকে। এদের প্রত্যেকের নিজস্ব তড়িদ্দ্বার বিভব থাকে। প্রত্যেক তড়িদ্দ্বারের এই বিভবকেই বলা হয় এর **একক তড়িদ্দ্বার বিভব** (*single electrode potential*)। কোশের এই দুটি তড়িদ্দ্বার বিভবের সংযোজনের ফলই হল এর তড়িৎচালক বল। কোনো কোশের **তড়িৎচালক বল বা *emf* হল তড়িদ্দ্বার দুটির একক তড়িদ্দ্বার বিভবের বীজগাণিতিক সমষ্টি**। কোনো কোশের দুটি তড়িদ্দ্বার বিভব যদি E_1 ও E_2 হয়। তাহলে এর তড়িৎচালক বল বা *emf* (E)-এর মান হবে E_1 ও E_2-এর বীজগাণিতিক যোগফল।

একক তড়িদ্দ্বার বিভব বা প্রমাণ তড়িদ্দ্বার বিভব (Single or standard electrode potential)

কোনো মৌলের একক তড়িদ্দ্বার বিভব ওই মৌলের প্রকৃতি ও দ্রবণে এর আয়নের গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভর করে। নার্নস্টের সমীকরণ অনুসারে একক তড়িদ্দ্বার বিভবের মান (E) হল—

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln a$$

যেখানে F = এক ফ্যারাডে; n = গৃহীত বা বর্জিত ইলেকট্রনের সংখ্যা, a = দ্রবণে মৌলটির আয়নের সক্রিয় ভর (activity)। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে সক্রিয় ভর গাঢ়ত্বের (c) সমান হয়। তাই—

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln c$$

এখন দ্রবণে আয়নের সক্রিয় ভর যদি 1 হয় অর্থাৎ এটি যদি আয়নের 1 মোলার দ্রবণ হয় তাহলে $\ln c = \ln 1 = 0$ হবে। এই অবস্থায় $E = E^0$ হবে। এই E^0-কে বলা হয় মৌলের **প্রমাণ তড়িদ্দ্বার বিভব** বা **একক তড়িদ্দ্বার বিভব**। এই E^0-কে **প্রমাণ বিজারণ বিভব (standard reduction potential)**-ও বলা হয়। কোনো ধাতুর E^0-এর মান যত বেশি হবে, তার ইলেকট্রন বর্জন করার প্রবণতা তত বেশি হবে। ফলে ধাতুটি ইলেকট্রোপজিটিভ হবে।

- **একক তড়িদ্দ্বার বিভব নির্ণয় (Determination of single electrode potential) :** কোনো মৌলের একক তড়িদ্দ্বার বিভব সরাসরি নির্ণয় করা যায় না। এর মান নির্ণয় করতে হলে জ্ঞাত তড়িদ্দ্বার বিভববিশিষ্ট অপর একটি নির্দিষ্ট তড়িদ্দ্বার (reference electrode)-এর সঙ্গে যুক্ত করে একটি সম্পূর্ণ তড়িৎ কোশ প্রস্তুত করা হয় এবং এই কোশের তড়িৎচালক বল মাপা হয়, যেহেতু তড়িৎ কোশের *emf*-এর মান তড়িদ্দ্বার দুটির বিভবের বীজগাণিতিক যোগফল। সুতরাং নির্দিষ্ট তড়িদ্দ্বারের বিভব জানা থাকায় অপর তড়িদ্দ্বারের বিভব সহজেই নির্ণয় করা যাবে। সাধারণত নির্দিষ্ট তড়িদ্দ্বার হিসেবে **প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড** বা **প্রমাণ ক্যালোমেল ইলেকট্রোড** ব্যবহার করা হয়। **প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িদ্দ্বারের বিভবকে শূন্য ধরা হয়।** অর্থাৎ $E^0_{H^+|\frac{1}{2}H_2} = 0$ (H^+ আয়নের সক্রিয়তা 1 ধরা হয়)।
- **তড়িদ্দ্বার বিভবের পরিবর্তিত ও নেগেটিভ চিহ্ন :** আমেরিকা ও ইউরোপে প্রমাণ তড়িদ্দ্বার বিভব প্রকাশ করতে ভিন্ন ভিন্ন চিহ্ন ব্যবহার করা হয়। ফলে এই দুই দেশে একই তড়িদ্দ্বার বিভবকে ভিন্ন ভিন্ন চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়। এই সমস্যা সমাধানের জন্য আন্তর্জাতিক নীতি হল একটি তড়িদ্দ্বারের স্থির তড়িদাধানের চিহ্নই হবে ওই তড়িদ্দ্বারের বিভবের চিহ্ন। এই নীতি অনুযায়ী ড্যানিয়েল কোশের $Zn|Zn^{2+}$ তড়িদ্দ্বারের বিভব নেগেটিভ ও $Cu|Cu^{2+}$ তড়িদ্দ্বারের বিভব পজিটিভ ধরা হয়।

বিভিন্ন ধাতুসমূহকে তড়িদ্দ্বার বিভবের ক্রমানুসারে সাজালে যে সারি বা শ্রেণি পাওয়া যায়, তাকে বলে **তড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি** (electrochemical series)। নীচের সারণিতে কতগুলি ধাতুর E^0-এর মান (25°C তাপমাত্রার) দেওয়া হল। এই মান প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের বিভবকে শূন্য ধরে নির্ণয় করা হয়েছে।

তড়িদ্দ্বার	E^0-এর মান
$Li^+ \mid Li$	-3.05 volt
$K^+ \mid K$	-2.93 volt
$Ba^{2+} \mid Ba$	-2.90 volt
$Sr^{2+} \mid Sr$	-2.89 volt
$Ca^{2+} \mid Ca$	-2.84 volt
$Na^+ \mid Na$	-2.71 volt
$Mg^{2+} \mid Mg$	-2.37 volt
$Al^{3+} \mid Al$	-1.66 volt

তড়িদ্দ্বার	E^0-এর মান
$Mn^{2+} \mid Mn$	-1.08 volt
$Zn^{2+} \mid Zn$	-0.76 volt
$Fe^{2+} \mid Fe$	-0.44 volt
$Cd^{2+} \mid Cd$	-0.40 volt
$Co^{2+} \mid Co$	-0.27 volt
$Ni^{2+} \mid Ni$	-0.23 volt
$Sn^{2+} \mid Sn$	-0.14 volt

তড়িদ্দ্বার	E^0-এর মান
$Pb^{2+} \mid Pb$	-0.13 volt
$H^+ \mid \frac{1}{2}H_2$	0.00 volt
$Cu^{2+} \mid Cu$	+0.35 volt
$Hg^{2+} \mid Hg$	+0.79 volt
$Ag^+ \mid Ag$	+0.80 volt
$Pt^{2+} \mid Pt$	+1.20 volt
$Au^{3+} \mid Au$	+1.38 volt

