க.பொ.த. (உயர் தரம்)
இரசாயனவியல்

வளநூல்

தரம் 13

பௌதிக இரசாயனவியல்
பாகம் II

விஞ்ஞானத் திணைக்களம்
விஞ்ஞானம் மற்றும் தொழினுட்ப பீடம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
www.nie.lk

க.பொ.த (உயர் தரம்)
இரசாயனவியல்
தரம் 13

வளநூல்

பௌதிக இரசாயனவியல்-II

அலகு 11 : இரசாயன இயக்கவியல்

அலகு 12 : இரசாயனச் சமநிலை

அலகு 13: மின் இரசாயனம்

விஞ்ஞானத் துறை
விஞ்ஞான தொழினுட்பப் பீடம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
www.nie.lk

இரசாயனவியல்

வளநூல்

தரம் 13

© தேசிய கல்வி நிறுவகம்

முதலாம் பதிப்பு - 2018

இரண்டாம் பதிப்பு - 2023

ISBN :

விஞ்ஞானத் துறை

விஞ்ஞான தொழினுட்பப் பீடம்

தேசிய கல்வி நிறுவகம்

இலங்கை.

பணிப்பாளர் நாயகம் அவர்களின் செய்தி

தேசிய கல்வி நிறுவகத்தினால் காலத்திற்குக் காலம் தரமான கல்வியின் விருத்திக்காக படிமுறையான சந்தர்ப்பங்களை எடுத்துக் கொண்டு வருகின்றது. இந்த வரிசையில் தொடங்கு நிலையாக மேலதிக வளநூல் தயாரிப்பு இதனை மேற்கோள் காட்டியுள்ளது.

தேசிய கல்வி நிறுவகத்தின் கலைத்திட்ட விருத்திக் குழுவினர் தேசிய பல்கலைக்கழகங்களின் பாட நிபுணத்துவக் குழுவினர் மற்றும் அனுபவமிக்க பாடசாலை ஆசிரியர் குழாமும் ஆகியோர் அடங்கிய குழாமினால் இவ் மேலதிக வளநூல் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. ஏனெனில் இவ்வளநூல்கள் 2017இல் அமுல்படுத்தப்பட்ட புதிய பாடத் திட்டத்தின் எல்லையினுள் அமைக்கப்பட்டுள்ளது. மாணவர்கள் இவ்வாறான நூல்களை மீட்டுவதன் மூலம் பாடவிடயங்கள் தொடர்பாக அகன்ற தெளிவான விளக்கத்தைப் பெற்றுக் கொள்ள முடியும். அதேவேளை ஆசிரியர்கள் இதனை வாசிப்பதன் மூலம் கூடிய வினைத்திறனான கற்றல் - கற்பித்தல் செயற்பாடுகளைப் பெறுவதற்காக தங்களின் திட்டங்களை இலகுவாக ஒழுங்குபடுத்திக் கொள்ள முடியும்.

இவ்வாறான வளநூல்கள் உங்கள் கைகளுக்கு கிடைக்கச் செய்வதற்கு உதவிய தேசிய கல்வி நிறுவக அலுவலர் குழாம் மற்றும் கல்விப்புல பங்களிப்பை நல்கிய வெளிவாரி பாடநிபுணத்துவக் குழாமிற்கும் எனது வாழ்த்துக்களையும் மனமார்ந்த பாராட்டுக்களையும் தெரிவித்துக் கொள்கின்றேன்.

கலாநிதி. (திருமதி) T. A. R. J. குணசேகர
பணிப்பாளர் நாயகம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
மகரகம.

பணிப்பாளர் அவர்களின் செய்தி

2017 முதல் இலங்கையின் பொதுக் கல்வித் தொகுதியில் க.பொ.த. (உயர்தரம்) இல் முன்னரான பாடத்திட்டத்தின் இற்றைப்படுத்தப்பட்ட பதிப்பாக சீரமைக்கப்பட்ட கலைத்திட்டம் விளைவாக நடைமுறையில் உள்ளது. இந்த புதிய கலைத்திட்ட வட்டத்தில், பாட உள்ளடக்கம் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. க.பொ.த. (உயர்தர) இல் பௌதிகவியல், இரசாயனவியல் மற்றும் உயிரியல் பாடங்களுக்கான பாடத்திட்ட திரவியங்கள் வழங்கப்பட்டுள்ளன. முன்னைய ஆசிரியர் அறிவுரைப்பு வழிகாட்டிக்குப் பதிலாக புதிய ஆசிரியர் வழிகாட்டி அறிமுகப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இதன் விளைவாக கற்றல் - கற்பித்தல் முறையியலில், மதிப்பீடு மற்றும் கணிப்பீட்டில் குறிப்பிடத் தக்க மாற்றம் எதிர்பார்க்கப்படுகின்றது. புதிதாக அறிமுகப்படுத்தப்பட்டுள்ள ஆசிரியருக்கான வழிகாட்டியில் கற்றற் பேறுகள், ஆசிரியர்களுக்கு கற்றல் வழிகாட்டல், கணிப்பீடுகள் மற்றும் மதிப்பீடுகள் என்பனவற்றை வழங்கியுள்ளன.

முன்னைய கலைத்திட்டம் அமுலாக்கப்படுகையில், உயர்தர விஞ்ஞானப் பாடங்களுக்கு சர்வதேச ரீதியில் அங்கீகரிக்கப்பட்டதுமான ஆங்கில மொழிப் பாடப் புத்தகங்கள் துணைநூல்களாக அறிமுகப்படுத்தப்பட்டிருந்தன. வேறுபட்ட பாடநூல்கள் இடையே பாட விடயங்கள் தொடர்பாக முரண்பாடுகள் காணப்பட்டமையாலும் உள்ளேர் கலைத்திட்டத்தில் உள்ளடக்கத்தை உள்ளடங்க வேண்டிய எல்லைப்படுத்தல் வேண்டி இருந்தமையால் மேற்படிப் புத்தகங்களின் பயன்பாடு ஆசிரியர்களுக்கும் மாணவர்களுக்கும் பொருத்தமானதாக அமையவில்லை. மேற்படி பிரச்சினைகளை நீங்கள் வெற்றி கொள்வதற்கு இந்த வளநூல் கொண்டு வரப்பட்டுள்ளது.

இந்த வளநூல்கள் சிங்களம், தமிழ், ஆங்கிலம் ஆகிய மொழிகளில் கிடைக்கப் பெறுகின்றது. மாணவர்கள் பாட உள்ளடக்கங்களை தமது தெரிவிற்கு அமைய ஆங்கிலமொழியில், தாய் மொழியில் விளங்கிக் கற்பதற்கு வாய்ப்பளிக்கின்றது. அத்துடன் உள்ளேர் கலைத் திட்டத்திற்கு எல்லைப்படுத்தப்பட்டிருத்தல். இதன் இன்னோர் சிறப்பியல்பாகும். கலைத்திட்டத்தில் எதிர்பார்க்கப் படுகின்ற மற்றும் பல்வேறுபட்ட வளங்களில் இருந்து திரட்டப்பட்ட பல்தர வகைப் பொருத்தமான தகவல்களை மாணவர்களும் ஆசிரியர்களும் பெற்றுக் கொள்ள வாய்ப்பளிக்கின்றது.

இந்த வளநூல் பல்கலைக்கழகத்தின் பாடநிபுணத்துவம் கொண்டவர்களாலும் அனுபவிக்க பாட ஆசிரியர்களின் அளப்பரிய பங்களிப்புடன் எழுதப்பட்டு, தேசிய கல்வி நிறுவகத்தின் கல்வி அலுவலகர் சபையினதும் பேரவையினதும் அனுமதி பெற்று வருவதனால் இவை உயர்தரம் கொண்டவை என அங்கீகாரம் பெறுகின்றது.

கலாநிதி. A. D. A. டி சில்வா
பணிப்பாளர்,
விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

கலைத்திட்டக் குழு

வழிகாட்டல்:
கலாநிதி. (திருமதி). T. A. R. J. குணசேகர,
பணிப்பாளர் நாயகம்,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

மேற்பார்வை:
கலாநிதி. A. D. A. டி சில்வா,
பணிப்பாளர், விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

திரு. **R. S. J. P. உடுப்பொறுவ,**
முன்னால் பணிப்பாளர், விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

பாடத் தலைமைத்துவம்:
திருமதி. M. S. விக்கிரமசிங்க,
உதவி விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

உள்ளகப் பதிப்புக் குழு:
திரு . L. K. வடுகே,
சிரேஷ்ட விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை.

திரு. V. இராஜுதேவன்,
உதவி விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை.

திருமதி. G. G.P. S. பெரேரா,
உதவி விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை.

எழுத்தாளர் குழு:

கலாநிதி. W. M. A. T. பண்டார	- சிரேஷ்ட விரிவுரையாளர், இரசாயனவியலத்துறை, பேராதனைப் பல்கலைக்கழகம். (அலகு - 11,12,13)
கலாநிதி. சிறி ஸ்கந்தராயா	- சிரேஷ்ட விரிவுரையாளர், இரசாயனவியலத்துறை, களனி பல்கலைக்கழகம். (அலகு - 11)
கலாநிதி. டக்ஷிக்கா வன்னியாராச்சி	- சிரேஷ்ட விரிவுரையாளர், உபகரண நிலையம், பிரயோக விஞ்ஞானத்துறை, ஸ்ரீ ஜயவர்த்தனபுரப் பல்கலைக்கழகம் (அலகு - 13)

வெளியகப் பதிப்புக் குழு:

பேராசிரியர். S. P. தெரணியகல	- சிரேஷ்ட பேராசிரியர், இரசாயனத்துறை, ஸ்ரீ ஜயவர்த்தனபுரப் பல்கலைக்கழகம்.
பேராசிரியர். M. D. P. டி கொஸ்தா	- சிரேஷ்ட பேராசிரியர், இரசாயனத்துறை, கொழும்புப் பல்கலைக்கழகம்.
பேராசிரியர். H. M. D. N. பிரியந்த	- சிரேஷ்ட பேராசிரியர், இரசாயனத்துறை, பேராதனைப் பல்கலைக்கழகம்.
பேராசிரியர். சுதந்தா லியனகே	- பீடாதிபதி, பிரயோக விஞ்ஞான பீடம், ஸ்ரீ ஜயவர்த்தனபுரப் பல்கலைக்கழகம்.

திரு. K. D. பந்துல குமார - உதவி ஆணையாளர்,
கல்வி வெளியீட்டுத் திணைக்களம், கல்வி அமைச்சு.

திருமதி. தீபிகா நெத்சிங்ஹ - ஆசிரிய ஆலோசகர் (ஓய்வு),
பெண்கள் கல்லூரி, கொழும்பு - 07.

திருமதி. முடித அத்துகோரள - சிரேஷ்ட ஆசிரியர், பிரஜாபதி மகளிர் வித்தியாலயம்,
ஹொரண.

திரு. S. தில்லைநாதன் - சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
இந்து மகளிர் கல்லூரி, கொழும்பு.

செல்வி. S. வேலுப்பிள்ளை - சிரேஷ்ட ஆசிரியர் (ஓய்வு),
இந்து மகளிர் கல்லூரி, கொழும்பு.

திருமதி. N. திருநாவுக்கரசு - சிரேஷ்ட ஆசிரியர் (ஓய்வு),
இந்துக் கல்லூரி, கொழும்பு.

செல்வி. S. இராஜதுரை - சிரேஷ்ட ஆசிரியர் (ஓய்வு),
புனித பீற்றேர்ஸ் கல்லூரி, கொழும்பு.

செல்வி. C. A. N. பெரேரா - சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
இளவரசர் சாள்ஸ் கல்லூரி, மொரட்டுவ.

திருமதி. W.K.W.D. சாலிகா மாதவி - சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
முஸ்லிம் மகளிர் கல்லூரி, கொழும்பு.

திருமதி. H.M.D.D. தீபிகா மெனிகே - சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
விகாரமகாதேவி மகளிர் வித்தியாலயம், கிரிபத்கொட.

மொழி பெயர்ப்பு-

செல்வி. கலா நமச்சிவாயகம் - சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
இந்து மகளிர் கல்லூரி, யாழ்ப்பானம்.

திரு.த.செல்வக்குமார் -சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
மத்திய கல்லூரி, கிளிநொச்சி.

திரு.ே.விக்னேஸ்வரன் -சிரேஷ்ட ஆசிரியர்,
புனித ஜேசப் கல்லூரி, திருகோணமலை.

மொழிச் செம்மையாக்கம்:

திரு. த. முத்துக்குமாரசாமி,
கல்வி அலுவல்கள் சபை, தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

முன்அட்டையும் கணினியாக்கமும்:

செல்வி ஆறுமுகம் அன்பரசி
செல்வி நாகரட்ணம் சந்திரப்ரியா
செல்வி இராசலிங்கம் கவியாழினி
திரு. நடேஷன் துஷாந்தன்

தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

அனுசரணை:

திருமதி. பத்மா வீரவர்த்தன
திரு. மங்கள வெல்பிட்டிய
திரு. றஞ்சித் தயவன்ச

உள்ளடக்கம்

பக்கம்

பணிப்பாளர் நாயகத்தின் செய்தி iii
பணிப்பாளரின் செய்தி iv
கலைத்திட்டக் குழு v - vi

அலகு - 11

1.1 இரசாயன இயக்கவியல் எண்ணக்கரு.. 2

1.2 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம்... 5

1.3 தாக்கவீதமும் பீசமானமும்.. 9

1.4 தாக்கங்களின் தாக்கவீதங்களைத் தீர்மானிக்கப் பரிசோதனை நுட்பங்கள் (Experimental techniques).. 14

1.5 ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைப் பாதிக்கும் (செல்வாக்குச் செலுத்தும்) காரணிகள்... 15

1.6 இரசாயனத் தாக்கங்களின் தாக்கவீதத்தில் தாக்கத்தை ஏற்படுத்தும் காரணி களின் விளைவை (ellect) விளக்க மூலக்கூற்று இயக்கக் கோட்பாட்டைப் (மோதுகைக் கோட்பாடு) பயன்படுத்தல்.................. 16

1.6.1 மோதல் கொள்கை (கோட்பாடு)... 16

1.7 பொருத்தமான அளவில் தாக்கிகளின் செறிவைக் கையாளுவதன் மூலம் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைக்கட்டுப்படுத்தல்.................. 25

1.7.1 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைக் கூறும் முறைகள் சராசரி வீதம் கணநிலை வீதம் தொடக்க வீதம்... 25

1.7.2 தாக்க வீதத்தில் செறிவின் விளைவு.. 27

1.7.3 பூச்சிய, முதலாம், இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்கு செறிவுடன் தாக்கவீத மாற்றத்துக்கான வரைபடப் பிரதிநிதித்துவம்................................. 31

1.7.4 தாக்கவீத மாறிலி மற்றும் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வரிசையைத் துணியும் வழிகள் (தாக்கவீத விதி)... 38

1.8 தாக்க வீதத்தில் பௌ தீக தன்மையின் (மேற்பரப்பளவு) செல்வாக்கு.. 48

1.9 தாக்கங்களில் ஊக்கிகளின் செல்வாக்கு.. 48

1.10 ஒரு இரசாயன தாக்கங்களின் தாக்க வீதத்தை விபரிப்பதற்கு தாக்க பொறி முறைகளின் உபயோகம்.. 50

1.10.1 தாக்கமொன்றின் மூலக்கூற்றுத் திறன்.. 51

1.10.2 முதன்மைத் தாக்கங்களுக்கான உதாரணங்கள்.. 52

1.10.3 பல் படித்தாக்கம்.. 52

1.10.4 முதன்மை தாக்கங்களின் (elementry reactions) தாக்க விதி.......................... 54

1.10.5 தாக்கப் பொறிமுறைகளும் தாக்க விதியும்.. 55

1.10.6 தொடர்ச்சியான (முதன்மை) தாக்கங்கள்.. 59

1.10.7 பொறிமுறை ஒன்றில் முன் சமநிலை இருப்பதற்கான சந்தர்ப்பங்கள்............ 60

1.11 தாக்கத்தின் சக்தி உள்வரிப்படம்.. 63

அலகு 12

2.1 சமநிலை எண்ணக்கரு.. 68

2.1.1 பௌதிகச் செயன்முறைகளில் சமநிலை.. 71

2.1.2 இரசாயனச் செயன்முறைகளில் சமநிலை.. 72

2.1.3 இரசாயன சமநிலை விதி மற்றும் சமநிலை மாறிலி.. 73

2.1.4 ஒரு தாக்கத்திற்கான சமநிலை விதி, சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை............ 74

2.1.5 தாக்கத்தின் அளவு.. 75

2.1.6 வெவ்வேறு வடிவிலான சமநிலை மாறிலிக் கோவைகள்.................................. 77

2.1.7 வாயுத் தொகுதிகளில் சமநிலை மாறிலி.. 78

2.1.8 பல்லினச் சமநிலை.. 82

2.1.9 பல்படித் தாக்கங்களிற்குச் சமநிலை மாறிலிக்கான கோவைகள்...................... 83

2.1.10 சமநிலை மாறிலியின் அடிப்படையில் தாக்கம் நடைபெறும் திசையை எதிர்வு கூறுதலும் கணிப்பீடுகளும்.. 85

2.1.11 சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுதல்.. 90

2.1.12 சமநிலையைப் பாதிக்கும் காரணிகள்.. 95

2.2 நீர்க்கரைசல்களில் அயன் சமநிலை.. 106

2.2.1 அமிலங்கள், மூலங்கள் (அத்துடன் உப்புகள்).. 107

2.2.2 இணை அமில - மூலச் சோடிகள்.. 109

2.2.3 அமிலங்கள் மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக்கம்.. 110

2.2.4 நீரின் அயனாக்க மாறிலி அதன் அயன் பெருக்கம்.. 111

2.2.5 pH அளவுத்திட்டம்.. 112

2.2.6 மென்னமிலங்களும் அமில அயனாக்க (கூட்டப் பிரிகை) மாறிலி...................... 115

2.2.7 மென்மூலங்கள் அவற்றின் அயனாக்க மாறிலிகளும்.. 120

2.2.8 K_a, K_b என்பவற்றிற்கு இடையிலான தொடர்பு.. 122

2.2.9 உப்புகளின் நீர்ப்பகுப்பு அவற்றின் கரைசல்களின் pH...................................... 123

2.2.10 ஒரு பொது அயனைக் கொண்ட நீர்க் கரைசல்கள்.. 125
2.2.11 கனமான நியமிப்புகள்.. 129
2.2.12 இரு, பல் மூல அமிலங்கள் இரு, பல்அமில மூலங்கள்................................. 144
2.2.13 அமில - மூலக் காட்டிகள்.. 148

2.3 தாங்கற் கரைசல்கள்.. 152

2.4 கரைதிறன் சமநிலைகள்... 159

2.4.1 அயன் மற்றும் பங்கீட்டுச் சேர்வைகளின் கரைசல்கள்.................................... 159
2.4.2 கரைதிறன் மற்றும் (கரைதிறன் பெருக்கத் திற்கான கணிப்புக்கள்.................... 161
2.4.3 கரைதிறன் / கரைதிறன் பெருக்கக் கணித்தல்கள்.. 162
2.4.4 வீழ்படிவு தோன்றுவதை எதிர்வு கூறல்.. 165
2.4.5 கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்.. 169
2.4.6 pH இன் விளைவு.. 171
2.4.7 பண்பறிபகுப்பில் (கற்றயன்) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகம்.................. 175

2.5 அவத்தைச் சமநிலை.. 180

2.5.1 ஒரு மூடிய கொள்கலத்தில் உள்ள திரவத்தில் ஆவியாதல்.......................... 182
2.5.2 சமநிலை (நிரம்பல்) ஆவியமுக்கத்தினை அளத்தல்..................................... 183
2.5.3 வெப்பநிலையுடன் நிரம்பல் ஆவியமுக்கத் தின் மாறுகை............................... 184
2.5.4 கொதிநிலை... 185
2.5.5 ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறை.. 187
2.5.6 பதங்கபாதலும் படிதலும்.. 188
2.5.7 அவத்தை வரைபுகள்.. 190

2.6 துவித திரவத்தொகுதியொன்றின் திரவ - ஆவிச் சமநிலை............... 194

2.6.1 இலட்சியக் கரைசல்களின் இயல்புகள்.. 194
2.6.2 கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவத் தொகுதிகள்.. 204

2.7 பங்கீட்டு பரம்பற் குணகம் 205

3.1 கடத்துதிறன்.. 210

3.1.1 கரைசலொன்றின் கடத்துதிறனை பாதிக்கும் காரணிகள்.............................. 213

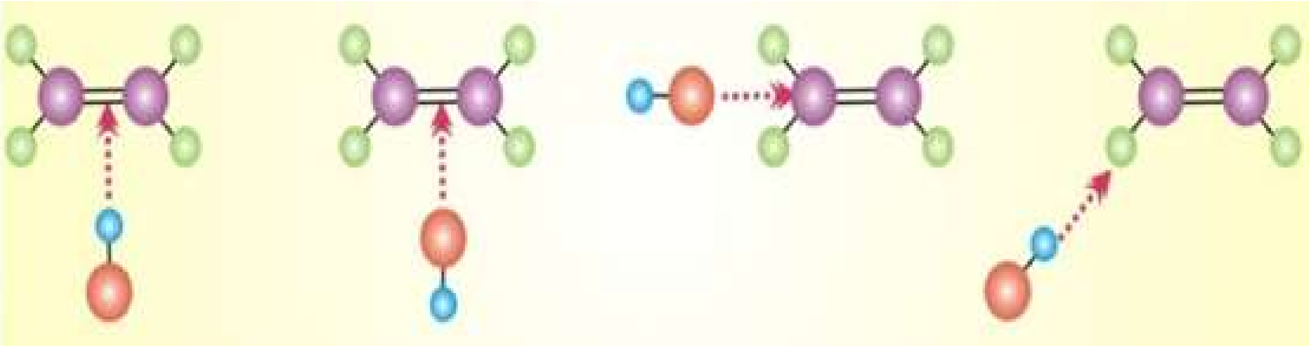
3.2 சமநிலையில் மின்வாய்கள்... 216

3.2.1 உலோகம் - உலோக அயன் மின்வாய் 216
3.2.2 உலோகம் - நீரில் கரையாத உப்புக்களின் மின்வாய் 224
3.2.3 வாயு மின்வாய்கள்... 226
3.2.4 தாழ்த்தேற்ற மின்வாய்கள்.. 227

3.3 மின் இரசாயன கலங்கள்.. 230

3.3.1 மின்னிரசாயனக் கலங்கரைளை அமைத்தல் 230
3.3.2 மின்வாய் அழுத்தத்தை பாதிக்கும் காரணிகள் 237
3.3.3 வெவ்வேறு வகையான மின்னிரசாயனக் கலங்கள்...................................... 237

3.4 மின் பகுப்பு.. 240
3.4.1 நீரை மின்பகுத்தல்.. 240
3.4.2 செம்பு மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி $CuSO_4$ நீர் கரைசலை
மின்பகுத்தல்.. 242
3.4.3 சடத்துவ மின்வாய்களைக் கொண்டு $CuSO_4$ கரைசலை மின்பகுத்தல்....... 243
3.4.4 சடத்துவ மின்வாய்களை பயன்படுத்தி NaCl நீர்க்கரைசலை
மின்பகுத்தல்.. 243
3.4.5 சடத்துவ மின்வாய்களை பயன்படுத்தி NaCl திரவம் (உருகி NaCl)
மின்பகுத்தல் 245
3.4.6 மின்பகுப்பின் அளவறிமுறை பகுப்பு.. 246
3.4.7 கல்வானிக்கலத்தினையும் மின்பகுப்புக் கலத்தினையும் ஒப்பிடுதல்.............. 250



1. இரசாயன இயக்கவியல்

உள்ளடக்கம்

1.1 இரசாயன இயக்கவியல் எண்ணக்கரு

1.2 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம்

1.3 தாக்கவீதமும் பீசமானமும்

1.4 தாக்கங்களின் தாக்கவீதங்களைத் தீர்மானிக்கப் பரிசோதனை நுட்பங்கள் (Experimental techniques)

1.5 ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைப் பாதிக்கும் (செல்வாக்குச் செலுத்தும்) காரணிகள்

1.6 இரசாயனத் தாக்கங்களின் தாக்கவீதத்தில் தாக்கத்தை ஏற்படுத்தும் காரணிகளின் விளைவை (ellect) விளக்க மூலக்கூற்று இயக்கக் கோட்பாட்டைப் (மோதுகைக் கோட்பாடு) பயன்படுத்தல்

1.6.1 மோதல் கொள்கை (கோட்பாடு)

1.7 பொருத்தமான அளவில் தாக்கிகளின் செறிவைக் கையாளுவதன் மூலம் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைக் கட்டுப்படுத்தல்

1.7.1 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைக் கூறும் முறைகள் சராசரி வீதம் கணநிலை வீதம் தொடக்க வீதம்

1.7.2 தாக்க வீதத்தில் செறிவின் விளைவு

1.7.3 பூச்சிய, முதலாம், இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்குச் செறிவுடன் தாக்கவீத மாற்றத்துக்கான வரைபடப் பிரதிநிதித்துவம்

1.7.4 தாக்கவீத மாறிலி மற்றும் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வரிசையைத் துணியும் வழிகள் (தாக்கவீத விதி)

1.8 தாக்க வீதத்தில் பௌ தீக தன்மையின் (மேற்பரப்பளவு) செல்வாக்கு

1.9 தாக்கங்களில் ஊக்கிகளின் செல்வாக்கு

1.10 ஒரு இரசாயன தாக்கங்களின் தாக்க வீதத்தை விபரிப்பதற்குத் தாக்கப் பொறி முறைகளின் உபயோகம்

1.10.1 தாக்கமொன்றின் மூலக்கூற்றுத் திறன்

1.10.2 முதன்மைத் தாக்கங்களுக்கான உதாரணங்கள்

1.10.3 பல் படித்தாக்கம்

1.10.4 முதன்மைத் தாக்கங்களின் (elementry reactions) தாக்க விதி

1.10.5 தாக்கப் பொறிமுறைகளும் தாக்க விதியும்

1.10.6 தொடர்ச்சியான (முதன்மை) தாக்கங்கள்

1.10.7 பொறிமுறை ஒன்றில் முன்சமநிலை இருப்பதற்கான சந்தர்ப்பங்கள்

1.11 தாக்கத்தின் சக்தி உள்வரிப்படம்

அறிமுகம்

உதாரணமாக முந்தைய அலகுகளில் (அலகு 4 மற்றும் 5 ஆகியவை) மூலக்கூறுகளின் நடத்தைக்கான அடிப்படை அம்சங்களையும் மற்றும் அத்துடன் தாக்கம் நடைபெறுவதற்குத் தேவையான சக்தியையும் விபரிக்கப்பட்டன. இருப்பினும் தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் அளவுகளையும் அவ்மூலக்கூறுகளின் தன்மையையும் நாம் அறிவோம். எனினும் "தாக்கம் எவ்வளவு விரைவாக நடைபெறுகின்றது" என்பதை அளவறிரீதியாக நோக்கவில்லை. அத்துடன் ஒரு தாக்கம் நிகழ்வதற்கான (காரணிகளை) தேவைகளை திருப்திப்படுத்தல் வேண்டும். இது சம்பந்தமாக இவ் அலகில் தாக்க வேகங்களுடன் சம்பந்தப்பட்ட இயக்கவியல் துறையில் கவனம் செலுத்தப்படுகிறது. ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம், அதைப் பாதிக்கும் காரணிகள், அவற்றை விளக்கும் கோட்பாடுகளையும் அவை விளைவாக மாற்றம் அடையும் பொழுது படிப்படியாகத் தாக்கிகளில் ஏற்படும் மாற்றம் என்பவற்றையும் நாம் ஆராய்வோம். இவ் அலகு தாக்கவீதம் பற்றிய சில பொதுக்கருத்துக்களை அறிமுகம் செய்வதுடன், அவற்றை பாதிக்கும் முக்கிய காரணிகள் பற்றிக் கண்ணோட்டம் செலுத்துகின்றது. செறிவு, அமுக்கம், பௌதிகநிலை, ஊக்கி, வெப்பநிலை மேலும் தாக்கவிதியூடாகத் தாக்கவீதத்தை முன்வைப் பதுடன் மற்றும் அதன் கூறுகளைத் தீர்மானிப்பதோடு, தாக்கங்கள் நடைபெறும் பொழுது செறிவு எவ்வாறு மாற்றமடையும் என்பதையும், ஆரைவாழ்வுக்காலத்தின் அர்த்தம் பற்றியும் கலந்துரையாடப்படும். மேலும் நாம் தாக்கப்பொறிமுறைகள் பற்றியும், ஒரு தாக்கம் எப்பாதைகளினூடு நிகழ்கின்றது என்பது பற்றியும், தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது தாக்கி மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பு உடைந்து விளைவுகளில் பிணைப்பு உண்டாதலைப் படமாக்கல் மூலமும் நாம் கலந்துரையாடுவோம்.

1.1 இரசாயன இயக்கவியல் எண்ணக்கரு

நாம் அலகு 05 (சக்தியியல்) இலிருந்து இரசாயனத் தாக்கங்களைக் குறித்துப் பெற்றுக் கொண்ட சில போசனைகளிலிருந்து, இரசாயனவியல் என்பது முக்கியமாக இயற்கை அல்லது அக்கறை கொண்ட பதார்த்தங்களில் ஏற்படும் மாற்றங்களில் சிரத்தை கொண்டுள்ளது என வரையறை செய்யலாம். மேலும், ஓர் எளிய முறைச் சமன்பாட்டின் வாயிலாகச் சித்தரிக்கப்படும் இம்மாற்றங்களே இரசாயனத் தாக்கங்கள் எனவும் கருதலாம்.

ஒரு இரசாயனத் தாக்கம் பற்றிக் கற்கையில் நாம் கண்டுபிடிக்க முயற்சிப்பது,

(a) ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் சாத்தியக்கூறு: இதனை வெப்பஇயக்கவியல் கொண்டு எதிர்வு கூறலாம். உதாரணமாக, ஒரு தாக்கத்துடன் தொடர்புடைய சக்திமாற்றமானது ; வெப்ப இயக்கவியல் பரிமாணங்களான $\Delta H, \Delta G, \Delta S,$ போன்றவற்றால், மாறா வெப்பநிலையில் அமுக் கத்தில் வெளிப்படுத்தப்படும். அத்துடன் மாறா வெப்பநிலை, அமுக்கத்தில் $\Delta G < 0$ ஆக இருக்கும் தாக்கம் சாத்தியமானது என்பது நாம் அறிந்தவொன்றாகும். இது, இத்தாக்கம் எத்திசையில் நிகழும் என்பதையும் அறியத் தருகின்றது.

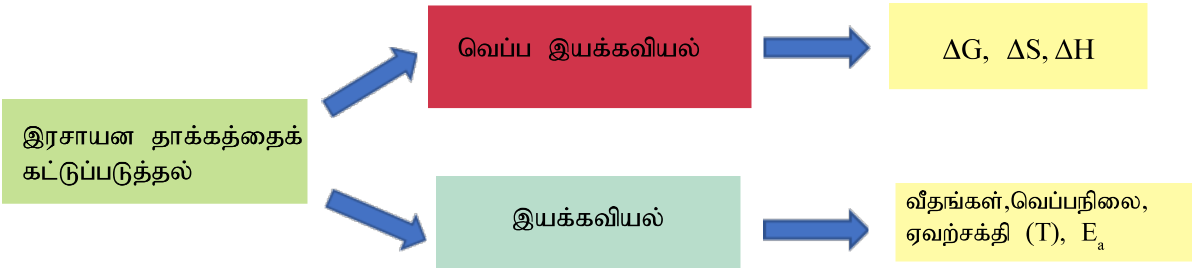
(b) ஒரு தாக்கத்தின் விஸ்தீரணம் (Extent of reaction) : இது எவ்வளவு தூரம் ஒரு தாக்கம் நடை பெற்று விரும்பிய விளைவைக் கொடுக்கும் என்பதை விளக்குவதுடன், இதனை இரசாயனச் சமநிலை (அலகு 12) இலிருந்து துணியலாம். மேலும் சமநிலை மாறிலியின் அறிவுடன் இதனை அளவிடவும் முடியும்.

இவற்றுடன் சேர்த்துத் தரப்பட்ட தாக்கமொன்றிற்குச் சமபங்கு முக்கியத்துவமுடைய மற்றுமொரு பக்கமும் எமக்குக் கருவதற்குண்டு. அவையாவன; ஒரு தாக்கம் எவ்வளவு வேகமாக இடம்பெறும் / தாக்கவேகம் மற்றும் தாக்கவேகத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள் என்பனவாகும். இந்த வழக்கில், ஏதாவதொரு அறியப்பட்ட புள்ளியை (விஸ்தீரணம்) அடைய ஒரு தாக்கம் எடுக்கும் நேரம் கற்கப்பட வேண்டும். மேலும், எவ்வாறு தாக்கி கள் விளைவுகளாக மாற்றம் பெறுகின்றன: அதாவது, தாக்கத்தின் தாக்கப் பொறிமுறையானது அறியப்பட வேண்டும். இவ் அனைத்து

வினாக்களுக்கும் தாக்கவேக மற்றும் தாக்கப்பொறிமுறையின் கற்கை மூலம் விடையளிக்கக் கூடிய இரசாயனவியலின் ஒரு கிளையே, “இரசாயன இயக்கவியல்” என அழைக்கப்படும்.

ஒரு தாக்கமானது, தொகுதியின் தரப்பட்ட வெப்ப அமுக்க நிலையில் நடைபெறுவதற்கு, அது வெப்ப இயக்கவியல் சார்பாகவும், இரசாயன இயக்கவியல் சார்பாகவும் சாதகமாக இருத்தல் வேண்டும். இவை ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்புடைய பதங்களாகும். ஒரு தாக்கமானது தான் விரும்பிய விளைவின் அளவைப் பெறுவதற்கு, வெப்ப இயக்கவியல் ரீதியாகச் சாதகமாக இருக்க வேண்டும். அத்துடன், விரும்பும் கால எல்லையில், தாக்கம் முற்றுப் பெறுவதற்கு இயக்கவியல் ரீதியாகச் சாதகமாக இருக்க வேண்டும்.

உதாரணமாக, கருத்தாக்கங்கள் மிக விரைவாக வினாடியின் பின்னங்களில் (Fractions of a second) நடைபெறுகின்றன. ஆனால், காரீயம் வைரமாக மாற்றம் பெறுவதற்கு மில்லியன் கணக்கான வருடங்கள் தேவைப்படுகின்றது. இதற்குக் காரணம், இத்தாக்கம் நடைபெறுவதற்குப் பாரிய ஏவற்சக்தியைத் தாண்ட வேண்டியுள்ளதேயாகும். அத்துடன் நாம் இத்தாக்கத்தின் வேகம் மற்றும் விளைவையும் கட்டுப்படுத்தும் மூலக்கூற்று மட்டத்தில் தொடராக நடை பெறும் நிகழ்வுகளான அத்தாக்கத்தின் பொறிமுறையையும் கருத்திற் கொள்ள வேண்டும். ஆகவே தாக்க வேகம் பற்றிய கற்கை, பல துறைகளிலும் மிக முக்கிய பங்கை வகிக்கின்றது. சமநிலை மாறிலிக் காரணி யைக் கருத்திற்கொள்ளுதல், வெப்பஇயக்கவியலின் பரிமாணம். இக்காரணிகள் இயக்கவியல் எளிதாகக் கீழ்வரும் திட்டம் 1.1 இல் காட்டப்பட்டுள்ளன.



உரு 1.1 வெப்பஇயக்கவியல் மற்றும் இயக்கவியல் பார்வையில் இரசாயனத் தாக்கங்களைக் கட்டுப் படுத்தல்

மேலும், இரசாயனத் தாக்கங்களின் கதி அல்லது வேகத்தைத் துணிவதற்கு மாத்திரமல்லாமல், தாக்க வேகங்களை மாற்றக்கூடிய நிபந்தனைகளையும் இயக்கவியல் பற்றிய கற்கையா னது விபரிக்கின்றது. செறிவு, வெப்பநிலை, அமுக்கம் மற்றும் ஊக்கி போன்ற காரணிகள் தாக்க வேகத்தைப் பாதிக்கின்றன. இவ் ஆய்வுகளில், தாக்கம் அடைந்த அல்லது உருவாகிய அளவு மற்றும் அவை நுகரப்படும் அல்லது உருவாகும் வேகம் போன்ற அளவிடக் கூடிய பரிமாணங்களின் விசாரணையானது, பெரும்பார்வைக்குரிய மட்டத்தின் கீழ் வருகின்றது. மூலக்கூற்று மட்டத்தை நோக்கும் பட்சத்தில் திசைமுகம், வேகம் மற்றும் மோதுகை அடையும் மூலக்கூறுகளின் சக்தி ஆகியவற்றை உட்படுத்தும் தாக்கப் பொறிமுறைகளைக் கருத வேண்டும். எனினும் இச்சாரா மாறிகளை அளவிடுதல் சிறிது கடினமானது.

இரசாயனச் செயன்முறைகளைக் கருதும்போது, வெடிக்கும் தாக்கங்கள் உள்ளிட்ட பெரும்பாலான இரசாயனச் செயன்முறைகள், செக்கனின் ஒரு பங்கில் நடைபெறும்பொழுது; இரும்பு துருப்பி-டித்தலானது நீண்ட நேரம் எடுக்கக் கூடும். சிலவேளை நூற்றாண்டுகளில் கூட முற்றுப்பெறும். அயனித் தாக்கங்கள் நீர்க்கரைசலில், உதாரணமாக, NaCl(ag) இற்கும் $AgNO_3$ (ag) இற்கும் இடையிலான தாக்கத்தின்போது, மிகவும் குறுகிய நேரத்தில் (சில மேம் பட்ட தொழினுட்பத்தால் அளவிடக்கூடிய) வெள்ளை நிற வெள்ளிக் குளோரைட்டு வீழ்படிவு உண்டாகிறது.

இரசாயன இயக்கவியலில் இக்கட்டத்தில், நாம் மிக வேகமாக அல்லது மிக மெதுவாக நடை பெறும் தாக்கங்களின் வேகம் பற்றி உண்மையாகக் கற்பதில்லை. வழக்கமாக, ஒரு இரசாயனத் தாக்கமானது, தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், தாக்க மூலக்கூறுகளின் பிணைப்புகள் உடைதலையும் விளைவு மூலக்கூறுகளின் பிணைப்புகள் உண்டாதலையும் உள்ளடக்கியிருக்கும். ஆகவே, நலிந்த பிணைப்பு(கள்) உடைதலுக்குட்பட்ட தாக்கமானது, வன்மயான உடைதலு-க்கு உட்பட்ட தாக்கத்திலும் விரைவாக நடைபெறும் என்பதை இலகுவாக விளங்கிக்கொள்ளக்

கூடியதாக உள்ளது.

மின்பகு பொருட்களாகிய அயன் சேர்வைகள் நீர்க்கரைசலில் முற்றாக அயனாக்கம் அடைந்திருக்கும். எனவே, எந்தவொரு அயனிக் தாக்கத்திலும் பிணைப்புகள் உடைவதில்லை. ஆகவே, அயனிக் தாக்கங்கள் மிக விரைவானவை. பிணைப்புகளின் வன்மையைப் பொறுத்து, பல்வேறு பிணைப்பு-களை உள்ளடக்கிய பல்வேறு தாக்கங்கள், வெவ்வேறு வேகத்தில் நடைபெறுகின்றன. பொதுவாக, தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் குறைந்தளவு மீள் ஒழுங்காக்கத்துடன் சம்பந்தப்பட்ட தாக்கங்கள், மிகுதியான மீள் ஒழுங்காக்கத்துடன் சம்பந்தப்பட்ட தாக்கங்களிலும் விரைவாக நடைபெறும். இரசாயனச் செயன்முறைகளின் வேகம் பற்றிய கற்கையானது இரசாயன இயக்கவியல் அல்லது "தாக்க இயக்கவியல்" எனப்படும்.

இரசாயனத் தாக்கவியலானது, இரசாயனத் தாக்க வேகத்தின் மீது செல்வாக்குச் செலுத்தும் வெவ்வேறு பரிசோதனை நிபந்தனைகளை விசாரிப்பதையும் தாக்கங்களின் பொறிமுறை கள் மற்றும் மாறுநிலைகள் / ஏவற்சக்திகள் பற்றிய தகவல்களையும் இரசாயனத் தாக்கத்தின் சிறப்பியல்புகளை விபரிக்கக் கூடிய கேத்திரகணித மாதிரியின் (தாக்கவீதச் சமன்பாட்டின்) கட்டுமானத்தையும் உள்ளடக்கியுள்ளது. இத்துடன், தாக்கங்கள் மற்றும் அவற்றின் வேகங்களுக்கான ஓரளவு அடிப்படை விளக்கங்கள் கீழே விபரிக்கப்பட்டவாறு தெரிவித்திருப்பது பிரயோசனமானது.

மிகவும் விரைவான (கணநிலை) தாக்கங்கள்

இத்தாக்கங்கள் மிகவும் விரைவானவையாக இருப்பதுடன், தாக்கிகள் ஒன்றாக கலக்கப்பட்ட வுடன், தாக்கம் நடைபெறும். அத்தொகுதியில் ஏற்படும் ஒரு சில மாற்றங்களையும் நாம் அவதானிக்க முடியாதளவு வேகத்தில் நடைபெற்றுமுடிகின்றன. இத்தாக்கங்கள் அயனிக் இனங்களை உட்படுத்துகின்றமையால், இவை "அயன்களின் தாக்கங்கள்" எனவும் அழைக்கப் படும். அன்றியும், ஊக்கியின் மேற்பரப்பில் நடைபெறும் பல தாக்கங்கள் மிகவும் விரைவான தாக்கவீதத்தில் (10^{-12} இலிருந்து 10^{-18} செக்கன்கள் நேர அளவுகோலில்) நடை பெறுகின்றன. மேலும், இத் தாக்கங்களின் தாக்கவேகத்தை வழக்கமான தொழில்நுட்பத்தைக் கொண்டு துணிவது சாத்தியமற்றது. எவ்வாறாயினும், அதிவிரைந்த லேசர் ஸ்பெக்ட்ரோஸ்கோபி (Ultra - fast Laser Spectroscopy) உடன் கூடிய மேம்பட்ட தொழில்நுட்பமானது நிலையற்ற அளவி டுதலுடன் சம்பந்தப்பட்டது. இது, மேலும் எங்களை இலத்திரன் பரிமாற்றச் செயல்முறைகளைப் பின்பற்றவும் அனுமதிக்கின்றது.