5.5 জারণ-বিজারণ বিভব (Oxidation-reduction Potential or Redox Potential)

আমরা জানি তড়িৎ রাসায়নিক কোশের অ্যানোডে জারণ ক্রিয়া ও ক্যাথোডে বিজারণ ক্রিয়া সংঘটিত হয়। সুতরাং তড়িদ্দ্বারে উৎপন্ন তড়িৎ বিভবকে যথাক্রমে জারণ বিভব (oxidation potential) ও বিজারণ বিভব (reduction potential) বলা হয়। তড়িদ্দ্বারের বিক্রিয়াকে সাধারণভাবে নিম্নরূপে লেখা যায়—

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$

এখানে যে মৌল অংশগ্রহণ করে, M^{n+} তার জারিত রূপ ও M তার বিজারিত রূপ। নার্নস্টের সমীকরণ ব্যবহার করে এই সিস্টেমের জারণ-বিজারণ বিভব (redox potential) নিম্নরূপে লেখা যায়—

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_M}{a_{M^{n+}}} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \text{ অর্থাৎ, } E = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$$

জারক ও বিজারকের একটি মিশ্রণে (দ্রবণে) প্ল্যাটিনাম বা অন্য কোনো নিষ্ক্রিয় ধাতুদণ্ড ডোবালে যে তড়িদ্দ্বার বিভবের সৃষ্টি হয়, তা এই সিস্টেমের জারণ-বিজারণ বিভব। জারণ-বিজারণ বিভবের মান নির্ভর করে জারক ও বিজারকের শক্তি ও এদের গাঢ়ত্বের ওপর। যখন জারক ও বিজারকের গাঢ়ত্ব সমান হয় অর্থাৎ [জারক] = [বিজারক], এই অবস্থায় $E = E^0$ হয়। এই E^0-কে বলা হয় **সিস্টেমের প্রমাণ জারণ-বিজারণ বিভব (Standard redox potential)**। সুতরাং, কোনো সিস্টেমের জারক ও বিজারকের গাঢ়ত্ব সমান অথবা 1 হলে তড়িদ্দ্বারে যে তড়িৎ বিভবের সৃষ্টি হয়, তাকে প্রমাণ জারণ-বিজারণ বিভব বলে। নীচে কিছু সিস্টেমের E^0-এর মান দেওয়া হল—

$E^0_{F_2 \mid 2F^-}$	+2.85 volt
$E^0_{S_2O_8^{2-} \mid 2SO_4^{2-}}$	+2.01 volt
$E^0_{Co^{3+} \mid Co^{2+}}$	+1.82 volt
$E^0_{MnO_4^- \mid MnO_2}$	+1.70 volt
$E^0_{Ce^{4+} \mid Ce^{3+}}$	+1.61 volt
$E^0_{BrO_3^- \mid \frac{1}{2}Br_2}$	+1.52 volt

$E^0_{Cl_2 \mid 2Cl^-}$	+1.36 volt
$E^0_{Cr_2O_7^{2-} \mid 2Cr^{3+}(a_{H^+}=1)}$	+1.33 volt
$E^0_{Br_2 \mid 2Br^-}$	+1.07 volt
$E^0_{Fe^{3+} \mid Fe^{2+}}$	+0.77 volt
$E^0_{AsO_4^{3-} \mid AsO_3^{3-}(a_{H^+}=1)}$	+0.57 volt
$E^0_{I_2 \mid 2I^-}$	+0.54 volt

$E^0_{Mn^{3+}\|Mn^{2+}}$	+1.52 volt
$E^0_{MnO_4^-\|Mn^{2+}(a_{H^+}=1)}$	+1.51 volt
$E^0_{Sn^{4+}\|Sn^{2+}}$	+0.14 volt
$E^0_{S_4O_6^{2-}\|2S_2O_3^{2-}}$	+0.10 volt
$E^0_{2H^+\|H_2}$	0.00 volt

$E^0_{[Fe(CN)_6]^{3-}\|[Fe(CN)_6]^{4-}}$	+0.36 volt
$E^0_{Cu^{2+}\|Cu^+}$	+0.15 volt
$E^0_{S\|S^{2-}}$	-0.51 volt
$E^0_{Zn^{2+}\|Zn}$	-0.76 volt
$E^0_{Li^+\|Li}$	-3.045 volt

একটি জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় উচ্চ E^0-মান যুক্ত সিস্টেমের জারক দ্রব্য অন্য একটি নিম্ন E^0-মান যুক্ত বিজারক দ্রব্যকে জারিত করে; ফলে মৃদু জারক ও মৃদু বিজারক দ্রব্য উৎপন্ন হয়। এই E^0-এর মানের দ্বারা একটি বিক্রিয়ার গতিপথ বা অভিমুখ ব্যাখ্যা করা যায়। E^0-এর মান জারক ও বিজারকের গাঢ়ত্ব, অধঃক্ষেপণ, দ্রবণের pH এবং জটিল যৌগ গঠনের ওপর নির্ভর করে। এসব ক্ষেত্রে কার্যকরী তড়িৎবিভব (Formal potential) খুবই গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে।

25°C তাপমাত্রায় নার্নস্টের সমীকরণের $R = 8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} = 8.314$ Volt Coulomb $mol^{-1}\ K^{-1}$ এবং $F = 96500$ Coulomb বসিয়ে পাই—

$$E = E^0 + \frac{2.303\times 8.314\times 298}{96500\times n}\log_{10}\frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}\quad [\text{লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে}]$$

$$= E^0 + \frac{0.059}{n}\log_{10}\frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$$

কার্যকরী তড়িৎ-বিভব (Formal potential)

একটি জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় অর্থাৎ, জারক + $ne \rightleftharpoons$ বিজারক।

এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে নার্নস্ট সমীকরণটি হল— $E = E^0 + \frac{0.059}{n}\log_{10}\frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$ (25°C তাপমাত্রায়)

এখানে E^0 গণনা করার সময় জারক ও বিজারকের সমস্ত পরিমাণই সমীকরণে উল্লিখিত স্বাভাবিক অবস্থায় আছে বলে ধরা হয়। কিন্তু বাস্তব ক্ষেত্রে জলীয় দ্রবণে উপস্থিত আয়ন সমূহ সরল সর্বদা আয়নরূপে (simple ion) থাকে না। দ্রবণের প্রকৃতিভেদে এদের কিছু অংশ জটিল আয়নরূপে অবস্থান করতে পারে। ফলে পরীক্ষণীয় দ্রবণে এই জারক ও বিজারকের কার্যকরী সক্রিয় ভর এবং স্বাভাবিক গাঢ়ত্ব সমান হয় না। এই অবস্থায় জারক ও বিজারকের গাঢ়ত্ব বিভিন্নভাবে পরিবর্তিত হয়। সুতরাং এক্ষেত্রে তড়িৎ বিভবের মান প্রমাণ তড়িদ্দ্বার বিভবের মান থেকে ভিন্ন হয়। এই কারণে প্রমাণ তড়িদ্দ্বার বিভবের (E^0) জ্ঞাত মান নিয়ে গণনা করলে ভুল ফলাফল পাওয়া যাবে। এই অসুবিধা দূর করার জন্য **কার্যকরী তড়িৎ বিভবের (formal potential)** অবতারণা করা হয়েছে।

কার্যকরী তড়িৎ বিভব বলতে এমন একটি পরীক্ষালব্ধ তড়িৎ বিভব বোঝায় যেখানে জারক ও বিজারকের কার্যকরী গাঢ়ত্ব (formal concentration) সমান এবং দ্রবণে উপস্থিত অন্যান্য আয়নেরও অন্তর্ভুক্তি হয়ে থাকে। যেমন, $Fe^{3+}\,|\,Fe^{2+}$ সিস্টেমের E^0-এর মান +0.77 volt। কিন্তু বিভিন্ন অ্যাসিড মাধ্যমে এই সিস্টেমের কার্যকরী তড়িৎ বিভব নিম্নরূপ—

1 মোলার $HClO_4 \Rightarrow +0.77$ volt

1 মোলার $H_2SO_4 \Rightarrow +0.68$ volt

1 মোলার $HCl \Rightarrow +0.70$ volt

(1 মোলার H_2SO_4 + 1 মোলার H_3PO_4) $\Rightarrow 0.61$ volt

একইভাবে $[Fe(CN)_6]^{3-}\,|\,[Fe(CN)_6]^{4-}$-এর E^0-এর মান +0.36 volt। কিন্তু 1 মোলার HCl বা 1 মোলার H_2SO_4 বা 1 মোলার $HClO_4$-এর দ্রবণে কার্যকরী তড়িৎ বিভবের মান হয় +0.71 volt।

ওপরের বিক্রিয়া থেকে দেখা যায় যত বিক্রিয়া অগ্রসর হবে $[Sn^{4+}]$ ও $[Fe^{2+}]$-এর মান বৃদ্ধি পাবে, কিন্তু $[Sn^{2+}]$ ও $[Fe^{3+}]$-এর মান হ্রাস পাবে। ফলে $Sn^{4+}|Sn^{2+}$ সিস্টেমের তড়িৎ বিভবের মান বৃদ্ধি পাবে। কিন্তু $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ সিস্টেমের তড়িৎ বিভবের মান হ্রাস পাবে। সাম্যাবস্থায় দুটি সিস্টেমের তড়িৎ বিভবের মান সমান হবে। অর্থাৎ সাম্যাবস্থায়—

$$E_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = E_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$$

বা, $0.15 + \frac{0.059}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0.77 + \frac{0.059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

বা, $\frac{0.059}{2}\log\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \frac{0.059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 - 0.15$ বা, $\frac{0.059}{2}\left\{\log\frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}\right\} = 0.77 - 0.15$

বা, $\frac{0.059}{2}\log K_{eq} = 0.77 - 0.15$ বা, $\log K_{eq} = \frac{2(0.77-0.15)}{0.059} = 21$ বা, $K_{eq} = 10^{21}$

K_{eq}-এর এই উচ্চ মান থেকে বোঝা যায় বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হবে। একইভাবে সাধারণ জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে লেখা হয়—

$$\log K_{eq} = \frac{n}{0.059}(E_1^0 - E_2^0) \quad (25°C\ \text{তাপমাত্রায়})$$

যেখানে E_1 হল জারক দ্রব্যের জারণ-বিজারণ বিভব এবং E_2 হল বিজারক দ্রব্যের জারণ-বিজারণ বিভব। n হল বিক্রিয়ার সময় স্থানান্তরিত ইলেকট্রনের সংখ্যা।

5.10 রেডক্স টাইট্রেশন (Redox Titration)

জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার সময় বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী পদার্থ বা আয়নের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন ঘটে, ফলে বিজারণ বিভবের মানেরও পরিবর্তন ঘটে, একটি জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় দুটি রেডক্স সিস্টেম অংশগ্রহণ করে। এগুলি হল—

$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Red_1,$ (যাকে টাইট্রেশন করা হবে) E_1^0

$Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Red_2,$ (যার দ্বারা টাইট্রেশন করা হবে) E_2

প্রকৃত বিক্রিয়াটি হল— $n_1\,Ox_2 + n_2\,Red_1 \rightleftharpoons n_2\,Ox_1 + n_1\,Red_2$

সমাপ্তি বিন্দু **(equivalence point)**-র আগে সিস্টেমের বিভব নির্ণয় করা হয় $Ox_1|Red_1$ দ্বারা এবং সমাপ্তি বিন্দুর পর বিভব নির্ণয় করা হয় $Ox_2|Red_2$ দ্বারা।

আম্লিক মাধ্যমে Fe^{2+}-এর দ্রবণকে $KMnO_4$ দ্বারা টাইট্রেশনের বিক্রিয়াটি আলোচনা করা যাক। আয়নীয় বিক্রিয়াটি হল—

$$MnO_4^- + 4Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

যেহেতু বিক্রিয়াটি উভমুখী, তাই দ্রবণে বিক্রিয়ক আয়ন ও বিক্রিয়াজাত আয়ন সবই সবসময় উপস্থিত থাকবে। অর্থাৎ বিক্রিয়ার যে-কোনো সময়ে দ্রবণে দুটি রেডক্স সিস্টেম $Fe^{3+}|Fe^{2+}$ ও $MnO_4^-|Mn^{2+}$ উপস্থিত থাকবে।

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad ...(1)$$

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad ...(2)$$

সমাপ্তি বিন্দুর আগে বিভব নির্ণয় করা হয় (1) নং সমীকরণ দ্বারা এবং সমাপ্তি বিন্দুর পর বিভব নির্ণয় করা হয় (2) নং সমীকরণ দ্বারা।

এখন 1 মোলার $[H^+]$-এর উপস্থিতিতে 100 mL 0.1 (N) $FeSO_4$-কে 0.1 (N) $KMnO_4$ দ্বারা টাইট্রেশনের সময় বিভিন্ন সময়ে তড়িৎ বিভব নির্ণয় করার পদ্ধতি আলোচনা করা যাক।