மிக விரைவான தாக்கங்களுக்கு எம்மால் கருதக்கூடிய சில உதாரணங்களாவன ;

உயர்ந்த செறிவுடைய வெள்ளி நைத்திரேற்று கரைசலையும் சோடியம் குளோரைட்டுக் கரைசலையும் கலந்தவுடன் AgCl வீழ்வு உண்டாகின்றது.

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

வன் அமிலம் ஒன்றை வன் காரத்துடன் கலந்தவுடன் நடுநிலையாக்கமடைதல்

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

மிக மெதுவான தாக்கங்கள்

குறித்த சில தாக்கங்கள் மிகவும் மெதுவாக வேகத்தில் நிகழ்கின்றன. அவ்வாறனவை அறை வெப்பநிலையில் ஒருபோதும் நடைபெறமாட்டாது. ஆகவே, இத்தாக்கங்களின் இயக்கவியலைக் கற்பது கடினமானது.

சில உதாரணங்களாவன ;

அறை வெப்பநிலையில் ஐதரசனுக்கும் ஒட்சிசனுக்கும் இடையிலான தாக்கம்: இது உயர் வெப்ப

நிலையில், வெடித்தலுடன் நிகழும் (~1000K).

காபனுக்கும் ஒட்சிசனுக்கும் இடையிலான தாக்கம் (கற்கரி தன்னிச்சையாகப் பற்றி எரிய மாட்டாது, வளியில் தாக்கம் அடையாதிருக்கும்)

மிதமான தாக்கங்கள்

மேலுள்ள இரண்டு உச்சங்களுக்கிடையே அறை வெப்பநிலையில் மிதமான மற்றும் அளவிடப்படக்கூடிய வேகங்களில் நடைபெறும் பல எண்ணிக்கையான தாக்கங்கள், ஆய்வுகூட நிபந்தனைகளின் கீழ் இரசாயன இயக்கவியல் கற்கையைப் படிக்க அனுமதிக்கின்றது.

பொதுவாக அவ்வகை உதாரணங்கள் சில கீழே தரப்பட்டுள்ளது;

ஐதரசன் பரவெட்சைட்டின் பிரிகை : $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

நைதரசன் பென்ரா ஒட்சைட்டின் பிரிகை : $2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$

எஸ்தரின் நீர்ப்பகுப்பு : $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

நீர்க்கரைசலில் சுக்ரோஸின் நேர்மாறாக்கம் : $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_2H_{12}O_6 + C_2H_{12}O_6$

நைதரனீரொட்சைட்டிற்கும் காபன்ஓர் ஒட்சைட்டிற்கும் $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$

நைத்திரிக் அமிலம் மற்றும் சோடியம் தையொசல்பேற்றுக்கும் இடையிலான தாக்கம் :

$Na_2S_2O_3(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow S(s) + 2NaNO_3(aq) + SO_2(g) + H_2O(1)$

பெரிக் குளோரைட்டு மற்றும் பொட்டாசியம் அயோடைடுக்கும் இடையிலான தாக்கம் :

$2l^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \longrightarrow l_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$

ஐதரோகுளோரிக் அமிலம் மற்றும் கல்சியம் காபனேற்றுக்கும் இடையிலான தாக்கம் :

$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(1) + CO_2(g)$

இரசாயனச் செயல்முறைகளின் தாக்கவீதமானது, அவை இடம்பெறும் நிபந்தனைகள் மாற்ற முறும் பட்சத்தில் அல்லது அதிகரிக்கப்படவோ குறைக்கப்படவோ முடியும். உதாரணமாக, அறை வெப்ப நிலையில் மிக மெதுவாகத் தாக்கங்கள் ; $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$, 400 ^0C வெப்பநிலை, 300 atm அமுக்கம் மற்றும் ஊக்கி ஆகியவற்றின் பேணுகையின் மூலம் துரிதப்படுத்தப்பட முடியும். உணவுப் பதார்த்தங்களின் சிதைவையும் அப்பதார்த்தங்களைக் குளிர்சாதனப்பெட்டி யில் பேணி வைப்பதன் மூலம் மெதுவாக்க முடியும்.

இரசாயன இயக்கவியலின் கற்கையில் எம்மால் குறித்தவொரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தை, கொடுக்கப்பட்ட நிபந்தனைகளின் கீழ் ஊகிக்க முடிவதுடன், அந்நிபந்தனைகளை மேம்படுத்தி அல்லது சரிசெய்து, தாக்கங்களை விரும்பிய வேகத்தில் நடைபெற வைக்கவும் முடியும்.

1.2 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் (Rate of a reaction)

வெவ்வேறு தாக்கங்கள் வெவ்வேறு வேகத்தில் நடைபெறலாம். மெதுவாக நடைபெறும் தாக்கங்கள் தாழ் தாக்க வீதத்தையும், விரைவாக நடைபெறும் தாக்கங்கள் உயர் தாக்க வீதத்தையும் உடையன. மேலே கூறப்பட்டது போன்று உதாரணமாக காபன் வைரமாக மாறும் தாக்கம், பாறைகள் சிதைவடைதல் போன்றவை மெதுவாக (slow) நடைபெறும். வெடித்தல் (explosions), கருதாக்கங்கள் மிகவும் விரைவாக நடைபெறும் தாக்கங்கள் உயர் தாக்க வீதத் தைக் கொண்டிருக்கும்.

பொதுவாக ஒரு தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு பிரதிநிதித்துவப்படுத்தலாம்

தாக்கிகள் ⟶ விளைவுகள்

ஒரு தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது தாக்கிகள் செலவாகின்றன (அழிகின்றன) விளைவுகள் உருவாகின்றன. இதன் விளைவு, ஒரு தாக்கத்தின் கதி (வேகம்) அல்லது ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தினை ஒரு அலகு நேரத்தில் ஒரு தாக்கி அல்லது ஒரு விளைவின் அளவில் (amount) (செறிவு) ஏற்படும் மாற்றம் என வரை யறுக்கப்படும். அதாவது;

i. மாறா வெப்பநிலையில் ஏதாவது ஒரு தாக்கியின் அளவு / செறிவு குறையும் வீதம்

ii. ஏதாவது ஒரு விளைவின் அளவு / செறிவு அதிகரிக்கும் வீதம் மாறா / நிலையான வெப்ப நிலையில்

மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு கருதுகோட் தாக்கத்தைக் கருதுவதுடன், அவ் (அமைப்பு) தொகுதியின் கனவளவு மாறாதிருக்கின்றது என அனுமானிக்க.

$$A \rightarrow B$$

பொதுவாக, மாறா வெப்பநிலையில் நேரத்துடன் அளவு மாற்றத்தின் அடிப்படையில் தாக்க வேகத்தைக் கூறுவது மிகவும் வசதியானது. (செறிவு ; பின்வரும் பகுதிகளில் விளங்கப்படுத்தப்படும்) மேலே தரப்பட்ட தாக்கத்தினை நாம் கருதுவோம். நேரம் t_i ($t=0$ அல்ல) A யினது ஆரம்ப அளவு $(n_A)_i$ மூல்கள், சில நேரம் t_tன் பின் A ன் அளவு $(n_A)_t$ மூல்கள். ஆகவே, $(t_t - t_i)$ நேர இடைவெளியில் A ன் அளவில் ஏற்படும் மாற்றம் $[(n_A)_t - (n_A)_i]$ மூல்கள்.

$$\therefore \text{ A ன் அளவு மாற்றமடையம் வீதம் } A = \frac{([(n_A)_t - (n_A)_i])}{(t_t - t_i)} = \frac{\Delta(n_A)}{\Delta t}$$

அதேபோன்று விளைவு B க்கு நாம் எழுதலாம்

$$\text{B ன் அளவு மாற்றமடையம் வீதம் } B = \frac{([(n_B)_t - (n_B)_i])}{(t_t - t_i)} = \frac{\Delta(n_B)}{\Delta t}$$

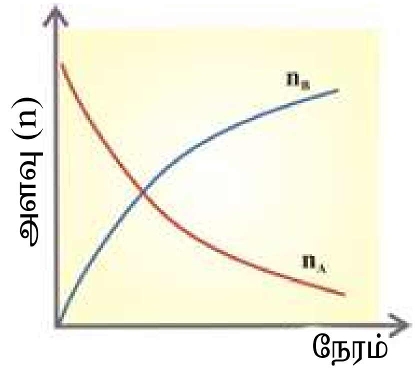
மேலே இருப்பதில் $\Delta(n_A)$ தாக்கியின் அளவு மாற்றம் மறைகுறியீட்டை உடையது. ஏனெனில் $\Delta(n_A)_t < \Delta(n_A)_i$ எந்தவொரு இரசாயனச் செயன்முறையிலும் அளவில் ஏற்படும் மாற்றம் நேரளவானது என்பதைக் கருத்திற் கொள்ளவேண்டும். எனவே இங்கு தாக்கியின் மாற்றத்தின் அளவிற்கு எதிர் மறைக் (negative sign) குறியீட்டை உபயோகிக்கின்றோம்.

அளவின் மாற்றத்தின் வீதம் எப்பொழுதும் நேரானது. எனவே மேலே தரப்பட்ட தாக்கத்தின் வேகத்தை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம் } = -\frac{\Delta(n_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(n_B)}{\Delta t}$$

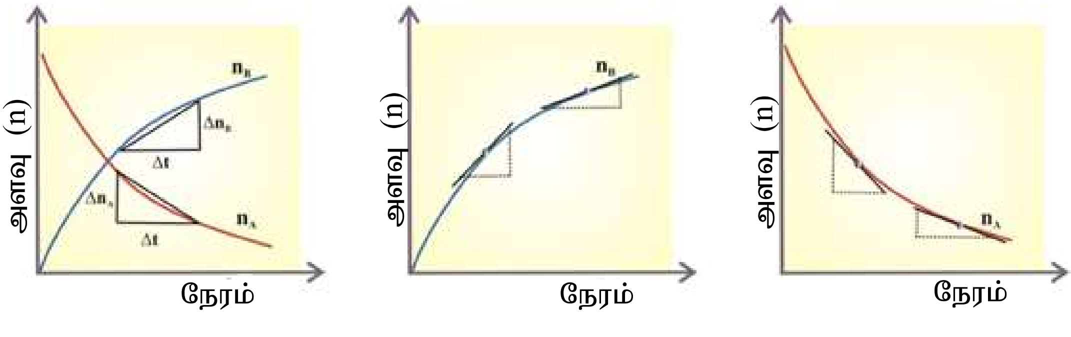
ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தை இலகுவாக ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் மாற்றத்துடன் தொடர்புபடுத்தலாம் - தாக்கிகளின் நுகர்வு வீதம் அல்லது விளைவுகளின் உருவாக்கும் வீதம் எனவும் கூறலாம்.

எளிதாக விளக்குவோமாயின் தாக்கவீதம் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகள் மாற்றமடையும் அளவில் தங்கியிருப்பதுடன், அம்மாற்றம் நிகழ எடுக்கும் நேரத்திலும் சார்ந்துள்ளது. A ⟶ B என்னும் தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தில் ஏற்படும் மாற்றம் உரு 1.2 ல் எடுத்துக் காட்டப் பட்டுள்ளது போல விளக்கப்படலாம்.



உரு 1.2 தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் A ⟶ B: நேரத்துடன் n_A குறைந்து செல்கின்றது, n_B அதிகரித்துச் செல்கின்றது மாறா வெப்பநிலையில், நேரத்துடன் தாக்க வீதம் குறைந்து செல்கின்றது என்பதைக் கவனத்திற்கொள்ள வேண்டும்.

கேத்திரகணித ரீதியாகப் பார்க்கும்போது, ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம், பதார்த்தத்தின் அள வில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் கீழ் கால (நேர) இடைவெளியாக இருப்பதால், இப்பெறுமானத்தை (quality) $\frac{\Delta(n_A)}{\Delta t}$ அல்லது $\frac{-\Delta(n_B)}{\Delta t}$ என உரு 1.3 (a) ல் சித்தரிக்கப்பட்டது போன்று குறிப்பிடலாம். அத்துடன் பொதுவாக இத்தாக்கவீதம் சராசரித் தாக்கவீதம் என வரையறுக்கப்படுகிறது. வழக்கமாக வேகம் மிகக் குறுகிய நேர இடைவெளிகளில் மாற்றமடையும். எனவே நேர இடைவெளி Δ_t யில் தாக்க வீதத்தைக் கணிப்பதற்கு அவ் நேர இடைவெளியில் உள்ள ஒவ்வொரு நேரத்திலும் காணப்படும் தாக்கவீதங்களின் சராசரி கணிக்கப்பட வேண்டும். தரப்பட்ட நேரத்தில் தாக்கவீதம் (கணநிலை தாக்க வீதம்) உரு 1.3 (b) , (c) யும் முறையே விளைவு (B) யினது தாக்கி (A) யினதும் நேரத்துடன் அளவு மாற்றத்திற்கான வரைபில் தரப்பட்ட நேரத்தில் கீறப்படும் தொடரிகளின் சாய்வு நேரத்துடன் மாற்றத்தைத் தருகின்றது. A யின், அளவின் மாற்றவீதத்திற்கான படித்திறன் எதிர் மறையாக இருப்பதுடன், தாக்கியின் அளவு நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றதைக் குறிக்கின்றது என்பதைக் கவனத்திற் கொள்ளவேண்டும். ஆகவே தாக்கவீதத்தைக் கணிக்கும்பொழுது படித் திறன் முன்னால் ஓர் மறை குறியீட்டைப் பயன்படுத்துகின்றோம். அத்துடன் இங்கு காண்பது போன்று சாய்வு (படித்திறன்) நேரத்துடன் குறைந்து செல்வதால் தாக்கவீதம் நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது என்பதைக் காட்டுகின்றது ஏனெனில் தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது தாக்கிகள் (அழிவதே) நுகரப்படுவதே.



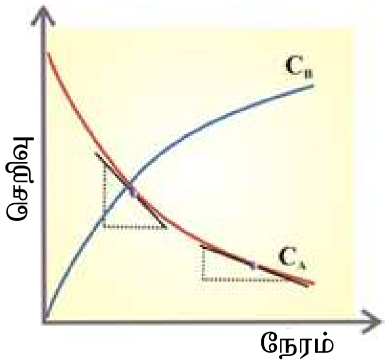
உரு 1.3 A ⟶ B என்னும் தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் (a) தாக்கவீதம் கால அளவு Δ_t ன் மேல் மாற்றத்தின் அளவு விபரிக்கப்படுகின்றது. நேரத்துடன் விளைவின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்திற்கும் (b) அத்துடன் தாக்கி A நேரத்துடன் (c) ற்கான வளைவிற்கு கீறப்படும் தொடரியின் படித்திறன் தாக்கவீத்தினை வரையறுக்கின்றது. (c) ல் எதிர்மறையான படித்திறன் நேரத்துடன் பதார்த்தத்தின் அளவு குறைந்து செல்வதைக் குறிக்கின்றது. அத்துடன் (b)ம் (c)லும் தொடரிகளின் படித்திறன் நேரத்துடன் குறைந்து செல்வது தாக்கவீதம் நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது என்பதைக் காட்டுகின்றது.

மேலே தாக்கவேகத்தை விபரிக்கும் பொழுது பதார்த்தத்தின் அளவு (மூல் எண்ணிக்கை) அளக்கும் அளவீடாகக் கொள்வதினால் மிகவும் அடிப்படையான அலகை (எண்ணக்கருவைக் கருத்தில் கொள்கின்றோம். தாக்கம் நடைபெறும் கொள்கலனின் கனவளவை (V எனக் கருது

வதுடன்) தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது அதன் கனவளவில் மாற்றம் ஏற்படவில்லை எனின் அப் பொழுது தாக்க வேகத்தைத் தாக்கி அல்லது விளைவின் அளவில் ஒரு அலகு நேரத்தில் ஒரு அலகு கனவளவில் ஏற்படும் மாற்றம் என வரையறுக்கலாம். தாக்கம் நடைபெறும் தொகுதியின் கனவளவு (v) மாறிலியாக எழுதலாம்.

அவ்வண்ணம் தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைத் தாக்கி(கள்) அல்லது விளைவு(களின்) ஒரு அலகு நேரத்தில் ஏற்படும் செறிவு மாற்றம் எனத் தெரிவிக்கலாம்.

ஆகவே உரு 1.2, 1.3 வரைவில் y அச்சில் அளவிற்குப் பதிலாகச் செறிவை இடலாம். அத்துடன் இனிமேல், ஒரு தாக்கத்தில் அளவின் மாற்றத்திற்குப் பதிலாகச் செறிவு மாற்றத்தைப் பயன்படு-த்துவோம்.



உரு 1.4 A ⟶ B தாக்கத்தின் தாக்க வேகம் ; நேரத்துடன் செறிவு மாற்றம் என தாக்க வீதத்தை விளக்குதல் நேரத்துடன் தாக்கவீதம் குறைவடைந்து செல்வதற்குச் சான்றாக வளையியின் சாய்வு (படித்திறன்) குறைந்து செல்லுதல் அமைகின்றது.

இப்படத்தில் தாக்கம் நடைபெற்றுக்கொண்டிருக்கும் பொழுது தாக்கவேகம் குறைவடைந்து செல்வதை நாம் பார்க்கின்றோம், இது தாக்கவீதம் Aயின் தாக்கமடைவதற்குச் செறிவு சார்ந்தது என்பதைக் காட்டுகின்றது.[A] ன் செறிவு உயர்வாக இருக்கும்பொழுது வளைவின் செறிவு செங்குத்தாகப் படித்திறன் மிக்க உயர்வாக இருக்கும். எனவே தாக்கம் வேகமாக நடைபெறு கின்றது. தப்பட்டுக் கொண்டிருக்கும்போது தாக்கவேகம் குறைவடைந்து செல்லுதுல் தாக்கவீதம் செறிவில் சார்ந்துள்ளது என்பதைக் காட்டும்.

தாக்கவீத அலகுகள்

ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் ஏற்படும் செறிவு மாற்றமாக வரையறுக்கப்படுவதால், அதன் அலகு $mol\ dm^{-3}\ S^{-1}$ (நேரம் செக்கனில் அளக்கப்படின்). அவ் அலகினைக் கரைசலில் நடைபெறும் தாக்கங்களுக்கு எளிதில் பிரயோகிக்கலாம். வாயு அவத்தைத் தாக்கங்களைக் கருதும்பொழுது செறிவுகளைப் பகுதி அமுக்கங்களில் அளக்கவேண்டும். ஆகவே தாக்கவீதத்திற்கான அலகு $Pa s^{-1}$ (அல்லது $atm\ s^{-1}$) ஆகும். மேலும் விளங்கிக்கொள்வது தாக்கவீதம் நாம் கவனத்தில் எடுக்கும் தாக்கத்தில் தரப்பட்ட மாற்றத்தில் நடைபெற எடுத்த நேரத்தின் மறுதலைக்குச் சமமாக (விகித சமமாக) இருக்கும்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = -\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$$

ஏற்பட்ட செறிவு மாற்றம் ஒரு மாறிலியாக இருக்கும் பொழுது, அவ்மாற்றத்திற்கான நேரம் t ஆனது நாம் எழுதுகின்றோம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = \frac{\text{மாறிலி}}{t}$$

அல்லது

$$\text{தாக்கவீதம்} \ \alpha \ \frac{1}{t}$$

1.3 தாக்கவீதமும் பீசமானமும்

பகுதி 1.2 ல் காட்டியவாறு, மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு மூடிய விறைப்பான பாத்திரத்தில் நடைபெறும் $A \longrightarrow B$ என்ற எளிய தாக்கத்திற்குத் தாக்க வீதத்தை (மாறாக் கனவளவில்) A யின் செறிவு குறையும் வீதம் $\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t}$ அல்லது B யின் செறிவு அதிகரிக்கும் வீதம் $\frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$ என எடுத்துக் கூறலாம். இத் தாக்கத்தில் நாம் காண்கிறோம் ஒரு மூல் A, ஒரு மூல் B ஐ கொடுக்கின்றது. எனவே இரு தாக்க வேகங்களும் சமம் எனக் குறிப்பிடலாம்.

$$2A \longrightarrow B$$

இங்கு இரு மூல் A அழியும் பொழுது ஒரு மூல் B உருவாவதால் A அழியும் வேகம் B உருவா-கும் வேகத்திலும் இரு மடங்காக இருக்கவேண்டும். ஆகவே இத்தாக்கத்தின் தாக்க வேகத்தைப் பின்வருமாறு கூறலாம்.

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$$

அல்லது அதனைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

ஆகவே, பொதுவான ஒரு தாக்கத்திற்கு $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\text{தாக்கவீதம்} \; -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

உதாரணம் 1.1

தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் $1\,dm^3$ விறைப்பான கொள்கலனில் H_2O_2 பின்வரும் தாக்கத்திற் கிணங்கப் பிரிகையுறுவதைக் கருதுக.

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

மேற்படி தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைத் தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படை யில் எழுதுக.

விடை

உரு 1.5 ல் காட்டப்பட்டுள்ள பீசமானத்திற்கிணங்கத் தாக்கம் நடைபெறுகின்றது என அனு மானித்து தாக்கக் கலவையிலுள்ள ஒவ்வொரு கூறினதும் செறிவு மாற்றத்திற்கும் நேரத்திற் கும் வரைக.

தாக்கப் பீசமானத்திற்கிணங்க; 2 மூல்கள் $H_2O_2(aq)$ 2 மூல்கள் $H_2O(l)$ ம் ஒரு மூல் $O_2(g)$ ஐயும் கொடுக்கும் கொள்கலனின் கனவளவு $1.0\ dm^3$:

ஆரம்பச் செறிவுகள் ; $H_2O_2(aq) : H_2O(l) : O_2(g) = 2.0 : 0.0 : 0.0\ mol\ dm^{-3}$

இறுதிச் செறிவுகள் ; $H_2O_2(aq) : H_2O(l) : O_2(g) = 0.0 : 2.0 : 1.0\ mol\ dm^{-3}$

உதாரணம் 1.1

தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் 1 dm^3 விறைப்பான கொள்கலனில் H_2O_2 பின்வரும் தாக்கத்திற்கிணங்க பிரிகையுறுவதைக் கருதுக.

$$2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

மேற்படி தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தை தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் எழுதுக.

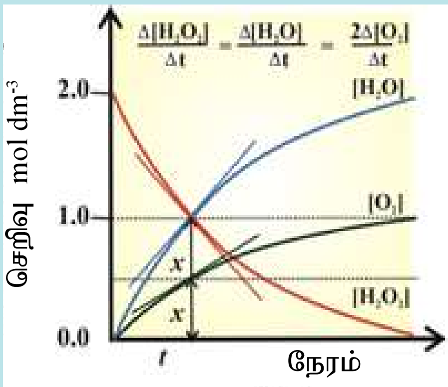
விடை

உரு 1.5 ல் காட்டப்பட்டுள்ள பீசமானத்திற்கிணங்க தாக்கம் நடைபெறுகின்றது என அனு மானித்து தாக்க கலவையிலுள்ள ஒவ்வொரு கூறினதும் செறிவு மாற்றத்திற்கும் நேரத்திற்கும் வரைக.

தாக்க பீசமானத்திற்கிணங்க; 2 மூல்கள் $H_2O_2(aq)$ 2 மூல்கள் $H_2O(l)$ ம் ஒரு மூல் $O_2(g)$ ஐயும் கொடுக்கும் கொள்கலனின் கனவளவு 1.0 dm^3:

ஆரம்ப செறிவுகள் ; $H_2O_2(aq) : H_2O(l) : O_2(g) = 2.0 : 0.0 : 0.0$ mol dm^{-3}

இறுதிச் செறிவுகள் ; $H_2O_2(aq) : H_2O(l) : O_2(g) = 0.0 : 2.0 : 1.0$ mol dm^{-3}



உரு 1.4 : தாக்கத்தின் இனங்களின் செறிவு மாற்றங்கள் $2H_2O_2(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$ தரப்பட்டுள்ள வெப்பநிலையில்

இத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$\text{தாக்கவீதம் } \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} \text{ அல்லது } \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{[H_2O]}{\Delta t} = 2\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

மேலே கீறப்பட்ட வரைபுகள் திருத்தமான அளவுத்திட்டத்தில் பீசமானத்திற்கிணங்கவும், தாக்க வீதத்திற்கிணங்கவும் கீறப்பட்டது என்பது கவனிக்கவேண்டியது. ஆகவே வரைபிலிருந்து t நேரத்தில் தாக்கவேகங்களை (படித்திறன்) சரிவு எனக் கணிக்கலாம் பின்வருமாறு,

$$\text{தாக்கவீதம் } \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(-2x)}{\Delta t} = \frac{2x}{t} ; \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{2x}{t} , = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = 2\frac{x}{t}$$

இது தாக்கவேகத்தின் வரைவிலக்கணத்தைக் குறிப்பாக உணர்த்துகின்றது. எனவே தாக்க வேகங்களை பரிசோதனை ரீதியாகத் துணியலாம் அல்லது மதிப்பிடலாம் என்பதைப் புரிந்து கொள்ளுங்கள்.

உதாரணம் 1.2

பின்வரும் தாக்கங்களின் தாக்க வேகங்களைத் தாக்கிகள் விளைவுகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் எழுதுக.

(i) $Na_2CO_3(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

(ii) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

விடை

தாக்கவீதம் $\dfrac{\Delta[Na_2CO_3(aq)]}{\Delta t} = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\Delta[NaCl]}{\Delta t} = \dfrac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t}$

தாக்கவீதம் $\dfrac{\Delta[N_2(g)]}{\Delta t} = -\dfrac{1}{3}\dfrac{\Delta[H_2(g)]}{\Delta t} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$

உதாரணம் 1.3

$N_2O_5(g)$ பின்வருமாறு பிரிகையும்

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

மாறா வெப்பநிலையில் விறைப்பான மூடிய பாத்திரத்தில் ஒரு குறித்த சமயத்தில் N_2O_5 பிரிகையுறும் வீதம் $3x10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1} என காணப்பட்டது. (i) $NO^2(g)$ (ii) $O_2(g)$ உருவாகும் வீதத்தை எழுதுக.

விடை

இத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

தாக்கவீதம் $-\dfrac{1}{2}\dfrac{\Delta[N_2O_5(g)]}{\Delta t} = \dfrac{1}{4}\dfrac{\Delta[NO_2(g)]}{\Delta t} = \dfrac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t}$

i. $1/2 \times 3.0 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1} $= \dfrac{1}{4}\dfrac{\Delta[NO_2(g)]}{\Delta t}$

$\dfrac{\Delta[NO_2(g)]}{\Delta t} = 6.0 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1}

ii. $1/2 \times 3.0 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1} $= \dfrac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t}$

$\dfrac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1}

உதாரணம் 1.4

மூடிய விறைப்பான கொள்கலன் ஒன்றில் மாறா வெப்பநிலையில் இத் தாக்கம் நடைபெறு-கின்றது.

$$2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

NO(g) உண்டாகும் தாக்கவீதம் 2.0×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1} (i) தாக்கவீதம் (ii) NOBr(g) (அழியும் வேகம்) நுகர்வு வீதங்களை (மதிப்பிடுக) எழுதுங்கள்.

விடை

நாம் எழுதலாம் ;

$$\text{தாக்கவீதம்} \; -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOBr(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO(g)]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Br_2(g)]}{\Delta t}$$

i. $\therefore$ தாக்கவீதம் $= 1/2 \times 2.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} s^{-1}
$= 1.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} s^{-1}

ii. $$\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOBr(g)]}{\Delta t} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$\therefore \frac{\Delta[NOBr(g)]}{\Delta t} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

உதாரணம் 1.5

ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில்,C_2H_4 சார்பாகத் தாக்கத்தின் தாக்க வீதம் 2.0×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1} தாக்கத்திலுள்ள மற்றைய இனங்கள் சார்பாகத் தாக்கவீதத்தை மதிப்பிடுக.

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

விடை

தாக்கத்தின் தாக்கவீதம்

$$\text{தாக்கவீதம்} \; -\frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O(g)]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t} = 3 \times \frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 3 \times 0.20 \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1} = 0.60 \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t} = 2 \times \frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 2 \times 0.20 \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1} = 0.40\text{mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta[H_2O(g)]}{\Delta t} = 2 \times \frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 2 \times 0.20 \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1} = 0.40 \text{ mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$$

மேற்படி உதாரணத்திலிருந்து தாக்கவீதம் நேரடியாகத் தாக்கிகள் மறையும் வீதம் அல்லது தாக்கிகள் உருவாகும் வீதத்திற்குச் சமமாக இருப்பதில்லை என்பதைக் காணலாம். இது நாம் ஆர்வமாக உள்ள குறித்த இனத்தின் பீசமான குணகத்தில் தங்கியுள்ளது.

ஆகவே ஒரு தாக்கம் மாறா வெப்பநிலையில் மாறாக் கனவளவில் நடைபெறும்பொழுது, ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் (தரப்படுகின்றது) வழங்கப்படுகின்றது.

$$\text{தாக்கவீதம்} = \frac{1}{v_j}\frac{\Delta[J]}{\Delta t}$$

v_j, J என்னும் பதார்த்தத்தின் பீசமானக் குணகமாகும். தாக்கிகளுக்கு v_j மறையானது, விளைவுகளுக்கு நேரானது.

உதாரணம் 1.6

A $\longrightarrow$ 2B என்ற தாக்கத்தைக் கருதுக. தாக்கம் 0.50 mol dm^{-3} தாக்கி A யுடன் ஆரம்பிக் கப்பட்டு 0.00 mol dm^{-3} ஆக 10 செக்கனில் வீழ்ச்சியடைகின்றது. இவ்நேரத்தில் B யின் செறிவு 0.00 mol dm^{-3} லிருந்து 1.00 mol dm^{-3} ஆக அதிகரிக்கின்றது. பின்வருமாறு தாக்க வீதத்தைக் கணிக்க.

விடை

நாம் தாக்கவீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = \frac{1}{v_j}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$= -\frac{(0.00\text{-}0.50)\ \text{mol dm}^{-3}}{10\ \text{s}}$$

$$= 0.05\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = \frac{1}{v_j}\frac{\Delta[B]}{d\,t} = \frac{1}{2} \times \frac{(1.00 - 0.00)\ \text{mol dm}^{-3}}{10\ \text{s}}$$

$$= 0.05\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

உதாரணம் 1.7

300k ல் மாறாக் கனவளவு கரைசலில் A ன் செறிவைக் கண்காணிப்பதன் மூலம் A ன் பிரிகையைப் பின்பற்றலாம். ஆரம்ப (t=0 இருக்கையில்) A ன் செறிவு 2.00 mol dm^{-3}. 180 செக்கனின் பின்னர் A ன் செறிவு 1.64 mol dm^{-3} ஆகக் குறைந்து, பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்கத் தாக்கம் நடைபெறுகின்றது.

$$2A(aq) \longrightarrow 4B(aq) + C(aq)$$

தாக்க வீதத்தைக் கணிக்க.

விடை

$\Delta A = 1.64 - 2.00 = -0.36\ \text{mol dm}^{-3}$

$\therefore\ \Delta A = 0.36\ \text{mol dm}^{-3}$

தாக்கத்திற்கிணங்க

தாக்க வீதம் $= ½\ [\Delta[A]/\Delta t] = ½ \times 0.36\ \text{mol dm}^{-3}/\ 180\ \text{s}$

$= 1.0 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$

1.4 தாக்கங்களின் தாக்க வீதங்களைத் தீர்மானிக்கப் பரிசோதனை நுட்பங்கள்

உதாரணம் 1.1 லிருந்தும், ஏனைய கணிப்புகளிலிருந்தும் தாக்கவீதங்கள் பரிசோதனை ரீதியாகத் துணியப்படும் பரிமாணமாகும் (அளவு). ஆகவே பரிசோதனை ரீதியாகத் தாக்க வீதத்தை எவ்வாறு துணியலாம் என்பதை விளங்கிக்கொள்வது அவசியம். இச்சூழலில் தாக்கி அல்லது விளைவின் செறிவை நேரத்தின் ஓர் செயற்பாடாக கண்காணிப்பதன் மூலம் தாக்கவீதத்தை நாம் துணிந்து கொள்ளமுடியும். அதாவது ஒரு குறித்த தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைத் துணிவதற்குத் தாக்கியின் செறிவு குறைவடையும் வீதத்தை அல்லது விளை வின் செறிவு அதிகரிக்கும் வீதத்தை மாறா வெப்பநிலையில் பொருத்தமான செயன்முறையைப் பின்பற்றுவது அவசியம். செய்முறை நுட்பங்கள் தொடர்ச்சியானது. (non distruptive) தொடர்ச்சி யற்றது (சீர்குலைக்கும்) (distruptive) என இரு வகைப்படுத்தலாம். தொடர்ச்சியான முறையில் தாக்கக்கலவையில் விரைவாகத் துணியக்கூடிய பௌதீக இயல்பினை அளவிடுவதன் மூலம் செயல்படுத்தப்படும். உதாரணமாகக் கரைசலில் நடைபெறும் தாக்கங்களில் நிறத்துணிக் கைகள் ஈடுபட்டிருப்பின் அவ் இனத்தின் செறிவை நிற ஒளியியல் மானியை உபயோகித்து அளவிடலாம் அயன்கள் ஈடுபட்டிருப்பின் செறிவு மாற்றத்தை மின் கடத்துதிறன் அளவீட்டின் மூலம் துணியலாம். வாயுக்கள் ஈடுபடும் தாக்கங்களில் மாறாக்கனவளவில் அமுக்க நிபந்தனையில் அளவீடுகள் தொடர்ந்து எடுப்பதன் மூலம் கண்காணிக்கப்படும்.

நிற ஒளியியல் மானி முறை

தாக்கத்தில் ஈடுபடும் இனங்களில் ஆகக்குறைந்தது ஒரு இனமாயினும் நிறமுள்ளதாக இருப் பின் உள்ளெடுக்கப்படும் ஒரு குறித்த அலை நீளத்தில் உட்கிரகிக்குமளவு (உறிஞ்சுமளவு) நேரத் தின் ஒரு செயற்பாடாக ஒரு தாக்கி அல்லது ஒரு விளைவின் உறிஞ்சல் நிறமாலையிலிருந்து பொருத்தமான அலைநீளத்தில் நேரத்தின் செயல்பாடாகக் கண்காணிக்கப்படும். உறிஞ்சப்படுமளவு அக்குறித்த இனத்தின் செறிவிற்கு நேர்விகித சமனாகும்.

அத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தை நேரச் செயல்பாடாக உறிஞ்சல் அளவீடுகளிலிருந்து கண் காணிக்கலாம்.

மொத்த அமுக்கமாற்றத்தின் அளவீட்டை உள்ளடக்கிய செய்முறை

நாம் அறிந்தது போன்று விறைப்பான கொள்கலன் ஒன்றில் வாயு அவத்தைத் தாக்கம் ஒன்று நடைபெறும் பொழுது எந்நேரத்திலும் எல்லா வாயுத் தாக்கிகள் பகுதி அமுக்கங்களின் கூட்டு தொகை மொத்த அமுக்கமாகும்.

எனவே தாக்கத்தின் பீசமானத்தை அறிந்திருந்தால் அதனைப் பயன்படுத்தி மொத்த அமுக்கத்-தின் செயல்பாடாகத் தாக்கிகளின் குறையும் வீதம் அல்லது விளையுள் உருவாகும் வீதத்தைத் துணிய முடியும்.

மின்கடத்துதிறன் / கடத்துதிறன் செய்முறை

உதாரணமாகப் பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுக;

$$R_1COOR_2(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow R_1COO^-(aq) + R_2OH(aq)$$

ஐதரொட்சைல் அயன்களின் கடத்துதிறன் எதனோவேற்று அயன்கள் ($R_1 = C_2H_5$) போன்ற அயன் களிலும் மிகவும் உயர்வானது. அதனுடன் கடத்துதிறன் அயன்களின் செறிவிலும் சார்ந்துள்ளது. மேற்கூறப்பட்ட முறையில் கடத்துதிறன் குறைந்து செல்வதை அவதானிப்பதால் கடத்துதிறன் அளவீடுகளே மிகவும் பொருத்தமான முறை.

ஒளியியற் சுழற்சி முறை

விளைவுகளின் ஒளியியற் சுழற்சி தாக்கிகளின் ஒளியியற் சுழற்சியிலும் வேறுபட்டதாகக் கொண்ட தாக்கங்களுக்கு இம்முறை பொருத்தமானது.

உதாரணமாகச் சுக்குரோசின் நீர்பகுப்பின்போது, வேறுபட்ட ஒளியியற் சுழற்சியைக் கொண்ட குளுக் கோசும் உருவாகின்றது. முனைவுமானி என அழைக்கப்படும் உபகரணம் ஒளியியற் சுழற்சியை அளக்கப் பயன்படும். ஒளியியல் சுழற்சி செறிவுடன் தொடர்புபட்டது. ஒளியியற் சுழற்சியின் அளவீடுகள் தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்துடன் தொடர்புபடும்.

ஒளிமுறிவுச் சுட்டி முறை (Refractive index method)

இச்செயன்முறையானது திரவ அவத்தைத் தாக்கங்களுக்குக் குறிப்பாகப் பயனுள்ளதாக இருக்கும். தாக்கக் கலவையின் ஒளிமுறிவுச் சுட்டித் தாக்கம் நடைபெறும்பொழுது விளைவின் அளவு அதிகரிக்கத் தாக்கியின் செறிவு குறைவடைவதால் மாற்றமடைகின்றது.

வாயு வெளியேறும் முறை

ஒரு தாக்கத்தில் ஒரு வாயு உற்பத்தி இருந்தால், அவ்வாயுவைச் சேகரிக்கும்போது அதன் கனவளவு நேரத்தின் ஒரு செயல்பாடாக அளவிடப்படுகின்றது. $CaCO_3(s)$ பிரிகை CO_2 வாயுவை விளைவாக்குவதன் மூலம் நடைபெறுகின்றது.

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

இவ்வகையான தாக்கங்களுக்கு, உருவாகும் CO_2 ன் கனவளவிலிருந்து தாக்கவீதம் துணியப்படுகின்றது.

தொடர்ச்சியற்ற நுட்பங்கள் இரசாயனப் பகுப்பாய்வு முறை

இரசாயன ஆய்வு முறையில், தாக்கக் கலவையிலிருந்து கலவையின் தேவையான மாதிரி எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றது. உதாரணமாக எசுத்தரின் நீர்பகுப்பின்போது விடுவிக்கப்பட்ட அமிலத்தை மதிப்பிடுவதற்கு, இரசாயனப் பகுப்பாய்வு முறைமையில் தாக்கத்தின் அமைப்பைப் பெறுவதற்கு ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் கலவையிலிருந்து ஒரு பகுதி பிரித்தெடுத்து எந்த விதமான தாக் கமும் அம்மாதிரியில் பகுப்பாய்வுக்கிடையே ஏற்படாது என்பதை உறுதிசெய்ய வெப்பநிலையை விரைவாக குறைப்பதன் மூலம் அடையப்படும்.

1.5 ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

ஒரு சமன் செய்த சமன்பாடு வழமையாக ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தில் தாக்கமடையும் தாக்கிகளின் அளவிற்கும் விளைவுகள் உண்டாகும் அளவிற்குமிடையிலான தொடர்பை அளவறி ரீதியாக விபரிப்பதற்குப் பயன்படுகின்றது. நாம் கடந்த பகுதிகளிலிருந்து பெற்ற அறிவிலிருந்து சமன் செய்த சமன்பாடு ஒன்று தரப்பட்ட தாக்கம் ஒன்றின் விரைவுத் தன்மை பற்றிய தகவல்கள் எதையும் தருவதில்லை. இத்தகவல்களை இரசாயன இயக்கவியல் அல்லது ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் செறிவு, வெப்பநிலை, பௌதீகத் தன்மை, தாக்கிகளின் மேற்பரப்பு, ஊக்கல் இயல்புகள், கரைப்பின் போன்ற பல தரப்பட்ட காரணி களில் தங்கியுள்ளது. ஒரு தாக்கத்தின் இயக்கவியலைக் கற்பதன் மூலம், ஒரு விளைவின் விரும்பிய அளவைப் பெறுவதற்குத் தாக்க நிபந்தனைகளைக் கட்டுப்படுத்தும் விதம் பற்றிய ஆழ்ந்த அறிவைச் சாத்தியமாகின்றது.

ஒரு இரசாயனத் தாக்கவேகத்தை எவ்வாறு, அதிகரிக்கலாம் என்ற அறிவை (சிந்தனையை) இலகுவில் பெறலாம். ஒரு கரைசலின் செறிவை அதிகரிப்பதன் மூலம் அல்லது அமுக்கத்தை அதிகரிப்பதன் மூலம் அல்லது அமுக்கத்தை அதிகரிப்பதன் மூலம் (வாயு அவத்தையை கொண்ட தாக்கங்களுக்கு) தாக்குத் தொகுதியின் வெப்பநிலையை உயர்த்துவதன் மூலம் திண்மம் ஒன்றின் மேற்பரப்பை அதிகரிப்பதன் மூலம், ஒரு ஊக்கியை சேர்ப்பதன் மூலம் தாக்க வேகத்தை அதிகரிக்கலாம். மேலும் கரையத்தைக் (தாக்கியை) கரைப்பதற்குப் பயன்படும் கரைப்பானும் தாக்க வேகத்தைப் பாதிக்கலாம்.

கீழே கலந்துரையாடப்படும் மோதுதற் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஒரு இரசாயனத் தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு அத்தியாவசியமான அடிப்படைத் தேவைகளைக் கருதுவதன் மூலம், இது பற்றிய அறிவைப் பெறலாம்.