$KMnO_4$ দ্রবণ যোগ করার আগে দ্রবণের বিভব $Fe^{3+} | Fe^{2+}$ সিস্টেমের সমীকরণ দ্বারা নির্ণয় করা যায়।

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$KMnO_4$ দ্রবণ যোগ করার আগে $[Fe^{3+}]$-এর গাঢ়ত্ব শূন্য হওয়া উচিত ছিল, কিন্তু Fe^{2+} দ্রবণের সঙ্গে কিছু Fe^{3+} সবসময়ই উপস্থিত থাকে। তাই $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ খুবই কম হবে এবং দ্রবণের বিভবও কম হবে।

- **যখন 50 mL $KMnO_4$ যোগ করা হয় ঃ** 50 mL 0.1 (N) $KMnO_4$ দ্রবণ 100mL 0.1 (N) $FeSO_4$-এ যোগ করা হলে (1 মোলার H^+-এর উপস্থিতিতে), 50 mL Fe^{2+} আয়ন 50 mL Fe^{3+}-আয়নে পরিণত হয়। এই অবস্থায় দ্রবণের বিভব হবে—

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{50}{50} = 0.77 \text{ volt}$$

- **যখন 91 mL $KMnO_4$ যোগ করা হয় ঃ** 91 mL $KMnO_4$ যোগ করা হলে 91 mL Fe^{2+}, 91mL Fe^{3+}-এ পরিণত হয় এবং দ্রবণে Fe^{2+} থাকবে = 100 – 91 = 9 mL। অতএব দ্রবণে $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ হবে $\frac{91}{9}$। এই অবস্থায় দ্রবণের বিভব হবে—

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{91}{9} = 0.829 \text{ volt}$$

- **যখন 99.9 mL $KMnO_4$ যোগ করা হয় ঃ** এই অবস্থায় দ্রবণে Fe^{2+} পড়ে থাকে 0.1 mL এবং 99.9 mL Fe^{3+} উৎপন্ন হয়। এই অবস্থায় বিভব হয়—

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{99.9}{0.1} = 0.947 \text{ volt}$$

- **যখন 100.1 mL $KMnO_4$ যোগ করা হয় ঃ** এই অবস্থায় দ্রবণে অতিরিক্ত 0.1 mL 0.1 (N) $KMnO_4$ পড়ে থাকবে। $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ -এর পরিমাণ হবে = $\frac{0.1}{100} = 10^{-3}$। অতএব 1 মোলার $[H^+]$-এর উপস্থিতিতে—

$$E_{MnO_4^- | Mn^{2+}} = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \quad ...(3)$$

$$= 1.51 + \frac{0.059}{5} \log 10^{-3} = 1.4746 \text{ volt}$$

- **যখন 110 mL $KMnO_4$ যোগ করা হয় ঃ** তখন দ্রবণের বিভব হবে—

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{10}{100} = 1.51 - \frac{0.059}{5} = 1.4982 \text{ volt}$$

সমাপ্তি বিন্দুতে বিভব নির্ণয় করার জন্য (3) নং সমীকরণকে 5 দ্বারা গুণ করতে হবে। এই অবস্থায় (1) ও (3) নং সমীকরণে লগারিদমের সহগগুলি সমান হবে। অর্থাৎ

$$E_{ep} = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$5E_{ep} = 1.51 \times 5 + 0.059 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \qquad [E_{ep} = \text{প্রশমন বা সমাপ্তি বিন্দুতে বিভব}]$$

উপরের দুটি সমীকরণ যোগ করে পাই, $6E_{ep} = (0.77 + 1.51 \times 5) + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}$

সমাপ্তি বিন্দুতে বিক্রিয়াটি হয়—

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

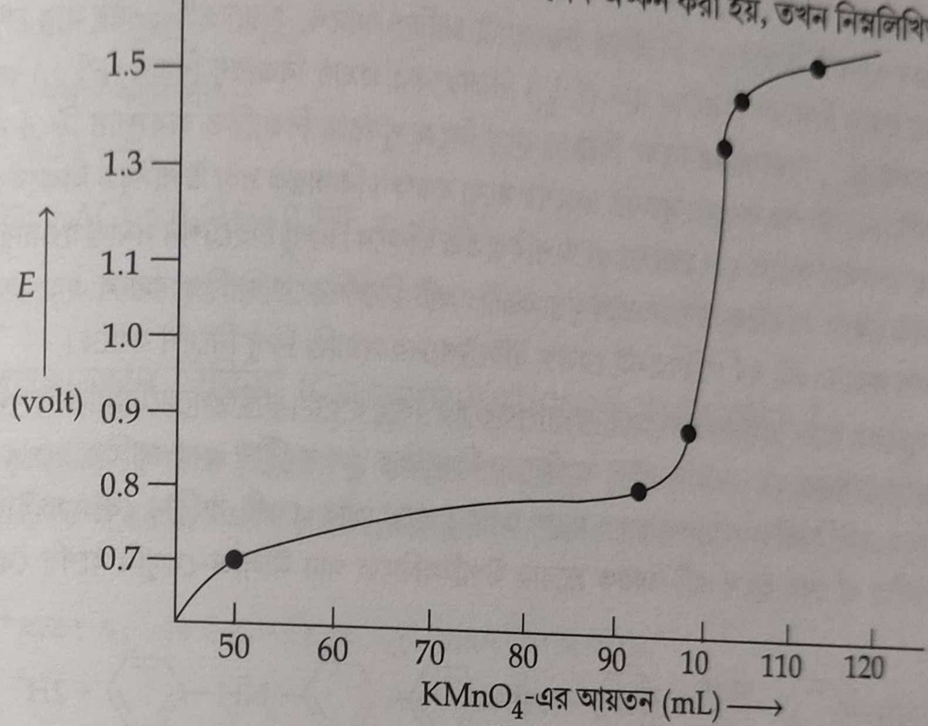
অতএব সাম্যাবস্থায় প্রতিটি Fe^{2+} আয়নের জন্য 5টি MnO_4^- এবং প্রতিটি Mn^{2+}-এর জন্য 5টি Fe^{3+} আয়ন থাকবে।

অতএব সমাপ্তি বিন্দুতে $[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-]$; $[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$

$$\therefore \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1 \quad \therefore \quad 6E_{ep} = 0.77 + 1.51 \times 5 = 8.32 \quad \therefore E_{ep} = 1.386 \text{ volt}$$

সাধারণভাবে সমাপ্তি বিন্দুর বিভব হয় $E_{ep} = \dfrac{n_1E_1^0 + n_2E_2^0}{n_1 + n_2}$