1.6 இரசாயனத் தாக்கங்களின் தாக்க வீதத்தில் தாக்கத்தை ஏற்படுத்தும் காரணிகளின் விளைவை விளக்க மூலக்கூற்று இயக்கக் கோட்பாட்டைப் (மோதுகைக் கோட்பாடு) பயன்படுத்தல்

1.6.1 மோதல் கோட்பாடு

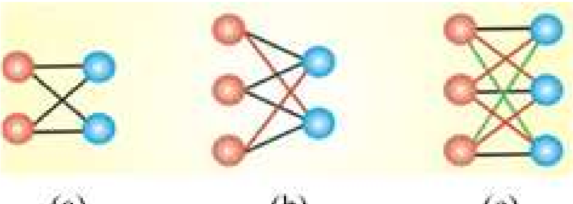
அலகு 4 லிருந்து நாம் அறிந்தது போன்று (சடப்பொருளில் வாயுநிலை) மோதுதற் கொள்கை மூலக்கூறுகளின் அசைவையும் (motion) அவற்றின் இயக்கவியற் சக்தியையும், அதன் பிரகாரம் எவ்வாறு அமுக்கம் ஒரு தொகுதியில் மாற்றமுறுகின்றது என்பதையும் விளக்குகின்றது. இப்பொழுது நாம் இலகுவாக விளங்கிக் கொள்ளமுடியும், ஒரு தாக்கம் நடைபெறுவதற்குத் தொடர்ந்து மோதுதல் வேண்டும். என்பதையும், எல்லா மோதுகையின் போதும் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றமடைவதில்லை, ஒரு பங்கு மாத்திரமே மாற்றமுறுகின்றது. இது கருதுவது எல்லா மோதுகைகளும் விளைவைக் கொடுப்பதில்லை என்பதாகும். உதாரணமாக ஒரு வளிமண்டல அமுக்கத்திலும், 20 ^{0}C யிலும் வளியின் 1cm^3 லிருக்கும் $N_2(g)$ $O_2(g)$ மூலக்கூறுகள் ஏறத்தாழ ஒரு செக்கனுக்கு 10^{27} மோதுகைக்கு உட்படுகின்றன. இம்மோதுகையாவும் விளைவில் முடிவுறும் எனின் வளிமண்டலம் ஏறத்தாழ (almost) NO வாயுவாக இருக்கும். ஆனால் மிக மிகச் சிறிதளவு தான் காணப்படுகின்றது. இது குறிப்பிடுவது என்னவெனில் அனைத்து மோதுகைகளும் விளைவை உருவாக்குவதில்லை என்பதாகும். எனவே ஒரு தாக்கத்தின் நிகழ்வைத் தீர்மானிக்கும் ஒரே ஒரு காரணியாக மோதல்கள் இருக்கமுடியாது.

ஆகவே ஒரு இரசாயனதாக்கம் நடைபெறுவதற்குப் பின்வரும் நியதிகள் நிவிர்த்தி செய்யப்பட வேண்டும்.

1. மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல்களை வழிவகுக்கும் தொடர்பு ஏற்பட வேண்டும்.
2. சக்தித் தடையைத் தாண்டுவதற்கு மோதுகைகளின்போது மூலக்கூறுகள் போதிய சக்தி யைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும்.
3. தாக்கிகள் விளைவாக மாற்றப்படுவதற்குப் பொருத்தமான பிணைப்புகள் உடையக்கூடியவாறு மூலக்கூறுகள் பொருத்தமான திசைமுகத்தில் மோதுதல் வேண்டும்.

மோதல்

மூலக்கூற்று இயக்கவியற் கோட்பாட்டின் படி தாக்கி மூலக்கூறுகள் வன்மையான கோளங்களாகக் கருதப்படுகின்றன. ஒரு அலகு கனவளவில், ஒரு செக்கனில் தாக்கக் கலவையில் ஏற்படும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை மோதல் அதிர்வெண் (Z) என அழைக்கப்படு கின்றது. அதன் அடிப்படை வடிவத்தில் மோதுதல் கொள்கை ஒரு படித்தமாக்கங்களுடன் செய லாற்றுகின்றது, இதில் இரண்டு துணிக்கைகள் மோதி விளைவுகளை உருவாக்கின்றன: $A + B \longrightarrow$ விளைவுகள் நாம் இரு துணிக்கைகள் A மற்றும் B ஆகிய இரண்டும் மட்டுமே ஒரு பாத்திரத்தில் இருப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம்.



(a) (b) (c)

உரு 1.6 மாறாக் கனவளவில் தாக்கக்கலவையில் A யினது B யினதும் செறிவு அதிகரிப் புடன் மோதுகை எண்ணிக்கை அதிகரிக்கின்றது. (a) இரண்டு மூலக்கூறுகள் A யும் இரண்டு மூலக்கூறுகள் B யும் நான்கு மோதல்களுக்கு உட்படும் அதேபோல் (b) மூன்று மூலக்கூறுகள் A யும் இரண்டு மூலக்கூறுகள் B யும் மொத்தமாக (3 × 2) ஆறு மோதல்கள் விளைவாகின்றது. (c) யில் இருப்பது போன்று 3 மூலக்கூறுகள் A யிற்கும் 3 மூலக்கூறுகள் B யிற்குமிடையே 9 மோதுகை (3 × 3) விளைவாகின்றது. மோதல் எண்ணிக்கையின் நிகழ்தகவுகளை இவ்வாறே உய்த்தறிய முடியும் அனைத்து மோதல்களும் தாக்கத்தின் விளைவாக முடிவுறாதிருதிருக்கலாம்.

இரண்டு A, இரண்டு B மூலக்கூறுகள் உள்ளபோது நான்கு A, B மோதல் சாத்தியம் என்று படம் 1.6 காட்டுகின்றது. இதேபோன்று மூன்று A மற்றும் மூன்று B மூலக்கூறுகள் இருக்கும் போது ஒன்பது மோதல்கள் சாத்தியமாகும். இதிலிருந்து நாம் காண்பது மோதுகை நிகழ் தகவு தாக்கி மூலக்கூறுகளின் பெருக்கத்தில் தங்கியிருக்கின்றதேயன்றி அவற்றின் கூட்டுத் தொகையிலன்று என்பதேயாகும். மோதுகைக் கொள்கை எவ்வாறு தாக்கவீதம் ஒரு அலகு கனவளவில் ஒரு அலகு நேரத்தில் ஏற்படும் மோதல்களில் தங்கியுள்ளது என்பதுடன் செறிவு அதிகரிப்புத் தாக்கவீதத்தை அதிகரிக்கின்றது என்பதையும் விளக்குகின்றது. இந்த மோதல் தேவை திண்ம இரசாயனத் தாக்கங்கள் எனில் தாக்கம் மிகவும் மெதுவாக நிகழும். ஏனெனில் மேற்பரப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகள், அணுக்கள் மாத்திரமே மற்றவற்றுடன் மோதலை ஏற்படுத் தலாம். அதனால்தான் இரும்பு துருப்பிடித்தல் மிகவும் மெதுவாக உள்ளது. பெரும்பாலான தாக்கங்கள் கரைசல் அல்லது வாயு அவத்தையில் நடாத்தப்படுகின்றது. தாக்கி மூலக்கூறுகள் சுயாதீன அசைவைக் கொண்டிருப்பதால், மூலக்கூறுகள் எளிதில் தொடர்புகொள்ள அனுமதிக் கின்றன. எனவே குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு அலகுக் கனவளவில் ஒரு அலகு நேரத்தில் அதிக எண்ணிக்கையான மோதுகை ஏற்படுவதால் தாக்கவீதம் விரைவானது.

மோதுகைத் திசைமுகம்

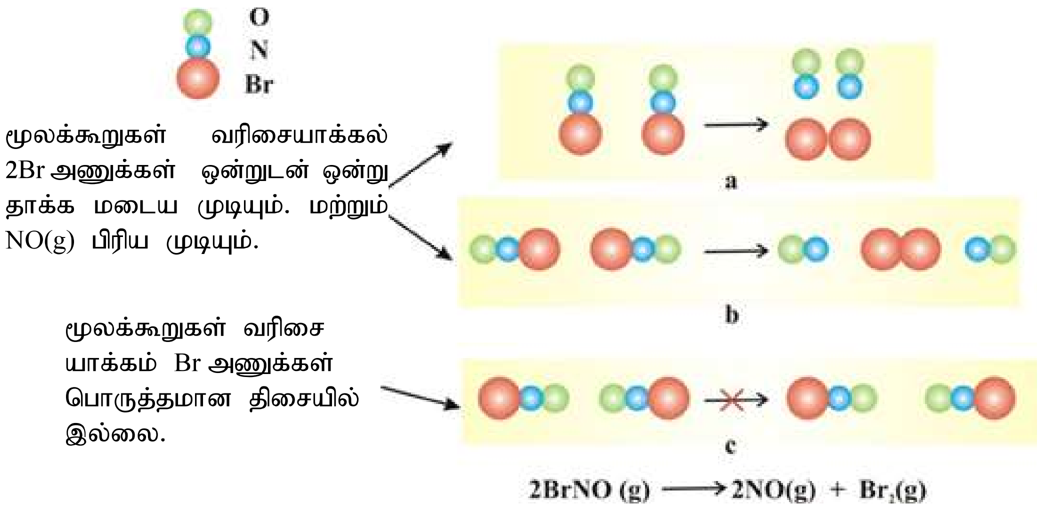
இரு மூலக்கூறுகள் பங்குகொள்ளும் தாக்கத்தில் ஒன்றாக அவர்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்பு கொள்ளும்போதே அவை தாக்கமுறலாம் என்பதை நாம் விளங்கிக்கொள்ளலாம். இந்தச் சந்திப்பின்போது முதலில் அவை மோதவேண்டும், பின்னரே அவை தாக்கமுறலாம். இதன் பொருள் மூலக்கூறுகள் மோதிக்கொண்டாலும் அனைத்து மோதல்களுமே விளைவாகாமல் அல்லது தாக்கத்துட்படாது இருக்கலாம். தாக்கி மூலக்கூறுகள் அனுகூலமான திசைமுகத்தில் மோதுதல் வேண்டும். அத்துடன் விரும்பிய விளைவை உருவாக்குவதற்குத் தேவையான ஏவற் சக்தி கொண்டிருத்தல் வேண்டும். விரும்பிய விளைவை விளைவிக்கும் மோதல்கள் பயனுள்ள மோதல்கள் எனப்படும். பயனுள்ள மோதுகையின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க தாக்கவீதம் அதிகரிக் கின்றது. அத்துடன் மொத்த மோதுகையின் எண்ணிக்கைக்கு விகிதாசாரமாக உள்ளது.

உதாரணம்

கீழே கொடுக்கப்பட்ட BrNO இன் ஒன்றைப் பிரிகைத் தாக்கத்தை கவனியுங்கள்.

$$2BrNO(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

நாம் இப்பொழுது BrNO ன் இரு மூலக்கூறுகள் உரு 1.7 ல் சித்தரிக்கப்பட்டிருக்கும் முறையைப் பார்ப்போம். $Br_2(g)$ ஐ விளைவாக உருவாக்க இரண்டு BrNO மூலக்கூறுகளின் Br அணுவுக்கு முதலிரு மோதல்களில் காட்டப்பட்ட அதேவரியில் அணுகி மோதுதல் வேண்டும். எவ்வாறாயினும் அம்மூலக்கூறுகள் மூன்றாவதாக காட்டப்பட்டிருக்கும் வரிவரைபில் அணுகும் போது இரு Br மூலக்கூறுகள் மோதுவதற்குச் சாத்தியமில்லை. எனவே இம்மோதுகைத் திசைமுகம் தாக்கத்தின்போது விளைவை உருவாக்க முடியாது. எனவே இம்மோதுகைத் திசைமுகம் தாககத்தின்போது விளைவை உருவாக்கமாட்டாது. ஆகையால் மூலக்கூறுகள் அணுகும் திசை ஏற்றதாக (முறைமையானதாக) இருத்தல் வேண்டும். தாக்கி மூலக்கூறுகள் மோதும் திசை தாக்க வீதத்தைக் கட்டுப்படுத்தகின்றது.

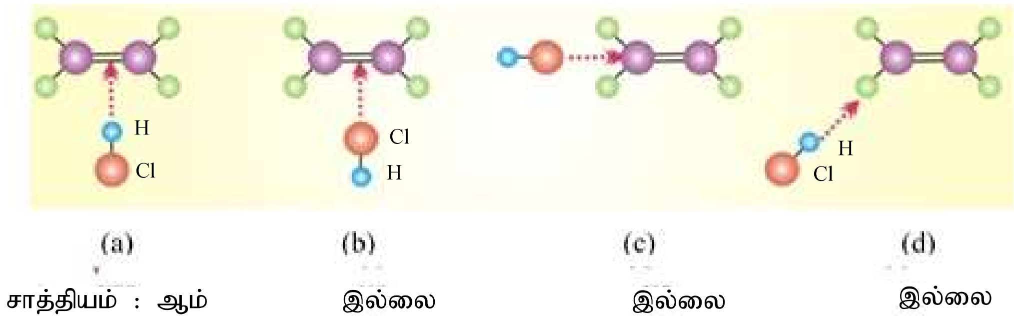


உரு 1.7 வேறுபட்ட திசைமுகங்களில் BrNO மூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான மோதுகை (a) மற்றும் (b) இல் இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஒழுங்காக வரிசைப்படுத்தப்பட்டு Br_2 மூலக்கூறுகளும் NO மூலக்கூறுகளும் உருவாகின்றது. (C) ல் மூலக்கூறுகள் வரிசைப்படுத்தப்பட்டிருப்பினும் Br அணுக்கள் மோதிக்கொள்ளச் சாத்தியமான பக்கங்களிலும் / திசைகளிலும் இல்லை. எனவே விளைவுகள் உருவாகாது.

எதீன், HCl உடன் தாக்கமுற்றுக் குளோரோ எதேனை உருவாக்கும் ஒரு படித்தாக்கமொன்றைக் கருதுக.

$$CH_2{=}CH_2(g) + HCl(g) \longrightarrow CH_3CH_2Cl(g)$$

இரு மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே ஏற்படும் மோதுகையின் விளைவாக, C = C இரட்டைப் பிணைப்பினுள் ஒரு காபன் அணுவுடன் ஐதரசன் அணுவும், மற்றைய காபன் அணுவுடன் குளோரின் அணுவும் இணைவதால் காபன் காபன் பிணைப்பு ஒற்றைப்பிணைப்பாக மாற்றப் படுகிறது HCl ஐதரசன் முனைவுக் காபன் காபன் இரட்டைப் பிணைப்பை அணுகினால் மாத்திரமே நாம் விரும்பிய விளைவைப் பெறமுடியும். C = C ஐ சூழ்ந்து உயர் இலத்திரன் அடர்த்தி உள்ளது. Cl அணுக்கள் இதனை அணுகினால், Cl அணு தள்ளப்படுவதினால் விளைவு உருவாக மாட்டாது. விளைவினை உருவாக்கும் மோதல்களும் மற்றும் பிற சாத்தியமான மோதல்களும் உரு 1.8 ல் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளது.



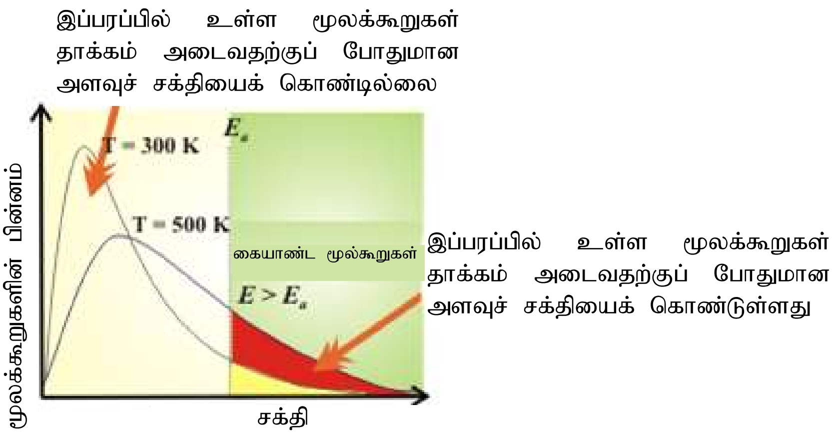
$$CH_2{=}CH_2(g) + HCl(g) \longrightarrow CH_3CH_2Cl(g)$$

உரு 1.8 $CH_2 = CH_2$ மற்றும் HCl மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல்களின் சாத்தியமான நோக்குகள் (a)ல் HCl ல் H அணு C = C இரட்டை பிணைப்பை நோக்கி திசைமுகப்படுத் தப்பட்டுள்ளது. C = C பிணைப்பு மறை ஏற்றம் கொண்டிருப்பதால் இம்மோதுகை விளைவு உருவாவதற்குச் சாதகமாக உள்ளது (b) ல் HCl ன் Cl அணு தள்ளப்படுவதால் தாக்கம் நடை பெறுவது சாத்தியமன்று. (c) யிலும் (d) யிலும் விளைவு உருவாதல் சாத்தியமன்று.

ஏவற்சக்தித் தடையைத் தாண்டுதல்

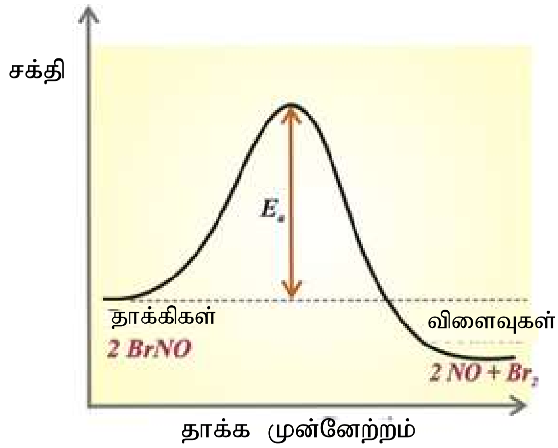
இயங்கிக்கொண்டிருக்கும் தாக்கி மூலக்கூறுகளின் போல்ட்மான் மூலக்கூறுகளின் இயக்கச் சக்திப்பரம்பல் நாம் அறிந்ததொன்றே. சில மூலக்கூறுகள் அதிக சக்தி கொண்டிருக்கும். சில

மூலக்கூறுகள் தாழ் சக்தியையும் பல இடைநிலைச் சக்தியையும் கொண்டிருக்கும். உரு 1.9 போல்ட்மான் வரைபடம் ஒரு தொகுதி தாக்கிகளுக்கு இரண்டு வெப்பநிலையில் சக்திப் பரம்பலைத் தருகின்றது. ஏவற்சக்தி *Ea* என அழைக்கப்படும். தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு தேவையான இழிவுச் சக்தியிலும் கூடிய சக்தியை உடைய மூலக்கூறுகளே விளைவைக் கொடுக்கக் கூடியவை. உயர் வெப்பநிலையில் பெரிய பகுதி அதாவது பெரிய பங்கு மூலக்கூறுகள் தாக்கத்தின் ஏவற்சக்தி யைத் தாண்டுவதால், அதிகளவு வினைத்திறன் உடைய பயன்படு மோதுகை ஏற்படுகின்றது. மற்றும் ஒப்பிடும்போது உயர் வெப்பநிலை மாதிரியில் தாழ் வெப்பநிலை மாதிரியிலும் பார்க்கத் தாக்க வீதம் உயர்வாக இருக்கும்.



உரு 1.9 மோதுகைச் சக்திகளின் பரம்பல் மீது வெப்பத்தின் விளைவு, உயர் வெப்ப நிலையில் ஏவற்சக்தியிலும் உயர்சக்தியைக் கொண்ட மூலக்கூற்றுப் பின்னம் அதிகரிப்பதால் உயர் தாக்க வீதம் ஏற்பட வழிவகுக்கின்றது.

மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் ஏற்படும் இடைத்தாக்க விசையை முறியடிக்கக்கூடிய சாதகமான மோதுகை ஏற்படும்பொழுது, முதலில் ஏவற்சிக்கல் என அழைக்கப்படும். நிலையற்ற கூட்டமூலக் கூறு முதலில் (சிக்கலான மாறும்நிலை) உருவாகிறது. ஏவற்சிக்கலின் வாழ்வுக்காலம் மிகவும் குறுகியது. அத்துடன் விளைவாக மாற்றப்படும் (அல்லது தாக்கிகளாக பிரிகையுறலாம்). பிளவடையும் இரசாயனப் பிணைப்புகளின் இயல்புகளில் ஏவற்சக்தி (Ea) தங்கியுள்ளதுடன் தாக்கத்தின் வெப்ப உள்ளுறையில் தங்கியிருப்பதில்லை. சக்தி வரைபடம் BrNOg இன் பிரிகையை உதாரணமாகக் கொண்டு உரு 1.10 இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இது பற்றிய மேலதிக விபரம் பின்னர் கலந்துரையாடப்படும்.



உரு 1.10 சக்தி வரைபடத்தில் ஏவற்சக்தி E_a விரிவாக வரையப்பட்டுள்ளது

உதாரணமாக, BrNO ன் பிரிகைத்தாக்கம் $2BrNO(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$ ல் இருக்கும் Br - N பிணைப்புகள் உடைந்து ஒரு Br - Br பிணைப்பு உருவாக்கவேண்டும். Br - N பிணைப்பு உடைக்க ஏறத்தாழ 243kJ mol^{-1} வேண்டும். அத்துடன் தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு இச்சக்தி தேவை. மோதுகை மாதிரியுருவின் அடிப்படையில் இச்சக்தி மூலக்கூறுகளின் இயக்கச்சக்தியிலிருந்து பெறப்படுகின்றது. அத்துடன் மூலக்கூறுகள் மோதும்போது, இயக்கச் சக்தி பிணைப்புகளை உடைத்து அணுக்கள் மின் ஒழுங்கமைக்கும் அழுத்தசக்தியாக மாற்றப்படுகின்றது.

சுருக்கமாக, நாம் பார்க்கும்போது ஒரு இரசாயனத் தாக்கம் புறவெப்ப அல்லது அகவெப்ப தாக்கமாக இருப்பினும் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்படமுன் சக்தித் தடையைத் தாண்டவேண்டியுள்ளது. தாக்கி மூலக்கூறுகள் போதியளவு சக்தியைக் கொண்டிருந்தால் சக்தி வாய்ந்த மோதுகையின் பின் சக்தித்தடையின் உச்சியை அடைந்து வலது பக்க வளைவின் பக்கமாகச் சென்று இறுதியாக விளைவாக மாறுகின்றது. தாக்கத்திற்கான ஏவற்சக்தி தாழ்வாக இருப்பின் சக்தி வாய்ந்த / சாதகமான மோதல்கள் பின்னம் உயர்வாக இருப்பதுடன் தாக்கம் விரைவாக நடைபெறும். மறுதலையாக, ஏவற்சக்தி உயர்வாக இருப்பின் சக்திவாய்ந்த மோதுகைகளின் பின்னம் சிறிதாக இருக்கும். அத்துடன் தாக்கம் மெதுவாக நடைபெறும். வெப்பநிலையை உயர்த்தும்பொழுது ஒரு அலகு நேரத்தில் ஒரு அலகு கனவளவில் நற்பயன் அளிக்ககூடிய மோதுகைகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் எனவே தாக்கவீதம் அதிகரிக்கும்.

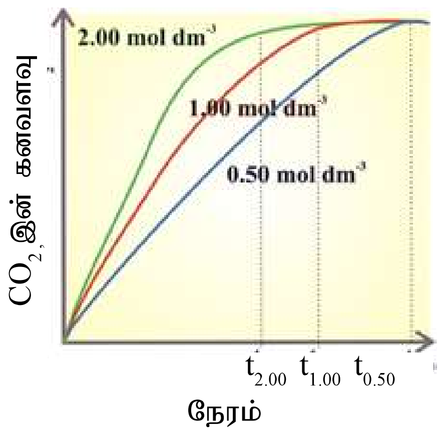
செறிவின் விளைவுகள்

$A + B \longrightarrow$ விளைவுகள் என்ற வகை இரசாயனத் தாக்கத்தில் தாக்கி மூலக்கூறுகள் A யும் B யும் (அணு அல்லது அயன்கள்) ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்புபடும் பொழுது விளைவுகளாக மாற்றப் படுகின்றது. அவை ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்புபடாவிடில் தாக்கவீதம் பூச்சியமாகும். ஒரு கன அலகில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும்போது அவற்றிற்கிடையே உள்ள மோதுகைகள் அதிகரிப்பதால் தாக்க வீதம் அதிகரிக்கும். இது கருதுவது பொதுவாக தாக்கி களின் செறிவு அதிகரிக்கத் தாக்க வேகம் அதிகரிக்கும் என்பது திரவங்கள், வாயுக்கள் சம்பந் தப்பட்ட தாக்கங்களின் தாக்கிகளின் செறிவு அதிகரிக்கத் தாக்க வேகம் அதிகரிக்கின்றது. சில சந்தர்ப்பங்களில் (casese) ஏதாவது ஒரு தாக்கியின் செறிவு அதிகரிப்புத் தாக்கவேகத்தில் எது வித விளைவையும் ஏற்படுத்துவதில்லை. (பின்வரும் ஒரு பகுதியில் இது பற்றிக் கலந்துரையாடப் படும்). செறிவின் விளைவைச் செய்து காட்டப்படுவதற்கு திண்ம $CaCO_3$ ற்கும் HCl ற்குமிடையி லான தாக்கத்தைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

அமிலத்தின் செறிவை மாற்றுவதன் மூலம் தாக்கவேகத்தை மாற்றலாம் (கல்சியம் காபனேற்றுச் சிப்பிகளின் பருமை மாற்றலாம்). இது தாக்கிகளின் பௌதீகத் தன்மையின் கீழ் வரும். இத் தாக்கத்தில் அவதானிக்கப்பட்டது. $CaCO_3$ துண்டுகள் பெரியதாகவும், மேலதிகமாகவும் இருப் பினும் ஒரு சிறு பங்கு திண்மம் மாத்திரம் தாக்கமடைகின்றது. ஐதரோகுளோறிக் அமிலம் செலவழிந்து போவதால் தாக்கவீதம் நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது.

ஆகவே pH அளவிடுவதன் மூலம் தாக்க வீதம் கண்காணிக்கப்படுகின்றது. கரைசலின் pH அளப் பதன் மூலம், கல்சியம் காபனேற்றின் திணிவு குறைவை அளப்பதன் மூலம் அல்லது CO_2 கனவளவு அதிகரிப்பை அளப்பதன் மூலம் தாக்கவீதத்தை அளவிடலாம். வெளியேறும் CO_2 இன் அளவை அளப்பதே மிக எளிதான முறை யாகும். ஏனெனில் ஒரே ஒரு வாயு விளை பொருளாக CO_2 மட்டும் உருவாவதால் ஒரு குறித்த பரிசோதனை ஒன்றில் தெரிந்த அளவு $CaCO_3$ ஐ தனித்தனியே தெரிந்த கனவளவு ($100 cm^3$) 0.5, 1.00, 2.00 $moldm^{-2}$ தாக்கமடைய விடப்பட்டு உருவாகும் CO_2 ன் கனவளவைத் தொடர்ந்து நேரத்துடன் கண்காணிக்கப்படும் பொழுது பின்வரும் பெறுபேறுகள் பெறப்படும்.



உரு 1.11 மாறாக் கனவளவு $CO_2(g)$ உருவாவதற்கான நேரம் தாக்கத்தில் பயன்படும் HCl ன் செறிவுடன் மாற்றமடைதல் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் $CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \longrightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$

மேற்படி வரைபிலிருந்து நாம் பார்க்கலாம் மாறாக கனவளவு CO_2 வாயு உண்டாக எடுக்கும் நேரம் ($t_{2.00} < t_{1.00} < t_{0.50}$) HCl ன் செறிவு அதிகரிக்கக் குறைவடைகின்றது. அதாவது தாக்கவேகம் HCl ன் செறிவு அதிகரிக்க அதிகரிக்கின்றது. தாக்கவேகம் அதிகரிப்பதை மோதுதல் கொள்கை விளக்குகின்றது. உயர் செறிவில் ஒரு அலகு மேற்பரப்பில் ($CaCO_3$) ஒரு அலகு நேரத்தில் ஏற்படும் தாக்கிகளுக்கிடையில் ஏற்படும் மோதுகைகள் அதிகரிக்கின்றது. எனவே தாக்கவேகம் அதிகரிக்கின்றது.

தாக்கவேகம் செறிவு அதிகரிக்க அதிகரிக்கின்றது. எனினும், சில வகையான தாக்கங்களின் (பல படிதாக்கம்) இவ் நடத்தை இருப்பதில்லை என நோக்கப்பட்டது. உதாரணமாக வெவ்வேறு தாக்க வேகத்துடன் கூடிய தொடர்படிகளில் நடைபெறும் தாக்கம் ஒன்றைக் கருதும் பொழுது சில படிகள் விரைவானது சில படிகள் மெதுவானது.

இரு தாக்கிகள் A யும் B யும் தாக்கமடைந்து விளைவு P ஐ பின்வரும் படிகளில் தரும் எனில்,

$A(aq) \longrightarrow X(aq)$: மெதுவானது

$B(aq) + X(aq) \longrightarrow P$: விரைவு

மேற்படி தாக்கத்தில் மொத்தத் தாக்கத்தின் தாக்கவேகம் A, X ஐ கொடுக்கும். பொதுவான படியினால் கட்டுப்படுத்தப்படுகின்றது. இதுவே தாக்கவேகத்தை நிர்ணயிருக்கும் படியென விபரிக்கப்படும். Aயின் செறிவை அதிகரித்தால், முன்னர் விபரித்தது போன்று அப்படியின் தாக்க வேகம் அதிகரிக்கின்றது. எவ்வாறாயினும் Bயின் செறிவை அதிகரிப்பின் அப்படியின் தாக்கவேகம் அதிகரிப்பினும், மொத்தத் தாக்கவேகத்தில் எவ்வித விளைவையும் ஏற்படுத்தாது ஏனெனில் அப்படி X உண்டானவுடன் மிகவிரைவாக நடைபெறுகின்றது. ஆகவே அதுபோன்ற பல்படித் தாக்கங்களில், விரைவாகப் படியில் தாக்கத்தில் ஈடுபடும். தாக்கி ஒன்றின் செறிவை அதிகரிக்கும்பொழுது, அது தாக்கவேகத்தின் ஒருவித விளைவையும் ஏற்படுத்தாது. கருநாட்டப் பிரதியீட்டுத் தாக்கங்கள் இவ்வகையான தாக்கங்களுக்கு உதாரணமாக அமையும்.

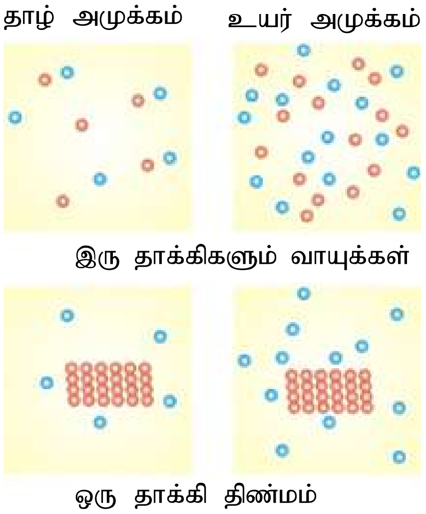
அமுக்கத்தின் விளைவு

வாயுத் தாக்கிகள் ஈடுபடும் தாக்கிகளின் அமுக்கத்தை அதிகரிக்கும்போது தாக்கவேகம் அதிகரிக்கின்றது. திண்மங்கள் அல்லது திரவங்கள் மட்டும் ஈடுபடும். தாக்கங்களில் அமுக்க மாற்றம் தாக்கவேகத்தில் எவ்வித மாற்றத்தையும் ஏற்படுத்தாது. உதாரணமாக ஏவர் முறையினால் அமோனியாவின் பெரும்படி தயாரிப்பில் மிகவும் உயர் அமுக்கத்தை உபயோகிப்பதன் மூலம் தாக்கவீதம் அதிகரிக்கப்படுகின்றது. தரப்பட்ட திணிவு வாயுவின் செறிவை அதிகரிப்பது, சரியாக அவ்வாயுவின் செறிவை அதிகரிப்பது, சரியாக அவ்வாயுவின் அமுக்கத்தை அதிகரிப்பது இதனைப் பின்வருமாறு இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டிலிருந்து விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

$$PV = nRT$$

ஒரு கொடுக்கப்பட்ட திணிவு வாயுவிற்கு, நாம் மேலே இருக்கும் சமன்பாட்டினை மீள ஒழுங்காக்க முடியும்.

P=n/V RT = CRT கொடுக்கப்பட்ட கனவளவிற்கு மாறா வெப்பநிலையில், இது (RT) ஒரு மாறிலி மாறா வெப்பநிலையில். எனவே அமுக்கம் செறிவிற்கு நேர் விகிதசமம். அமுக்கத்தை அதிகரிக்கும் பொழுது இரு வேறுபட்ட துணிக்கைகளுக்கிடையிலான மோதுகை அதிகரிக்கத் தாக்கவேகம் அதிகரிக்கும் என்பது உண்மையாகும்.



இரு தாக்கிகளும் வாயுக்கள் அல்லது ஒரு தாக்கி திண்மம் மறுதாக்கி வாயு கொண்ட தொகுதியை உரு 1.12 காட்டுகின்றது.

உரு 1.12 அமுக்கத்தின் விளைவு அமுக்க அதிகரிப்பு வாயுத்தாக்கிகள் செறிவை அதிகரிக்கின்றது.

வெப்பநிலையின் விளைவு

வெப்பத்தின் விளைவுமாற்றம் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்கும் என்பது விளக்கமானது. மேலே விபரிக்கப்பட்டது போன்று மக்ஸ்வெல் - போலற்ஸ்மான் மூலக்கூற்றுச் சக்திப் பரம்பல் வளையின் மூலம் வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் தாக்கியின் சக்தி அதிகரிக்கும். ஒரு வாயுவின் வெப்பநிலை அதிகரிப்புத் தாக்கவீதத்தை அதிகரிக்கின்றது. அறைவெப்பநிலையை அண்மித்த வெப்பநிலையில் நடைபெறும் பெரும்பாலான தாக்கங்களுக்கு (எல்லாத் தாக்கங்களுக்குமன்று) ஒவ்வொரு 10^0C வெப்பநிலை அதிகரிப்பிற்கும் தாக்கவீதம் இரட்டிப்படைகின்றது. தாக்கங்கள் மிகவும் விரைவானது. உதாரணம் வீழ்படிவுத் தாக்கங்கள், கரைசலிலுள்ள தாக்கி அயன்களிலிருந்து கரையாத திண்மத்தை உருவாக்கும் அல்லது ஒரு அமிலத்திலிருந்து பெறப்படும் ஐதரசன் அயன் ஒரு காரத்திலிருந்து பெறப்பட்டு ஐதரொட்சைட்டு அயனுடன் தாக்கமுறும் தாக்கம். எனவே இதில் ஏதாவது ஒன்றை வெப்பமேற்றும்போது குறிப்பிடத்தக்களவு தாக்க வீதத்தில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாது.

அலகு 4ல் விபரிக்கப்பட்டது போன்று (சடப்பொருட்களின் வாயுநிலை ஒரு தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரிக்கும்போது அதன் பகுதிகளான மூலக்கூறுகள் அல்லது துணிக்கைகள் சராசரி இயக்கசக்தி அதிகரிக்கும்போது (துணிக்கைகள் விரைவாக அசைவதுடன் ஒரு அலகு நேரத்தில் (ஒரு கனவளவு) அதிக (அடிக்கடி) மோதுகையை ஏற்படுத்துகின்றன. தாக்கமடைவதற்குத் தேவையான சக்தியைக் கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகளின் (பின்னம் / பங்கு) எண்ணிக்கை அதிகரிக்கின்றது. (அல்லது வேறு முறையாக்கங்களின் ஏவற் சக்தியிலும் கூடிய சக்தி உள்ள மூலக்கூற்றுப் பின்னம்)

இவ் இரு காரணிகளும் தாக்கவேகத்தை அதிகரிக்கின்றது. எனவே எல்லா (அதிகமான) தாக்கங்களின் தாக்கவேகமும் வெப்பநிலை குறைவடையத் தாக்கவீதம் குறைவடையும். உதாரணமாகக் குளிரூட்டல் உயிர் இரசாயன தாக்கவேகத்தைக் குறைப்பதால் பக்றிரீயாக்களின் வளர்ச்சி பெருக்கமடைதல் குறைகின்றது.

மேலும் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தாக்கங்கள் சாத்தியமான தொகுதிகளில் ஒரே தாக்கிகள் வெவ்வேறு விளைவுகளை வெவ்வேறு நிபந்தனைகளில் தரலாம். உதாரணமாக ஐதான சல்பூரிக்கமிலத்தின் முன்னிலையில் 100^0C இல் எதனோல், இரு எதையில் ஈதராக மாற்றப்படுகின்றது.

$$2CH_3CH_2OH(aq) \xrightarrow[100^oC]{(H_2\,SO_4)} CH_3CH_2OCH_2CH_3(aq) + H_2O(l)$$

எவ்வாறாயினும் 180^0C, முற்றிலும் வேறுபட்டதாக்கம் நடைபெறுகின்றது. எதலீன் பிரதான விளைவாக உண்டாகின்றது.

$$2CH_3CH_2OH(aq) \xrightarrow[180^oC]{(H_2\,SO_4)} CH_2CH_4(g) + H_2O(l)$$

தாக்கிகளின் பௌதீகத் தன்மை

ஒரு தாக்கத்தில் ஒரே திரவ அவத்தையிலுள்ள இருக்க, மூலக்கூறுகளைக் கருதுக, அவை அடிக்கடி மோதுகைக்கு உட்படும். ஒன்றோ அல்லது எல்லாத் தாக்கிகளும் திண்மமாக இருப்பதிலும் பார்க்க (அல்லது வேறுபட்ட கலக்கும் தகவற்ற அவத்தையில் இருப்பதிலும் பார்க்க) தாக்கி மூலக்கூறுகள் சீராக ஒரு ஏகவினக் கரைசலில் பரம்பியிருக்கும் பொழுது ஒரு அலகு நேரத்தில் ஒரு கன அலகு கனவளவில் ஏற்படும் மோதுகை, செறிவிலும் நேரத்திலும் தங்கியுள்ளது. பல்லினத் தாக்கமாயின் தாக்கிகளே இரு வேறுபட்ட அவத்தைகளில் (திண்மம் / வாயு) இருக்கும் பொழுது (திண்மம் / வாயு) தாக்கிகளுக்கிடையிலான பொதுமுகத்தில் (interface) மட்டும் நடைபெற முடியும். தாக்கி களுக்கிடையிலான மோதுகை எண்ணிக்கை ஒரு அலகு கனவளவில் ஒரு அலகு நேரத்தில் கணிசமானளவு ஏகவினமான நிலை சார்பாகத் தாழ்த்தப்படுகின்றது. அத்துடன் தாக்கவீதமும் பொதுவாகத் தாக்கவீதம் பௌதீக நிலையில் தங்கியுள்ளது. வாயுநிலை > திரவநிலை > திண்ம நிலை போன்று பல்லின தாக்கம் ஒன்றின் தாக்கவீதம் ஒடுங்கிய அவத்தையின் மேற்பரப்பில் அதிகளவில் தங்கியுள்ளது.

மோட்டார் வாகனத்தின் இயந்திரங்களில் பயன்படுத்தப்படும் மேற்பரப்புத் தாக்கவேகத்தில் விளைவை ஏற்படுத்தப்படுகின்றது. ஒவ்வொரு உருளையிலுள்ளும் கசோலின் (gasoline) உட்செலுத்தப்பட்டு, பொறி ஆழியிலிருந்து வரும் பொறியினால் எரியூட்டப்பட்டு அங்கு தகனமடைகின்றது கசோலின் நுண்ணிய துளிகளாக உட்புகுத்தப்படுகின்றது, ஏனெனில் இவ்வடிவத்தில் இது மிகப்பெரிய மேற் பரப்பைக் கொண்டுள்ளது. அத்துடன் மிகவும் விரைவாகப் பற்றி எரியக்கூடியது. அருவியாக உட் செலுத்துவதிலும் பார்க்க ஒரு குவியல் அடுக்கு நுண்ணிய தூளாக்கப்பட்ட இரும்பு மெதுவாகவே எரிகின்றது. ஆனால் நுண்தூளாக்கப்பட்ட இரும்பைச் சுவாலையின் மீது விசிறும்போது மிக விரைவாகத் தாக்கம் நடைபெறுகின்றது.

திண்மத் தாக்கியாக உள்ள நிகழ்ச்சியில், தூள் தூளாக்கப்பட்ட திண்மம் மிகவும் விரைவாகத் தாக்கமுறும். அதே திணிவையுடை ஒரு கட்டி தாக்கமுறுவதிலும் பார்க்க. (ஏனெனில் தூள் தூளாக்கப்பட்ட இரும்பு பெரிய மேற்பரப்பை கொண்டிருப்பதே.)

உதாரணமாக கல்சியம் காபனேற்றுக்கும் ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்திற்குமிடையிலான தாக்கத்தை ஆய்வுகூடத்தில் செய்யும்பொழுது நீங்கள் அவதானிப்பீர்கள் தூளாக்கப்பட்ட கல்சி யம் காபனேற்று, அதே திணிவு கொண்ட மாபிள் அல்லது சுண்ணாம்புக்கல் கற்களிலும் பார்க்க மிக விரைவாகத் தாக்கமுறுவதை. ஐதரசன் பரவொட்சைட்டும் ஊக்கற்பிரி கைக்கு மங்கனீஸ் (IV) ஒட்சைட்டு பெரும்பாலும் ஊக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படும். ஊக்கி தூளாக இருக்கும்பொழுது அதே திணிவுடைய ஊக்கி சிறுமணிகளாக இருப்பதிலும் பார்க்க ஒட்சிசன் விரைவாக வெளிவி டப்படும்.

உதாரணமாக, மக்னீசியம் உலோகத்திற்கும் ஐதான ஐதரோகுளோறிக் அமிலத்திற்குமிடையிலான தாக்கத்தில் Mg அணுக்களுக்கும் ஐதரசன் அயன்களுக்குமிடையில் மோதுகை நிகழுகின்றது. இங்கே உலோகத்தின் மேற்பரப்பு தாக்கவேகத்தைப் பாதிக்கின்றது.

தூள்தூளாக்கப்பட்ட Mg தூள் மக்னீசியம் நாடாவிலும் பார்க்க H_2 வாயு வெளியேறுவதை மிகவும் விரைவாக்கும்.

முன்னர் விபரிக்கப்பட்டது போன்று பௌதீகத் தன்மை மாத்திரமன்று இரசாயனப் பிணைப்புகளின் தாக்கிகளின் இரசாயனப் பிணைப்புகளும் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்கின்றது.

பின்வரும் இரு தாக்கங்களையும் கருதுக.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (a)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (b)$$

முதலாவது தாக்கம் (a) இரண்டாவது தாக்கத்திலும் விரைவானது. ஏனெனில் முதலாவது தாக்கத்தில் N = O பிணைப்பு மட்டும் உடைகின்றது. ஆனால் தாக்கம் (b) நான்கு C - H பிணைப்புக்கள் உடைகின்றது.

இதேபோன்று வேறு இரு ஒத்த தாக்கங்களைக் கருதுக.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (c)$$

$$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (d)$$

NO பிணைப்பு CO பிணைப்பிலும் நலிவானது, எனவே இலகுவாக உடையும். எனவே தாக்கம் (c), (d) யை விட விரைவானது.

கரைப்பானின் விளைவுகள்

கரைப்பானின் தன்மை தாக்கவேகங்களைப் பாதிக்கும். பயன்படுத்தப்படும் கரைப்பான்களின் முனைவுத் தன்மையைப் பொறுத்து ஒரே தாக்கம் இரு வேறுபட்ட கரைப்பான்களில் நடைபெறும் பொழுது தாக்கவேகம் கரைப்பான்களின் முனைவுத்தன்மையில் தங்கியுள்ளது.

ஒரு தாக்கம் வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் நடைபெறும் பொழுது கரைப்பானின் பாகுத்தன்மையும் தாக்கவேகத்தைத் தீர்மானிப்பதில் முக்கிய பங்கு வகிக்கின்றது. உயர் பாகுதன்மை கொண்ட கரைப்பான்களில் தாழ் பாகுத்தன்மை கொண்ட கரைப்பான்களிலும் துணிக்கைகள் மிக மெதுவாகப் பரவுகின்றமையால் ஒரு கன அலகு கனவளவில், ஒரு அலகு நேரத்தில் ஏற்படும் மோதுகை குறைவாக இருக்கும். எனவே தாக்கவேகம் கரைப்பானின் பாகுத்தன்மை அதிகரிக்கக் குறைவடையும்.

ஊக்கியின் விளைவு

ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் பாதையை மாற்றுவதன்மூலம் தாக்க வேகத்தை அதிகரிக்கும் ஒரு பதார்த்தம் இறுதியில் இரசாயன மாற்றத்திற்கு உட்படாது காணப்படும் பதார்த்தமாகும். உதாரணமாக $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$ என்னும் தாக்கம் அறைவெப்பநிலையில் மிகத் தாழ் தாக்கவீதம் உடையது, அதனுள் ஒரு ஊக்கியைச் சேர்ப்பதன் மூலம் தாக்கத்தை விரைவுபடுத்தலாம். மேலும், ஐதரசன் பரவொட்சைட்டின் பிரிகை ஊக்கியின் முன்னிலை யில், ஊக்கியற்ற நிலையுடன் ஒப்பிடும் பொழுது மிகவிரைவாக நடைபெறும். பெரும்பாலான ஊக்கிகள் சில தாக்கங்களுக்குச் சிறப்பூக்கல் (குறித்தவூக்கல்) உடையதாக இருப்பதால் பல தாக்கங்கள் சாத்தியமாக இருக்கும்பொழுது அத்தாக்கத்தில் விளைவைத் துணிவதன் மூலம் அவற்றில் ஒரு தாக்கத்தையே ஊக்குவிக்கும். ஊக்கி பயன்படும் சில குறித்த தாக்கங்களில் தாக்கியின் செறிவை அதிகரிக்கும் போது சில சந்தர்ப்பங்களில் தாக்கவீதம் அதிகரிக்காது போகலாம். உதாரணமாக ஒரு தாக்கத்தில் கரை சலில் தாக்கியின் செறிவு போதியளவு மிக உயர்வாக இருக்கும் பொழுது, சிறு தூள்தூளாக்கப்பட்ட ஊக்கி உபயோகிக்கப்படின், ஊக்கி யின் மேற்பரப்பு தாக்கி மூலக்கூறுகளால் முற்றாக மூடப்பட்டிருக்கும். கரைசலின் செறிவை மேலும் அதிகரித்தாலும் அது ஒரு விளைவையும் ஏற்படுத்த முடியாது ஏனெனில் ஊக்கி ஏற்கனவே உயர் கொள்ளளவில் தொழிற்படுவதாலாகும். தாக்கவீதத்தின் மீது இவ்விளைவுகள் பற்றிய விபரங்கள், பொறி முறைகள் பிறிதொரு பகுதியில் கலந்துரையாடப்படும்.

1.7 பொருத்தமான அளவில் தாக்கிகளின் செறிவைக் கையாளுவதன் மூலம் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைக் கட்டுப்படுத்துதல்

1.7.1 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைக் கூறும் முறைகள் சராசரி வீதம், கணநிலை வீதம், தொடக்க வீதம்

முன்னர் விபரித்தது போன்று தாக்கம் நடைபெற்றுக்கொண்டிருக்கையில் தாக்கவீதம் மாற்றமடைகின்றது.

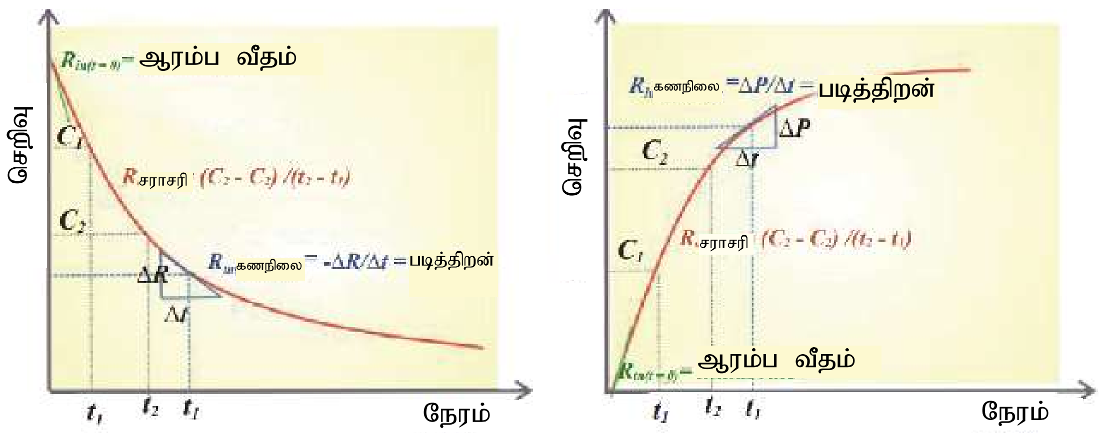
பின்வரும் A க்கு B க்குமிடையிலான வாயு அவத்தை கருதுகோட் தாக்கமொன்றைக் கருதுக.

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$$

ஒவ்வொரு மூலக்கூறு A யிற்கும் ஒரு மூலக்கூறு B தாக்கமுறுகின்றது. எனவே (A) யினதும் (B) யினதும் செறிவு ஒரே வீதத்தில் குறைவடையும் அத்துடன் பின்வருமாறு எழுதமுடியும்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

மூடிய பாத்திரம் ஒன்றினுள் தெரிந்த A யின் செறிவுடன் 298K ல் தாக்கம் ஆரம்பிக்கப்பட்டது என அனுமானிக்கவும். B சேர்க்கப்பட்டபின் A யின் செறிவு 10 செக்கன்கள் இடைவெளிகளில் அளக்கப்பட்டது. பெறப்பட்ட தரவுகள் உரு 1.13ல் காட்டியவாறு வரைபுபடுத்தப்பட முடியும். தாக்கத்தின் விருத்தியின்போது தாக்கவீதம் குறைந்து செல்கின்றது ஏனெனில் தாக்கியின் செறிவு நேரத்துடன் குறைவடைந்து செல்கின்றமையே (A) மூலக்கூறுகள் தாக்கமடைய, பயன்தரு மோதுகை எண்ணிக்கை குறைவடையும் அத்துடன் தாக்கவீதமும், விளைவுகளின் செறிவை நேரத்துடன் வரைபு படித்திறன் எதிரான வளையி விளைவாக்கப்படும் விளைவுகளின் செறிவு நேரத்திற்கு எதிராக வரையப்படும் வரைபின் உதவியுடன் பின்வரும் மூன்று வகை வேகங்களையும் வரையறுக்கலாம்.



உரு 1.13 வரைவிலக்கணங்களும், வரைபடம் மூலம் எடுத்துக்கூறல், சராசரி, கணநிலை, தொடக்க தாக்கவீதங்கள் (a) தாக்கிகளிற்குத் தாக்கவீதத்தில் மாற்றம் (b) விளைவுகளுக்குத் தாக்க வீதத்தில் மாற்றம், தாக்கவீதத்தின் பெறுமானம் மறை குறியீடுடையது என்பதைக் கவனிக்கவும் (படித்திறன் மறையானது) விளைவிற்கு நேரானது. ஆகவே, கணிப்புகளில் தாக்கிகள் மறையும் வீதம் (-1) னால் பெருக்கப்பட வேண்டும்.

சராசரித் தாக்கவீதம்

ஒரு குறிப்பிட்ட காலப்பகுதியன் சராசரி வீதம் இரண்டு புள்ளிகளை இணைக்கும் கோட்டின் சாய்வு ஆகும். முதல் 100 s கள் நேர இடைவெளியில் ஏற்படும் செறிவின் மாற்றத்தை அம் மாற்றம் ஏற்படுவதற்கான நேர இடைவெளியால் வகுக்கும் பொழுது பெறப்படுவது சராசரி வேக மாகும். உதாரணமாக, $C_1 = 3.50 \times 10^{-5}$ and $C_2 = 0.50 \rightarrow 10^{-5}$ mol dm^{-3}, ஆக இருக்கும் பொழுது,

$$\text{தாக்கவீதம்}_{0\text{-}100} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-[0.50 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[100\text{-}0]\text{s}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

தாக்கத்தின் முதல் 100 வினாடிகளில் (A) 3.0×10^{-7} mol dm^{-3} சராசரியாக ஒவ்வொரு செக்கனுக்கும் 3.0×10^{-7} mol dm^{-3} ஆகக் குறைகின்றது என்பதைக் காட்டுகின்றது. ஒவ்வொரு நொடியிலும் வளையியின் வழியே எந்தவொரு புள்ளியிலும் தாக்கவீதம் 3.0×10^{-7} mol dm^{-3} என்று கருதவில்லை. வளைவின் சாய்வு நேரத்துடன் குறைவடைய வேண்டும்.

இது கருதுவது குறுகிய இடைவெளிகளில் தாக்கவீதம் சராசரியை விட உயர்வாகவும் அல்லது தாழ்வாகவும் இருக்கலாம். மேல் மதிப்பீட்டில் 100 S இடைவெளியில் (A)ன் செறிவு குறைவு எந்தவொரு குறுகிய நேர வெளியின் தாக்கவீதத்தைக் காட்டாது.

எந்த ஒரு குறுகிய காலவெளியில் நாம் சராசரி வேகத்தை நாம் கணக்கிடும்பொழுது தாக்க வீதத்தில் இந்த மாற்றம் தெளிவாகின்றது. முதல் சராசரி தாக்கவீதம் தரப்படுகின்றது.
($C_1 = 3.50 \times 10^{-5}$ and $C_2 = 3.00 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3})

$$\text{தாக்கவீதம்}_{0\text{-}10} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-[3.00 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[10\text{-}0]\text{s}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-7}\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

இதேபோன்று சராசரிவேகம் 50 - 60 இடைவெளியில் ($C_1 = 1.00 \times 10^{-5}$, $C_2 = 0.75 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}.)

$$\text{தாக்கவீதம்}_{50\text{-}60} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-([0.75 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[60\text{-}50]\ \text{s}}$$

$$= 2.50 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

கணநிலைத் தாக்கவீதம்

சராசரி வேகம், ஆர்வமுள்ள நேர இடைவெளியில் சராசரிவேகம் ஒரு மாறிலியாகும், இது ஒரு குறித்த நேரத்தில் உள்ள தாக்கவீதம் கணநிலை தாக்கவீதம் எனப்படும்.

வளையியின் எந்தவொரு புள்ளிக்கும் கீறப்படும் தொடரியின் சாய்வு அந்நேரத்தின் கண நிலைத் தாக்கவீதமாகும். உதாரணமாக 50.05ல் கணநிலைத் தாக்கவீதம் இதனைக் கணக்கிடுவதற்கு 60s ல் வரையப்பட்ட தொடு கோடுகளின் சாய்வு (படித்திறன்), கணக்கிடவேண்டும். கருதப்படும் தொடர்புடைய புள்ளிகள் (65, $1.25\text{X}10^{-5}$)ம் (35,$0.75\text{X}10^{-5}$) ம் ஆகும்.

$$\text{தாக்கவீதம்}_{50} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-([0.75 \times 1.25] \text{x}10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}}{[65\text{-}35]\ \text{s}} = 1.70 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

சராசரிவீதம் கணநிலைத் தாக்கவீதத்திலும் வேறுபட்டது என்பது மிகவும் தெளிவாக உள்ளது. அத்துடன் தாக்கவீதம் என்னும் பதம் கருதுவது கணநிலைத் தாக்க வீதத்தையே ஆகும்.

தொடக்கவீதம்

தாக்கிகள் கலந்த நொடியில் காணப்படும் கணநிலைத் தாக்கவேகமே (அதாவது $t = 0$) தொடக்க வீதமாகும். தொடக்கவீதம் / ஆரம்பவீதம் செறிவு நேர வளையில் $t = 0$ ஆக இருக்கும் புள்ளிக்குக் கீறப்பட்ட தொடரின் சாய்விலிருந்து தொடக்கவீதம் கணிக்கிடப்படுகிது. தொடக்க வீதங்களின் அளவீடுகள் பொதுவாக இரசாயன இயக்கவியலில் உள்ள ஏனைய பரிமானங்களைக் காண்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படும்.

மீளும் தாக்கமாக இருக்கும்பொழுது ஆரம்பவிகிதத்தைப் பயன்படுத்துவது சில சிக்கல்களை ஏற்படுத்தும். தாக்கம் முற்திசையில் நடைபெற்றுக்கொண்டிருக்கையில் (தாக்கிகள் - விளைவுகள்) விளைவுகள் அதிகரிக்கி ன்றன. இது பின்நோக்கிய தாக்கத்தினை (விளைவுபொருள் - தாக்கி) விரைவாக ஏற்படுத்தும் ஒட்டுமொத்தத் தாக்க வீதத்தைக் காண்பதற்கு முன்புற, பிற்புறத் தாக்கங்களின் தாக்கவீதத்தின் வேறுபாட்டைக் களித்தல் வேண்டும். ஆனால், ஆரம்பத் தாக்கவீதத்தில் t = o, எனவே வளைவுகளின் செறிவுகள் புறக்கணிக்கக்கூடியவை. அதனால் பின்முகத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்காது.

எளிய முறையில் t=0 நேரத்தில் ஆரம்ப தாக்கவீதம் அல்லது கணநிலைத் தாக்கவீதம் தாக்கிகள் கலக்கப்பட்ட நொடியில் உண்டாகின்றது. அத்துடன் விளைவுகள் எவையேனும் செறி வடையாது / குவியாது இருக்கும்போது.

1.7.2 தாக்கவீதத்தில் செறிவின் விளைவு

தாக்கவிதி

மேலுள்ள பகுதியிலிருந்த நாம் அறிந்தது பயனுள்ள மோதல்களின் அதிர்வெண் தாக்க வீதத்தைக் கட்டுப்படுத்துகின்றது என்பதே. பெருமளவு பயனுள்ள மோதல்கள் வேகமான வேகத்தை அர்த்தப்படுத்துகின்றன. மூலக்கூறுகளிடையே மோதல் அதிர்வெண் அதிகரிக்க இரு வழிகள் உண்டு. மாறாக் கனவளவில் மாறா வெப்பநிலையில் இருக்கும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தல் அல்லது இயக்க சக்தியை அதிகரிக்கும் வெப்பநிலையை உயர்த்துதல் - மாறாக் கனவளவில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தல் என்பது செறிவு அதிகரிப்பு எனப் பொருள்படும்.

முன்னர் விபரிக்கப்பட்டுள்ளபடி திரவங்கள் அல்லது வாயுக்கள் சம்பந்தப்பட்ட தாக்கங்க ளுக்குத் தாக்கிகளின் செறிவை அதிகரிக்க மோதுகை அதிர்வெண் அதிகரிப்பதால் தாக்க வீதம் அதிகரிக்கின்றது. தாக்கிகளில் ஒன்றின் செறிவு அதிகரிக்கும்போது தாக்கத்தின் வேகம் பாதிக்காதிருத்தலைச் சில தாக்கங்களில் காணலாம். அத்துடன் சில சந்தர்ப்பங்களில் தாக்கி களில் ஒன்றின் செறிவை இரண்டு மடங்காக்கும்போது எப்போதும் தாக்கவீதம் இரட்டிப்படை வதில்லை. எனவே தாக்கவீதத்தின் செறிவு சார்பான நடத்தையை அளவறிரீதியாக வேறு சில மாதிரிகளுடன் நாம் புரிந்து கொள்ளவேண்டும்.

ஒரு எளிய தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்

$$A \longrightarrow B$$

நாம் எழுதலாம் தாக்கவீதம $\propto [A]$

$$\therefore \text{ வீதம் } = \kappa\,[A]$$

k ஒரு விகிதமாறிலி அத்துடன் k "வேக மாறிலி" / தாக்கவீத மாறிலி" என அழைக்கப்படு கின்றது.

மேலே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் கோவை $A \longrightarrow B$ என்றும் தாக்கத்தின் "தாக்கவீத விதி" அல்லது "தாக்கவீத விதிக்கான கோவை" என அழைக்கப்படுகிறது. இத்தாக்கத்தில் தாக்கத்தின் வேகம் (A) செறிவுக்கு விகித சமம் என எம்மால் கூறமுடியும். A ன் செறிவை இரு மடங்காக்கினால் தாக்கவீதம் இரு மடங்காகும் என நிச்சயப்படுத்தினால், தாக்கவீத விதியை நாம் எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம் } = k\,[A]^1 = K\,[A]$$

பின்வரும் பிரிகைத் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்

$$NH_4CNO(aq) \longrightarrow (NH_2)_2CO(aq)$$

மேலே கொடுக்கப்பட்ட தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் $NH_4CNO(aq)$ ன் செறிவின் வர்க்கத்திற்கு விகித சமம் எனப் பரிசோதனை ரீதியாகக் காணப்பட்டது. எனவே தாக்கவிதியை நாம் எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம் } = k\,[NH_4NCO(aq)]^2$$

மேலே கொடுக்கப்பட்டதிலிருந்து மூன்று பகுதிகள் தாக்கவிதியில் இருப்பதாகக் குறிப்பிடலாம்.

K: தாக்க வீதமாறிலி : கொடுக்கப்பட்ட தாக்கத்திற்கு இது ஒரு எண்ணையும், (பொருத்தமான) அலகுகளையும் உடையது. வீதமாறிலி தாக்கங்களைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. அத்துடன் ஒரே தாக்கத்திற்கு வெப்பநிலை மாற, மாறுபடும்.

[(NH_4NCO(aq)] தாக்கிகளின் செறிவு, ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தாக்கிகள் இருந்தால் எந்தவொரு அல்லது எல்லா வற்றையும் சமன்பாட்டில் காணலாம். சிலவேளைகளில் ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தாக்கிகள் வீத விதியில் தோன்றாது.

2 : சம்பந்தப்பட்ட தாக்கி தொடர்பாகத் தாக்கத்தின் தாக்கவரிசை : பெரும்பாலும் இது 1,2 போன்ற ஒரு முழு எண் ஆனால் பின்னங்கள் சிலவேளைகளில் சாத்தியமாகும். தாக்க வரி (1) ஒன்று எனின் தாக்கவீத விதியில் எழுதப்படுவதில்லை. ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவரிசை இரண்டுக்கும் கூடவாகவும் இருக்கலாம் எனினும் இவ் கலந்துரையாடலில் அவை சேர்க்கப்பட வில்லை.

இரண்டு தாக்கங்களுக்கான பரிசோதனை ரீதியாகப் பெறப்பட்ட தாக்கவீத விதிகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

$$2NO(ag) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)\ \text{தாக்கவீதம்} = k[NO_2(g)]^2 [O^2(g)]$$

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO(g)\ \text{வீதம்} = k[NO_2(g)]^2$$

இப்போது A மற்றும் B தாக்கிகளுக்கிடையில் ஒரு பொதுத் தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.

$$aA + bB \longrightarrow \text{விளைவுகள்}$$

தாக்கத்திற்கான வீத விதியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$\text{தாக்கவீதம்} = k\,[A]^x\ [B]^y$$

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுக்களிலிருந்து A மற்றும் B ன் செறிவுகள் எவ்வாறு தாக்கவீதத் தைப் பாதிக்கும் என்பதனைக் காட்டுவதற்கு x,y ஆகிய அடுக்களுக்கு உயர்த்தப்படவேண்டும்.

இவ் அடுக்குகள் முறையே A , B சார்பாகத் தாக்கத்தின் தாக்கவரிசைகளாகும். x யினதும் y யினதும் கூட்டுத்தொகை (x+y) அத்தாக்கத்தின் தாக்க வரிசையாகும்.

அதாவது - தாக்கவீத விதிக் கோவையில் இருக்கும் தாக்கிகளின் செறிவுகளின் அடுக்களின் கூட்டுத்தொகை அத்தாக்கத்தின் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசையாகும்.

A சார்பாகத் தாக்கவரிசை பூச்சியம் (0) எனின், A யின் செறிவு தாக்கவீதத்தைப் பாதிப்பதில்லை. கேத்திரகணித ரீதியாக ஒரு எண்ணின் அடுக்குப் பூச்சியமாயின் அதன் பெறுமானம் 1க்கு சம மாகும்.

ஆகவே தாக்கவிதி கோவையில் தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் மூலர்செறிவு சார்பாகத் தரப்படுகி-ன்றது. அவ்அடுக்குகள் சமன் செய்த சமன்பாட்டிலுள்ள தாக்கிகளின் பீசமானங்களை (போலவே) ஒத்து இருக்கலாம் அல்லது இல்லாது இருக்கலாம்.

சில உதாரணங்களில் அவதானிக்கப்பட்ட தாக்கவிதிகளின் எடுத்துக்காட்டுக்களையும் மற்றும் தாக்கவரிசைகளையும் கருதுவோம்.

NO(g) ற்கும் H_2(g) க்குமிடையில் தாக்கத்திற்கு

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

அதற்கான தாக்கவிதி

$$\text{தாக்கவீதம்} = k[NO(g)]^2\ [H_2(g)]$$

NO சார்பாகத் தாக்கவரிசை இரண்டு. சமன்செய்த சமன்பாட்டில் H_2 ன் பீசமானக் குணகம் இரண்டாக இருப்பினும் தாக்கத்தில் H_2 சார்பாகத் தாக்கவரிசை ஒன்றாகும். ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை மூன்றாகும். (நைதரசன் மொனோ ஒட்சைட்டு) நைத்திரிக் ஒட்சைட்டு மற்றும் ஓசோன் ஆகியவற்றுக்கு இடையிலான தாக்கத்திற்கு

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

தாக்கவிதி,

தாக்கவீதம் $= k[NO(g)][O_3(g)]$

இத்தாக்கம் NO(g) சார்பாக முதலாம் வரிசை ஓசோன் சார்பாகவும் முதலாம் வரிசை, ஒட்டு மொத்தமாக இரண்டாவது வரிசையாகும்.

2 - புரோமே - 2- மெதயில் புறம்பேனின் நீர்ப்பகுப்பிற்கு

$$(CH_3)_3\,CBr(l) + H_2O\,(l) \longrightarrow (CH_3)_3\,COH(l) + HBr(aq)$$

தாக்கவிதி,

தாக்கவீதம் $= [(CH_3)_3CBr\,(l)]$

2- bromo - 2 - methylpropane சார்பாகத் தாக்கம் முதலாம் வரிசை, H_2O சார்பாகப் பூச்சிய வரிசை, சமன் செய்த சமன்பாட்டில் அதன் சமமான குணகம் (1) ஒன்றாக இருப்பினும். தாழ் நீர் ஒரு தாக்கி எனக் குறிப்பிட விரும்பினால், தாக்க விதியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

தாக்கவிதியானது $K[(CH_3)_3\,CBr(l)]\,[H_2O(l)]$

ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை முதலாம் வரிசை,

மேற்கூறப்பட்ட எடுத்துக்காட்டுக்கள் முக்கியமான தகவலைக் கொடுக்கின்றது.

எந்தவொரு தாக்கத்திற்கும் தாக்கவிதியை வெறுமனே சமன்செய்த சமன்பாட்டைப் பார்த்து எதிர்வு கூறமுடியாது. பரிசோதனைரீதியாக மட்டுமே தீர்மானிக்க முடியும். விகிதமாறிலி உண்மையில் பொருத்தமான அலகுகள் கொண்ட எண், தாக்க விதியைப் பொதுவாக விபரிக்கும்போது நாங்கள் வழக்கமாக k என எழுதுகின்றோம் ஆனால் எந்தப் பெறுமானமும் ஒரே ஒரு வெப்ப நிலையில் உண்மையாகும்.

ஒரு தாக்கவீதம் எப்போதும் mol $dm^{-3}\,s^{-1}$ அடிப்படையில் வெளிப்படுத்துகின்றது. தாக்கங்களைப் பூச்சிய, முதல், இரண்டாவது வரிசைத் தாக்கங்கள் என வகைப்படுத்தலாம். நேரம் வினாடிகளில் அளவிடப்படுகின்றது என அனுமானிக்கப்படுகின்றது. தாக்கவீத மாறிலி தொடர்புடைய அலகுகள் பின்வருமாறு பெறப்படலாம்.

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்கள்

A $\longrightarrow$ விளைவுகள் என்னும் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள் தாக்கம் பூச்சிய வரிசை எனில், தாக்கவிதி

தாக்கவீதம் $= k$

kன் அலகுகள் தாக்க வீதத்தின் அலகுபோல இருக்கவேண்டும் mol $dm^{-3}\,s^{-1}$

முதலாம் வரிசைத் தாக்கம்

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்

A $\longrightarrow$ விளைவுகள்

தாக்கம் முதலாம் வரிசைத் தாக்கமாக இருப்பின், தாக்கவீத விதி

தாக்கவீதம் $= k\,[A]$

$$k \text{ இன் அலகுகள்} = \frac{\text{தாக்கவீதம்}}{[A]} = \frac{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}{mol\ dm^{-3}} = s^{-1}$$

இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்கள்

பின்வரும் தாக்கங்களைக் கருதுங்கள்,

$A \longrightarrow$ விளைவுகள் அல்லது $A + B \longrightarrow$ விளைவுகள்

தாக்கம் இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கமாயின், தாக்கவிதி

K தாக்கவீதம் $= K[A]^2$ அல்லது தாக்கவீதம் $= K[A]\ [B]$

$$K\text{ன் அலகுகள்} = \frac{\text{தாக்கவீதம்}}{[A]^2} = \frac{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}{mol^2\ dm^{-6}} = mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$$

உதாரணம் 1.8

மெதைல் அசற்றேற்று ஐதரொட்சைட்டு அயனுடன் பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி தாக்கமடைகின்றது.

$$CH_3COOCH_3(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + CH_3OH(aq)$$

தாக்கவிதி

தாக்கவீதம் $= K\ [CH_3COOCH_3(aq)\ [OH^-(aq)$ ஒவ்வொரு தாக்கி சார்பாகவும் தாக்க வரிசை யாது? அத்துடன் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை யாது?

விடை

தாக்கவீத விதியில், ஒவ்வொரு செறிவு பதத்தின் (concentration term) மேல் அடுக்கு (Super scripts) இல்லை. இது கருதுவது ஒவ்வொன்றும் சார்பாக முதலாம் வரிசை. இத்தாக்கம் $(CH_3COOCH_3(aq)$ முதலாம் வரிசை ஒட்டுமொத்தத் தாக்க வரிசை இரண்டு (1+1=2)

உதாரணமாகப் பின்வரும் தாக்கங்களின் பரிசோதனை ரீதியாகப் பெறப்பட்ட தாக்கவிதிகளைப் பரிசீலிப்போம்

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g) \qquad \text{தாக்கவீதம்} = K[NO(g)]^2\ [O_2(g)]$$

இத்தாக்கம் NO (g) சார்பாக இரண்டாம் வரிசையும் $O_2(g)$ சார்பாக முதலாம் வரிசையும் மொத்தத் தாக்கவரிசை மூன்றும் ஆகும்.

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \qquad \text{தாக்கவீதம்} = K[NO_2(g)]^2$$

இத்தாக்கம் NO_2 சார்பாக இரண்டாம் வரிசை, CO(g) சார்பாகப் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்தின் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை 2.

உதாரணம் 1.9

பின்வரும் ஒவ்வொரு வேகமாறிலிகளிலிருந்து, தாக்கங்களின் வரிசையை இனம் காண்க.

$k = 5.6 \times 10^{-5}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$, $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

விடை (i) $k = 5.6 \times 10^{-5}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

2ம் வரிசைத் தாக்கத்தின் வேக மாறிலியின் அலகு $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

$\therefore$ k $= 5.6 \times 10^{-5}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ மேல் தாக்கம் இரண்டாம் வரிசை எனப் பிரதிபலிக் கின்றது.

(ii) $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

விடை முதலாம் வரிசைக்கான வேகமாறிலியின் அலகு s^{-1}

$k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ முதலாம் வரிசைத் தாக்கம் என்பதைப் பிரதிபலிக்கின்றது.

அட்டவணை 1.1 தாக்க வீதம், தாக்கவீத மாறிலி அவற்றிற்கிடையே உள்ள வேறுபாட்டை (குழப்பத்தைத் தவிர்ப்பதற்காக) சுருக்கமாகக் கூறுகின்றது.

அட்டவணை 1.1 தாக்க வீதத்திற்கும் தாக்கவீத மாறிலிக்குமிடையான வேறுபாடு

தாக்கத்தின் தாக்கவீதம்	தாக்கவீத மாறிலி
இது தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாறும் வீதம்	இது ஒரு விகிதாசார மாறிலி
தாக்கிகளின் செறிவு குறைவடையும் வீதமாக அல்லது விளைவுகளின் செறிவு அதிகரிப்பு வீதமாக அளவிடப்படுகின்றது	ஒவ்வொரு தாக்கிகளினதும் செறிவு ஒருமையாக இருக்கும்போது தாக்க வீதத்திற்குச் சமமாகும்
இது தாக்கிகளின் ஆரம்பச் செறிவை சார்ந்துள்ளது	இது தாக்கிகளின் ஆரம்பச் செறிவிற்கு சுயாதீனமாக உள்ளது. இது கொடுக்கப்பட்ட தாக்கத்திற்கு மாறா வெப்பநிலையில் நிலையான / மாறாப் (constrant) பெறுமானம் கொண்டது

1.7.3 பூச்சிய, முதலாம், இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்குச் செறிவுடன் தாக்கவீத மாற்றத்திற்கான வரை பட பிரதிநிதித்துவம்

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்கள்

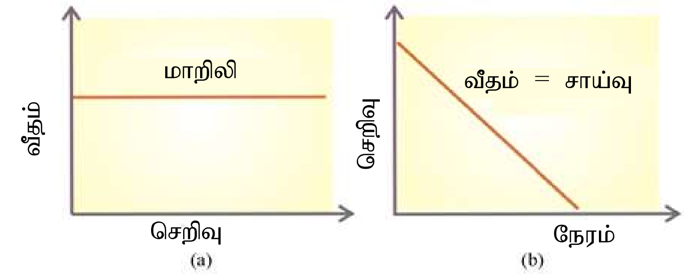
பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்கள் என்பது தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் செறிவிற்குச் சுயாதீனமானதாகும். அல்லது தாக்க வீதம் தாக்கிகளின் செறிவின் பூச்சிய அடுக்குக்கு விகிதாசாரமாக உள்ளது.

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்

$$A \longrightarrow \text{விளைவுகள்}$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = k[A]^0 = k$$

எனவே, ஏதேனும் A க்கு கொடுக்கப்பட்ட செறிவு தாக்க வீதத்தை மாற்றமாட்டாது என்று குறிப்பிடுகிறது. அதாவது தாக்கவீதம் செறிவுடன் ஒரு மாறிலி. எனவே செறிவுக்கு எதிர் தாக்கவீதத்திற்கான வரைபு உரு 1.14 (a) ல் காட்டப்பட்டுள்ளது போன்று கிடையான நேர் கோடு வேறு முறையில் கூறினால் நேரத்துடன் செறிவு மாற்றச் சாய்வு ஒரு மாறிலியாக உள்ளது. வரைபு 1.14 (b) இல் காட்டப்பட்டுள்ளபடி செறிவு எதிர் நேரம் வரைபு.



உரு 1.14 (a) தாக்கியின் செறிவு மாற்றத்துடன் தாக்கவீத மாற்றம் (b) நேரத்துடன் தாக்கியின் செறிவு மாற்றம் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்திற்கு

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்தின் நடத்தை பின்வருமாறு கருதப்படலாம் ஒரு தாக்கம்

$$A + B \longrightarrow \text{விளைவுகள்}$$

தாக்கவீதம்

தாக்கவீதம் $= k\ [A]^a\ [B]^b$

B ன் செறிவு மிகவும் உயர்வாக உள்ளது மற்றும் தாக்கத்தின்போது அதன் செறிவு மாற்றம் புறக்கணிக்கத்தக்கது என நினைத்துக்கொள்ளுங்கள். எனவே, தாக்க வீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

தாக்கவீதம் $= k^1[A]^a$ இங்கே $k^1 = K[B]^b$

தாக்கம் A சார்பாகப் பூச்சிய வரிசையாக இருப்பதால் தாக்க வீதம் $= k^1 =$ ஒரு மாறிலி

எனவே, செறிவுத் தாக்கவீதங்களின் வரைபடம் மீண்டும் மேலே விபரிக்கப்பட்டதைப் போன்று ஒரு கிடைமட்ட நேர்கோடாகும்.

சில ஒளி இரசாயனத் தாக்கங்களும், சில பல்லினத் தாக்கங்களும் பூச்சிய வரிசை தாக்கங்களுக்கு உதாரணங்களாகக் காணப்படும். இத்தகைய தாக்கங்கள் பொதுவானவை அல்ல. ஐதரசன் மற்றும் குளோரின் ஆகியவற்றிற்கு இடையே நடைபெறும் ஒளி இரசாயன தாக்கம்.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl(g)$$

இவ் ஒளி இரசாயனத் தாக்கம் ஓர் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கமாகும். H_2, Cl_2 வாயுக்களை நீரின் மீது வைத்து ஆய்வு செய்யப்படுகிறது. உருவாகும் HCl நீரில் கரைவதன் காரணமாக நீர் பாத்திரத்தின் நீரின் எழுச்சி (உயரும்) வீதத்தைக் குறிப்பிடுவதன் மூலம் தாக்கத்தின் தாக்க வீதம் கற்கப்படுகின்றது. நீரின் எழுச்சிவீதம், H_2 ம் Cl_2 ம் அழியும் வீதத்திற்குச் சமம். வாயு அவத்தையின் அளவு மாறுபடும் எனினும் செறிவு மாறாது.

சூடான பிளாட்டினத்தின் மேற்பரப்பில் N_2O பிரிகை:

$$N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g)$$

தாக்கவீதம் $= K[N_2O]^o = k$ அல்லது

$$\frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k$$

மொலிப்டினம் அல்லது தங்குதன் முன்னிலையில் அமோனியா பிரிகையுறுதல் ஓர் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கமாகும்.

$$2NH_3(g) \xrightarrow{Mo} N_2(g) + 3H_2(g)$$

ஊக்கியின் மேற்பரப்பு முழுவதும் முற்றாக NH_3 மூலக்கூறுகளால் மூடப்படுகின்றது. அமுக்கத்தை / செறிவை அதிகரிப்பதன் மூலம் மேற்பரப்பில் உறிஞ்சப்படும் அளவை அல்லது NH_3 ன் செறிவை மாற்ற முடியாது ஆகையால் விளைவு உருவாயினும் வாயு அவத்தையின் செறிவு மாறாமல் உள்ளது. ஆகவே இத்தாக்கம் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கமாகும்.

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்களுக்கான ஏனைய எடுத்துக்காட்டுக்கள் $H^+(aq)$ அயனின் முன்னிலையில் அசற்றோனின் அயடினேற்றம்

$$CH_3COCH_3(aq) + I_2(aq) \xrightarrow{H^+(aq)} ICH_2COCH_3(aq) + HI(aq)$$

இந்தத் தாக்கவீதச் சமன்பாடு $[I_2(aq)]$ காரணியைக் கொண்டிருக்கவில்லை எனப் பரிசோதனை வாயிலாகக் காணப்பட்டது.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k[CH_3COCH_3(aq)]\,[H^+(aq)]$$

$[I_2(aq)]$ சார்பாக இத்தாக்கம் பூச்சிய வரிசை எனக் குறிப்பிடுகிறது.

பூச்சியவரிசைத் தாக்கங்களின் சிறப்பியல்புகள்

தாக்கிகளின் செறிவு நேரத்துடன் சீராகக் குறைவடைகின்றது. தாக்கம் முற்றுப்பெறத் தேவைப்படும் நேரம் அதாவது (A) பூச்சியமாகும். நேரம் மூலம் தரப்படுகிறது.

$$t_{\text{நிறைவு}} = \frac{[A]^o}{k} = \text{ஆரம்பசெறிவு / வீத மாறிலி}$$

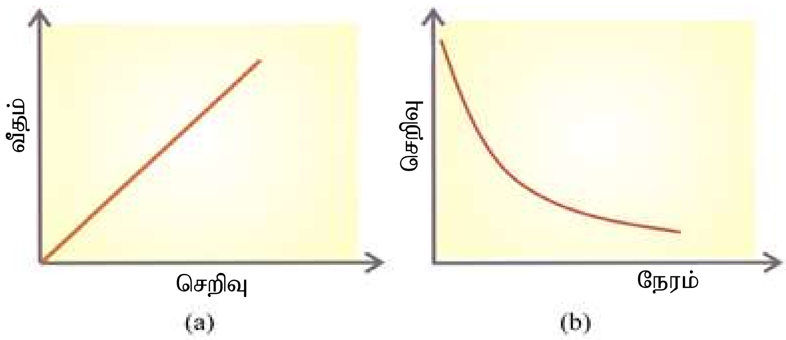
முதலாம் வரிசைத் தாக்கங்கள்

இவ்வகைத் தாக்கங்களுக்குத் தாக்க வீதம் தாக்கிகளின் செறிவின் முதலாம் அடுக்கிற்கு நேர் விகித சமமாகும். உதாரணமாக $A \longrightarrow$ விளைவுகள் எனும் அதே தாக்கத்தைக் கருதும் போது

$$\text{தாக்கவீதம்} = k[A]$$

$y = mx$ என்ற வடிவத்தை இது எடுக்கிறது. செறிவுக்கு எதிரான தாக்கவீத வரைபு உற்பத்தியினூடாகச் (0.0) செல்லும் நேர்கோடாக உரு 1.15 (a) காட்டியவாறு அமையும்.

நேரத்துடன் செறிவு மாறுபாடு வரைபு 1.15 (b) ல் காட்டப்பட்டுள்ளது போன்று ஒரு வளைவாக அமையும்.



உரு 1.15 (a) தாக்கியின் செறிவுடன் தாக்கவேகத்தின் மாற்றம் (படித்திறன் = வேகமாறிலி) (b) முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு நேரத்துடன் செறிவு மாற்றம்

இதை வேறு வழியில் சிந்திக்கலாம்

நாம் எழுதலாம்,

தாக்க வீதம் $= k[A]$

இரு பக்கங்களிற்கும் மடக்கை எடுக்கவும் : மட (தாக்க வீதம்) = மட [A] + மட (k) ஆகவே, மட [A] க்கு எதிராக மட (தாக்க வீதம்) ற்குக் கீறப்படும் வரைபு $y = mx + C$ வகையானது அதன் படித்திறன் (சாய்வு) (1) ஒன்று, அத்துடன் வெட்டுத்துண்டு மட(k) உரு 1.17 (c) ல் காட்டியவாறு (பின்னர் காண்பிக்கப்படும்)

முன்னர் விவாதிக்கப்பட்ட படி, முதல் வரிசைத் தாக்க விகித மாறிலி S^{-1} (தலைகீழ் நேரம்) உள்ளது. இதற்குச் செறிவு அலகு இல்லை. இது கருதுவது முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் k ன் எண்பெறுமானம். செறிவு வெளிப்படுத்தப்படும் அலகுக்குச் சுயாதீனமாகும்.

(k $= \dfrac{\text{வீதம்}}{\text{செறிவு}} = \dfrac{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}{mol\ dm^{-3}}$ செறிவிற்கான அலகு மாற்றமடைந்தாலும் முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் k ன் எண் பெறுமானம் மாற்றமடையாது. எவ்வாறாயினும் நேர அலகு மாற்றத்துடன் மாற்றமடையும். $k = 6.0 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ என்று சொல்லுங்கள். இதனை $1 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ எனவும் எழுதலாம். அதாவது k ன் எண் பெறுமானம் மாறிவிட்டது முதலாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்கு சில உதாரணங்கள் பின்வருமாறு

நீர் கரைசலில் $H_2O_2(aq)$ ன் பிரிகை

$$2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

கனிம அமிலங்களின் முன்னிலையில் மெதைல் அசற்றேற்றின் நீர் பகுப்பு

$$CH_3COOCH_3(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} CH_3COOH(aq) + CH_3OH(aq)$$

கனிம அமிலங்களின் முன்னிலையில் கரும்பு வெல்லம்

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$$

நீர் கரைசலில் அமோனியம் நைத்திரைற்றின்

$$NH_4NO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

ஈரசோவோ பெறுதிகளின் நீர்பகுப்பு

$$C_6H_5N{=}NCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_5OH(aq) + N_2(g) + HCl(aq)$$

வாயு அவத்தைத் தாக்கங்களைக் கருத்தில் கொள்ளும் நிகழ்வுகளில், அமுக்கப் பதங்களை, செறிவுப் பதங்களுக்குப் பதிலாகத் தாக்க வீத விதிகளில் உபயோகித்தல் அவசியம். உதாரணமாக $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ முதலாம் வரிசைத் தாக்கம் t=0 ஆக இருக்கும்போது, அவ் அமைப்பின் (தொகுதியின்) ஆரம்ப அமுக்கம் P_1 நேரம் tன் பின்னர் அமைப்பின் (தொகுதியின்) அமுக்கம் P_2 ஆக மாற்றமடைந்துவிட்டது எனின், தாக்கவீத விதியினை எழுதும் வழியை நாம் புரிந்து கொள்ளவேண்டியது அவசியம்.