যখন বিভিন্ন তড়িৎ বিভবের সঙ্গে $KMnO_4$-এর আয়তনের লেখ অঙ্কন করা হয়, তখন নিম্নলিখিত লেখ পাওয়া যায়—



চিত্র 5.2

লেখচিত্র থেকে দেখা যায় সমাপ্তি বিন্দুর কাছাকাছি বিভবের হঠাৎ পরিবর্তন হয় কিন্তু অন্যান্য বিন্দুতে বিভবের খুব মন্থর পরিবর্তন হয়।

5.11 জারণ-বিজারণ সূচক (Redox Indicators)

যেসব পদার্থ জারণ ও বিজারণ বিক্রিয়ায় পরাবর্তভাবে (reversibly) জারিত ও বিজারিত হয় এবং জারিত ও বিজারিত অবস্থায় এদের বর্ণ আলাদা আলাদা হয়, তাদের জারণ-বিজারণ সূচক বলে। নীচে কয়েকটি জারণ-বিজারণ সূচক ও তাদের জারিত ও বিজারিত রূপের বর্ণ দেওয়া হল—

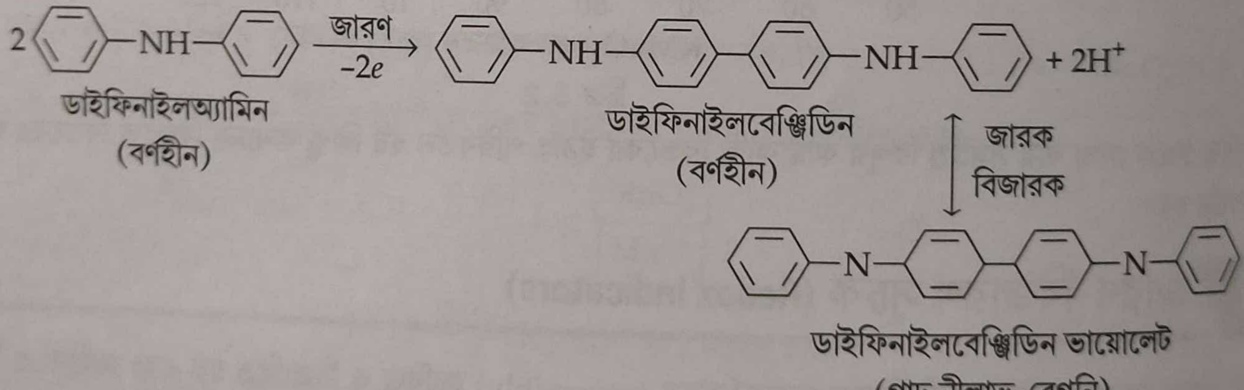
সূচক	বর্ণ	
	জারিত রূপ (In_{ox})	বিজারিত রূপ (In_{red})
ডাইফিনাইলঅ্যামিন	নীলাভ-বেগুনি	বর্ণহীন
বেরিয়াম ডাইফিনাইলঅ্যামিন সালফোনেট (BDAS)	লালাভ-বেগুনি	বর্ণহীন
মিথিলিন ব্লু	সবুজাভ-নীল	বর্ণহীন
ফেরোইন	হালকা-নীল	লাল
নিউট্রাল রেড	লাল	বর্ণহীন
ফিনাইল অ্যানথ্রানিলিক অ্যাসিড	লালাভ-বেগুনি	বর্ণহীন

জারণ-বিজারণ সূচকের ক্রিয়া কৌশল (Mechanism of functions of redox indicators)

জারণ-বিজারণ নির্দেশকের জারিত রূপ (In_{ox}) ও বিজারিত রূপের (In_{red}) বর্ণ সম্পূর্ণ পৃথক হয়। এইরূপ একটি নির্দেশকের বিজারণ নিম্নলিখিত রূপে প্রকাশ করা যায়— $In_{ox} + ne \rightleftharpoons In_{red}$

কোনো জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ায় নির্দেশকের ব্যবহারের জন্য এই নির্দেশকের প্রমাণ বিজারণ বিভবের মান (E^0_{In}) পরীক্ষণীয় বিজারকের প্রমাণ বিজারণ বিভব (E^0_{red}) অপেক্ষা বেশি, কিন্তু পরীক্ষণীয় জারকের প্রমাণ বিজারণ বিভব (E^0_{OX}) অপেক্ষা কম হওয়া প্রয়োজন। এখন কোনো রেডক্স টাইট্রেশনে পরীক্ষণীয় বিজারক পদার্থ এবং নির্দেশকের উপস্থিতিতে জারকের প্রমাণ দ্রবণ ঢালতে শুরু করলে জারক পদার্থটি বিজারক ও নির্দেশক উভয়কেই জারিত করবে, কারণ E^0_{OX}-এর মান E^0_{red} ও E^0_{In} অপেক্ষা বেশি। কিন্তু নির্দেশকের প্রমাণ বিজারণ বিভবের মান (E^0_{In}) বিজারকের প্রমাণ বিজারণ বিভব (E^0_{red}) অপেক্ষা বেশি হওয়ায় নির্দেশকের জারিত অবস্থা In_{ox} বিজারকের সঙ্গে বিক্রিয়া করে নিজে পুনরায় বিজারিত অবস্থায় ফিরে যাবে এবং পরীক্ষণীয় বিজারকের জারিত রূপটি (ox) উৎপন্ন করবে। সুতরাং দ্রবণের মধ্যে যতক্ষণ বিজারক দ্রব্য উপস্থিত থাকবে ততক্ষণ নির্দেশকটিও তার বিজারিত অবস্থায় অবস্থান করবে এবং দ্রবণের রং অপরিবর্তিত থাকবে। কিন্তু টাইট্রেশন সমাপ্ত হওয়ার পর (সমস্ত বিজারক জারিত হওয়ার পর) এক ফোঁটা অতিরিক্ত জারক দ্রবণ যুক্ত করলে এটি নির্দেশককে জারিত করবে এবং দ্রবণের রং নির্দেশকের জারিত রূপের বর্ণ প্রকাশ করবে। এই বর্ণ পরিবর্তনই রেডক্স টাইট্রেশনের সমাপ্তি বিন্দু নির্দেশ করবে।

জারণ-বিজারণ সূচকের মধ্যে ডাইফিনাইল অ্যামিন ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। ডাইক্রোমেটোমিতিতে ঘন H_2SO_4-এর সঙ্গে এই নির্দেশকের 1% দ্রবণ মেশানো হয়। ডাইফিনাইল অ্যামিনের বিজারিত রূপ **বর্ণহীন** এবং জারিত রূপের বর্ণ **নীলাভ-বেগুনি**। জারকের সঙ্গে বিক্রিয়ায় ডাইফিনাইল অ্যামিন প্রথম ধাপে জারিত হয়ে আর একটি বর্ণহীন যৌগ **ডাইফিনাইলবেঞ্জিডিন**-এ পরিবর্তিত হয় এবং দ্বিতীয় বা শেষ ধাপে এটি জারক দ্রব্যের উপস্থিতিতে গাঢ় নীলাভ-বেগুনি বর্ণের **বেঞ্জিডিন ভায়োলেটে** পরিণত হয়।