இவ்நிகழ்வில், An பிரிகை காரணமாக An பகுதி அமுக்கம் -X அளவு குறைகின்றது, என்று நாம் கொள்ளலாம். எனவே B மற்றும் C ஒவ்வொன்றும் உருவாக்கும் அமுக்கங்கள் +x ஆக இருக்கும்.

எனவே தொகுதியைப் பின்வருமாறு கட்டியெழுப்பலாம்.

	$A(g) \longrightarrow$	$B(g)$	$+ C(g)$
ஆரம்பம்	P_1	0	0
t இல்	$(P_1 - x)$	x	x

ஆகவே மொத்த அமுக்க நேரம் t இல் $= (P_1 - x) + x + x = P_1 + x = P_2$

$\therefore\ x = P_2 - P_1$

An அமுக்கம் t ன் $= P_1 - x = P_1 - (P_2 - P_1) = 2P_1 - P_2$

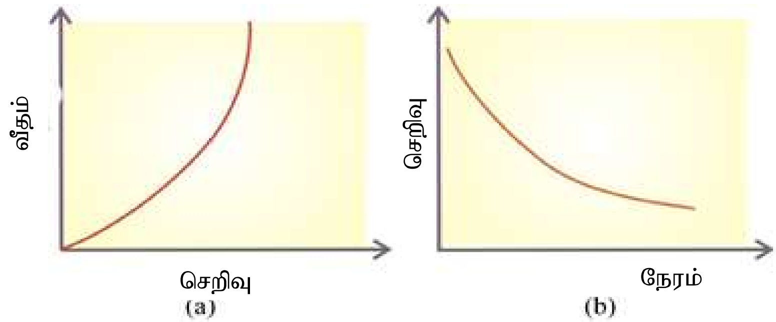
எனவே அமுக்கப் பதங்கள் (terms) தாக்கங்களின் வரிசைகள், வீதமாறிலிகள் ஆகியவற்றை மதிப்பிடுவதற்குப் பயன்படுத்த முடியும்.

இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்கள்

இவ்வகுப்புத் தாக்கங்களுக்கு, தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் தாக்கியின் செறிவின் இரண்டாம் அடுக்கிற்கு நேர்விகிதசமமாகும் அல்லது முறையே அத் தாக்கியின் செறிவை இரு மடங்காக்கியின் தாக்க வீதம் நான்கு மடங்காகும். உதாரணமாக அதே தாக்கத்தைக் கருத்திற்கொள்க: A $\rightarrow$ விளைவுகள்

தாக்கவீதம் = $k[A]^2$

இது $y = mx^2$ என்ற (வடிவத்தை) அமைப்பைப் பெறுகின்றது. மற்றும் செறிவுக்கு எதிராகத் தாக்கவீத வரைபடம் உரு 1.16(a)ல் காட்டியவாறு மேல் நோக்கிய வளைவு உற்பத்தி (0,0) ஊடாகச் செல்கின்றது. நேரத்திற்கு எதிரான செறிவு மாற்றத்திற்கான வரைபு ஓர் வளையி. இருப்பினும் சரிவு முதலாம் வரிசை வளையின் சரிவி லும் பார்க்க அதிகமாக இருக்கும் உரு 1.16ல் காணப்படுவது போன்று



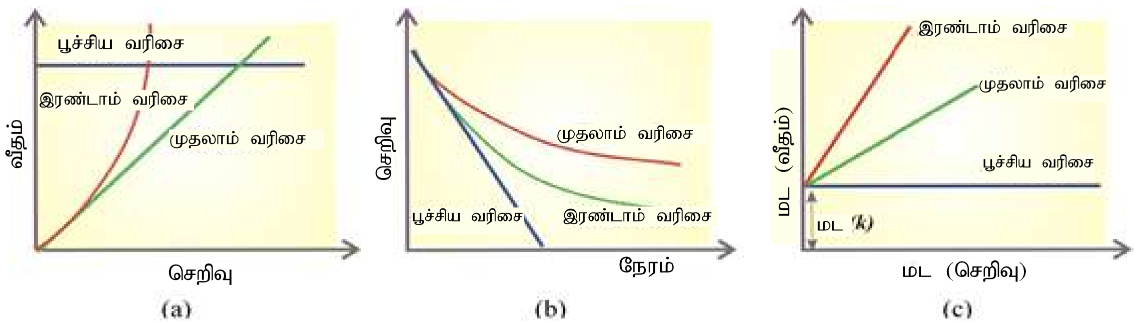
உரு 1.16 (a) தாக்கிகளின் செறிவுடன் தாக்கவீதம் மாறுபாடு மற்றும் (b) நேரத்துடன் தாக்கிகளின் செறிவு மாறுபாடு இரண்டாக வரிசைத் தாக்கத்திற்கு.

இதை வேறு வழியில் சிந்திக்கலாம்

நாம் எழுதலாம்

$$\text{தாக்கவீதம்} = k[A]^2$$

இரு பக்கத்திற்கு மடக்கை எடுக்கும்போது மட (தாக்கவீதம்) = 2 மட [A] + மட (k) எனவே மட (தாக்க வீதம்) எதிர் மட (k)க்கான வரைபு $y = mx + C$ என்ற வடிவத்தைப் பெறும் படித்திறன் (சாய்வு) 2 ஆகவும் வெட்டுத்துண்டு மட k யாகவும் காணப்படும். ஒரு சுருக்கமாக உரு 1.17 மேலே உள்ள நிகழ்வுகள் பூச்சியம், முதலாம், இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்கிடையே வேறுபாட்டை இலகுவாக விளங்கிக்கொள்வதற்கு ஒப்பிடுகின்றது.



உரு 1.17 முதல், இரண்டாம், பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்களின் ஒப்பீடு (a) செறிவுடன் தாக்கவீத மாற்றம். பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்திற்குக் கிடைமட்ட வரி வரைபாகும். ஏனெனில் [A] ன் பெறுமானம் என்னவாக இருந்தாலும் தாக்கவீதம் மாறுபடாது. முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு மேல் நோக்கிய சாய்வு வளையி (வரி) ஆகும். ஏனெனில் தாக்கவீதம் [A]ன் செறிவிற்கு நேர்விகித சமமாகும். இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு ஒரு மேல் நோக்கிய சரிவு கூடிய வளைவு

ஏனெனில் [A] யுடன் தாக்கவீதம் மிக விரைவாக (அடுக்குகுறியோடு கூடிய / exponentially) அதிகரிக்கின்றது. (b) நேரத்துடன் செறிவு மாற்றம் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்திற்கு (A) குறைவு மாறாது நேரத்துடன் முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு (A) செறிவு குறைவு குறைந்து செல்கின்றது. நேரத்துடன் இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு [A] செறிவு குறைவு இன்னும் அதிகமானது. (c) மட (செறிவுடன்) மட (தாக்கவீத) மாறுபாடு பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்திற்கு வரைபு கிடைமட்ட வரி. முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்குப் படித்திறன் / சாய்வு ஒன்றைக் கொண்ட நேர்கோடு இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்குச் சாய்வு இரண்டைக் கொண்ட நேர்கோடு.

உதாரணம் 1.10

பின்வரும் முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்

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

328K இல், $N_2O_5(g)$ ன் செறிவு 2.00×10^{-2} mol dm^{-3} ஆகும்போது பிரிகைத் தாக்கவீதம் 1.00×10^{-2} mol dm^{-3} s^{-1} ஆகக் காணப்பட்டது. 328 K ல் இத்தாக்கத்திற்கான தாக்கவீத மாறிலியைக் கணிக்கவும்.

விடை

தாக்கவீதம் $= k[N_2O_5(g)] = 1.00 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} s^{-1}

$$\therefore\ k = \frac{1.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{2.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}} = 0.50\ \text{s}^{-1}$$

உதாரணம் 1.11

ஒட்சிசனுக்கும், நைதரசன் ஓர் ஒட்சைட்டுக்குமிடையிலான தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்

$$O_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

தாக்கவீதவிதி, தாக்கவீதம் $= k\,[O_2(g)]\,[NO(g)]^2$ at 300 K. $O_2(g)$ னதும் NO(g) செறிவுகள் முறையே 1.00×10^{-2} mol dm^{-3} மற்றும் 2.00 10^{-2} mol dm^{-3}, ஆக இருக்கும்பொழுது தாக்கவீதம் 3.20×10^{-3} mol dm^{-3} s^{-1} at 300 K காணப்பட்டது. 300K ல் இத்தாக்கத்திற்கான தாக்கவீத மாறிலியைக் கணிக்க.

விடை

தாக்கவீதம் $= k[A] = 1.00 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} s^{-1}

$$k = \frac{\text{தாக்கவீதம்}}{[O_2(g)]\,[NO(g)]^2}$$

$$= \frac{3.20 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{[1.00 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3}]\,[2.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}]^2}$$

$$k = 8.00 \times 10^{2}\ \text{dm}^{6}\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

உதாரணம் 1.12

கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் கீழே தரப்பட்டுள்ள கருதுகோள் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்.

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட பரிசோதனை நடாத்தப்பட்டு, தாக்கவீதம் 5.00×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1} ஆகக் காணப்பட்டது. A யினதும் B யினதும் செறிவுகள் முறையே 1.00×10^{-5} mol dm^{-3} மற்றும் 2.00 mol dm^{-3} ஆகும். A யின் செறிவு இரு மடங்காகும்போது தாக்கவீதம் இரு மடங்காகும். தாக்கவீத மாறிலியைக் கணிக்கவும்.

விடை

இத்தாக்கத்திற்கு நாம் தாக்கவீத விதியை எழுதலாம்.

தாக்கவீதம் $= k\,[A]^x\ [B]^y$

A ன் செறிவு இருமடங்காகும்போது தாக்கவீதம் இருமடங்காகும் எனத் தரப்பட்டுள்ளது. எனவே நாங்கள் A சார்பாக முதலாம் வரிசையாக இருப்பதாக முடிவு செய்யலாம். அடுத்ததாக Bன் செறிவில் தாக்கவீதம் சார்ந்திருப்பதைப் புரிந்துகொள்வது அவசியம். இதன் செறிவு [A] யை விட மிக அதிகமானதாகும். (($1.00 \times 10^{-5} \lll 2.00$ mol dm^{-3}) தாக்கவீதம் Bன் செறிவு சார்ந்தது அல்ல என்பது தெளிவாக உள்ளது அல்லது [B] தாக்கத்தின்போது மாறாமல் உள்ளது. இப்போது தாக்கவீத விதியைத் திரும்ப எழுதலாம்.

தாக்கவீதம் $= k^1\ [A]$

$$k^1 = \frac{(5.00 \times 10^{-4})\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{1.00 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}}$$

$$= 50\ \text{s}^{-1}$$

பின்வரும் உதாரணம் தாக்கவரிசை மற்றும் தாக்கிகளின் செறிவுகளுக்கிடையே உள்ள தொடர்பு பற்றிய கருத்தைக் கொடுக்கின்றது. ஒரு கருதுகோள் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்,

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

இத்தாக்கத்தின் தாக்கவீத விதி தரப்படுகின்றது தாக்கவீதம் $= k\,[A]\,[B]^2$

(a) A மற்றும் B இரண்டின் ஆரம்ப செறிவுகள் 1.0 mol dm^{-3} என கருதுங்கள்.

தாக்கவீதம்$_1$ $= k\,[1.0][1.0]^2$ mol^3 dm^{-9} $= k$ mol^3 dm^{-9}

Bன் செறிவு மாறாது 1.0 mol dm^{-3} இருக்கும்போது, Aன் செறிவு இருமடங்காக இருப்பின்

தாக்கவீதம் $= k\,[2.0][1.0]^2$ mol^3 dm^{-9} $= 2k$ mol^3 dm^{-9}

A சார்பான செறிவு இரட்டிப்பாகும்போது தாக்கவீதம் இருமடங்காகின்றது. எனவே A சார்பான தாக்கவரிசை 1 ஆகும் (முதலாம் வரிசை)

b) A இன் செறிவு மாறிலியாக (1 mol dm $^{-3}$)

B இன் செறிவு இரு மடங்காகும் போது

வீதம்$_3$ $= k\,[1.0]\ [2.0]^2$ mol^3 dm^{-9}

$= 4k$ mol^3 dm^{-9}

அதாவது தாக்கவீதம் நான்கு மடங்காகின்றது, Bன் செறிவு இருமடங்காகும்போது இது வெளிப் படுத்துகின்றது B சார்பாகத் தாக்கம் இரண்டாம் வரிசை என்பதை.

1.7.4 தாக்கவீத மாறிலி மற்றும் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவரிசையைத் துணியும் வழிகள் (தாக்கவீத விதி)

ஒரு தாக்கத்தில் குறிப்பிட்ட ஒரு தாக்கியின் செறிவானது ஏனையவற்றுடன் ஒப்பிடுகையில் மிக அதிகளவில் காணப்படுமாயின் அத் தாக்கியின் செறிவு தாக்கம் நடைபெறும் முழுநேரமும் மாறிலி என எடுத்துக்கொ ள்ளலாம். இவ் அனுமானமானது ஒரு தாக்கத்தில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தாக்கி ஈடுபடும்போது அதன் தாக்க இயக்கவியலை ஆராயப் பயன்படும்.

இதற்கு அடிப்படையில் 2 வழிவகைகள் உண்டு. ஒரு தாக்கத்தை முற்றாகப் பின் பற்றிப் பின் அந்தத் தாக்கத்தின் முடிவுகளைச் செயன்முறைக்குட்படுத்தித் தாக்கத்தின் தாக்கிகளின் செறிவு மாற்றத்துடன் தொடக்கத் தாக்க வீதத்தை அளவு செய்வதன் மூலமும் நாம் தாக்க வரிசையைக் காணமுடியும்.

இதன் முதல் படியில் ஒன்றைத்தவிர ஏனைய அனைத்துத் தாக்கிகளையும் மிக அதிக செறிவில் வைத்திருக்க வேண்டும்.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

தாக்கவிதி : தாக்கவீதம் $= k\,[A]^x\,[B]^y$

B யின் செறிவு A யை விட பல மடங்கு அதிகம் எனக் கொள்க.

தாக்கவீதம் $= k^1\,[A]^x$

$$k^1 = k[B]^y$$

இரு பக்கமும் மடக்கையைப் பிரயோகிப்பின்

$$\log\,(\text{Rate}) = y \log\,[A] + \log\,[k^1]$$

இந்தச் சமன்பாடானது ஓர் நேர்கோட்டு வரைபு வடிவில் காணப்படுகின்றது. எனவே log (Rate) க்கும் log [A] க்கும் வரைபு வரையப்படின் அவ்வரைபின் படித்திறன் y ஐயும் அதன் வெட்டுப் புள்ளி $\log k^1$ யும் தரும்.

இது பின்னர் Aயின் செறிவை அதிகமாக வைத்தும் நடத்தப்படலாம்.

இதன்மூலம் x, k கணிக்கப்படும்.

தொடக்க தாக்கவீத விதி முறை

தாக்கவிதி என்பது தாக்கச் சமன்பாட்டிலிருந்து பெறப்படுவதில்லை. அது பரிசோதனை ரீதியாகப் பெறப்படுவது என்பது நாம் அறிந்ததே. தொடக்கத் தாக்க விதமுறையென்பது பரிசோதனைத் தகவல்களின் அடிப்படையில் தாக்கவீத மாறிலி, தாக்கவரிசை என்பவற்றைப் பல்வேறு தொடர் பரிசோதனைகள் செய்வதன் மூலம் பெறப்படும் முறையாகும். ஒவ்வொரு தாக்கத்தினதும் தொடக்க வீதமானது தாக்கிகளின் தொடக்கச் செறிவுகளுடன் ஒப்பிடப்படும். இம்முறை கூடுதலாகப் பின்வரும் வழியிலேயே செய்யப்படும்.

இலகுவான வழியாக ஒரு தாக்கத்தின் தொடக்கக் காலத்தில் நடைபெறும் அடையாளங் காணத் தக்க / அளவிடத்தக்க நிகழ்வொன்று நடைபெறுவதற்கான நேரத்தினைக் கணித்தலாகும். இவ் நேரமானது குறிப்பிட்ட அளவு வாயு வெளியேற எடுக்கும் நேரமாக / ஒரு அளவி டத்தக்க வீழ்படிவு உருவாக எடுக்கும் நேரமாக / நிறமாற்றம் ஏற்பட எடுக்கும் நேரமாக இருக்கலாம். மற்றும் சில நியமிப்புக்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தின் பின்னர் நிறுத்தப்படுபவையாக இருக்கும்.

பின்னர் ஓர் தாக்கத்தில் ஒரு கூறு மாத்திரம் மாற்றப்படுவதுடன் அனைத்து மற்றைய தாக்கிச் செறிவுகள், கரைசலின் கனவளவு, வெப்பநிலை என்பவற்றை மாறாமல் பேணப்படும். பின்னர் அதே நிகழ்வு வேறு புதிய செறிவுடன் நடைபெறத் தேவையான நேரம் அளவிடப்படும். இச் செயற்பாடு நம்மிடம் உள்ள மாற்றங்களானது பல்வேறுபட்ட மட்டங்களில் செய்வது உகந்ததாகும்.

உதாரணத்திற்கு உண்மையான முதல் பாவித்த செறிவிற்கு அரைவாசி அளவிற்கு எடுத்துப் பரிசோதனை ஈடுபடல் உசிதமான ஒன்றாகும்.

இவ்வாறெனின் கடைசி ஒரு தாக்கியின் செறிவு மற்றையவை மாறாதிருக்க இருமடங்காக் கப்படல் வேண்டும். கூடுதலாகத் தொடக்கச் செறிவு மாற்றப்படும்போது தொடக்கத் தாக்கவீதத் திற்குப் பின்வருவனவற்றில் ஒரு மாற்றமே நடைபெறும்.

(a) தாக்கவீதம் மாற்றமடையாது. இங்கு தாக்கவீதம் தாக்கியின் செறிவில் தங்காது எனவே தாக்கவரிசை பூச்சியமாகும்.

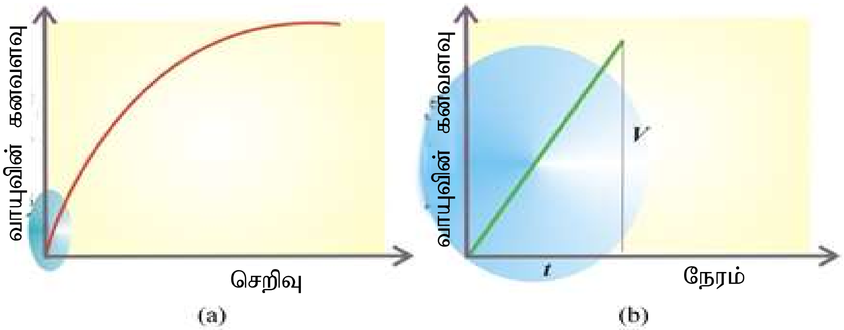
(b) தாக்கவீதம் இருமடங்காகும். இங்கு தாக்கவீதம் தாக்கியின் செறிவிக்கும் நேர்விகித சமன் எனவே தாக்கவரிசை 1 ஆகும்.

(c) தாக்கவீதம் நான்கு மடங்காகும். இங்கு தாக்கவீதத் தாக்கியின் செறிவின் வர்க்கத்திற்கு நேர்விகித சமனாகும். எனவே தாக்கவரிசை 2.

ஒரு தடவை தாக்கிகளின் வரிசை அறியப்படின் ஏதாவது ஓர் தாக்கத்தில் தாக்கிகளின் செறிவுகளைப் பிரதியிடுவதால் தாக்கவீத மாறிலி k ஐ துணியலாம்.

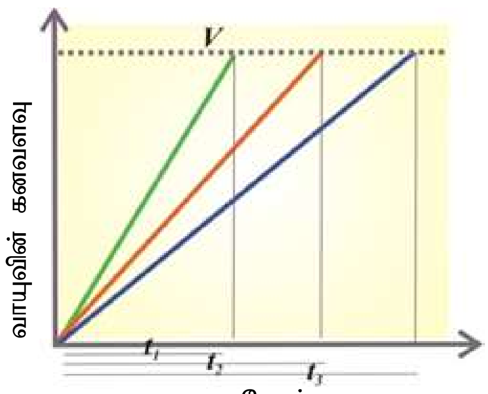
ஆரம்பதாக்கவீதச் சோதனைகளில் இருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகளை ஆராய்தல்

வாயு உருவாக்குத்துடன் தொடர்புபட்ட ஒரு எளிய ஆரம்பத்தாக்கவீத சோதனையை கருத்திற் கொள்க. அது ஒரு உலோக - அமிலத் தாக்கமாக இருக்கலாம்: அல்லது ஊக்கி முன்னிலை யில் ஐதரசன்பர் ஒக்சைட்டின் பிரிகையாக இருக்கலாம். இத்தாக்கங்களில் உருவாகிய வாயுவின் கனவளவு நேரத்துடன் மாறுபடுவதைப் பின்வரும் வரைபுகள் காட்டுகின்றன.



உரு 1.18 ஆரம்பத் தாக்கவீதச் சோதனைகளில் உருவாகிய வாயுக்களின் கனவளவை அளவிடல் (a) நேரத்துடன் கனவளவு மாறுபடும் வரைபு. இதில் கனவளவு ஆரம்பத்தில் மிகத்துரித கதியில் உயர்வடைகின்றது. அத்துடன் நேரத்துடன் அதிகரிக்கும் வீதம் குறைந்து செல்கின்றது. (b) நிழற்றிய பகுதியின் பெருப்பிக்கப் பட்ட படம் (a) தாக்கத்தின் ஆரம்பத்தில் கனவளவு நேரத்துடன் மாறுபடுவது ஒரு நேர்கோட்டு வரைபாக அமைகின்றது. எனவே மாறா வெப்பநிலையில் குறிப்பிட்ட கனவளவு வாயுவைப் பெறத் தேவையான நேரத்தை அளவிட முடியும்.

வரைபின் படித்திறனைப் பயன்படுத்திக் குறித்த புள்ளியில் தாக்கவீதத்தை அளவிடும் முறை யாவரும் அறிந்ததுவே. ஆகவே ஆரம்ப தாக்கவீதத்தைப் பெற வரைபின் தொடக்கத்தில் படித் திறனை அளவிட வேண்டும். ($t \sim 0$ s) இது மிகவும் கடினமானது என்பதால் ஒரு குறிப்பிட்ட மாற்றம் ஏற்படத் தேவைப்படும் நேரத்தை அளவிடுகின்றோம். (கனவளவு) அத்துடன் ஆரம்ப நிலையில் நாம் பயன்படுத்தும் இரசாயனங்களின் செறிவும் பெரும்பாலும் ஆரம்பச்செறிவாகக் காணப்படும். இதன் போது ஆரம்பநிலையில் செறிவில் ஏற்படும் மாற்றம் புறக்கணிக்கக்கூடிய-தாகக் காணப்படும்.



உரு 1.19 (a), வாயுவின் கனவளவு நேரத்துடன் மாறுபடுவதைக் காட்டுகின்றது. அருகில் உள்ள படம் இவ்வரைபின் மிக ஆரம்ப நிலையின் உருப்பெருப்பிக்கப்பட்ட படம் ஆகும். இது ஓர் நேர் கோட்டு வரைபு போலக் காணப்படுகின்றது. (உரு 1.18 (b)). இவ் வரைபு t 0 இல் பெறப் பட்ட படித்திறன் மூலம் வரை யப்பட்டது ஆகும். இதன் படித்திறன் V/T ஆகும். உரு 1.19 வெவ்வேறு செறிவு உடைய தாக்கிகள் மூலம் உருவாகும் வாயுவின் குறித்த கனவளவு நேரத்துடன் மாறுபடுவதைக் காட்டுகின்றது.

பின்வரும் சோதனைகளின் ஆரம்பத் தாக்கவிகிதம்

பரிசோதனை 1 = ஆரம்ப வீதம் $= \dfrac{V}{t_1}$

பரிசோதனை 2 = ஆரம்ப வீதம் $= \dfrac{V}{t_2}$

இரு சோதனைகளிலும் பெறப்பட்ட வாயுவின் கனவளவு ஒரு மாறிலி ஆகும். ஆகவே

ஆரம்பத்தாக்க வீதம் = 1/t

பொதுவாக ஆரம்பத் தாக்கத்தைக் கணக்கிட 1/t நேரடியாகப் பயன்படுத்தப்படும். ஆகவே ஆரம்பத்தாக்கம் மாறும் செறிவு உடைய தாக்கிகளைக் கொண்டது. தாக்கங்களின் தாக்க வரிசையைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படும். இறுதியாகத் தாக்கவீத மாறிலியையும் துணியப்பயன்படும்.

உதாரணம் : பின்வரும் தாக்கத்தை மாறாவெப்பநிலையில் கருதுக.

$$A + 2B \longrightarrow C + D$$

விகித விதி பின்வருமாறு காணப்படும்

$$= k[A]^m[B]^n$$

m, n இன் பெறுமானங்களைத் துணிவதற்குச் சில சோதனைகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. அவற்றில் இருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகள் பின்வருமாறு அமைந்தன.

பரிசோதனை இல	ஆரம்ப [A] / mol dm^{-3}	ஆரம்ப [B] / mol dm^{-3}	ஆரம்பத் தாக்கவீதம் / mol dm^{-3} s^{-1}
1	2.5×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.75×10^{-3}
2	5.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	3.50×10^{-3}
3	2.5×10^{-2}	6.0×10^{-2}	3.50×10^{-3}

1. A இன் தாக்கவரிசை m ஐ துணிதல்

முதலாம், இரண்டாம் பரிசோதனைகளை ஆராய்தல் [B] ஒரு மாறிலியாகப் பேணப்படுகின்றது. எனவே முதலாம், இரண்டாம் சோதனைகளின் விகித விதியின் பின்னங்களைக் கருதுக.

$$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_2} = \frac{k[A]_1^m\ [B]_1^n}{k[A]_2^m\ [B]_2^n}$$

ஆனால் $[B]_1$ and $[B]_2 = 3.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} மற்றும் k = மாறிலி (வெப்பநிலை மாறிலி)

$$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_2} = \frac{k[A]_1^m\ [B]_1^n}{k[A]_2^m\ [B]_2^n}$$

$$\frac{1.75\ x10^{-3}\ \ mol\ dm^{-3}s^{-1}}{3.50\ x10^{-3}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}} = \frac{(2.5\ x10^{-2}\ \ mol\ dm^{-3})^m}{(5.0\ x10^{-2}\ mol\ dm^{-3})^m}$$

$$1/2 = (1/2)^m$$

$$\mathbf{m = 1}$$

எனவே A இன் தாக்கவரிசை 1 ஆகும். [A] இருமடங்கானால் தாக்கவீதம் இருமடங்காகும்.

2) B இன் தாக்கவரிசை n ஐ துணிதல்

முதலாம், மூன்றாம் தாக்கங்களை ஆராய்தல்

$$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_3} = \frac{k[A]_1^m\ [B]_1^n}{k[A]_3^m\ [B]_3^n}$$

ஆனால் $[A]_1$ and$[A]_3 = 2.5\ x10^{-2}$ mol dm^{-3}

எனவே $\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_3} = \frac{[B]_1^n}{[B]_3^n}$

$$\frac{1.75\ x10^{-3}\ \ mol\ dm^{-3}s^{-1}}{3.50\ x10^{-3}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}} = \frac{(3.0\ x10^{-2}\ mol\ dm^{-3})^n}{(6.0\ x10^{-2}\ \ mol\ dm^{-3})^n}$$

$$1/2 = (1/2)^n$$

$$\mathbf{n = 1}$$

எனவே B யின் தாக்கவரிசையும் 1 ஆகும். எனவே [B] இருமடங்கு ஆனால் தாக்க விகிதமும் இருமடங்கு ஆகும்.

தாக்கவிகிதம் k [A] [B]

k யின் பெறுமானம் தகுந்தமுறையில் பரிசோதனை 1 இற்கு உரியதில் பிரதியிடல் மூலம் பெறப் படும்.

$$1.75\ x10^{-3}\ \ mol\ dm^{-3}\ s^{-1} = k\ (2.5\ x10^{-2})\ (3.0\ x\ 10^{-2})\ \ mol^2\ \ dm^{-6}$$

$$k = \frac{(1.75\ x10^{-3}\ \ mol\ dm^{-3}\ s^{-1})}{(2.5\ x10^{-2})x(3.0\ x\ 10^{-2})\ \ \ mol^2\ dm^{-6}} \qquad = 2.3\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$$

குறிப்பு : [A], [B] என்பன ஒரே நேரத்தில் இருமடங்கு ஆக்கப்பட்டால் ஆரம்பதாக்க வீதத்தின் பெறுமானத்திற்கு என்ன நிகழும் தாக்கவீதம் 4 மடங்கு ஆக்கப்பட்டு 7.00 X10^{-3} mol dm^{-1} s^{-1} என்னும் பெறுமானத்தை எட்டும்.

குறிப்பு : இங்கு Bயின் தாக்கவரிசை 1 ஆகும். ஆனால் B யின் மூல் குணகம் 2 ஆகும். இதில் இருந்து பரிசோதனை மூலமாக மட்டுமே தாக்கவரிசை துணிய முடியும் என்பது உறுதியா கின்றது.

உதாரணம் 1.13

ஒட்சிசன், நைதரசனோர் ஒட்சைட்டுக்கிடையில் 300 K இல் நடைபெறும் உண்மையான தாக்கமொன்றைக் கருதின்,

$$O_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

பொது விதியானது,

$$= k\,[O_2(g)]^m[\,NO(g)]^{\,n}$$

கீழே தரப்பட்ட அட்டவணையிலுள்ள தகவல்களினடிப்படையில் 300K இல் இத்தாக்கத்திற்கான தாக்கவிதியைப் பெறுக.

பரிசோதனை இல	ஆரம்ப $[O_2(g)]$ அல்லது $[O_2(g)]0$/ $mol\ dm^{-3}$	ஆரம்ப $[NO(g)]$ அல்லது $[NO(g)]0$/ $mol\ dm^{-3}$	ஆரம்ப வீதம் $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$
1	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.20×10^{-3}
2	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	12.80×10^{-3}
4	3.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	9.60×10^{-3}

$[O_2(g)]_0$, $[NO(g)]_0$ என்பன அவற்றின் தொடக்கச்செறிவுகளை குறிக்கும்.

விடை

1) m ஐ கண்டுபிடித்தல் ($O_2(g)$ தொடர்பான)

பரிசோதனை 1, 2 ஐ ஒப்பிடும்போது, அதாவது (O2(g)) இரட்டிப்படைவதோடு (NO(g)) மாறிலியாக உள்ளது. வழமையான தாக்கவிதிகளின்படி அவற்றின் விகிதத்தைக் கண்டு பிடிப்பின்,

$$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_2} = \frac{k\,[O_2(g)]_1\,[NO\,(g)]_1^{\,n}}{k[O_2(g)]_2^{\,m}\,[NO\,(g)]_2^{\,n}}$$

பரிசோதனைகள் 1,2 இல் $[NO\,(g)]_1 = [NO\,(g)]_2 = 2.0x10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$ k வெப்பநிலையுடன் மாறிலி

எனவே $$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_2} = \frac{[O_2(g)]^{1m}}{[O_2(g)]^{2m}}$$

$$\frac{3.2\ x\ 10^{-3}\ \ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}{6.40\ x\ 10^{-3}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}} = \frac{1.0\ x10^{-2}\ mol\ dm^{-3m}}{2.0\ x10^{-2}\ mol\ dm^{-3m}}$$

$$\mathbf{m = 1}$$

எனவே O_2 தொடர்பான தாக்கவரிசை 1. எனவே O_2 இன் செறிவு இருமடங்காக்கப்படும் போது அதன் தாக்கவீதமும் இருமடங்காகின்றது. பரிசோதனை 4 இதை நிரூபிக்கின்றது. ஏனெனில் செறிவும் 3 மடங்கு ஆக்கப்படும்போது தாக்கவீதமும் 3 மடங்கு ஆகின்றது.

2) NO தொடர்பான தாக்கவரிசை n ஐ துணிதல்

1,3 பரிசோதனைகளில் $(O_2(g))$ மாறிலி, (NO) இரண்டு மடங்கு

$$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_3} = \frac{k[O_2(g)]_1^m\ [NO(g)]_1^n}{k[O_2(g)]_3^m\ [NO(g)]_3^n}$$

1,3 இல் $[O_2(g)]_1$ and$[O_2(g)]_3 = 1.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}

வெப்பநிலை மாறிலி எனவே k , மாறிலி

$$\frac{\text{வீதம்}_1}{\text{வீதம்}_3} = \frac{[NO(g)]^{1n}}{[NO(g)]^{3n}}$$

$$\frac{3.20 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-}3\ \text{s}^{-1}}{12.8 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}} = \frac{2.0 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3n}}{4.0 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3n}}$$

$$1/4 = (1/2)^n$$

$$\therefore \mathbf{n = 2}$$

எனவே NO தொடர்பாக இதன் வரிசை 2. எனவே (NO) இன் செறிவு இரு மடங்காக்கும் போது தாக்கவீதம் 4 மடங்காகும்.

எனவே தாக்க விதிக்கோவை பின்வருமாறு அமையும்

$$\text{வீதம்} = k\,[O_2(g)]\,[\,NO(g)]^2$$

குறிப்பு : சில சமயங்களில் சரியான எளிய எண்கள் கிடைக்கப்பெறாது. உதாரணத்திற்கு, பரிசோதனை 1 இன் தொடக்கவீதம் 3.10×10^{-3} mol dm^{-3} s^{-1} எனின்

$$\frac{3.10 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{6.40 \times 1^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}} = 0.485$$

எனவே $0.485 = (1/2)^m = (0.500)^m$.

$$\log(0.485) = m \log(0.500)$$

$$m = \frac{\log(0.485)}{(\log(0.500))}\ 1.04 \text{ or } m = \frac{\log(0.500)}{(\log(0.500))} = 1\ \ (\text{as } 0.485 \sim 0.500)$$

m ஒரு முழு எண்ணாக இருத்தல் வேண்டும் m = 1

K இன் பெறுமானமானது தாக்கவீதத்திற்கான கோவையில் சரியாகச் செறிவுகளைப் பிரதியிடுவதன் மூலம் பெறப்படும்.

$$3.20 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1} = k\,(1.0 \times 10^{-2})\,(2.0 \times 10^{-2})^2\ \text{mol}^3\ \text{dm}^{-9}$$

$$k = \frac{(3.20 \times 10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{(4.0 \times 10^{-6}\ \text{mol}^3\ \text{dm}^{-9})} = 8.00 \times 10^2\ \text{mol}^{-2}\ \text{dm}^6\ \text{s}^{-1}$$

இத்தோடு இவ்வாறான கணிப்புகளில் தரவுகளானது பல்வேறு பரிசோதனைகளிலிருந்து பெறப் பட்டுத் தாக்கிகளின் செறிவுகள் மாற்றத்துடன் 1/t ஐ வரைபுபடுத்துவதன் மூலம் வரிசை பெறப்படும். இங்கு வரைபானது ஒரு கோடாகப் பெறப்படும். எனவே, இவ்வாறான முதல் வரிசைத் தாக்கத்தில் தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் செறிவிற்கு நேர்விகித சமனாகும்.

வரைபு வளைகோடாக இருப்பின், அது 2ம் வரிசைத் தாக்கமாகக் காணப்படலாம் (அல்லது ஏதும் பின்ன வரிசையாக இருக்கலாம்.)

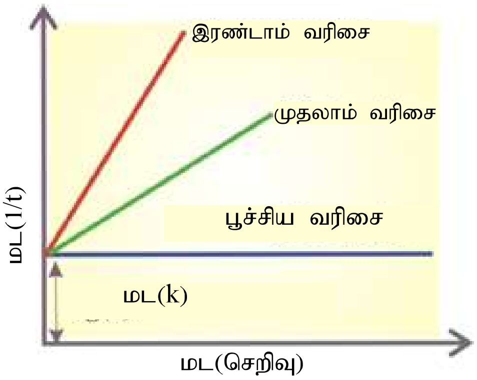
இவ்வாறு பல தரவுகளை பெற்று ஆராயச் சிறந்த வழி மடக்கை வரைபு வரைதலாகும். உதாரணத் திற்கு A எனும் n வரிசை உடைய ஒரு தாக்கியுடனான தாக்கம் காணப்படின்,

வீதம் $= k[A]^n$

இருபக்கமும் மடக்கை எடுப்பின்

மட(வீதம்) $+ n$ மட $[A] =$ மட k

எனவே மட(வீதம்) மற்றும் மட (A) க்கும் வரைபு வரையப்படின் ஒரு நேர்கோடு படித்திறன் n உடன் பெறப்படும். அதன் வெட்டுப்புள்ளி மட(k) ஐ தரும். இதிலிருந்து k ஐ துணியலாம்.



உரு 1.20 பரிசோதனைகளில் இருந்து பெறப்பட்ட ஆரம்ப தாக்க வீதத்திற்கான வரைபின் வடிவங்கள் காட்டப்பட்டுள்ளது. (உரு 1.17 (a) இலும் அவதானிக்க முடியும்.)

சில ஆய்வுகூடப் பரிசோதனைகளும் ஒழுங்குபடுத்துவதன் மூலம், ஒரு குறிப்பிட்டளவு தாக்கம் நடைபெற எடுக்கும் நேரத்தை அளவிட்டு, சரியாகப் பின்னர் வரைபை வரைவதன் மூலமும் தாக்கவரிசையைக் காணலாம். கீழே சில உதாரணங்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

தயோசல்பேற்று - அமிலத்தாக்கம்

சாதாரண அறைவெப்பநிலையில் சோடிய தயோசல்பேற்றுக்கு ($Na_2S_2O_3$) ஐதான நைத்திரிக் கமிலம் சேர்ப்பதன் மூலம் வெளிறிய மஞ்சள் வீழ்படிவொன்று மெதுவாக உருவாவதை அவதானிக்கலாம்.

$$Na_2S_2O_3(aq) + 2HNO_3(aq) \longrightarrow S(s) + 2NaNO_3(aq) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

இந்தத் தொகுதியில் சிறதளவு குறித்தளவு கந்தக வீழ்படிவு உருவாவதை இலகுவாகவும் துரிதமாகவும் அளக்கும் வழிமுறை கையாளப்பட்டுள்ளது. இத்தாக்கத்தில் வீழ்படிவு உண்டாவதால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், வெவ்வேறு செறிவில் குறிப்பிட்டளவு கந்தக வீழ்படிவு உருவாகும் நேரத்தை அளவிட முடியுமாக உள்ளது.

ஒரு கடதாசியில் "X" அடையாளம் இட்டு அதன்மேல் குடுவை அல்லது சிறிய கண்ணாடிக் குவளை ஒன்றை வைக்கவும். அந்த அடையாளம் X மறையும் வரை தாக்கக் கலவையின் ஊடாக X அடையாளத்தை உற்று நோக்கவும். முதல், தெரிந்த அளவு தயோசல்பேற்றுக் கரைசலைக் குடுவையினுள் இட்டுப் பின் வெவ்வேறு செறிவு கொண்ட சிறிய அளவு ஐதான அமிலக் கரைசலை இட்டு அந்த X அடையாளம் மறையும் வரை நேரத்தை அளக்கவும். இந்தப் பரிசோதனையில் $Na_2S_2O_3$ கரைசலின் உண்மைச் செறிவு தாக்கக் கலவையின் முழுக் கனவளவைக் கொண்டு கணிக்கலாம். $40 cm^3$ $Na_2S_2O_3$ கரைசலும், $10 cm^3$ நீரும் கொண்ட கலவை முதல் செறிவின் 80% செறிவு கொண்டிருக்கும். உ+ம்: $Na_2S_2O_3$ கரைசல் $10 cm^3$ம், நீர் $40 cm^3$ ம் கொண்ட கரைசல் முந்தையதன் 20% செறிவைக் கொண்டிருக்கும்.

நேரத் தரவுகளைச் சேகரித்தப் பின்னர், தரவுகளை 1/t எதிர் தயோசல்பேற் செறிவு வரைபில் வரைந்து அதில் இருந்து தயோசல்பேற்று தாக்கியினுடைய தாக்க வரிசையை உய்த்தறியப்படலாம். இதனோடு, தாக்க வீதத்தில் வெப்பநிலையின் செல்வாக்கும் ஆராயப்படலாம். (செய்முறைப் புத்தகத்தில் குறிப்பிட்டுள்ளவாறு)

அயடீன் கடிகாரப் பரிசோதனை

பல தாக்கங்களுக்கு "Iodine clock" பரிசோதனை எனப் பெயரிடப்பட்டுள்ளது. ஏனெனில் அவை அயடினை ஒரு விளைபொருளாகத் தந்து ஒரு குறிப்பிட்டளவு அயடீன் உருவாவதற்கு எடுத்த நேரத்தை கணிக்க உதவுகின்றது. அவற்றில் இலகுவானது கீழ் காணப்படும் தாக்கமாகும். ஏனெனில் இது எங்களுக்குப் பரீட்சயமான தாக்கு பொருட்களைக் கொண்டுள்ளது. உதாரணமாக அமில நிலமைகளின் கீழ் H_2O_2 (hydrrogen peroxide) இனை உபயோகித்து I_2 இனை ஒட்சியேற்றும் தாக்கத்திற்கான இயக்கவியல் Iodine clock பரிசோதனை மூலமாகத் துணியப்படலாம். அமில நிலையில் I^- அயன்கள் H_2O_2 உடன் கீழ்காணுமாறு தாக்கத்தில் ஈடுபடும்.

$$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \longrightarrow I_2(aq) + 2H_2O(l)$$

இத்தாக்கத்தில் சிறதளவு I_2 (ag) உருவாகும்போது, உருவாகும் I_2 அளவை மாப்பொருளை உபயோகித்துத் துணியலாம். I_2 மாப்பொருளுடன் தாக்கி ஆழ்ந்த நீலச் சிக்கலை உருவாக்கிக் கரைசலை நீலமாக மாற்றும். சிறிதளவு கனவளவு மாப்பொருள் கரைசல் ஆரம்பத்தில் தாக்கக் கரைசலுக்குச் சேர்க்கும்போது, முதல் தரமாக I_2 உருவாகியவுடன் அந்தக் கரைசல் நீலமாக மாறிவிடும். என்றாலும் வெறும் மாப்பொருளை மட்டும் சேர்ப்பது, நிறம் உடனடியாக மாறுவதால் இயக்கவியல் பற்றி அறியத் துணைபுரிவது கடினமாக இருக்கும். ஆகவே உருவான I_2 னை நீக்க இன்னொரு முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. I_2 ஆனது $Na_2S_2O_3$ கரைசலுடன் தாக்கம் புரியும் என்பதால் சில I_2 இனை நீக்கச் சோடியம் தயோசல்பேற்றும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

சிறிதளவு சோடியம் தயோசல்பேற் கரைசல் தாக்கக் கலவையினுள் சேர்க்கும்போது (மாப் பொருள் கொண்ட கரைசல்), அது ஆரம்பத்தில் உருவாகும் அயடீனுடன் தாக்கம் புரியும். அதனால் I_2 மாப்பொருளைத் தாக்கி உடனடியாக நீல நிறத்தைத் தராது. எவ்வாறாயினும் அக் குறிப்பிட்டளவு $Na_2S_2O_3$(ag) முடியும்போது, அயடீன் மாப்பொருளுடன் தாக்குவதைத் தடை செய்ய எதுவும் இருக்காது. ஆகவே கலவை திடீரென நீல நிறமாகும். நீலநிறம் உருவாவதற்கான நேரம் வெவ்வேறு பரிசோதனை நிலமைகளின் கீழ் அளக்கப்படலாம்.