5.12 ডিসপ্রোপরসনেশন এবং কমপ্রোপরসনেশন বিক্রিয়া (Disproportionation and Comproportionation Reactions)

ডিসপ্রোপরসনেশন বা ডিসমিউটেশন বিক্রিয়া (Disproportionation or dismutation reaction)

যেসব বিক্রিয়ায় কোনো মৌলের একই সঙ্গে জারণ সংখ্যার হ্রাস ও বৃদ্ধি ঘটে, তাকে ডিসপ্রোপরসনেশান বা ডিসমুটেশান বিক্রিয়া বলে। এইসব বিক্রিয়ায় একটি মৌল একই সঙ্গে জারিত ও বিজারিত হয়।

যেমন—Cu_2SO_4 কঠিন অবস্থায় খুবই সুস্থিত কিন্তু জলীয়দ্রবণে Cu_2SO_4-এর ডিসপ্রোপরসনেশান ঘটে।

$$\overset{+1}{Cu_2}SO_4 \longrightarrow \overset{0}{Cu} + \overset{+2}{Cu}SO_4$$

জলীয় দ্রবণে Cu^+-এর ডিসপ্রোপরসনেশন নিম্নলিখিতভাবে লেখা যায়— $2Cu^+ \rightleftharpoons \overset{0}{Cu} + Cu^{2+}$

ওপরের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নেগেটিভ হয়। তাই এটি একটি স্বতঃস্ফূর্ত বিক্রিয়া। $Cu^{2+}|Cu^{+}$ ও $Cu^{+}|Cu^{0}$-এর E^0-এর মান যথাক্রমে +0.15 volt ও +0.504 volt। Cu^{+}-এর ডিসপ্রোপরসনেশান বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মুক্ত শক্তির (free energy) পরিবর্তন নিম্নলিখিতভাবে নির্ণয় করা যায়।

$Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + e$

$E^0_{ox} = -0.15$ volt, $\Delta G^0_1 = -nFE^0_{ox} = -1 \times F \times -0.15 = 0.15\,F$ ...(1)

$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu^{0}$

$E^0_{red} = 0.50$ volt, $\Delta G_2 = -nFE^0_{red} = -1 \times F \times 0.50 = -0.50\,F$ ...(2)

(1) নং ও (2) নং যোগ করে পাই—

$2Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{0} + Cu^{2+}$

$\therefore \Delta G = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2 = 0.15F - 0.50F = -0.35F$

যেহেতু এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নেগেটিভ হয়। তাই এই বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটে।

কমপ্রোপরসনেশন বিক্রিয়া (Comproportionation reaction)

ডিসপ্রোপরসনেশনের বিপরীত বিক্রিয়াকে কমপ্রোপরসনেশন বিক্রিয়া বলে। যেসব বিক্রিয়ায় কোনো মৌলের দুটি বিভিন্ন জারণ সংখ্যাবিশিষ্ট আয়ন মাঝামাঝি (Intermediate) জারণসংখ্যা বিশিষ্ট যৌগ গঠন করে, তাকে কমপ্রোপরসনেশন বিক্রিয়া বলে।

যেমন—Ag^{2+} ধাতব Ag-এর উপস্থিতিতে Ag^{+} আয়ন উৎপন্ন করে।

$$Ag^{2+} + \overset{0}{Ag} \longrightarrow 2Ag^{+}$$

কমপ্রোপরসনেশনের অন্যান্য উদাহরণ হল—

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \longrightarrow \overset{0}{N}_2 + 2H_2O$$

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow \overset{+1}{N}_2O + H_2O$$

এখন Ag^{+}-এর ডিসপ্রোপরসনেশন হবে কি না আলোচনা করা যাক।

$$2Ag^{+} \longrightarrow Ag^{0} + Ag^{2+}$$

$Ag^{+}|Ag$ ও $Ag^{2+}|Ag^{+}$-এর E^0-এর মান যথাক্রমে +0.80 volt ও +1.98 volt।

$$Ag^{+} \longrightarrow Ag^{2+} + e \quad ...(1)$$

$E^0_{ox} = -1.98$ volt $\therefore$ $\Delta G^0_1 = -nFE^0_{ox} = -1 \times F \times (-1.98) = +1.98\,F$

আবার, $Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$ ...(2)

$E^0_{red} = +0.80$ volt

$\Delta G^0_2 = -nFE^0_{red} = -1 \times F \times 0.80 = -0.80\,F$

(1) নং ও (2) নং সমীকরণ যোগ করে পাই— $2Ag^{+} \rightleftharpoons Ag^{+} + \overset{0}{Ag}$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2 = +1.98\,F - 0.80\,F = +1.18\,F$$

যেহেতু এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন পজিটিভ। তাই এই বিক্রিয়া স্বতঃস্ফূর্ত নয় অর্থাৎ এই বিক্রিয়াটি হবে না, তাই Ag^{+}-এর জলীয় দ্রবণে ডিসপ্রোপরসনেশন হবে না। কিন্তু বিপরীত বিক্রিয়া— $Ag^{2+} + Ag \rightleftharpoons Ag^{+}$ স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটে। এখানে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন ($\Delta G^0 = -1.18F$) নেগেটিভ হয়। তাই কমপ্রোপরসনেশন বিক্রিয়া স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটে।

সুতরাং, তুল্যাঙ্কভার = $\frac{248}{1}$ = 248।

③ বিক্রিয়া ঃ $2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ $(2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI)$।

⑤ মোর লবণ ঃ $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ঃ আণবিক ওজন = 392.14 (বিজারক দ্রব্য) $Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$;

তুল্যাঙ্কভার = $\frac{392.14}{1}$ = 392.14।

মুখ্য প্রমাণ দ্রবণ এবং গৌণ প্রমাণ দ্রবণ প্রস্তুতিতে ব্যবহৃত যৌগ

① মুখ্য প্রমাণ দ্রবণে ব্যবহৃত জারক দ্রব্য ঃ $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $KH(IO_3)_2$, ② মুখ্য প্রমাণ দ্রবণে ব্যবহৃত বিজারক দ্রব্য ঃ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, ③ গৌণ প্রমাণ দ্রবণে ব্যবহৃত জারক দ্রব্য ঃ $KMnO_4$, I_2, ④ গৌণ প্রমাণ দ্রবণে ব্যবহৃত বিজারক দ্রব্য ঃ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, মোর লবণ।

কিছু গুরুত্বপূর্ণ প্রশ্ন ও উত্তর

1. SO_3 শুধুমাত্র জারক দ্রব্য রূপে কাজ করে—ব্যাখ্যা করো। [VU '13]

➊ SO_3 যৌগে সালফারের জারণ সংখ্যা +6। S-এর ক্ষেত্রে সর্বোচ্চ জারণ সংখ্যা +6-এর বেশি হওয়া সম্ভব নয় কারণ এর বহিস্থ কক্ষে মোট ইলেকট্রন সংখ্যা = 6। তাই SO_3 কখনোই বিজারক রূপে কাজ করে না।

2. HNO_2 জারক বা বিজারক উভয়রূপে কাজ করে—ব্যাখ্যা করো। [VU '09, '12, '16]

➊ $H\overset{+3}{N}O_2$ যৌগে নাইট্রোজেনের জারণ সংখ্যা +3, যা N-এর সর্বনিম্ন জারণ সংখ্যা –3 ও সর্বোচ্চ জারণ সংখ্যা +5-এর মধ্যবর্তী। রাসায়নিক বিক্রিয়ায় যে ক্ষেত্রে, HNO_2-এর N-এর জারণ সংখ্যা +3 থেকে বৃদ্ধি পেয়ে +5 হয়, সেক্ষেত্রে HNO_2-এর জারণ ঘটে এবং যে রাসায়নিক বিক্রিয়ায় N-এর জারণ সংখ্যা হ্রাস পেয়ে –3 হয় সেক্ষেত্রে HNO_2-এর বিজারণ ঘটে। এই কারণেই HNO_2 জারক ও বিজারক উভয়রূপে ক্রিয়া করে।

3. কোন্ পদার্থ কেবলমাত্র বিজারক পদার্থ হিসেবে কাজ করতে পারে?

➊ কোনো পদার্থে যদি মূল ক্রিয়াশীল মৌলটি সম্ভাব্য সবচেয়ে কম জারণ সংখ্যা সম্পন্ন হয় তবে পদার্থটি কেবলমাত্র বিজারক হিসেবেই কাজ করতে পারে, কারণ এক্ষেত্রে ক্রিয়াশীল মৌলটির জারণ সংখ্যা কোনো বিক্রিয়ায় বৃদ্ধি পেতে পারে কিন্তু হ্রাস পেতে পারে না। পদার্থটি কেবলমাত্র বিজারক হিসেবেই কাজ করতে পারে। যেমন—HCl যৌগে Cl-এর জারণ সংখ্যা –1 এবং এটিই ক্লোরিনের সর্বনিম্ন জারণ সংখ্যা। সেকারণে ক্রিয়াশীল মৌল ক্লোরিনের পরিপ্রেক্ষিতে HCl কেবলমাত্র বিজারক হিসেবেই কাজ করতে পারে—জারক হিসেবে কাজ করে পারে না।

4. +5-এর +7 জারণস্তরবিশিষ্ট ক্লোরিনের দুটি অক্সি-অ্যাসিডের নাম লেখো। [VU '13]

➊ $HClO_3$ ও $HClO_4$।

5. নীচের মৌলগুলির জারণ সংখ্যা উর্ধ্বক্রম অনুসারে লেখো ঃ HIO_4, HIO_3, ICl, HI, I_2

➊ HIO_4 : H-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = + 1, O-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = –2;

ধরা যাক, I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = x

$\therefore +1 + x + (-2) \times 4 = 0$ বা, $+1 + x - 8 = 0$ $\therefore x = +7$

$\therefore$ HIO_4 যৌগে I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +7।

HIO_3 : ধরা যাক, I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = x

$\therefore +1 + x + (-2) \times 3 = 0$ বা, $+1 + x - 6 = 0$ $\therefore x = +5$

$\therefore$ HIO_3 যৌগে I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +5।

ICl : Cl-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = –1

∴ I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +1

∴ ICl যৌগে I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +1

HI : H-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +1

∴ I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = –1

∴ HI যৌগে I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = –1

I_2 : I_2 মৌলে I-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = 0

∴ I_2 মৌলের জারণ সংখ্যার ঊর্ধ্বক্রম হল $HI < I_2 < ICl < HIO_3 < HIO_4$

6. নীচের বিক্রিয়া দুটি থেকে $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ এবং $KBrO_3$-এর তুল্যাঙ্কভার নির্ণয় করো ঃ
(i) $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$; (ii) $BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O$

➲ (i) $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e$; এই বিক্রিয়ায় 2টি $S_2O_3^{2-}$ আয়ন জারিত হতে 2টি e বর্জন করে। অতএব, 1টি $S_2O_3^{2-}$ আয়নের জারণে 1টি e বর্জনের প্রয়োজন হয়।

∴ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$-এর তুল্যাঙ্কভার

$= \dfrac{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O\text{-এর আণবিক ভর}}{1}$

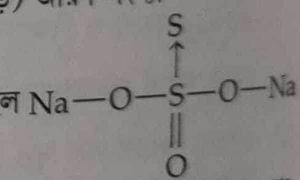
$= \dfrac{23\times2+32\times2+16\times3+5\times18}{1} = 248$

(ii) $BrO_3^- + 6e \rightarrow Br^-$; এই বিক্রিয়ায় 1টি BrO_3^- আয়ন বিজারিত হতে 6টি e গ্রহণ করে।

∴ $KBrO_3$-এর তুল্যাঙ্কভার $= \dfrac{KBrO_3\text{-এর আণবিক ভর}}{6} = \dfrac{39+80+16\times3}{6} = \dfrac{167}{6} = 27.8$

7. $Na_2S_2O_3$-তে 2টি S-পরমাণুর জারণ সংখ্যা ভিন্ন— উক্তিটির যথার্থতা বিচার করো। [VU '07]

➲ $Na_2S_2O_3$ যৌগে S-এর জারণ সংখ্যা ঃ **(গড়) জারণ সংখ্যা ঃ** ধরা যাক, S-এর জারণ সংখ্যা = x
2টি Na-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +1 × 2 = +2, 3টি O-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = –2 × 3 = –6
সুতরাং, $2x + 2 - 6 = 0$ বা, $2x = +4$ বা, $x = +2$ সুতরাং, যৌগটিতে S-পরমাণুর (গড়) জারণ সংখ্যা = +2

$Na_2S_2O_3$ অণুতে প্রতিটি S-পরমাণুর প্রকৃত জারণ সংখ্যা নির্ণয় ঃ $Na_2S_2O_3$ যৌগের গঠন হল 