இந்தப் பரிசோதனையில் H_2O_2 செறிவையோ, அயடைட் அயன்களின் செறிவையோ ஐதரசன் அயன்களின் செறிவையோ ஒவ்வொரு தடவையும் இவற்றில் ஏதாவது ஒன்றை மாற்றிக் கொண்டு மற்றவற்றை மாறிலியாகக் கொண்டு பரிசோதனைத் தாக்கவரிசையை இனங்காண முடியும்.

இதையொத்த பரிசோதனைச் செயற்பாட்டுப் புத்தகத்தில் தாக்கப் பொறிமுறை பற்றி அறியத் தரப்பட்டுள்ளது.

$$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \longrightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

மேற்கூறப்பட்டவற்றோடு, ஊக்கியை உபயோகித்து H_2O_2 பிரிகைத்தாக்கத்தின் பொறிமுறையில், ஆரம்பத்தாக்க வீதமானது ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒட்சிசன் வாயு உருவாகும் கனவளவைக் கண்காணிப்பதன் மூலம் பெறப்படுகின்றது.

மேற்குறிப்பிட்ட உதாரணங்களானது, ஒரு தாக்கப் பொறிமுறையைக் கவனமாக அமைக்கப்பட்ட பரிசோதனை அமைப்புக்களின் மூலம் ஆராயலாம் எனக் கூறுகின்றது. இவ்வாறான பரிசோதனைகளின்போது கீழ்காணப்படும் தேவைகள் பூர்த்தி செய்யப்படவேண்டும்.

(i) நல்ல வெப்பக்காவலி (thermostat) ஒன்றை உபயோகித்து வெப்பநிலை மாறாமல் கட்டுப்பாட்டுக்குள் பேண வேண்டும் (செய்முறையின்போது அறியலாம்) எனெனில் வெப்பநிலையுடன் தாக்கவீதம் மாறுகின்றது.

(ii) சரியாக நேரத்தை அளக்கும் கருவியைத் தேர்ந்தெடுத்தல்

(iii) இது சிறந்த ஒரு தாக்கியினுடைய செறிவைக் காணப்பதற்கான அல்லது வளைவி னுடைய செறிவைக் காண்பதற்கான முறையாகும். இது விரைவாக மாறக்கூடிய, துணியக்கூடிய பௌதீக இயல்பினை அளப்பதன் மூலம் அறியலாம்.

தனித்தாக்கமொன்றை ஆராய்தல்

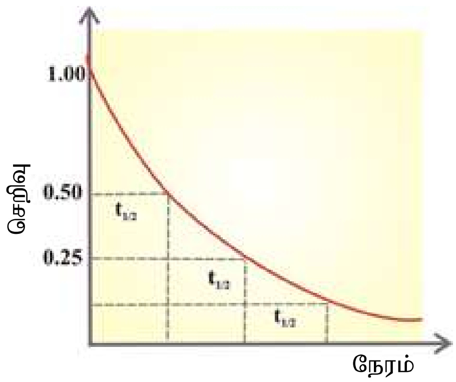
ஒரு முழு ஆரம்பத்தாக்கப் பரிசோதனைகளைச் செய்வதைவிடக் கீழ்க் காணப்படும் ஒரு குறித்த தாக்கத்தை ஆரம்பம் முதல் இறுதி வரை செய்வதிலிருந்து துணியப்படலாம்.

இதனை மேற்கொள்ள இருவேறு வழிமுறைகள் உள்ளன. ஒன்று குறிப்பிட்ட நேர இடை-வெளிகளில் தாக்கிகளின் செறிவு மாறுவதை நியமிப்புகளின் மூலம் அறிதல் அல்லது தாக்கம் நடைபெறும்போது பௌதீகக் காரணிகள் மாறுவதை அளத்தல். உதாரணமாக: அகத்துறிஞ்சல், ஒளிமுறிவு சுட்டி

பின் செறிவிற்காகப் பெறப்பட்ட புள்ளி விபரத்தைத் தாக்கவீதம் எதிர் நேரம் வரைபை வரைந்து வெவ்வேறு புள்ளிகளின் ஒத்த தாக்கவீதத்தை வரைபில் இருந்து பெறலாம். இறுதியாக மட (தாக்கவீதம்) எதிர் மட (செறிவு) வரைபில் வரைந்து, வரைபில் இருந்து தாக்கத்தின் வரிசையை அறிந்து கொள்ளலாம்.

ஒரு தாக்கத்தின் அரை ஆயுட்காலம் ($t_{1/2}$)

தாக்கம் நடைபெறுகையில் தாக்கியின் செறிவு குறையும். செறிவையும் நேரத்தையும் தொடர்பு படுத்தித் தாக்கவீதத்தை அளவிடுவதற்காக அரை ஆயுட்காலம் பயன்படும். தாக்கம் நடை பெறும் வேகத்தினை அறிவதற்கும் அரை ஆயுட்காலம் பயன்படுகின்றது. அரை ஆயுட்காலம் என்பது ஒரு தாக்கியின் செறிவு அரைவாசியாக எடுக்கும் காலம் ஆகும். அல்லது ஒரு தாக்கி அதன் ஆரம்ப அளவின் அரைவாசியாக எடுக்கும் நேரம். இதனை $t_{1/2}$ எனக் குறிப்பர். இது வெப்பநிலையால் பாதிக்கப்படும்.



உரு 1.21 அரை - வாழ்விற்கான வரைவிலக்கணம் (முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு)

உதாரணமாக: H_2O_2 இன் முதலாம் வரிசை பிரிகையாக்கத்தைக் கருத்திற்கொள்க. கீழ் உள்ள அட்டவணை ஒவ்வொரு 600நிமிடங்களுக்கான H_2O_2 இன் செறிவைக் காண்பிக்கும்.

(அட்டவணை 1.3) 600 நிமிட உயர்ச்சியுடன் H_2O_2 கள் செறிவு

நேரம் / நிமிடம்	அரை ஆயுட்காலங்களின் எண்ணிக்கை	மிகுதியான பின்னம்	$[H_2O_2]$ / mol dm^{-3}
0	0	1	0.020
600	1	1/2	0.010
1200	2	1/4	0.005
1800	3	1/8	0.0025
2400	4	1/16	0.0013
3000	5	1/32	0.00065

குறிப்பு : ஒவ்வொரு 600 நிமிடத்திற்கும் செறிவு அரைவாசியாகிறது. எனவே தாக்கத்தின் அரை ஆயுட்காலமானது 600 நிமிடங்கள் ஆகும். அடுத்தடுத்த அரை ஆயுட்காலங்களில் செறிவின் பின்னம் 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32 என அமையும்.

முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கான அரைஆயுட்காலம்

முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரை ஆயுட்காலம் $t_{1/2} = 0.693/k$* எனக் குறிக்கப்படும்: k-தாக்கமாறிலி(*இச் சமன்பாட்டின் பெறுகை க.பொ.த.(உ/த)பரிட்சையில் சோதிக்கப்படமாட்டாது)

k ஒரு குறித்த தாக்கத்தில் குறித்த வெப்பநிலைக்கான மாறிலி முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் ஆரைஆயுட்காலமானது தாக்கியின் ஆரம்பச்செறிவில் தங்காத ஒரு மாறிலி ஆகும்.

அதாவது முதல் வரிசைத் தாக்கத்தில் ஒரு தாக்கி $2.00\ mol\ dm^{-3}$ யுடன் ஆரம்பிக்கப்பட்டு 20 நிமிடங்கள் கழித்து செறிவு $1.00\ mol\ dm^{-3}$ ஆனது அத்தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் 20 நிமிட ங்களாகும். முதல் 20 நிமிடங்களில் 50% ஆன தாக்கம் நடைபெற்று முடிந்திருக்கும். பின் 40 நிமிடத்தில் 75%, 60 நிமிடத்தில் 87.5% என்றவாறு அமையும்.

உதாரணம் 1.14

ஒரு முதல் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் 20 நிமிடங்கள் ஆகும்.

(i) K ஐ துணிக

(ii) இத்தாக்கத்தின் 75% நிறைவு பெற எவ்வளவு நேரம் எடுக்கும்

விடை

(i) முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$

$$20.0\ min = \frac{0.693}{k}$$

$$20.0\ min = \frac{0.693}{20\ min} = 3.47\ x10^{-2}\ \ min^{-1}$$

(ii) அத்தாக்கம் 75% முடிவு பெறின் 25% மிஞ்சி இருக்கும் அல்லது அத்தாக்கம் 2ம் ஆயுட்கா லம் வரை நடைபெற்றிருக்கும். ஆதலால் 75% தாக்கம் நடைபெற எடுத்த நேரம் 40 நிமி டங்கள்.

முதல் வரிசைத் தாக்கத்தில் 99.9% பிரிகையடைய எடுத்த நேரம் அதன் அரை ஆயுட்காலத்தின் 10 மடங்கு எனக் காட்டுக.

99.9% நிறைபெற்றால் மீதியாக உள்ளது. 0.100% or 0.001 10 ஆயுட்காலங்களின் மீதியானது பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$(1/2)^n = (1/2)^{10} = \frac{1}{1024} = 0.001$$

எனவே ஒரு முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் 99.9% நடைபெற்று முடியத் தேவையான நேரம் அதன் அரைஆயுட்காலத்தின் 10 மடங்கு ஆகும்.

ஒரு பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் கீழ்க்காணப்படுமாறு தரப்படும்.

$$t_{1/2} = \frac{[A]^0}{2k}\ *$$

$[A]^0$ ஆனது ஆரம்ப செறிவு ஆகும். ஆகவே பூச்சிய வரிசை தாக்கத்தின் அரை ஆயுட்காலம் ஆரம்பச் செறிவிலேயே தங்கி உள்ளது. * இந்தச் சமன்பாட்டைப் பெறும் வழிமுறை க.பொ.(உ/த) இரசாயனவியல் சோதனையில் வினவப்பட்டுள்ளது.

1.8 தாக்கவீதத்தில் பௌதிகத்தன்மையின் (மேற்பரப்பளவு) செல்வாக்கு

தாக்கிகளின் பௌதிகத்தன்மையின் செல்வாக்குப் பற்றிய சிறிய விளக்கம் ஒன்று பகுதி 1.1 இல் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. தாக்கங்கள் திண்மத் தாக்கிகளினைக் கொண்டு நடைபெறும்போது, அத் திண்மத்தைச் சிறு துகள்களாக்குவதன் மூலம் மேற்பரப்பளவைக் கூட்டித் தாக்கவீதத்தை அதிகரிக்கலாம். இது தாக்கம் புரியும் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல்களின் எண்ணிக்கையை அதிகரிக்கும்.

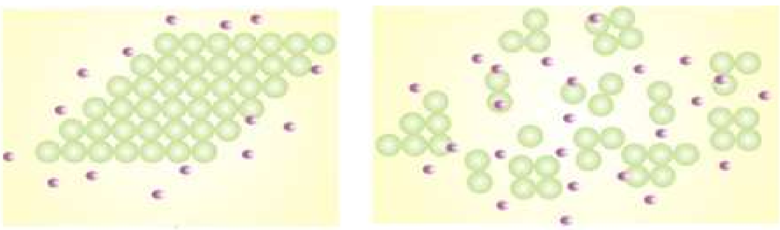
மேற்கூறியதைப் போன்று தாக்கவீதமானது பௌதிகத் தன்மை மற்றும் நிலையில் தங்கியுள்ளது. வாயுநிலை > திரவநிலை > திண்மநிலை. ஒரு பல்லினத் தாக்கத்தின் தாக்க வீதமானது ஒடுக்கப் பட்ட அவத்தையில் உள்ளதன் மேற்பரப்பில் தங்கியுள்ளது. திண்மத் தாக்கியில், மிகவும் துகளாக் கப்பட்டு, துகளாக்கப்பட்ட திண்மம் அதே அளவு நிறையுடைய கட்டி திண்மத்துடன் ஒப்பிடும்போது விரைவாகத் தாக்கம் புரியும். ஏனெனில் தூளாக்கப்பட்டதற்கு நிறையப் பௌதிக மேற்பரப்புக் காணப்படும்.

உதாரணமாக $CaCO_3$ மற்றும் HCl இடையில் உள்ள தாக்கத்தில், தூளாக்கப்பட்ட $CaCO_3$ மிக விரைவாக HCl அமிலத்துடன் தாக்கம் புரியும் மற்றயதைவிட.

திண்ம manganese(iv) oxide ஊக்கியாக H_2O_2 பிரிகை தாக்கத்தில் உபயோகப்படுத்தப்படும். ஊக்கியானது தூளாக்கப்பட்டிருந்தால் ஒட்சிசன் வாயுவானது மிகவும் விரைவாக வெளியேறும்.

இவற்றின் மூலம் திண்ம வெளிமேற்பரப்பு அதிகரிக்கும்போது மோதல்கள் நடைபெறும் எண்ணக்கை அதிகரிக்கும். தாக்கவீதம் அதிகரிக்கும்.

உதாரணமாக: Mg உலோகம் ஐதான HCl அமிலத்துடன் தாக்கம்புரியும்போது Mg அணுக்களுக் கும் H^+ அயன்களுக்கும் இடையே மோதல் நடைபெறும். மேற்பரப்பின் செல்வாக்கைப் பற்றி உரு 1.22 கற்பதன் மூலம் அறிந்து கொள்ளலாம்.



மட்டுப்படுத்தப்பட்ட மோதுகை (a) மோதுகை கூட்டப்பட்டுள்ளது (b)

உரு 1.22 தாக்கவீதத்தில் மூலக்கூறின் அளவின் செல்வாக்கு ஒரு மூலக்கூறு தாக்கிகளுடன் மோதித் தாக்கம் புரிவது தாக்கிகளின் ஒரு குறிப்பிட்ட சிறிய இடத்திலாகும். வெளி மேற்பரப்பில் மட்டுமே மூலக்கூறுகள் மோதும். ஒரு திண்ம பொருளானது உடைக்கப்பட்டுச் சிறு துகள்களாக மாற்றப்படும்போது தாக்கத்திற்கான வெளிமேற்பரப்பு அதிகரிக்கின்றது. அதனால் தாக்க வீதமும் அதிகரிக்கின்றது.

1.9 தாக்கங்களில் ஊக்கிகளின் செல்வாக்கு

ஒரு தொழிற்சாலையில் தாக்கவீதத்தை அதிகரிப்பது பல நன்மைகளைக் கொண்டுள்ளது. கூடிய வெப்பநிலைகள் தாக்கவீதத்தைக் கூட்டும். ஆனால் இதற்குத் தேவையான சக்தி வழங்குதலால், பண விரயம் ஏற்படும் மற்றும் பல சேதன மற்றும் உயிரியல் பொருட்கள் வெப்பத்திற்கு மிகவும் உணர்ச்சியுள்ளவையாகக் காணப்படும். ஆதலால் பொதுவாக ஊக்கி மூலம் தாக்கம் விரைவாக் கப்படும். **ஊக்கி** எனப்படுவது தாக்கத்தில் உள்ளெடுக்கப்படாது தாக்கவீதத்தைக் கூட்டுவது ஆகும்.

ஆதலால் சிறிய குறித்தளவு பீசமான குணகப்படியல்லாது ஊக்கி தாக்கத்தை விரைவாக்கு வதற்குப் பாவிக்கப்படுகிறது.

நிகரமாக எந்தவொரு தாக்க மாற்றத்திற்கும் உட்படாது. ஒரு தாக்கத்தை விரைவாக்குவது ஊக்கி எனப்படும். (இது மெதுவான, தாக்கவீத நிர்ணயப்படியைத் தவிர்த்து, விரைவான தாக்கவீதத்தை ஒரு குறிப்பிட்டளவு வெப்பநிலையிலேயே உருவாக்குகின்றது.)

இரண்டு விதமான ஊக்கிகள் உள்ளன. ஏகவின ஊக்கி, பல்லின ஊக்கி என்பவையாகும். பல்லின ஊக்கி வேறு பௌதீக நிலையில் காணப்படும். (உ + ம் : வாயு அவத்தைத் தாக்கத்திற்கு, திண்மநிலை ஊக்கி). ஏகவின ஊக்கியானது தாக்கக் கலவையின் அவத்தையோடு ஒத்த அவத்தையில் இருக்கும். (உ + ம் : கரைசல் நிலையில் அமில ஊக்கித் தாக்கம்)

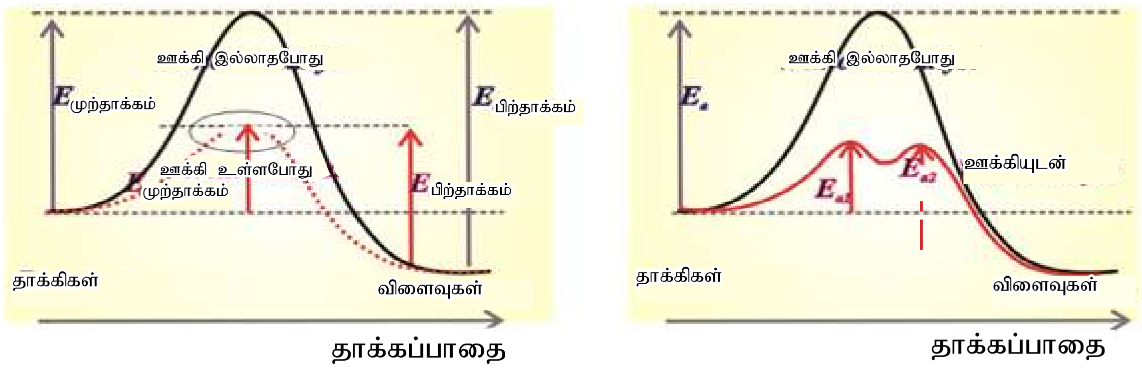
கீழ்க் காணப்படும் உதாரணங்கள் தாக்கவீதத்தில் ஊக்கியொன்றின் தொழிற்பாடு பற்றிக் கூறப்படு கின்றது.

H_2O_2 பிரிகைத் தாக்கத்தின் ஏவற்சக்தி கரைசல் நிலையில் 76 kJ mol^{-1}, மற்றும் இது அறை வெப்பநிலையில் மெதுவானதாகும். சிறிதளவு அயடைட் அயன்களைச் சேர்க்கும்போது ஏவற்சக்தி 57 kJmol dm^{-1} ஆகக் குறைகின்றது. மற்றும் தாக்கவீத மாறிலியின் பெறுமானம் 2000 எனும் காரணியால் அதிகரிக்கின்றது.

நொதியங்கள் (உயிரியல் ஊக்கிகளாகக் காணப்படுகின்றது) பிரத்தியேகமானவை மற்றும் அவற்றால் கட்டுப்படுத்தப்படும் தாக்கங்களில் பாரியளவு செல்வாக்குச் செலுத்துகின்றன. சுக்குரோசின் அமில நீரேற்றத் தாக்கத்தின் ஏவற்சக்தி 107 kJ mol^{-1} ஆனால் சுக்குரோசு எனும் நொதியம் இதனை 36 kJ mol^{-1} இற்குக் குறைகின்றது. இதன் மூலம் தாக்கவீதமானது உடல் வெப்பநிலையிலேயே (310 K) காரணி 1012 ஆல் அதிகரிக்கின்றது.

சில பதார்த்தங்கள் தாக்கவீத வேகத்தைக் குறைக்கும் அவை நிரோதிகள் எனப்படும். தாக்கவீதத்தைக் கூட்டும் பதார்த்தம் ஊக்கி எனப்படும். சில தாக்கங்களில் விளைவுப் பொருள் ஊக்கியாகச் செயற்படும். இவை “சுய ஊக்கி” எனப்படும். இத்தாக்கங்கள் சுய ஏக்கல் தாக்கங்கள் எனப்படும்.

தாக்கவீதத்தைக் கூட்டுவதில் ஊக்கியின் தொழிற்பாடு உரு 1.23 காட்டப்பட்டுள்ளது.

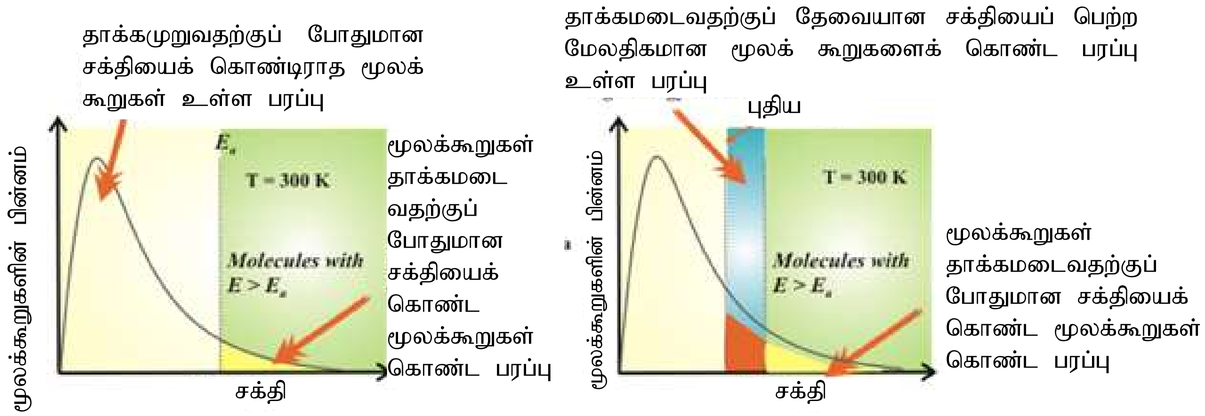


(a) (b)

உரு 1.23 மேற்படி படங்கள் ஊக்கியைப் பயன்படுத்துவதன்மூலம் சக்தி குறைந்த பாதை மூலம் தாக்க வீதம் அதிகரிக்கப்படுகின்றது. (a) இல் தாக்கம் வேறு பொறிமுறை மூலம் நடைபெறுகிறது. (b) இல் தாக்கம் இரண்டு இடை நிலைகளினூடாகச் செல்கின்றது.

குறிப்பிட்ட தாக்கத்தில் விளைவுகளைப் பெறுவதற்கு மோதுகின்ற தாக்கி மூலக்கூறுகள் குறித்த வொரு இழிவு சக்தி / ஏவற்சக்தியைக் கொண்டிருக்க வேண்டும்.

உரு 1.24 (a) இல் மக்ஸ்வெல் - போட்ஸ்மன் வளையில் ஏவற்சக்தியானது காட்டப்பட்டுள்ளது.



உரு 1.24 300K வெப்பநிலையில் ஊக்கி அற்றபோதும் ஊக்கி உள்ளபோதும் உள்ள மக்ஸ்வெல் - போல்ற்ஸ்மான் பரம்பலின் ஒப்பீடு தாக்கமொன்றிற்கும் ஊக்கியைச் சேர்க்கும் போது போதுமான சக்தியை உடைய மூலக்கூறுகளின் பின்னம் அதிகரிக்கின்றது. இதனால் மோதல்களின் அதிர்வெண் அதிகரிப்பதனால் ஒரு மாற்றுப்பாதை வழியாகச் செயற்பட்டுத் தாக்கவீதம் அதிகரிக்கின்றது.

வரைபில் ஏவற்சக்தியை வலப்பக்கமாக உள்ள பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகள் மாத்திரமே மோதுகைக்கு உட்படும்போது தாக்கத்தில் ஈடுபடும் அதிகூடிய எண்ணிக்கையானவை போதியளவு சக்தியைக் கொண்டிருப்பதில்லை. அவை சாதாரணமாக மோதிவிட்டுச் செல்லும். ஆகவே தாக்கவீதத்தை அதிகரிப்பதற்குப் போதியளவு சக்தியைக் கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகளின் பின்னத்தை அதிகரிப் பதன்மூலம் பயனுள்ள மோதுகைகளின் எண்ணிக்கையை அதிகரித்தல் வேண்டும். இதற்கு மாற்றீடாக வேறொரு மாற்றுப்பாதையினூடாகக் குறைந்த ஏவற்சக்தியையுடைய தாக்கத்தின் மூலம் மேற்கொள்ளலாம். அதாவது மேலே உள்ள உரு 1.24(b) இல் காட்டப் பட்டவாறு மக்ஸ்வெல் போல்ற்மன் பரம்பலில் ஏவற்சக்தியானது குறைந்தளவு சக்தியை (இடது) நோக்கி அசைக்க வேண்டும். ஊக்கியைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் ஏவற்சக்தியை இவ்வாறான மாற்றத்தைக் கொண்டுவர முடியும்.

முக்கிய குறிப்பு : "ஒரு ஊக்கியானது மாற்றுப்பாதையொன்றை வழங்குவதன் மூலம் குறைந்தளவு ஏவற்சக்தியை உடைய மாற்றுப் பாதையைத் தருகிறதே தவிர அந்தக் குறிப்பிட்ட தாக்கத்தின் ஏவற் சக்தியைக் குறைக்கவில்லை.

இதனால் கருதக்கூடியது, தாக்கத்தின் உண்மையான ஏவற்சக்தி மாற்றமடையாது, அவ்வாறே அமைந்திருக்கும். அத்துடன் ஒரு புதிய ஊக்கப்பட்ட பாதை குறைந்த ஏவற்சக்தியுடன் அமையும். இது மலையின் உச்சிக்கு ஏறாது ஒரு கணவாய் ஊடு செல்வது போலாகும்.

1.10 இரசாயனத் தாக்க வீதத்தை விபரிப்பதில் பொறிமுறையின் பயன்பாடு

ஒரு இரசாயனத் தாக்கமானது ஒரேயொரு படியில் மட்டும் நடைபெறுதல் அதாவது யாவும் ஒரு தனிப்படியில் நிகழ்வது **முதன்மைத் தாக்கம்** என அழைக்கப்படும்.

ஒரு இரசாயனத் தாக்கமானது ஒருதொடரான இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட படிகளில் நடைபெறுதல் ஒரு பல் - படித்தாக்கம் அல்லது சிக்கற்தாக்கம் எனப்படும். மேலே விபரிக்கப்பட்டவாறு ஒரு தொடரான படிகளினூடு ஒரு பல் - படித்தாக்கம் நடைபெறுவது தாக்கப் பொறிமுறை என அழைக்கப்படும். இப்பொறிமுறையில் ஒவ்வொரு படியும் ஒரு முதன்மைத் தாக்கம் ஆகும். தாக்கப் பொறிமுறைகள் கணிக்கப்படவோ அன்றி எதிர்வு கூறப்படவோ முடியாதன; பதிலாக, எல்லாத் தாக்கப் பொறிமுறைகளிலும் பரிசோதனைவாயிலாகவே கட்டாயமாகத் துணியப்படுகின்றது.

ஆகவே, ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட இரசாயனஇனங்கள் நேரடியாகத் தாக்கி ஒரு வழியில், ஒரு தாண்டல் நிலையினூடு விளைவுகளை உருவாக்குவது ஒரு முதன்மைத் தாக்கம் என அழைக்கப்படும். இத்தகைய முதன்மைத் தாக்கத்தில் தாக்கத்தின் பீசமானச் சமன்பாட்டிற்கேற்ப திருத்தமாக மூலக்கூறுகள் மோதலில் ஈடுபடும்.

மேலும், ஒரு முதன்மைத் தாக்கத்தில் தாக்கஇடைநிலைகள் ஈடுபடுவதில்லை. அத்துடன், அவற்றின் பிரசன்னமும் இரசாயனத் தாக்கத்தினை மூலக்கூற்று அளவீட்டில் விபரிப்பதற்கு அவசியமன்று.

1.10.1 தாக்கமொன்றின் மூலக்கூற்றுத்திறன்

ஒரு முதன்மைத் தாக்கத்தின் மூலக்கூற்றுத் திறன் என்பது அதன் ஈடுசெய்யப்பட்ட சமன்பாட்டிலுள்ள, தாக்கத்தினை நடத்தத் தேவையான தாக்கி / தாக்கிகளின் ஆகக்குறைந்த மூலக்கூறுகள், அணுக்கள் அல்லது அயன்களின் பீசமானக் குணகங்களின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமனாகும்.

பொதுவாக ஒரு எளிய தாக்கத்தின் மூலக்கூற்றுத் திறன் என்பது ஈடுசெய்யப்பட்ட சமன்பாட்டில் ஈடுபடும் தாக்கிகளின் மூலக்கூற்று எண்ணிக்கைகளின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமமாகும்.

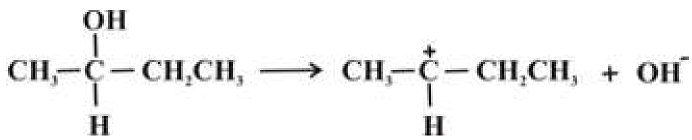
பல் - படித்தாக்கத்தின் பொறிமுறை எழுதப்படும்போது **தாக்கவீதநிர்ணயப்படியிலுள்ள** மோதுகின்ற அல்லது ஒன்றாக இணைவதன் மூலம் விளைவு / விளைவுகளைத் தரும் துணிக்கைகளின் (மூலக்கூறுகள், அணுக்கள்/அயன்களின்) ஆகக்குறைந்த எண்ணிக்கை அத்தாக்கத்தின் மூலக்கூற்றுத்திறன் எனப்படும்.

ஆகவே, இரசாயனத்தாக்கங்களை முதன்மைப் படியிலுள்ள தாக்கும் இனங்களின் எண்ணிக்கையால் இலகுவாக வகைப்படுத்தலாம். ஒரு தனித்தாக்கி மட்டும் ஈடுபடின் அது **ஓர்மூலக்கூற்றுத்** தாக்கமாகும், இரு தாக்கி மூலக்கூறுகள் ஈடுபடுமானால் அது **ஈர்மூலக்கூற்றுத்** தாக்கமாகும். உதாரணமாக ஒரு **ஓர்மூலக்கூற்றுத்** தாக்கத்தில், ஒரு தனித்தாக்கி மூலக்கூறானது தனக்குள் பிரிகையடைதல் /அதன் அணுக்கள் ஒரு புதிய ஒழுங்கமைப்பால் தமக்குள் மாற்றமடைதல் அதாவது சக்கரப்புறப்பேனானது புறப்பீனாகச் சமபகுதியமாக்கப்படல் போன்றதாகும்.

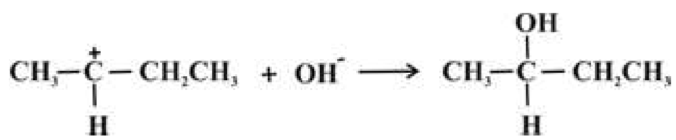
ஈர்மூலக்கூற்றுத் தாக்கத்தில் இரு மூலக்கூறுகள் மோதும்போது சக்திப் பரிமாற்றம் நிகழ்கிறது. அதன்போது அணுக்களோ, அல்லது அணுக்கூட்டங்களோ சில மாற்றங்களுக்கு உட்பட்டு விளைவுகளாக மாற்றப்படும்.

மூலக்கூற்றுத் திறன் எனப்படுவது தத்துவார்த்த ரீதியான கோட்பாடாகும். இது பூச்சியமாகவோ மறையாகவோ, பின்னமாகவோ, முடிவிலியாகவோ, கற்பனை எண்ணாகவோ இருக்க முடியாது.

கீழ்க்காணப்படும் தாக்கத்தைக் கருதுக. இதில் ஒரு படித்தாக்கம் மூலமாகவே பிணைப்பு உடைந்து இரு பகுதியாக C- O பிணைப்பு உடைகின்றது. ஒரு தாக்கி, இரு விளைவுகளை உருவாக்குகின்றது. ஏனெனில் ஒரு தாக்க மூலக்கூறே இங்கு ஈடுபடுகின்றது. இது ஒரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கமாகும்.



கீழ்க்காணப்படும் **பிணைப்பு உருவாகும்** படிமுறைத் தாக்கத்தைக் கருதுக. இதில் இரண்டு மூலக்கூறுகள் இணைந்து ஒரு தனி விளைவைத் தோற்றுவிக்கின்றது, C-O பிணைப்பு உருவாகின்றது. இரண்டு தாக்கி இணைந்து ஒரு விளைவைத் தோற்றவிப்பதால் இது **ஈர்மூலக்கூற்றுத்** தாக்கமாகும்.



சாதாரணமாக, சில தாக்கங்கள் முதன்மைத் தாக்கங்களாகக் காணப்பட்டாலும், மூன்று மூலக்கூறுகளுக்கு மேல் இணையும்போது முதன்மைத் தாக்கம் நடைபெறுவது கடினமாகவே காணப்படுகின்றது. (இத் தாக்கங்கள் பல்படிகளின் ஊடாக நடைபெறுகின்றன.)

1.10.2 ஒருபடித் தாக்கங்களுக்கான உதாரணங்கள்

சாதாரணமாக, இரசாயனத் தாக்கங்கள் பல ஒரு படி மூலமாக நடைபெறுபவையாகக் காணப்படு கின்றது. பல அமில கார தாக்கங்கள் ஒரு படித்தாக்கங்களாகும். அமோனியாவிற்குப் புரோத்தி ரனேற்றத் தாக்கத்தில் H^+ அயன்கள் (H_3O^+ இலிருந்து) NH_3 விற்கு பரிமாற்றப்படுகின்றன. இது ஒரு ஒருபடித் தாக்கமாகும். இதில் பிணைப்பு உடைதலும் உருவாதலும் நடக்கின்றது.

$$H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow H_2O(l) + NH_4^+(aq)$$

இத்தாக்கம் இரு மூலக்கூறுகளை உள்ளடக்கி ஒரு படி மூலம் நடைபெறுவதனால் **"ஈர் மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கம்"** எனப்படுகின்றது.

N_2O_4 இன் பிரிகையாக்கமானது ஒரு படி பிணைப்பு உடைதல் தாக்கமாகும்.

$$N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கம் ஒரு படி மூலம், ஒரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கியைக் கொண்டிருப்பதால் **"ஓர் மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கமாகும்"**

கீழ் காணப்படும் உதாரணத் தாக்கங்கள் வெவ்வேறு மூலக்கூற்றுத் திறனுடைய முதன்மைத் தாக்கங்களாகும்.

வெவ்வேறு மூலக்கூற்றுத் திறனுடைய முதன்மைத் தாக்கங்கள்

தாக்கம்	மூலக்கூற்றுதிறன்
$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$	ஒரு மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	இரு மூலக்கூற்றுத்திறன்
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	இரு மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	மும் மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	மும் மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_2 + 2FeCl_2$	மும் மூலக்கூற்றுத்திறன்

சில பீசமானக் குணகத்தின்படி சமப்படுத்தப்பட்ட தாக்கங்களில் மூலக்கூற்றுத்திறன் 3 விடக்கூடிய தாக அமையும்.

$$4HBr(aq) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2Br_2(l)$$

$$2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 5C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 10CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

மேற்கூறப்பட்டவற்றில் முதல் தாக்கத்தில் மூலக்கூற்றுத் திறன் "5" ஆகவும் இரண்டாவது "23" ஆகவும் தோன்றும். இவை ஒரு படி மூலம் நடக்காது. இரண்டோ அல்லது இரண்டிற்கு மேற்பட்ட படிமுறை மூலம் நடக்கும். ஒவ்வொரு படிமுறையும் தனித்துவமான மூலக்கூற்றுத் திறன் (மூன்றுக்கு மேற்படாத) கொண்டுள்ளது. கீழ் காணப்படுவது பல படித்தாக்கத்தின் அடிப்படை இயல்புகள் பற்றிக் கூறுகின்றது.

1.10.3 பல் படித்தாக்கம்

பல முதன்மைத் தொடர் தாக்கங்களால் ஆன பல் படித்தாக்கம் கீழ்க்காணப்படும் ஒழுங்கு விதிகளைக் கொண்டுள்ளது.

(i) ஒட்டுமொத்தத் தாக்கமானது பல முதன்மைத் தாக்கங்களின் கூட்டாகும்.

(ii) ஒரு தாக்கப்படியில் உருவாகிப் பின்னைய தாக்கப்படியில் பயன்படுத்தப்படும் ஓர் இனம் **இடைநிலை** எனப்படும்.

(iii) தாக்க வீதத்தை அதிகரிப்பதற்காக ஒரு படியில் உபயோகிக்கப்பட்டுப் பின் மற்றையதொரு படிமுறையில் மீள உருவாக்கப்படும் ஒரு பதார்த்தம் **ஊக்கி** ஆகும்.

(iv) இடைநிலையோ, ஊக்கியோ ஒட்டுமொத்தத் தாக்க விதியில் காணப்படுவதில்லை.

உதாரணம் 1 : ஓசோன் படையின் பிரிகையாக்கம் பின்வரும் இரு படிமுறைகள் மூலம் நடைபெறுகின்றது.

படி 1 : $O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$ ஒரு மூலக்கூற்றுப் பிணைப்பு உடைவுத் தாக்கம்

படி 2 : $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2O_2(g)$ இரு மூலக்கூற்றுப் பிணைப்பு உடைவு மற்றும் உருவாதல் தாக்கம்.

அலகு 5 இல் குறிப்பிட்டவாறு நிகரத்தாக்கத்தைப் பெறுவதற்காகத் தொடர் தாக்கங்களைக் கூட்டுதல், ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தைப் பெறுவதற்கும் பயன்படுத்தப்படுகின்றது.

இந்தத் தாக்கத்தில் O(g) இரு பக்கமும் காணப்படுகின்றது.

படி 1 : $O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$

படி 2 : $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2O_2(g)$

$$2\,O_3(g) + O(g) \longrightarrow 3\,O_2(g) + O(g)$$

∴ ஒட்டுமொத்தத் தாக்கம்: $\mathbf{2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)}$

இந்த உதாரணத்தில் படி 1 இல் உருவாகும் O(g) அணு ஆனது, படி 2 இல் நுகரப்படும். இது எல்லாத் தாக்கத்திலும் பங்குபெறாது தாக்கப் பொறிமுறை ஒன்றின் ஒரு படியில் உருவாகும். இரசாயன விளைவானது இன்னொருபடியில் பயன்படுத்தப்படும் எனின் அது இடைநிலை எனப்படும். மொத்தத் தாக்கச் சமன்பாட்டிலே இடைநிலையானது காணப்படாது. சில தாக்கப் படியிலே இவற்றை அவதானிக்கக்கூடியதாக இருந்தாலும், சில சந்தர்ப்பங்களிலே அவை தோன்றிய உடனே பயன்படுத்தப்பட்டுவிடும். ஆகவே அதைக் காணமுடியாது.

உதாரணம் 2 : I^- அயன் முன்னிலையில் H_2O_2 இன் பிரிகை 2 படிகளில் நடைபெறும்.

படி 1 $H_2O_2(aq) + I^-(aq) \longrightarrow IO^-(aq) + H_2O(l)$; இருமூலக்கூற்றுத் தாக்கம்

படி 2. $IO^-(aq) + H_2O_2(aq) \longrightarrow I^-(aq) + H_2O(l) + O_2(g)$: இருமூலக்கூற்றுத் தாக்கம்

∴ ஒட்டுமொத்தத் தாக்கம் : $\mathbf{2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)}$

1ம் படியில் தோன்றும் IO^- ஆனது 2ம் படியில் நுகரப்புடகிறது. இங்கு IO^- ஆனது இடைநிலை ஆகும். மாறாக 1ம் படியில் பயன்படுத்தப்படும் I^- ஆனது 2ம் படியில் மீளப் பெறப்படுகிறது. ஆகவே I^- இங்கு ஊக்கியாகத் தொழிற்படுகின்றது.

உதாரணம் 3 : மேல் வளிமண்டலத்தில் குளோரோ புளோரோ காபன்கள் உடைந்து குளோரின் அணுக்களைத் தோற்றுவிக்கின்றது. இவை கீழ்வரும் பொறிமுறை ஊடாக ஓசோன் உடைவில் பங்குபெறும்.

படி 1. $Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$

படி 2. $ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow Cl(g) + 2O_2(g)$

$\therefore$ ஒட்டுமொத்த தாக்கம் : $\mathbf{2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)}$

படி 1, 2 இரண்டுமே இரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கங்களாகும். படி 1 இல் Cl ஆனது தாக்கி ஆனால் படி 2 இல் அது மீளப் பெறப்படுகின்றது. ஆகவே Cl ஊக்கியாகும். தாக்கம் 1 இல் ClO தோன்றி படி 2 இல் நுகரப்படுகின்றது. ஆகவே ClO ஒரு இடைநிலை ஆகும்.

1.10.4 முதன்மைத் தாக்கங்களின் தாக்கவிதி

முதன்மைத் தாக்கங்களின் தாக்கவிதியை அவற்றின் மூலக்கூற்றுத் திறனிலிருந்து நேரடியாக ஊகித்துக்கொள்ள முடியும். உதாரணமாக ஒரு மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கத்தின் தாக்க விதியானது அந்தத் தாக்கியின் முதலாம் வரிசையாக அமையும். P எனும் விளைவு உருவாகும் ஒரு தாக்கத்தைக் கருதுக (மேலும் பல்வேறு விளைவுகள் தோன்றலாம்)

$$A \longrightarrow P$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = \frac{-[A]}{\Delta t} = k\,[A]$$

ஒரு மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கம் முதலாம் வரிசையாக அமைந்திருக்கும். ஏனெனில் குறித்த நேர இடைவேளையில் தாக்கமடைந்த A மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையானது தாக்கமடையா மல் இருக்கும். A மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கு நேர்விகித சமமாகும். ஆகவே A பிரிகை யடையும் வீதமானது அதனுடைய மூலர் செறிவிற்கு நேர்விகித சமமாகும்.

ஒரு இரு மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கத்தின் தாக்க விதியானது இரண்டாம் வரிசையாக அமையும்.

$$2A \longrightarrow P$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = k\,[A]^2$$

அல்லது தாக்கம் பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்

$$A + B \longrightarrow P$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = k\,[A][B]$$

ஒரு இரு மூலக்கூற்று முதன்மைத்தாக்கத்தின் தாக்கவரிசை இரண்டாக அமையும். ஏனெனில் இதன் தாக்கவீதமானது தாக்கிகள் ஒன்றையொன்று சந்திக்கும் வீதத்திற்கு நேர்விகித சமனாக இருக்கும். அதாவது அது அவற்றின் செறிவுகளிற்கு நேர்விகித சமனாகும். ஆகவே, நாங்கள் அதை ஒரு ஒரு படித்தாக்கமாகக் கருதினால் அம் மூலக்கூற்றுத் தாக்கத்தின் தாக்க விதியை எழுத முடியும்.

ஆனால் இதன் மறுதலை எப்போதும் உண்மையன்று என்பதை கவனத்திற் கொள்க. உதாரண-மாக எல்லா இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கவிதிகளும் அத்தாக்கம் ஒரு இரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கம் என்பதை வெளிக்காட்டவில்லை. மேலம் அந்த தாக்கம் / குறித்தபடி உண்மையிலேயே முதன்மைத் தாக்கம் தானா என்பதை உறுதிப்படுத்திக் கொள்ளவேண்டும்.

உதாரணமாக, பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$H_2(g) + I_2(l) \longrightarrow 2HI(g)$$

இது ஒரு எளிய தாக்கமாகத் தோன்றினாலும் இது ஒரு முதன்மைத் தாக்கம் அல்ல. இது மிகவும் சிக்கலான தாக்கப்பொறிமுறையைக் கொண்டது. ஆகவே இத்தாக்கதின் தாக்கவிதியை வெறுமனே

தாக்கத்தை மட்டும் கொண்டு எழுதமுடியாது.

ஒரு பொதுவான முதன்மைத் தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

இதன் தாக்க விதி பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k\,[A]^a\,[B]^b$$

ஒரு முதன்மைத் தாக்கத்தின், குறித்த ஒரு தாக்கி சார்பான வரிசையானது அதன் பீசமானக் குணகத்திற்குத் திட்டமாகச் சமனானது. ஆகவே, மேற்குறிப்பிட்ட முதன்மைத் தாக்கத்தில் தாக்கி A சார்பான வரிசை a எனவும் தாக்கி B சார்பான வரிசை b எனவும் இத்தாக்கத்தினுடைய ஒட்டுமொத்த வரிசை (a+b) எனவும் கூறலாம்.

தாக்கவரிசைக்கும் மூலக்கூற்றுத்திறனுக்கும் இடையிலான வித்தியாசத்தை விளங்கிக்கொள்வது முக்கியமானதாகும்.

தாக்கவரிசை என்பது ஒரு அனுபவக் கணியமாகும். அது பரிசோதனை ரீதியான தாக்க விதியிலிருந்து பெறப்படும்.

மூலக்கூற்றுத் திறன் என்பது பொறிமுறையில் தனிப்படியாக முன்மொழியப்பட்ட ஒரு முதன்மைத் தாக்கம் சார்ந்தது.

பின்வரும் அட்டவணை சில உதாரணங்கள் சுருக்கமாகத் தருகிறது.

அட்டவணை 1.5 மூலக்கூற்றுத்திறன்களின் சுருக்கம்

மூலக்கூற்றுத்திறன்	முதன்மை தாக்கம்	தாக்கவிதி
ஒரு மூலக்கூற்றுத்திறன்	$A \longrightarrow$ விளைவுகள்	தாக்கவீதம் $= k[A]$
இரு மூலக்கூற்றுத்திறன்	$A + A \longrightarrow$ விளைவுகள்	தாக்கவீதம் $= k[A]^2$
இரு மூலக்கூற்றுத்திறன்	$A + B \longrightarrow$ விளைவுகள்	தாக்கவீதம் $= k[A][B]$
மும் மூலக்கூற்றுத்திறன்	$A + A + A \longrightarrow$ விளைவுகள்	தாக்கவீதம் $= k[A]^3$
மும் மூலக்கூற்றுத்திறன்	$A + A + B \longrightarrow$ விளைவுகள்	தாக்கவீதம் $= k[A]^2[B]$
மும் மூலக்கூற்றுத்திறன்	$A + B + C \longrightarrow$ விளைவுகள்	தாக்கவீதம் $= k[A][B][C]$

1.10.5 தாக்கப் பொறிமுறைகளும் தாக்க விதியும்

முன்னர் குறிப்பிட்டவாறு ஊக்கியாகவோ அல்லது இடை நிலையாகவோ தொழிற்படும் இனங்கள் தாக்கவிதியில் இடம்பெறாது. ஆகவே அப்படியான தொகுதியில் இருந்து தாக்கவிதியைப் பெற்றுக் கொள்வது பற்றி விளங்கி வைத்திருத்தல் அவசியமானதாகும். வழமையாக ஒரு தாக்கப் பொறி-முறையில் சில படிகள் மிக வேகமாகவும் சில படிகள் மிக மெதுவாகவும் இடம்பெறும். ஆனால் அந்தத் தாக்கத்தின் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவீதம் அப்பொறிமுறையில் உள்ள மிக மெதுவான படியால் தீர்மானிக்கப்படும். ஒரு தாக்கத்தின் மிக மெதுவான படியே தாக்கவீதத்தை நிர்ணயிக்கும்படி என அழைக்கப்படும் (RDS). ஆகவே பரிசோதனைகளில் தாக்கவீதம் அளக்கப்படும் போது, வெவ்வேறு படிகளில் தாக்கவீதம் அளக்கப்படும்போது, வெவ்வேறு படிகளில் தாக்கவீதத்தில் சில வித்தியாசங்கள் இருப்பினும் தாக்கவீத நிர்ணயப்படியின் தாக்கவீதமே அளக்கப்படுகின்றது.

பின்வரும் உதாரணத்தைக் கருதுக. இதில் தாக்கம் இரண்டு படிகளில் இடம்பெறுகின்றது. முதலில் தாக்கி A ஆனது B ஆக மாற்றமடைகின்றது. பின்னர் படியில் அது தாக்கியாகத் தொழிற்பட்டு தேவையான விளைவு P ஆக மாற்றமடைகிறது.

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$B \xrightarrow{k_2} P$$ K_1, K_2 என்பன பொருத்தமான படிக்கான தாக்க வீத மாறிலி

$k_2 >> k_1$ எனக் கொள்க. அப்படியொரு சந்தர்ப்பத்தில் B மூலக்கூறு ஒன்று தோற்றுவிக்கப்பட்டால். அது உடனடியாகப் பிரிகையடைந்து P ஆக மாறுகிறது. அதாவது இத்தாக்கத்தின் வேகமானது முதலாவது படியில் மட்டுமே தங்கியிருப்பதால் அப்படியே தாக்கவீத நிர்ணயப் படியாகும்.

இன்னொரு உதாரணத்தைக் கருதினால்,

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

எனும் தாக்கம் பின்வரும் பொறிமுறையினூடாக இடம்பெறுகின்றது.

$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g)$: மெதுவானது (தாக்கவீத நிர்ணயப்படி)

$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g)$: விரைவானது

இத்தாக்கத்தில் முதலாவது படியே தாக்கவீத நிர்ணயப்படி ஆகும். ஆகவே இத்தாக்கத்தின் தாக்க வேகமானது, தாக்கவீதமாறிலி K_1 இல் மட்டுமே தங்கியிருக்கும் எனலாம். இதே அனுபவ தாக்கவிதியைத் தீர்மானிக்கும். பரிசோதனைகளின் மூலமும் உறுதிப்படுத்த முடியும். இத்தாக்கத்தின் அனுபவ தாக்க விதியானது.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k\,[NO_2]^2$$

ஆகவே இத்தாக்கம் $NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$ ஆனது $NO_2(g)$ சார்பாக இரண்டாம் வரிசையாகவும் $CO(g)$ தொடர்பாக பூச்சிய வரிசையாகவும் அமையும்.

மேற்குறிப்பிட்ட படிமுறையில் $NO_3(g)$ ஆனது ஒரு தாக்க இடைநிலையாகவே தொழிற்படுகின்றது. இது தாக்கத்தின்போது தோன்றி தாக்கத்திலேயே பயன்படுத்தப்படுகின்றது. ஒரு தாக்கத்தின் ஒட்டுமொத்தச் சமப்படுத்தப்பட்ட சமன்பாட்டில் தாக்க இடைநிலை இடம்பெறா விட்டாலும் அத்தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு அவை அவசியமானவை தாக்க இடைநிலைகள் தாக்கிகளையோ விளைவுகளையோ விட உறுதி குறைந்தவை.

மேலே கூறப்பட்ட இரண்டு முதன்மைப் படிகளின் தாக்க விதியானது.

$$\text{தாக்கவீதம்}_1 = k_1\,[NO_2]^2$$

$$\text{தாக்கவீதம்}_2 = k_2\,[NO_3][CO]$$

இந்தப் பொறிமுறை தொடர்பாகக் கவனிக்க வேண்டிய மூன்று முக்கிய விடயங்களாவன.

(i) $K_1 = K$ ஆக இருந்தால் தாக்கவீத நிர்ணயப்படியின் தாக்கவிதியானது (படி 1) அவதானிக்கப்பட்ட தாக்கவிதிக்கு ஒத்ததாக அமையும்.

(ii) ஏனெனில் முதலாம் படி மெதுவானது என்பதால் (NO_3) அளவு மிகவும் குறைவானது. ஆகவே NO_3 ஆனது தோன்றினால் அது மிக வேகமான இரண்டாம் படியால் மிக விரைவாக நுகரப்படும். ஆகவே முதலாம் படியின் வேகத்தைப் பொறுத்தே ஒட்டுமொத்தத் தாக்கமும் இடம்பெறும்.

(iii) CO தாக்கவிதியில் தோன்றவில்லை (தாக்க வரிசை = O) ஏனெனில் தாக்கவீத நிர்ணயப்படியின் பின்னரே அது தாக்கப் பொறிமுறையில் பங்கு கொள்கின்றது.

உதாரணம் :

நைதரசனீரொட்சைட்டுக்கும் புளோரினுக்கும் இடையிலான தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$2NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NO_2F(g)$$

பரிசோதனையின் படி தாக்கவிதியானது NO_2, F_2 சார்பாக முதலாம் வரிசையாகும்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k\,[NO_2(g)]\,[F_2(g)]$$

ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட பொறிமுறையானது,

படி 1: $NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) + F(g)$: மெதுவான (தாக்கவீத நிர்ணயப்படி)

படி 2: $NO_2(g) + F(g) \longrightarrow NO_2F(g)$: விரைவானது

இங்கு சுயாதீனமான புளோரின் அணுக்கள் தாக்க இடைநிலையாகத் தோன்றுவதைக் கவனத்திற் கொள்க.

இத்தாக்கத்தின் பொறிமுறையும் அத்தாக்கத்தின் தாக்கவிதி எவ்வாறு விளங்கப்படுத்தப்படுகிறது என்பதைக் கருதுக. இரு முதன்மைப் படிகளின் சேர்க்கையை அத்தாக்கத்தின் பூரண சமப்படு த்திய சமன்பாடு ஆகும்.

படி 1 : $NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow NO_2F(g) + F(g)$

படி 2 : $NO_2(g) + F(g) \longrightarrow NO_2F(g)$

முழுத்தாக்கம்: $\mathbf{2NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NO_2F(g)}$

இங்கு இரு படிகளுமே இரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கங்கள்

$$\text{தாக்கவீதம்}_1 = k_1\,[NO_2(g)]\,[F_2(g)]$$

$$\text{தாக்கவீதம்}_2 = k_2\,[NO_2(g)]\,[F(g)]$$

இங்கு படி1 ஆனது தாக்க நிர்ணயப்படியாக இருப்பதுடன் $K_1 = K$ என்பதாலும் இது ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவிதிக்குச் சமமாய் இருக்கிறது. இப்பொறிமுறையில் NO_2 மூலக்கூற்றின் இரண்டாவது மூலக்கூறு தாக்க நிர்ணயப்படிக்குப் பின்னரே தாக்கத்தில் ஈடுபடுகிறது. அதனால் அது தாக்க விதியில் இடம்பெறவில்லை.

மேற்குறிப்பிட்ட உதாரணங்களின்படி தாக்கமானது பல்வேறு படிகளினூடு இடம்பெற்றாலும் தாக்க விதியானது தாக்கவீத நிர்ணயப்படி (மிக மெதுவானபடி) யிலேயே தங்கியிருக்கும்.

2-bromo-2-methylpropane இற்கும் ஐதரொட்சைட் (OH^-) அயன்களுக்கும் இடையிலான தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$(CH_3)_3C\text{-}Br + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தின்படி புரோமின் அணுவானது OH கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படுகின்றது.

முதலாவது படியில், ஒரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கத்தில் C - Br பிணைப்பானது உடைக்கப்பட்டு அயன்கள் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது.

$$(CH_3)_3CBr \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^- \text{ : மெதுவானது}$$

காபன் புரோமின் பிணைப்பானது சற்று வலிமை வாய்ந்தது என்பதால் இது மிக மெதுவான மாற்றமாகும். ஆனால் தாக்கக் கலவையில் ஐதரொட்சைட்டு அயன்களின் செறிவு அதிகமாக இருந்தால் அவை விரைவாக நேர் அயன்களுடன் இணைவதனால் அத்தாக்கப்படிமுறை மிகவும் வேகமானது. இங்கு மிக வேகமான இரு மூலக்கூற்றுத்தாக்கம் மூலம், ஒட்சிசன் அணுவின் தனிச் சோடி இலத்திரன்களைப் பயன்படுத்திக் காபனிற்கும் ஒட்சிசனிற்கும் இடையே ஒரு புதிய பங்கீட்டு வலுப் பிணைப்பு உருவாக்கப்படும்.

$$(CH_3)^3 C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3 C-OH$$: விரைவானது

இத்தாக்கமானது இரு படிகளில் நடக்கிறது என்பதையும் அவை பிணைப்புக்கள் உடைதல், உருவாதல் என்பவற்றுடன் தொடர்புபட்டுள்ளதையும் அப்படிமுறைகள் வெவ்வேறு தாக்க வேகத்தை கொண்டுள்ளது. (ஒன்று வேகமானது மற்றையது மெதுவானது) என்பதையும் இப் பொறிமுறை எடுத்துக்காட்டுகிறது.

மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கத்திற்கான அனுபவ தாக்கவிதியானது பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

தாக்கவீதம் $= k[(CH_3)_3 C\text{-}Br]$

ஆகவே தாக்கம் $(CH_3)_3CBr$ சார்பாக முதலாம் வரிசையாகவும் OH^- அயன்கள் சார்பாக பூச்சிய வரிசையாகவும் அமையும். ஆதலால் OH^- அயன்களின் செறிவு தாக்க வீதத்தைப் பாதிக்காது.

OH^- அயன்கள் இத்தாக்கத்தின் மெதுவான படியில் பங்குபற்றி இருந்தால் அவற்றின் செறிவை அதிகரிக்கும்போது தாக்கம் வேகமடைந்து இருக்கும். ஆனால் அவை வேகமான படியில் இடம்பெறுவதால் அவற்றின் செறிவு எவ்விதமான தாக்கத்தையும் ஏற்படுத்தாது.

OH^- அயன்களின் செறிவு அதிகரிக்கப்படும்போது வேகமான படியின் தாக்கவீதம் இன்னும் அதிகரிக்கும். ஆனால் இது முழுத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தில் குறிப்பிட்டத்தக்களவு மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாது ஏனெனில் அது மிக மெதுவான படியிலேயே பெரிதும் தங்கியிருக்கிறது.

உதாரணம் : பொருத்தமான பொறிமுறையை ஊகித்தல் A, B என்பவற்றுக்கிடையிலான இரு மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கம் ஒன்றின் தாக்கவரிசையானது A சார்பாகவும் B சார்பாகவும் முதலாம் வரிசை எனப் பரிசோதனை ரீதியாக அறியப்படுகிறது.

ஆகவே தாக்கவீதக் கோவை,

தாக்கவீதம் $= k[A][B]$

பின்வரும் இரு பொறிமுறைகளைக் கருதுக

பொறிமுறை 1

$A \rightarrow C + D$; மெதுவானது

$B + C \rightarrow E$; விரைவானது

பொறிமுறை 2

$A + B \rightarrow D + E$; மெதுவானது

இது சந்தர்ப்பத்தில் தாக்கமானது A, B சார்பாக முதலாம் வரிசைக்குரியது. ஆகவே A, B ஆகிய இருமூலக்கூறுகளும் மெதுவான படியில் பங்குபற்றவேண்டும். ஆகையால் பொறிமுறை 2 சாத்தியமாக அமையும்.

பொறிமுறை 1 தவறானது. இங்கு A மூலக்கூறு மட்டுமே மெதுவான படியில் பங்குபற்றுகிறது. B இதில் பங்குபெறவில்லை. ஆகவே தாக்கவீதச் சமன்பாடு

தாக்கவீதம் $= k[A]$

1.10.6 தொடர்ச்சியான (முதன்மை) தாக்கங்கள்

மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கபடிகள் / பொறிமுறைகளின்படி இடைநிலை ஒன்றினூடாகச் செல்லும் தாக்கங்கள் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$$

மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கம் தொடர்ச்சியான ஓர் மூலக்கூற்றுத் தாக்கம் என அழைக்கப்படும். ஏனெனில் ஒரு தாக்கி ஒவ்வொரு படிமுறைகளிலும் ஈடுபடுவதுடன் முதலாம் படியே தாக்க நிர்ணயபடியாகும். அப்படியொரு செயன்முறைக்கு,

(i) A இன் பிரிகையடைதலின் மூலம் A இன் செறிவு குறைவதுடன் அது மீள நிறைவு செய்யப்படமாட்டாது. ஆகவே தாக்கவீதச் சமன்பாடு

$$\text{வீதம்} = k_1 [A]$$

(ii) இடைநிலை I ஆனது A யிலிருந்து $k_1 [A]$ எனும் தாக்கவீதத்தில் உருவாகின்றது. மேலும் $k_2 [A]$ எனும் வீதத்தில் P ஆகச் சிதைவடைகிறது. இது மிக வேகமாக இடம்பெறுகிறது.

(iii) விளைவு P ஆனது I இலிருந்து $K_2 [I]$ எனும் வேகமான தாக்க வீதத்தில் உருவாகிறது மேலும் இது குறைவடையாது.

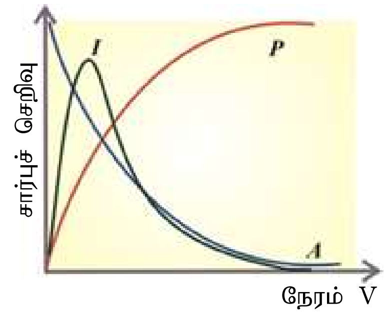
ஆகவே இதிலிருந்து பின்வருவனவற்றைக் குறித்து காட்டமுடியும்

(i) நேரத்துடன் தாக்கி A ன் செறிவு குறைவடைகிறது

(ii) இடைநிலை I இன் செறிவு ஒரு உயர் பெறுமானத்திற்கு அதிகரித்துப் பின்னர் சிறுநேர இடைவெளியில் பூச்சியமாகும்.

(iii) விளைவு P இன் செறிவு பூச்சியத்திலிருந்து அதிகரித்து ஒரு குறித்த பெறுமானத்தை அடையும். அப்பெறுமானம் தாக்கத்தின் பீசமான குணகத்தில் தங்கியிருக்கும்.

இவை பின்வரும் படம் (உரு 1.25) மூலம் எடுத்துக்காட்டப்படலாம்.



உரு 1.25 $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$ எனும் தொடர் தாக்கத்தில் I எனும் இடைநிலை உருவாகி அது அடுத்த படியில் தாக்கமடைவதால் அதன் செறிவு நேரத்துடன் பூச்சியமாகின்றது.

தொடர் தாக்கத்தில் A, I, P என்பவற்றின் செறிவு

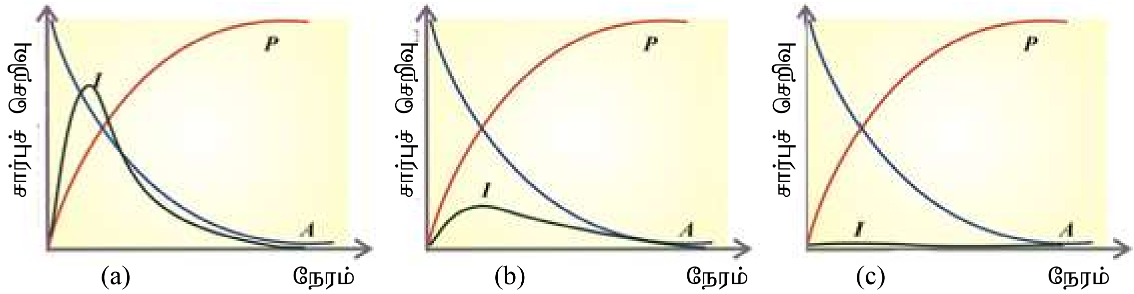
இதனை நாம் பின்வருமாறு வேறு வகையில் நோக்குவோம்

படி 1: $A \xrightarrow{k_1} I$

படி 2: $I \xrightarrow{k_2} P$

ஒட்டுமொத்தத் தாக்கம் : $A \xrightarrow{k} P$

இலிருந்து A, I, P என்பவற்றின் செறிவுகள் நேரத்துடன் மாற்றமடைகிறது என்பதை ஊகிக்கலாம். தாக்கத்தில் ஈடுபடும் இனங்களின் செறிவுகளின் மாற்றத்தை விளங்கக் கொள்வதற்கு ஒவ்வொரு படியினதும் சார்பு தாக்கவீதத்தைக் கருத்திற்கொள்வது முக்கியமானது. எந்தவொரு சந்தர்ப்பத்திலும் தாக்கம் நடைபெறும்போது Aஇன் செறிவு குறைவடைவதுடன் விளைவு P இன் செறிவு அதிகரிக்கும். ஆனால் இடைநிலை I இன் செறிவு என்னவாக இருக்கும். இது ஒரு படியில் உருவாகி அடுத்தபடியில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.ஆகவே இதன் செறிவுத் தாக்கம் தொடங்கும் போதும் முடியும்போதும் பூச்சியமாக இருக்கவேண்டும். ஆனால் அதற்கிடையே தாக்கம் நடைபெறும்போது அப்பெறுமானம் பூச்சியமாக இருக்கமுடியாது. இதைச் செறிவு - நேர வரைபில் அவதானிக்கமுடியும். உரு 1.26 இவற்றின் செறிவு - நேர வரைபை மூன்று சந்தர்ப்பங்களில் காட்டுகிறது.



உரு 1.26 (a) படி 2ஐ விட படி 1 விரைவானது (b) படி 1 ஐ விட படி 2 சிறிது விரைவானது (c) படி 1 ஐ விட படி 2 மிக விரைவானது

(a) இல் முதற்படியானது இரண்டாம் படியை விட வேகமானது ஆரம்பத்தில் a→I உருவாகும்போது, I தோன்றும் வீதமானது படி2 இல் I நுகரப்படும் வீதத்திலும் உயர்வு ஆகும். ஆகவே I இன் செறிவு நேரத்துடன் அதிகரிக்கும். பின்னர் A குறைவதாலும் I இன் செறிவு அதிகரிப்பதாலும் I தோன்றும் வீதம் குறைவதோடு, அது நுகரப்படும் வீதம் அதிகரிக்கும் இந்நேரத்தில் I யின் செறிவு குறைய ஆரம்பிக்கும். இறுதியில் A,I யின் செறிவுகள் தாக்கம் கிட்டத்தட்ட நிறைவுற, கிட்டத்தட்டப் பூச்சியத்திற்குக் குறையும்

(b) இல் படி 2 ஆனது படி 1ஐ விடச் சிறிது வேகமானது இங்கு I ஆனது விரைவாக நுகரப்படுவதோடு இதன் செறிவு (a) இல் உள்ளதுபோன்று அதிகமாகக் கட்டியெழுப்ப முடியாது.

(c) இல் படி2 ஆனது படி1 ஐ விட மிகவும் வேகமானது இங்கு I ஆனது கிட்டத்தட்ட தோன்றிய உடனேயே நுகரப்படுகிறது. I இன் செறிவானது கருத்தக்க மட்டம் ஒன்றிற்கு எப்போதும் உயராது. அத்துடன் பரிசோதனையில் அவதானிக்கத்தக்க அளவிற்கு அதன் செறிவு ஒருபோதும் இராது.

C போன்ற சந்தர்ப்பம் ஒன்றில், இடைநிலை தோன்றியதா இல்லையா என்பது கட்டாயமாகத் தெரிய வேண்டியதாகும். இடைநிலையானது நேரடியாக அவதானிக்கப்படாவிட்டாலும் அது உண்டு என்பதை நிரூபிக்க மேலதிக பரிசோதனைகளை ஒழுங்குபடுத்த முடியும். ஒப்புக் கொள்ளப்பட்ட இடைநிலையுடன் தாக்கக்கூடிய சோதனைப் பொருளைச் சேர்த்து எதிர்பார்க்கும் விளைவு வருகிறதா என அவதானிப்பது இம்மேலதிகப் பரிசோதனைகளில் ஒன்றாகும். அதனால் இடைநிலை உண்டு என்பதற்காக ஆதாரத்தை எங்களால் பெறமுடியும்.

1.10.7 பொறிமுறை ஒன்றில் முன் சமநிலை இருப்பதற்கான சந்தர்ப்பங்கள்

உதாரணம் 1 : தாக்கம் $A + B \rightarrow P$ இன் பொறிமுறையை

$A \rightleftharpoons I$:விரைவானது

$I + B \rightarrow P$:மெதுவானது

இங்கு 2ம் படி மெதுவான படியாக இருப்பதோடு தாக்கிகள் A யுடன் இடைநிலை I ஆனது சமநிலை அடைகிறது. ஆகவே இப்பொறிமுறையானது தாக்கிகளும் இடைநிலையும் சமநிலையிலிருக்கும் ஒரு முன் - சமநிலையைக் கொண்டிருக்கும்.

இடைநிலை தோன்றும் வீதமும் அது மீளத் தாக்கிகளாகச் சிதையும் வீதமும் விளைவுகள் தோன்றும் வீதத்திலும் மிக விரைவாக இருக்கும் சந்தர்ப்பங்களிலேயே முன் - சமநிலை தோன்றும்.

தாக்கத்தின் வீதமானது மெதுவான படியால் தீர்மானிக்கப்படும் ஆகவே மெதுவான படியின் தாக்கச் சமன்பாடு

தாக்கவீதம் = k [B] [I] என்பதால் தரப்படும்வீத விதியில் இடைநிலை I தோன்றுவதோடு, I ஆனது A யுடன் சமநிலையில் இருப்பதும் தெரிந்த விடயமாகும். ஆகவே முதற்படியின் சம நிலை மாறிலி K_c.

$$Kc = \frac{[I]}{[A]}$$ ஆகும்

$$[I] = K_c [A]$$

ஆகவே தாக்கவீதம் $= k [B] K_c [A]$

$= k K_c [A][B]$ ஆகும்.

இது வீதமாறிலி மற்றும் சமநிலை மாறிலிகளுக்கிடையிலான தொடர்பின் மூலம் இன்னும் சிறிது மாற்றியமைக்கப்படலாம். kf, kr என்பன முற்தாக்கம், பிற்தாக்கம் என்பவற்றின் வீதமாறிலிகள் எனின்

$$Kc = \frac{k_f}{k_r}$$

என எழுதப்படலாம்

இறுதியாக,

$$\text{தாக்கவீதம்} = k \times \frac{k_f}{k_r} \times [A] \times [B]$$

தாக்கவீதம் $= k' [A][B]$

வீத விதியானது முதுன்முறையான இரு மூலக்கூற்றத்தாக்கம் ஒன்றினதை ஒத்திருப்பதை இது காட்டுகிறது.

இன்னுமொரு உதாரணத்தை நோக்குவோம்

தாக்கம் $A + B \rightarrow P$ யின் பொறிமுறையை

$A+B (\rightleftharpoons) I$: விரைவானது

$I + A \rightarrow P$: மெதுவானது

ஒட்டு மொத்தத் தாக்கம்: $\mathbf{2A + B \rightarrow P}$

தாக்கவீதமானது மெதுவான படியால் தீர்மானிக்கப்படும் மெதுவான படியின் தாக்கச் சமன்பாடு,

தாக்கவீதம் = k [A] [I] என்பதால் தரப்படும். வீத விதியில் இடைநிலை I தோன்றுவதோடு I ஆனது B, A யுடன் சமநிலையில் இருப்பதன் காரணமாக, முதற்படியின் சமநிலை மாறிலி Kc

$$K_c = \frac{[I]}{[A][B]}$$

$\therefore \quad [I] = Kc\,[A][B]$

$\therefore$ தாக்கவீதம் $= kKc\,[A][A][B]$

$= k'\,[A]^2\,[B]$

ஆகவே வீதவிதியானது மும்மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கத்திற்குக் கட்டுப்படுகிறது.

உதாரணம் 2

$H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ இற்கு இடையிலான வாயு அவத்தைத் தாக்கமானது மேலேயுள்ள தாக்க வகைகளுக்கு உதாரணமாகும்.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

இது மூலக்கூற்று அயடீனை அணுக்களாக மாற்றும் விரைவான முன் சமநிலைத் தாக்கம் ஒன்றை கொண்டுள்ளது.

$$I_2(g) \rightarrow 2I(g)$$

பின் இந்த அணு அயடீன் மூலக்கூற்று ஐதரசனுடன் தாக்கமுற்று, மெதுவான இரண்டாம் படியில் HI ஐ தோற்றுவிக்கிறது.

$$H_2(g) + 2I\,(g) \rightarrow 2HI(g)$$

தாக்க வீதமானது மெதுவான படியில் தீர்மானிக்கப்படும் மெதுவான படியின் தாக்கச் சமன்பாடு,

தாக்கவீதம் $= k\,[H_2(g)]\,[I(g)]^2$

வீத விதியில் இடைநிலை I(g) இன் செறிவு தோன்றுவதோடு I (g) ஆனது I2(g) உடன் சமநிலை இருப்பதனால் முதற்படியின் KC

$$KC = [I(g)]^2 / [I_2\,(g)]$$

$$[I(g)]^2 = Kc\,[I_2\,(g)]$$

தாக்கவீதம் $= kKc\,[I_2\,(g)][H_2\,(g)]$

தாக்கவீதம் $= k'\,[I_2\,(g)][H_2\,(g)]$

ஆகவே தாக்க வீதமானது $H_2(g)$, $I_2(g)$ என்ற இரண்டின் செறிவிலும் தங்கியுள்ளது.

உதாரணம் 3

இவ் உதாரணத்தில் முதற்படியானது விரைவான மீளும் தாக்கமாகும். கீழே தரப்பட்டுள்ள நைதரசன் ஓரொட்சைட்டின் ஒட்சியேற்றத்தைக் கருதுக.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

அவதானிக்கப்பட்ட வீதவிதி

தாக்கவீதம் $= k\,[NO(g)]^2\,[O_2(g)]$

தாக்கமானது பின்வரும் பொறிமுறையைக் கொண்டுள்ளது.

படி 1 : $NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_3(g)$: விரைவு

படி 2 : $NO_3(g) + NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$: மெதுவானது, வீத நிர்ணயப்படி

மேலேயுள்ள இரண்டு படிகளினதும் கூட்டுத்தொகை ஒட்டு மொத்தத் தாக்கம் $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ ஐ தருவதோடு, இரண்டு படிகளும் இரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கங்களாக உள்ளன.

மெதுவான படியின் வீதவிதி

$$\text{வீதம்} = k\,[NO_3(g)]\,[NO(g)]$$

முதற்படியின் சமநிலை மாறிலி

$$Kc = \frac{[NO_3\,(g)]}{[NO(g)]\;[O_2\,(g)]}$$

$$[NO_3\,(g)] = Kc\,[NO(g)][O_2\,(g)]$$

$$\therefore \text{ தாக்கவீதம்} = kKc\,[NO(g)]\,[O_2\,(g)]\,[NO(g)]$$

$$= k^1\,[NO(g)]^2\,[O_2\,(g)]$$

பெறப்பட்ட இந்த வீதவிதியானது, முதல் தரப்பட்ட அனுபவ வீத விதியுடன் மாறிலியாக உள்ளது. ஆகவே தாக்கத்தின் பொறிமுறையானது சரியாகும்.

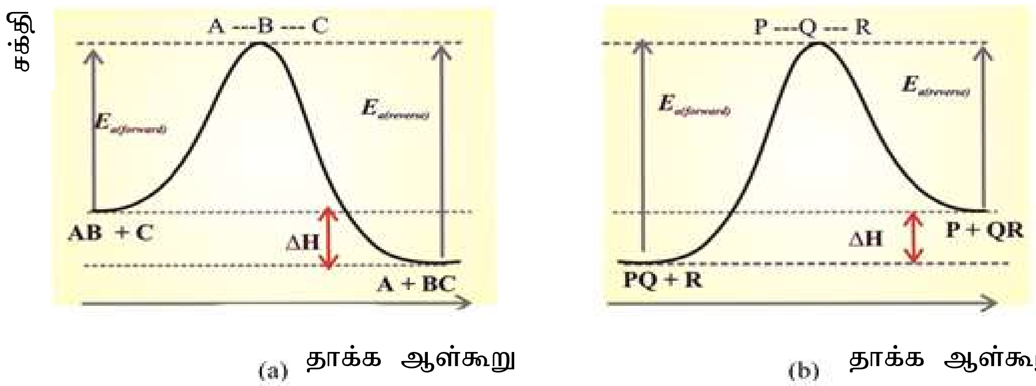
1.11 தாக்கத்தின் சக்தி உள்வரிப்படம்

முதலில் ஒரு படியினூடாக, இடம்பெறும் எளிய தாக்கமொன்றைக் கருதுக A → விளைவு ஒரு இரசாயனத்தாக்கம் ஒன்று இடம்பெறத் தேவையான காரணிகள் பற்றி முன்னர் நாம் பார்த்தது போல இரு துணிக்கைகள் ஒன்றையொன்று நோக்கி வரும்போது, அவற்றின் இலத்திரன் கூட்டத்துக்கு இடையிலான தள்ளுகையானது தொடர்ந்து அதிகரித்துக் கொண்டே இருக்கும். ஆகையால் இவற்றின் இயக்கச் சக்தியில் சிறிது பகுதியானது நிலைப்பண்பு சக்தியாக மாற்றப் பட்டு அவற்றின் வேகம் குறைவடைகிறது. அவை மோதலில் ஈடுபடும்போது, ஏவற்சக்தியானது மோதலினால் ஏற்படும் சக்தியை விட அதிகமாக இருப்பதால், அவை விலகிச் செல்கின்றது.

மக்ஸ்வெல் - போல்ட்ஸ்மன் பரம்பலின்படி, போதியளவு வேகத்துடன் அசையும் துணிக்கைகளில் மோதலின் ஒரு பகுதி மோதலில், துணிக்கைகளின் இயக்கச் சக்தியானது அவற்றைப் போதிய விசையுடன் ஒன்றாகத் தள்ளுகின்றது. இதன் மூலம் இத்துணிக்கைகள் தள்ளுகை மற்றும் ஏவற்சக்தியை மீறி இணைகின்றன. இப்படிப்பட்ட மோதல்களில் துணிக்கைகள் சார்நிலையானது சிறப்பாக ஒழுங்கமைக்கப்பட்டிருக்கும். அந்நிலையில், ஒரு துணிக்கையில் உள்ள கருவானது மற்றத் துணிக்கையில் உள்ள இலத்திரன்களைக் கவருகின்றது. அணு ஒழுக்குகள் தமக்குள் ஒன்றுடன் ஒன்று இணைகின்றன. இலத்திரன் திணிவானது இடம்மாறுகின்றது. சில பிணைப்புக்கள் நீளம் குறுகி உறுதியாகின்றன. இப்படிப்பட்ட சீரான மாற்றத்தில், சில சமயத்தில் தாக்கியுமற்ற, விளைவுமற்றதான ஓர் பகுதியான பிணைப்புக்களைக் கொண்ட கூட்டம் உருவாகிறது. இது மிகவும் உறுதியற்றதாகும். இது ஏவற்பட்ட இடைநிலைச் சிக்கல் என அழைக்கப்படுகின்றது. இது அதிகூடிய நிலைப்பண்பு சக்தி உருவாகும் நிலையில் மட்டுமே காணப்படும் எனவே தாக்கத்தின் ஏவற்சவக்தியானது ஏவப்பட்ட இடைநிலைச்சிக்கலை அடைய உதவும். ஏவப்பட்ட இடைநிலைச்சிக்கலை அடைவதால் தாக்கமானது விளைவுகளை உருவாக்கும் என உறுதியாக கூறமுடியாது. ஏனெனில் ஏவல் நிலையானது இரு திசைகளிலும் மாற்றமடையக் கூடியதாகும். இந்த நிலையில் உருவாகும். ஆனால் ஏற்கனவே உள்ள பிணைப்புக்கள் மீண்டும் உறுதியாகினால், ஏவப்பட்ட இடைநிலைச் சிக்கல் தாக்கியை நோக்கி மாற்றமடையும்.

மேற்குறிப்பிட்ட மாற்றத்தை விவரிக்கச் சக்தி வரைபடம் சிறந்த வழியாகும். எவ்வாறு நிலைப்பண்புச் சக்தியானது தாக்கம் இடம்பெறும்போது மாற்றமடைகின்றது என்பதை இதன்மூலம் அவதானிக்கலாம். வரைபடமானது தாக்கிகள், விளைவுகள், ஏவற்பட்ட இடைநிலைச் சிக்கல் போன்றவற்றின் சார்சக்தி மட்டங்களையும், முன்னோக்கிய, பின்னோக்கிய ஏவற்சக்திகளையும், தாக்கத்தின் வெப்ப உள்ளுறைச் சக்தியையும் குறிப்பிடுகின்றது. ஓர் அகவெப்பத்தாக்கத்திலோ அல்லது புறவெப்பத்தாக்கத்திலோ இடம்பெறும் சக்தி மாற்றத்தை படம் 1.27 இல் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இலகுவாகக் காட்டலாம்.

$AB + C \rightarrow A + BC:\ \Delta H < 0$ மற்றும் $PQ + R \rightarrow P + QR : \Delta H > 0.$



உரு 1.27 ஒரு ஏவற்பட்ட இடைநிலைச் சிக்கலினூடாக இடம்பெறும் (a) புறவெப்பத்தாக்கம் மற்றும் (b) அகவெப்பத்தாக்கம் என்பவற்றின் சக்தி வரைபடம்

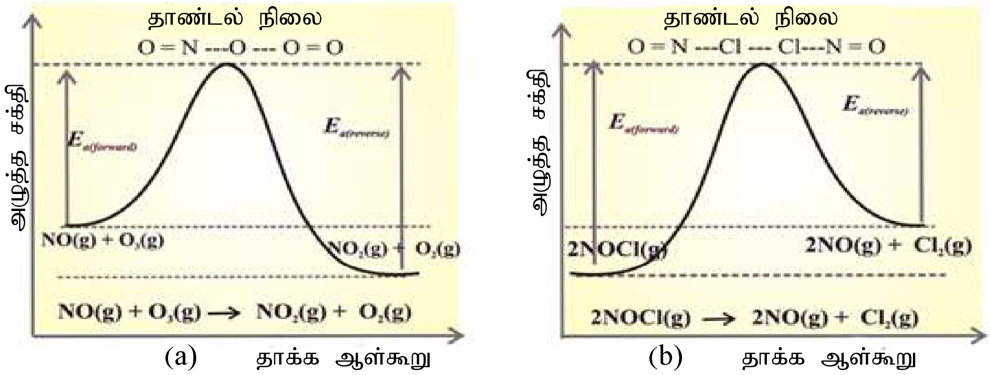
உரு 1.27 (a) காட்டுவது யாதெனில் முழுதாக்கமும் புறவெப்பத்தாக்கமாகும். விளைவுகள் தாக்கிகளை விடக் குறைவான சக்தியைக் கொண்டுள்ளன. எனவே தாக்கம் இடம்பெறும் போது சக்தியானது வெளிவிடப்படுகின்றது. அத்துடன் துணிக்கைகள் தமக்குள் போதியளவு ஏவற்சக்தியை வைத்திருந்தால் மட்டுமே தாக்கியை ஏவற்சக்தி தடையைத் தாண்டி கொண்டு செல்ல முடியும் என்பதையும் காட்டுகிறது.

உரு 1.27 (b) ஆனது ஓர் அகவெப்பத்தாக்கத்தைக் காட்டுகிறது உதாரணமாகப் பின்வரும் இரு தாக்கங்களும் ஒரு படியினூடாக ஒரு ஏவற்சக்திகளூடாக இடம்பெறுகின்றன.

$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ புறவெப்பத்தாக்கம்

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

அவற்றின் ஏவற்சிக்கல் மற்றும் நிலைப்பண்புச் சக்தி என்பன படம் 1.28 இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



உரு 1.28 வாயு அவத்தையில் இடம்பெறும் 2 தாக்கத்திற்கான சக்தி வரைபடம் (a) புறவெப்பத் தாக்கம் (b) அகவெப்பத்தாக்கம் இரண்டு சந்தர்ப்பங்களிலும், ஏவற்சிக்கலின் கட்டமைப்பானது, விளைவில் இணையவேண்டிய அணுக்களின் சார்நிலையை வைத்தே ஊகிக்கப்படுகின்றது.