① দুটি পরমাণু অসমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ থাকলে যে পরমাণুটি ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করে তার জারণ সংখ্যা –2 হয়। সুতরাং, S → S অসমযোজী বন্ধনে ইলেকট্রন জোড় গ্রহণকারী S-পরমাণুটির জারণ সংখ্যা –2।

② ধরা যাক, ইলেকট্রন জোড় দানকারী S-পরমাণুটির জারণ সংখ্যা x। এখন, 2টি Na-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = +1 × 2 = +2। +3টি O-পরমাণুর জারণ সংখ্যা = –2 × 3 = –6 অসমযোজী বন্ধনে যুক্ত S-পরমাণুটির জারণ সংখ্যা = –2।

∴ $+1 \times 2 + x + (-2) \times 3 + (-2) = 0$ বা, $+2 + x - 6 - 2 = 0$ বা, $x = +6$

সুতরাং, $Na_2S_2O_3$ অণুতে 2টি S-পরমাণুর মধ্যে একটির জারণ সংখ্যা –2 এবং অপরটির জারণ সংখ্যা +6।

8. আয়ন ইলেকট্রন পদ্ধতিতে নিম্নলিখিত সমীকরণগুলির সমতা বিধান করো। [VU '16]
(i) $Zn + NO_3^- + OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + NH_3 + H_2O$ [VU '10]
(ii) $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$

➲ **(i) আয়নীয় সমীকরণ ঃ** $Zn + NO_3^- + OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + NH_3 + H_2O$

জারণ অর্ধবিক্রিয়া ঃ $Zn \rightarrow ZnO_2^{2-}$ ...(i) **বিজারণ অর্ধবিক্রিয়া ঃ** $NO_3^- \rightarrow NH_3$ ...(ii)

জারণ অর্ধসমীকরণ গঠন ঃ

প্রথম ধাপ ঃ $Zn \rightarrow ZnO_2^{2-}$। সমীকরণটির উভয়দিকে O-পরমাণুর সমতা আনার জন্য বামদিকে 2 অণু জল যোগ করা হল।

$$Zn + 2H_2O \rightarrow ZnO_2^{2-}$$

দ্বিতীয় ধাপ : H-পরমাণুর সমতা আনার জন্য সমীকরণটির ডানদিকে 4টি H^+ আয়ন যোগ করা হল।

$$Zn + 2H_2O \rightarrow ZnO_2^{2-} + 4H^+$$

তৃতীয় ধাপ : বিক্রিয়াটি ক্ষারীয় মাধ্যমে সংঘটিত হওয়ায় কোনো H^+ আয়ন থাকবে না। এজন্য সমীকরণটির উভয়দিকে 4টি OH^- আয়ন যোগ করা হল।

$$Zn + 2H_2O + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 4OH^- \quad \text{বা,}\ Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

চতুর্থ ধাপ : আধানের সমতা আনার জন্য সমীকরণটির ডানদিকে 2টি e যোগ করা হল।

$$Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \quad ...(iii)$$

(iii) নং সমীকরণটি হল জারণ অর্ধসমীকরণ।

বিজারণ অর্ধসমীকরণ গঠন : প্রথম ধাপ : $NO_3^- \rightarrow NH_3$

O-পরমাণুর সমতা আনার জন্য সমীকরণটির ডানদিকে 3 অণু H_2O যোগ করা হল। $NO_3^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O$

দ্বিতীয় ধাপ : H-পরমাণুর সমতা আনার জন্য সমীকরণটির বামদিকে 9টি H^+ আয়ন যোগ করা হল।

$$NO_3^- + 9H^+ \rightarrow NH_3 + 3H_2O$$

তৃতীয় ধাপ : বিক্রিয়াটি ক্ষারীয় মাধ্যমে ঘটায় সমীকরণে কোনো H^+ আয়ন থাকবে না। এজন্য সমীকরণটির উভয়দিকে 9টি OH^- যোগ করা হল। $NO_3^- + 9H^+ + 9OH^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O + 9OH^-$ বা, $NO_3^- + 6H_2O \rightarrow NH_3 + 9OH^-$

চতুর্থ ধাপ : আধানের সমতা আনার জন্য সমীকরণটির বামদিকে 8টি e যোগ করা হল।

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e \rightarrow NH_3 + 9OH^- \quad ...(iv)$$

(iv) নং সমীকরণটি হল বিজারণ অর্ধসমীকরণ।

আয়নিত সমতাযুক্ত সমীকরণ গঠন : e-এর সমতা আনার জন্য (iii) নং সমীকরণকে 4 দ্বারা গুণ করে (iv) নং সমীকরণের সঙ্গে যোগ করে পাই,

$$4Zn + 16OH^- \rightarrow 4ZnO_2^{2-} + 8H_2O + 8e$$

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e \rightarrow NH_3 + 9OH^-$$

$$\text{(যোগ করে)}\quad 4Zn + NO_3^- + 7OH^- \rightarrow 4ZnO_2^{2-} + NH_3 + 2H_2O$$

(ii) **আয়নীয় সমীকরণ :** $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$

জারণ অর্ধবিক্রিয়া : $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2$ ...(i) **বিজারণ অর্ধবিক্রিয়া :** $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ...(ii)

জারণ অর্ধসমীকরণ গঠন : $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2$। সমীকরণটির উভয়দিকে আধানের সমতা আনার জন্য ডানদিকে 2টি e যোগ করা হল। $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e$ ...(iii)

(iii) নং সমীকরণটি হল জারণ অর্ধসমীকরণ।

বিজারণ অর্ধসমীকরণ

প্রথম ধাপ : $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$। সমীকরণটির উভয়দিকে O-পরমাণুর সমতা আনার জন্য বামদিকে 4 অণু H_2O যোগ করা হল।

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

দ্বিতীয় ধাপ : সমীকরণটির উভয়দিকের H-এর সংখ্যা সমান করার জন্য বামদিকে 8টি H^+ আয়ন যোগ করা হল।

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

তৃতীয় ধাপ : সমীকরণটির উভয়দিকে 5টি e যোগ করা হল।

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad ...(iv)$$

(iv) নং সমীকরণটি হল বিজারণ অর্ধসমীকরণ।

আয়নিত সমতাযুক্ত সমীকরণ গঠন : (iii) ও (iv) নং সমীকরণের e-এর সমতা আনার জন্য (iii) নং সমীকরণকে 5 ও (iv) নং সমীকরণকে 2 দ্বারা গুণ করে পাই,

$$5C_2O_4^{2-} \rightarrow 10CO_2 + 10e \quad ...(v)$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \quad ...(vi)$$

(v) ও (vi) নং সমীকরণ যোগ করে পাই, $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$