மற்றுமொரு உதாரணத்தைக் கவனிப்போம். பின்வரும் தாக்கமானது புரோமா எதேனில் உள்ள புரோமின் அணுவானது OH^- கூட்டத்தால் இடம்பெயர்க்கப்பட்டு எதனோல் உருவா-வதைக் காட்டுகிறது.

$$CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$$

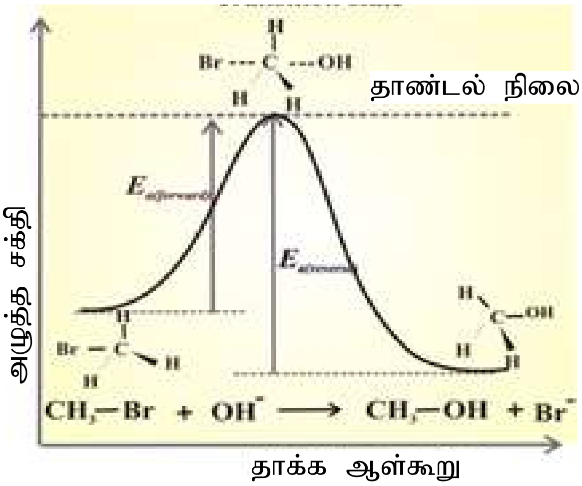
மேலுள்ள தாக்கத்தில் OH^- இல் உள்ள மறை ஏற்றத்தைக் கொண்ட ஒட்சிசனில் உள்ள தனி இலத்திரன் சோடியானது புரோமினுடன் இணைந்துள்ள காபனை நோக்கி ஈர்க்கப்படுகிறது.

புரோமினானது காபனைவிட இலத்திரன் நாட்டத்தன்மை அதிகம் என்பதால் C - Br பிணைப்பிலுள்ள இலத்திரன் சோடியானது புரோமினை நோக்கிக் காணப்படும்.

இலேசான நேர்த்தன்மை உடைய காபனை நோக்கி ஐதரொட்சைட்டு அயன் ஊடுருவுவதால் ஒட்சிசனுக்கும் காபனுக்கும் இடையே ஒரு புதுப்பிணைப்பு உருவாக ஆரம்பிக்கின்றது. அதே சமயம், புரோமினை நோக்கி இலத்திரன் தள்ளப்படுவதால், காபன் புரோமின் பிணைப்பானது உடைய ஆரம்பிக்கின்றது.

சில சமயத்தில் இச்செயன்முறையானது அரைவாசி முடிந்ததாகக் காணப்படும். காபன் அணுவானது ஒட்சிசனால் அரைப்பங்கு இணைந்ததாகவும் புரோமினால் அரைப்பங்கு இணைந்தததாகவும் மேலும் மூன்று கூட்டங்கள் காபனுடன் இணைந்ததாகவும் காணப்படும். அதன் பின்னர் இச்செயன்முறையானது முடிவடையும் - பிணைப்புக்கள் அரைவாசி உடைந்த வண்ணமும் அரைவாசி உருவான வண்ணமும் உள்ள கட்டமைப்பையே நாம் **ஏவற்சிக்கல்** என்கின்றோம். அது உச்சக் கட்ட நிலைப்பண்புச் சக்தியை கொண்டிருக்கும்.

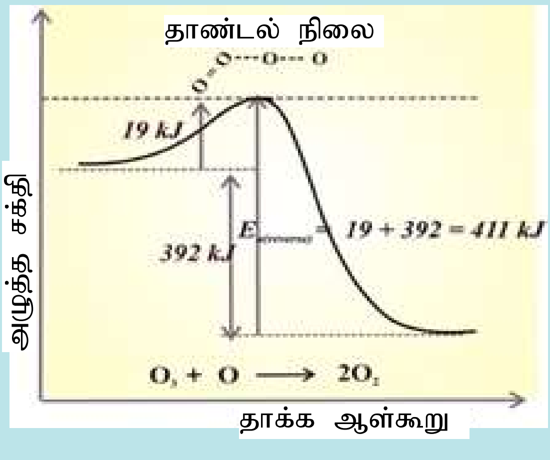
ஏவற்பட்ட இடைநிலை சிக்கல் மிகவும் உறுதியற்றதாகும். இரு திசைகளில் ஏற்படும் ஓர் சிறிய மாற்றம் கூட முன்னோக்கி நகர்ந்து விளைவை உருவாக்கவோ அல்லது பின்னோக்கி நகர்ந்து தாக்கிகளை உருவாக்கவோ நேரிடும் ஏவற்சிக்கல் அதிஉயர் சக்தியை வைத்திருக்கும் என்பதே அது பற்றிய விசேட கருத்து ஆகும்.



உரு 1.29 $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$ எனும் தாக்கத்திற்கான சக்தி உருத் தோற்றம்

உதாரணம் 1.15

$O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$ எனும் தாக்கத்தின் முன்னோக்கிய ஏவற்சக்தி 19kJ mol^{-1} மற்றும் $\Delta H = -392$kJ mol^{-1} ஆகும். இத்தாக்கத்திற்கான சக்தி வரைபடத்தை வரைவதுடன் பிற்தாக்க ஏவற்சக்தியைக் கணிக்குக. **விடை**



உரு 1.30 $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$ எனும் தாக்கத்தின் சக்தி உருத்தோற்றம்

பின்னோக்கிய தாக்கத்தின் ஏவற்சக்தியைக் கணிக்கும் விதம் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. அத்துடன் தாண்டல் நிலைக்கான கருதுகோள் கட்டமைப்பும் கட்டப்பட்டுள்ளது.

இடைநிலையினூடாக இடம்பெறும் தாக்கத்திற்கான சக்தி வரைபடம் (உருத் தோற்றம்)

ஓர் இடைநிலையினூடாக இடம்பெறும் பின்வரும் தாக்கத்தைக் கவனிக்கவும்

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

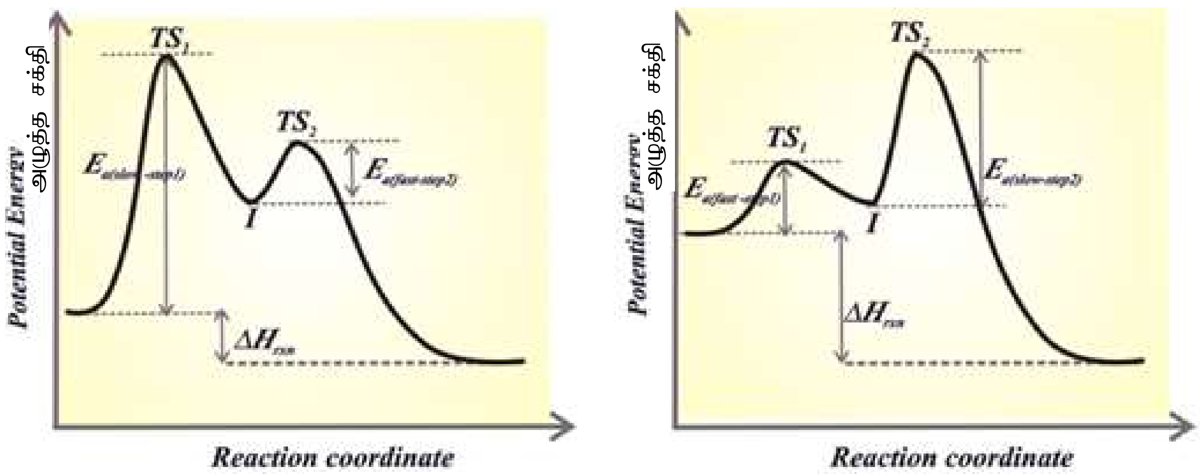
தேறியதாக்கத்தில், புரோமின் அணுவானது OH கூட்டத்தினால் இடம்பெயர்க்கப்பட்டுள்ளது. கீழே குறிப்பிட்டவாறு தாக்கமானது இரு படிகளில் இடம்பெறுகிறது.

$(CH_3)_3CBr \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + :Br^-$ **:** மெதுவானது

$(CH_3)_3C^+ + :OH^- \rightleftharpoons (CH_3)_3COH$ **:** விரைவானது

இதில் மிக முக்கியமான வித்தியாசம் யாதெனில், நேரேற்றம் கொண்ட அயனைக் கலவையில் அவதானிக்க முடியும். இது மிகவும் உறுதியற்றது. சிறிய நேரத்துக்கே காணப்படும். மற்றும் OH^- அயனுடன் (அல்லது மீண்டும் புரோமைட்டு அயனுடன்) தாக்கமடையும்

தாக்கிகளுக்கிடையிலான வெப்பவுள்ளுறை தடையைவிட முதற்படியின் விளைவு இடைநிலைக்கான வெப்பவுள்ளுறைத் தடை குறைவாகும். அத்துடன் இதிலிருந்து நாம் விளைவு உருவாவதற்கு மிகுதியான சக்தி காணப்படுகிறது. தாக்கத்திற்குப் பின்முகமாகச் செல்வதற்கு மிகவும் அதிக சக்தி தேவைப்படும். Ts_1, Ts_2 என்பன தாக்கிகளுக்கும் விளைவுகளுக்கும் அவற்றின் இடைநிலைக்கும் இடையிலான மாற்று நிலை ஆகும். ஒவ்வொரு ஒழுங்கிலும் அணுக்கள் உயர்சக்திக்குரிய நிலைக்குச் செல்லும் ஓர் நிலை காணப்படும்.

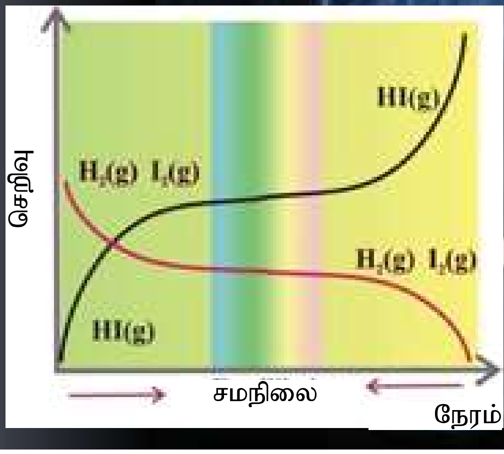


(a) தாக்க ஆள்கூறு

(b) தாக்க ஆள்கூறு

உரு 1.31 இரண்டு தாக்கங்களிற்கான சக்தி உள்வரிப்படம் காட்டுகிறது. (a) தாக்கம் மெதுவாகத் தொடங்கும்படி, (b) விரைவான படியுடன் தாக்கம் தொடங்கும் இரு தாக்கங்களும் புற வெப்பமானவை ஒவ்வொரு தாக்கமும் ஒரு சக்தி உச்சமாறுநிலைபடியைக் கொண்டிருக்கும். இடைநிலைகள் தாக்குதிறனுடைய உறுதியற்றவையாகும். எனவே அவற்றின் சக்தியானது தாக்கி, விளைவுகளின் சக்தியை விட அதிகமாகும். வேகம் குறைந்தபடி (தாக்கவீத நிர்ணயப்படி) a இல் படி 1, b இல் படி 2 அதிகமான ஏவற்சக்தியைக் கொண்டிருக்கும்.

2. இரசாயனச் சமநிலை



உள்ளடக்கம்

2.1 **சமநிலை எண்ணக்கரு**
2.1.1 பௌதிகச் செயன்முறைகளில் சமநிலை
2.1.2 இரசாயனச் செயன்முறைகளில் சமநிலை
2.1.3 இரசாயன சமநிலை விதி மற்றும் சமநிலை மாறிலி
2.1.4 ஒரு தாக்கத்திற்கான சமநிலை விதி, சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை
2.1.5 தாக்கத்தின் அளவு
2.1.6 வெவ்வேறு வடிவிலான சமநிலை மாறிலிக் கோவைகள்
2.1.7 வாயுத் தொகுதிகளில் சமநிலை மாறிலி
2.1.8 பல்லினச் சமநிலை
2.1.9 பல்படித் தாக்கங்களிற்குச் சமநிலை மாறிலிக்கான கோவைகள்
2.1.10 சமநிலை மாறிலியின் அடிப்படையில் தாக்கம் நடைபெறும் திசையை எதிர்வு கூறுதலும் கணிப்பீடுகளும்
2.1.11 சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுதல்
2.1.12 சமநிலையைப் பாதிக்கும் காரணிகள்
2.2 **நீர்க்கரைசல்களில் அயன் சமநிலை**
2.2.1 அமிலங்கள், மூலங்கள் (அத்துடன் உப்புகள்)
2.2.2 இணை அமில - மூலச் சோடிகள்
2.2.3 அமிலங்கள் மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக்கம்
2.2.4 நீரின் அயனாக்க மாறிலி அதன் அயன் பெருக்கம்
2.2.5 pH அளவுத்திட்டம்
2.2.6 மென்னமிலங்களும் அமில அயனாக்க (கூட்டப் பிரிகை) மாறிலிகளும்
2.2.7 மென்மூலங்களும் அவற்றின் அயனாக்க மாறிலிகளும்
2.2.8 K_a, K_b என்பவற்றிற்கு இடையிலான தொடர்பு
2.2.9 உப்புகளின் நீர்ப்பகுப்பு அவற்றின் கரைசல்களின் pH
2.2.10 ஒரு பொது அயனைக் கொண்ட நீர்க் கரைசல்கள்
2.2.11 கனமான நியமிப்புகள்
2.2.12 இரு, பல் மூல அமிலங்கள் இரு, பல்அமில மூலங்கள்
2.2.13 அமில - மூலக் காட்டிகள்
2.3 **தாங்கற் கரைசல்கள்**
2.4 **கரைதிறன் சமநிலைகள்**
2.4.1 அயன் மற்றும் பங்கீட்டுச் சேர்வைகளின் கரைசல்கள்
2.4.2 கரைதிறன் மற்றும் (கரைதிறன் பெருக்கத் திற்கான கணிப்புக்கள்
2.4.3 கரைதிறன் / கரைதிறன் பெருக்கக் கணித்தல்கள்
2.4.4 வீழ்படிவு தோன்றுவதை எதிர்வு கூறல்
2.4.5 கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்
2.4.6 pH இன் விளைவு
2.4.7 பண்பறிபகுப்பில் (கற்றயன்) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகம்
2.5 **அவத்தைச் சமநிலை**
2.5.1 ஒரு மூடிய கொள்கலத்தில் உள்ள திரவத்தில் ஆவியாதல்
2.5.2 சமநிலை (நிரம்பல்) ஆவியமுக்கத்தினை அளத்தல்
2.5.3 வெப்பநிலையுடன் நிரம்பல் ஆவியமுக்கத் தின் மாறுகை
2.5.4 கொதிநிலை
2.5.5 ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறை
2.5.6 பதங்கபாதலும் படித்தும்
2.5.7 அவத்தை வரைபுகள்
2.6 **துவித திரவத்தொகுதியொன்றின் திரவ - ஆவிச் சமநிலை**
2.6.1 இலட்சியக் கரைசல்களின் இயல்புகள்
2.6.2 கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவத் தொகுதிகள்
2.7 **பங்கீட்டு / பரம்பற் குணகம்**

அறிமுகம்

முன்னைய அலகுகளில், இரசாயனத் தாக்கங்கள் பற்றிய முக்கியமான வினாக்களை நாம் ஆராய்ந்தோம். யாது நிகழ்கின்றது, எவ்வளவு விரைவு, எந்தப் பொறிமுறை மூலம் அது நிகழ்கின்றது? “அது எவ்வளவு தூரத்திற்கு நிகழ்கின்றது”? என்பது பற்றி அறிதல் மிகத் தேவையாக உள்ளது. சமன்படுத்தப்பட்ட இரசாயனச் சமன்பாட்டின் பீசமானம், தாக்கத்தின் இயக்கவியல் என்பன முறையே முதல் இரண்டு வினாக்களுக்கும் உரிய விடைகளை விளக்குகின்றன. இவ்வலகில், தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் செறிவுகள் மேலும் மாற்றமடையாத நிலை, அதாவது சமநிலையை அடைய முன்பு தாக்கம் முற்றுப்பெறுவதை நோக்கி எவ்வளவு தூரம் நிகழ்ந்துள்ளது என்னும் வினாவிற்கு விடை காண்பதை நாம் பார்க்கின்றோம். தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் செறிவுகள் நேரத்துடன் மாறாதுள்ளபோது இந்நிலை அடையப்படுகின்றது. பௌதீகச் செயன்முறைகளுக்கும் இரசாயனச் செயன்முறைகளிற்கும் சமநிலை நிறுவப்படலாம். பரிசோதனை நிபந்தனைகள், தாக்கிகளின் தன்மை ஆகியவற்றைப் பொறுத்துத் தாக்கம் விரைவாக அல்லது மெதுவாகக் காணப்படலாம். மூடிய கொள்கலத்திலுள்ள தாக்கிகள் ஒரு குறித்த வெப்பநிலையில் தாக்கமுற்று விளைவுகளைத் தரும்போது, தாக்கிகளின் செறிவு சிலநேரம் வரை குறைந்து செல்லும், அதேநேரம் விளைவுகளின் செறிவு அதிகரித்துச் செல்லும் அதன் பின்பு தாக்கிகளிலோ விளைவுகளிலோ செறிவுகளில் மாற்றம் ஏற்படாது. தொகுதியின் இந்நிலை இயக்கச் சமநிலையாகும், முன்முக பின்முக தாக்கங்களின் வீதங்கள் சமமாக வரும். இந்த இயக்கச் சமநிலையில் அமுக்கம், கரைசலின் நிறம், ஒரு மாறா வெப்பநிலையில் கரைசலின் செறிவு போன்ற பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளில் மாற்றம் இல்லாதிருப்பது இனங்காணப்பட்டுள்ளது. எனினும், அணு மட்டத்தில், அணுக்கள், அயன்கள், மூலக்கூறுகள் தாக்கத்தில் ஈடுபடுகின்றன. ஒரு தொகுதி வாயுவெனில், சமநிலை நிபந்தனையில் பதார்த்தங்களின் அளவுகளை, பகுதி அமுக்கங்கள் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகின்றன.

தாக்கிகளின் செறிவுகள் / அமுக்கங்கள், வெப்பநிலை போன்ற பரிசோதனை நிபந்தனைகளுடன் சமநிலையில் தாக்கம் நிகழ்ந்துள்ள அளவு வேறுபடும். பௌதீக இரசாயனச் செயன்முறைகளுடன் சம்பந்தப்பட்ட சில முக்கியமான நீர்க்கரைசல்களில் அயன்கள் சம்பந்தப்படும் சமநிலையில், அதாவது அயன் சமநிலை என அழைக்கப்படும் பகுதியில் கையாளப்படும். இறுதியாக வாயுத்திரவத் தொகுதிகளில் சமநிலை கலந்துரையாடப்படும்.

2.1 சமநிலை எண்ணக்கரு

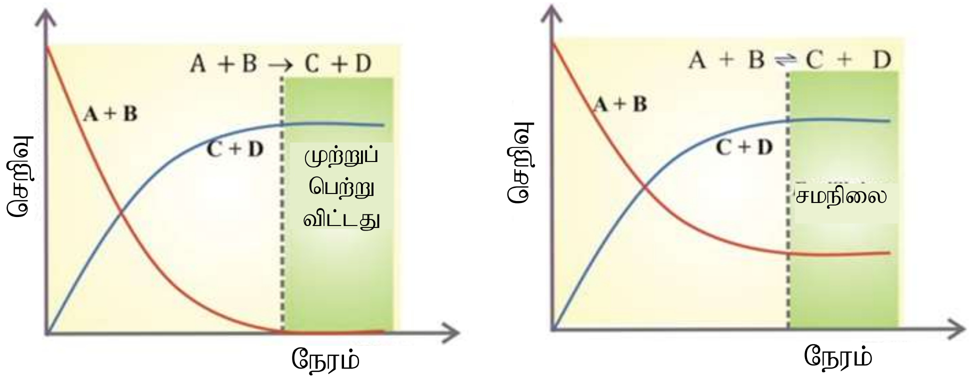
தாக்கிகள் **A**க்கும் **B**க்குமிடையில் இரசாயனத் தாக்கம் நடைபெற்று **C, D** ஆகிய விளைவுகள் உண்டாகின்றன, எனக் கருதுக. தாக்கம் நடைபெறுவதற்குப் போதியளவு நேரம் விடப்பட்டபின்பு, பகுப்பாய்வு செய்தபொழுது **C** ம், **D** ம் மட்டும் இருப்பதாகக் காணப்பட்டது. எனவே தாக்கம் முற்று பெற்றுவிட்டது என விளங்கிகொள்ளப்படுகிறது. எனவே தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$A + B \rightarrow C + D \qquad ....(1)$$

இத்தாக்கத்தில், தாக்கம் நடைபெறும் பாத்திரம் மூடியதாக இருப்பினும் பின்முகத் தாக்கம் நடைபெற்று மீளவும் தாக்கிகள் ஒருபோதும் உருவாகாது. ஒரு தாக்கம் முற்றுபெற்று, ஒருபோதும் பின்முகத்திசையில் நடைபெறமாட்டாதாயின் அத்தாக்கம் மீளாத்தாக்கம் எனப்படும். எவ்வாறாயினும், போதியளவு நேரம் தாக்கம் நடைபெறவிட்ட பின்னரும், **A, B** யினுடன் **C** யும் **D** யும் காணப்படின் அத்தாக்கம் ஒருபோதும் முற்றுப்பெறமாட்டாது என்பதாகும். அதாவது ஆரம்பத்தில் தாக்கம் நடைபெற்று ஒரு குறித்த கால அளவு நேரம் வரை **C** யும் **D** யும் உருவாகும். அத்துடன் மேலும் தாக்கம் நேரம் அதிகரிக்கும்போது **C, D** மூலக் கூறுகள் திரும்பவும் **A, B** மூலக்கூறுகளை உருவாக்க ஆரம்பிக்கும். இவ் முறையில் தாக்கக் கலவை எப்போதும் **A, B, C, D** ஆகியவற்றை வெப்பநிலை, அமுக்கம், ஊக்கி போன்ற காரணிகளைப் பிரயோகிக்கும்வரை காலவரையறையின்றிக் கொண்டிருக்கும். ஒரு தாக்கம், முற்திசையிலோ அன்றி பிற்திசையிலோ முற்றுப்பெற மாட்டாதாயின் அத்தாக்கங்கள் சமநிலைத் தாக்கங்கள் (அல்லது மீளும் தாக்கங்கள்) என அழைக்கப்படும். அத்துடன் அத்தொகுதி, சமநிலையை அடைந்து விட்டதெனக் கூறப்படும். சமநிலையில் இருக்கும் தாக்கிகளையும், விளைவுகளையும் கொண்ட கலவை சமநிலைக் கலவை எனப்படும். அத்துடன் அவ்வகைத் தாக்கங்களின் சமன்பாடு பின்வருமாறு குறிக்கப்படும்.

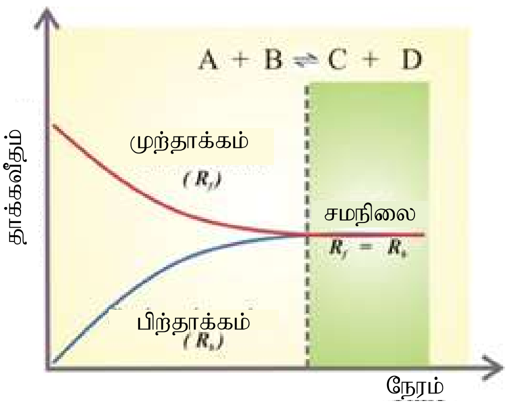
A + B ⇌ C + D ....(2)

முன், பின் ஆகிய இருதிசைகளிலும் நடைபெறும் தாக்கங்களைக் குறிப்பதற்கு நாம் சமன் செய்த சமன்பாட்டின் இரு அம்புக்குறிகளுள் ⇌ ஒன்று தாக்கிகளிலிருந்து விளைவுகளைச் சுட்டிக் காட்டுகின்றது. மற்றையது விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளைச் சுட்டிக் காட்டுகின்றது. முற்றுப்பெறும் தாக்கம், சமநிலையை அடையும் தாக்கம் ஆகிய இரு நிகழ்வுகளும் கீழே உள்ள படம் 2.1 இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



உரு 2.1 நேரத்துடன் தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் செறிவு மாற்றம் (a) மீளாத் தாக்கத்திற்கும் (b) சமநிலைத் தாக்கங்களுக்கும் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில்

ஒரு மீளும் தாக்கத்தின் ஆரம்பத்தில், முதலில் தாக்கம் முற்திசையில் நடைபெற்று விளைவுகளை உருவாக்குகிறது. விளைவுகளின் செறிவு நேரத்துடன் அதிகரிக்க அவை தம்மிடையே தாக்கமுற்று மீளவும் தாக்கி மூலக்கூறுகளை உருவாக்க ஆரம்பிக்கும். ஒரே வேகத்தில் இரு எதிரான தாக்கங்கள் நடைபெற்று தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றிலும் செறிவு மாறாதிருக்கும். மீளும் தாக்கத்தின் இந்நிலை இரசாயனச் சமநிலை என வரையறுக்கப்படும். இரு திசைகளிலுமிருந்து ஒரு தாக்கத்தின் உண்மையான சமநிலையைப் பெறக்கூடியதாக இருத்தல் இரசாயனச் சமநிலை, இயக்கச்செயன்முறை என்பதை நிரூப்பிக்கின்றது. இத் தாக்கத்தின் இத்தன்மையை உரு 2.2 ன் உதவியுடன் விளக்கலாம். தாக்கிகளின் சமநிலைச் செறிவுகள் அவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளிலிருந்து வேறுபட்டவை என்பதைக் கவனத்திற்கொள்ள வேண்டும்.



உரு 2.2 கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் இரு தாக்க வீதங்களும் சமமாக வரும்பொழுது சமநிலை முற்புற பிற்புற தாக்கவீதங்களைச் சமமாக்குவதன் மூலம் அடையப்படுகிறது. அத்துடன் செறிவுகளில் மேலும் மாற்றம் ஏற்படாது.

ஒரு மீளும் தாக்கம் சமநிலை அடையும்போது தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகிய ஒவ்வொன்றினதும் செறிவுகள் நேரத்துடன் மாறாது காணப்படுகிறது. உண்மையாக, தாக்கி மூலக்கூறுகள் எப்பொழுதும் தாக்கமுற்று விளைவுகளின் மூலக்கூறுகளை உருவாக்கும். பரிசோதனை நிபந்தனை களின் கீழ் விளைவு மூலக்கூறுகள் தமக்கிடையே தாக்கமடைந்து அதேயளவு தாக்கிகளை அதே நேரத்தில் / சமயத்தில் முற்புறத் தாக்கத்திற்குச் சமமான தாக்க வீதத்தில் முடிவின்றி நிகழும் ஒரு செயன்முறை. எனவே இரசாயனச் சமநிலையில் முன்முக பின்முகத் தாக்கங்கள் ஒரே சமயத்தில் முடிவின்றிச்

சமதாக்க வீதத்தில் நடைபெறும்போது ஏற்படும் சமநிலை இயக்கச் சமநிலை என அழைக்கப்படும் என நாம் விளங்கிக்கொள்ளலாம்.

(i) மாறாவெப்பநிலையில் ஒரு மூடிய தொகுதியில் இரசாயனச் சமநிலை ஒன்று ஏற்படும்போது தாக்கிகள், விளைவுகள் போன்ற பல்வேறு இனங்களின் செறிவுகள் மாறாதிருக்கும்.

(ii) இருப்பக்கங்களிலிருந்தும் சமநிலையைத் தொடங்கலாம். ஒரு மீளும் தாக்கத்தின் (சமநிலையின் நிலையை) தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளிலிருந்து ஆரம்பித்தாலும் மீளக்கூடிய தாக்கத்தைப் பெறலாம்.

(iii) ஓர் திறந்த தொகுதியில் சமநிலையை அடையமுடியாது. ஓர் மூடிய தொகுதியில் ஒரு தாக்கம் சமநிலையை அடைய முடியும் ஏனெனில் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் பகுதிகள் வெளியேற முடியாது. ஓர் திறந்த கொள்கலனில் வாயுத் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகள் வெளியேற முடியும். எனவே அங்கு சமநிலையை அடைவதற்கான சாத்தியமில்லை. அனைத்துத் தாக்கிகளும் விளைவுகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று தொடுகையுறும் பொழுதுதான் சமநிலையை அடையமுடியும்.

பின்வரும் உதாரணத்திலிருந்து மேலே கலந்துரையாடிய நிகழ்வைப் புரிந்துகொள்ள முடியும். ஒரு தாக்கியையும் ஒரு விளைவையும் கொண்ட ஒரு எளிய தொகுதியைக் கருதுங்கள். நைதரசன் ரெற்றாஒட்சைட்டு ($N_2O_4(g)$), நைதரசன் ஈர் ஒட்சைட்டாக ($NO_2(g)$) மீளும் வெப்பப் பிரிகை. $NO_2(g)$ கபில புகைக்குப் பொறுப்பாக உள்ளது. முத்திரையிடப்பட்ட N_2O_4 ஐ கொண்டுள்ள பாத்திரத்தில் $NO_2(g)$ உருவாவதால் கபில நிறம் தோன்றுகின்றது. எனவே தாக்கத்தைப் பார்வை மூலம் பின்பற்றலாம். ஏனெனில் விளைவு நிறமுடையது அதேசமயம் தாக்கி ($N_2O_4(g)$ நிறமற்றது.

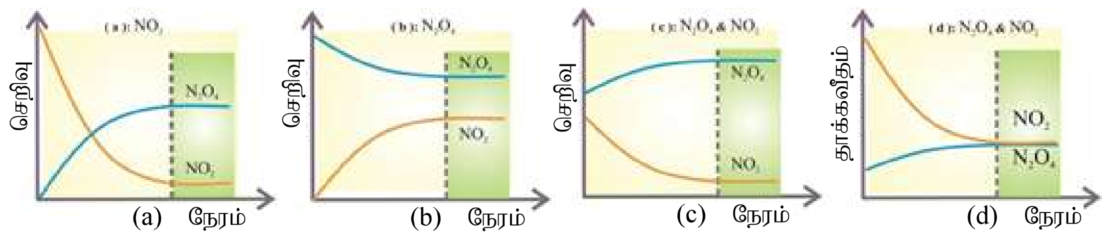
$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.. (3)$$

மூன்று வழிகளில் சமநிலையடையும் இத்தொகுதியை, மீளும் தன்மையை விளங்கிக் கொள்வதற்கு உபயோகிக்கலாம்.

(i) $N_2O_4(g)$ வாயுவை வெற்றுக் குடுவையினுள் உட்செலுத்தும்பொழுது உடனடியாகப் பழுப்பு நிறம் தோன்றுவது. NO_2 மூலக்கூறுகளின் உருவாக்கத்தைக் குறிக்கின்றது. N_2O_4 வாயு தொடர்ந்து பிரிகையடைவதனால் சமநிலை அடையும் வரை நேரத்துடன் நிறம் கடுமையடைகின்றது அல்லது தீவிரமடைகின்றது. இறுதியில் சமநிலை அடைந்து நிலையான நிறத்தில் இருக்கும். இந்நேரத்தில் $N_2O_4(g), NO_2\,(g)$ வாயுவினதும் செறிவுகள் மாறாதிருக்கும்.

(ii) தூய்மையான $NO_2(g)$ உடன் தொடங்குவதன் மூலம் ஒரு சமநிலையை நாம் ஏற்படுத்த முடியும்.எனவே சில $NO_2(g)$ மூலக் கூறுகள் சில $N_2O_4\,(g)$ ஐ உருவாக்குகின்றன. நிறம் மங்குகின்றது மற்றும் சமநிலையை அடைந்தவுடன் நிலையான நிறச்செறிவில் இருக்கும்.

(iii) இந்தச் சமநிலையை உருவாக்குவதற்கான மற்றுமொரு வழி $NO_2(g), N_2O_4(g)$ கலவையுடன் தொடங்குவது ஆகும். நிறம் மாற்றம் நிற்கும் வரை தொகுதியைக் கண்காணிக்கவும். நினைவில் கொள்ளவேண்டிய முக்கியமான விடயம் என்னவென்றால் $N_2O_4(g), NO_2(g)$ ஆக மாறுவதும் $NO_2(g), N_2O_4(g)$ வாயுவாக மாறுவதும் தொடர்ந்து நடைபெற்றுக் கொண்டிருக்கும். இரண்டு மாற்றங்களினதும் வேகம் சமமாக இருப்பதால் நாம் நிறமாற்றத்தைப் பார்க்க முடியவில்லை. அதாவது $NO_2(g)$ மூலக் கூறுகள் நீக்கப்படும். வேகத்தில் NO_2 மூலக்கூறுகள் உருவாகின்றன. மற்றும் N_2O_4 மூலக்கூறுகள் பிரிகையடையும் வேகத்தில் அவை உருவாகின்றன. உரு 2.3 இந்த மூன்று சூழ்நிலைகளையும் சுருக்கமாகக் கூறுகிறது.



உரு 2.3 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ சமநிலைத் தொகுதி

(a) ஆரம்பத்தில் தொகுதி $NO_2(g)$ மட்டும் கொண்டுள்ளது. $N_2O_4(g)$ இல்லை $NO_2(g)$இன் செறிவு, ஆனது $N_2O_4(g)$ செறிவு அதிகரிக்கும்போது நேரத்துடன் குறைவடைகின்றது. (**b**) ஆரம்பத்தில் இத் தொகுதியில் $N_2O_4(g)$ வாயு உள்ளது. மற்றும் $NO_2(g)$ இல்லை. $N_2O_4(g)$ செறிவு நேரத்துடன் குறைகின்றது. $NO_2(g)$ அதிகரிக்கின்றது. **(c)** ஆரம்பத்தில் $NO_2(g)$ மற்றும் $N_2O_4(g)$ கலவை உள்ளது. எல்லாச் சந்தர்ப்பங்களிலும் சமநிலையை அடைந்தாலும், $NO_2(g)$ மற்றும் $N_2O_4(g)$ சமநிலை செறிவுகள் ஒன்றல்ல என்பதை நினைவில் கொள்க. **(d)** இல் உள்ள கலவையின் முன்புற பின்புறத் தாக்கங்களின் தாக்க வீதங்கள் விபரிக்கப்பட்டுள்ளது. செறிவுகளின் அளவு குறிக்கப்படவில்லை எனினும் செறிவு மாற்றம் தாக்கத்தின் பீசமானதுக்கு இணையாக அல்லது சமாந்தரமாக உள்ளது.

சடப்பொருட்களின் நிலையில் மாற்றம் நிகழும்பொழுது பௌதீக மாற்றம் நிகழ்ந்ததாகக் கூறப்படுகிறது. சமநிலை எண்ணக்கருக்கள் பௌதீக நிலை மாற்றங்களுக்கும் பொருந்தும். எனவே சில எடுத்துக்காட்டுக்கள் கீழே விவாதிக்கப்பட்டுள்ளன.

2.1.1 பௌதீகச் செயன்முறைகளின் சமநிலை

பௌதீகச் செயன்முறைகள் சிலவற்றை ஆராய்ந்தால் அத்தொகுதிகளின் சிறப்புப் பண்புகள் நன்கு புரிந்து கொள்ளப்படுகின்றன. மிகவும் வழக்கமான அவத்தை நிலைமாற்றச் செயன்முறைகளிற்கான உதாரணங்கள் உ+ம் திண்மம் $\rightleftharpoons$ திரவம், திரவம் $\rightleftharpoons$ வாயு, திண்மம் $\rightleftharpoons$ வாயு

திண்ம - திரவ சமநிலை

இங்கே ஒரு பதார்த்தத்தின் திண்ம - திரவ வடிவங்கள் சிறப்பான வெப்பநிலையிலும் அமுக்கத்திலும் சேர்ந்து இருக்கும். 1 வ. ம. அமுக்கத்தில், ஒரு பதார்த்தத்தின் உருகுநிலையில் திண்ம - திரவ சமநிலை காணப்படும். உதாரணமாக நீரின் திண்ம - திரவ சமநிலை நீருக்கு 273 K (0ºC), ஒரு வளிமண்டலத்தில் $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(s)$ ஏற்படுகிறது (1 atm, 101325 Pa) இங்கு திரவ நீர், பனிக்கட்டி இரண்டும் ஒன்றாக உள்ளன. பனிக்கட்டி மற்றும் நீரின் திணிவு நேரத்துடன் மாறாது. என்பதை நாங்கள் அவதானிக்கின்றோம். அத்துடன் வெப்பநிலை மாறாமல் உள்ளது. எவ்வாறாயினும், நிலைச்சமநிலை அல்ல. அதாவது சமநிலை நிலையானது அல்ல.

திரவத்திற்கும் திண்மத்திற்கும் இடையே உள்ள எல்லையில் திரவ நீரிலிருந்து நீர் மூலக்கூறுகள் பனிக்கட்டிக்கு எதிராக மோதிப் பரப்பில் ஒட்டிக் கொள்கின்றன. மற்றும் பனிக்கட்டியின் சில மூலக்கூறுகள் திரவ அவத்தைக்குத் தப்பிக்கின்றன. பனிக்கட்டி, நீர் ஆகியவற்றின் திணிவில் மாற்றமில்லை, பனிக்கட்டியிலிருந்து திரவ நீருக்கு மூலக்கூறுகள் மாற்றமடையும் வீதம் நீர் அவத்தையில் இருந்து பனிக்கட்டியாக நீர் மூலக்கூறுகள் மாற்றமடையும் வீதம், 273 K யிலும் வளிமண்டல அமுக்கத்திலும் சமம். பனிக்கட்டி மற்றும் நீர் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை அமுக்கத்தில் மட்டும் சமநிலையில் இருக்கும். என்பது வெளிப்படையானது. ஒரு வளிமண்டல அமுக்கத்தில் எந்தவொரு பதார்த்தத்தினதும் பொருளினதும் திரவ , திண்ம அவத்தைகள் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலை அதன் சாதாரண உருகுநிலை என அழைக்கப்படும். இவ் உதாரணத்தில் அத்தொகுதி இயக்கச் சமநிலையில் இருப்பதைக் காணலாம். அத்துடன் பனிக்கட்டி உருகுநிலையில் பனிக்கட்டி உருகும் வீதமும் நீரின் உறையும் வீதமும் சமமாக இருக்கும். அத்துடன் மாறிலியாக இருக்கும். அமுக்க மாற்றத்துடன் சமநிலை அடையும் வெப்பநிலை மாற்றமடைகின்றது.

திரவ - ஆவி சமநிலை

இங்கே ஒரு பதார்த்தத்தின் திரவம் மற்றும் ஆவி என்பன சிறப்பு வெப்பநிலையிலும் அமுக்கத்திலும் ஒரு மூடியதொகுதியில் ஒருங்கே இருக்கும். ஒரு பதார்த்தத்தின் கொதி நிலையில் 1 வ.ம அமுக்கத்தில் திரவ - ஆவி சமநிலை உள்ளது. உதாரணமாக, 373 K (100°C) நீரின் திரவம் - ஆவி சமநிலையில் $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ வளிமண்டல அமுக்கத்தில் நிகழ்கின்றது, இங்கே திரவம் மற்றும் ஆவி இரண்டும் ஒன்றாக உள்ளன. ஒரு கடிகாரக் கண்ணாடியில் நீரையிட்டு 100 °C இல் பாரமானியுடன் (அமுக்கமானி) இணைக்கப்பட்ட வளி வெளியேற்றப்பட்ட உலர்ந்த பெட்டியினுள் வைப்பதன் மூலம் ஒரு எளிய பரிசோதனையால் நிரூபிக்கப்படலாம். மனோமானியின் வலது புயத்தில் இருக்கும் இரசத்தின் மட்டம் மெதுவாக உயர்ந்து இறுதியாக மாறாத மட்டத்தை அடைகின்றது. அதே சமயம் கடிகாரக் கண்ணாடியில் உள்ள நீரின் கனவளவு குறைகின்றது. நீர் ஆவியாகும்பொழுது பெட்டியினுள் உள்ள வாயு அவத்தைக்கு நீர் மூலக்கூறுகள் சேர்க்கப்படுவதால் பெட்டியினுள் அமுக்கம் அதிகரித்து ஒரு மாறாப் பெறுமானத்தை அடையும். ஆவியாகும் வீதம் ஒரு மாறிலி எவ்வாறாயினும் நீராவி நீராக ஒடுங்குவதால் அமுக்கம் அதிகரிக்கும் வீதம் நேரத்துடன் குறைவடைந்து செல்கின்றது. இதன் விளையுளாக ஆவியாதல் இல்லாதபோது இறுதியாக ஒரு சமநிலைக்கு இட்டுச்செல்கிறது. இது குறிப்பது வாயு நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகள் திரவநிலைக்குச் செல்லும் (ஒடுங்கும்) வீதம் சமநிலை அடையும் வரை அதிகரிக்கின்றது, சமநிலையில் ஆவியாதல் வீதம் ஒடுங்கல் வீதத்திற்குச் சமம்.

சமநிலையில் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் நீர் மூலக்கூறுகளால் ஏற்படுத்தப்படும் அமுக்கம் மாறாதிருக்கும் அத்துடன் நீரின் "சமநிலை ஆவி அமுக்கம்" என்று அழைக்கப்படுகின்றது (அல்லது நீரின் ஆவிஅமுக்கம்). நீரின் நிரம்பல் ஆவி அமுக்கம் வெப்பநிலையுடன் அதிகரிக்கின்றது. இங்கே ஒரு வ.ம அமுக்கத்தில் ஒரு பதார்த்தத்தின் ஆவியும் திரவமும் ஒரே நேரத்தில் இருக்கும் இயல்பான சிறப்பு வெப்பநிலை கொதிநிலை என அழைக்கப்படும். உதாரணமாக 1 வ.ம அமுக்கத்தில் நீரின்கொதிநிலை 100 °C. நீராவி தப்பிச் செல்லவில்லை என்றால் திரவ நீர், நீராவி இரண்டும் ஒரே நேரத்தில் இருக்கும்.

திண்ம - ஆவிச் சமநிலை

நாம் ஒரு மூடிய பாத்திரத்தில் திண்ம அயடீனை வைத்தால் சிறிது நேரம் கழித்துப் பாத்திரம் ஊதாநிற ஆவியினால் நிரப்பப்படும். மற்றும் நிறச்செறிவு நேரத்துடன் அதிகரிக்கின்றது. ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தின் பின் நிறச் செறிவு மாறிலியாகின்றது, இந்த நிலையில் சமநிலை அடையப்படுகின்றது. எனவே திண்ம அயடீன் பதங்கமாகி அயடீன் ஆவியைக் கொடுக்கின்றது. அத்துடன் அயடீன் ஒடுங்கித் திண்ம அயடீனைக் கொடுக்கும் சமநிலையைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம். $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$

திண்ம - திண்மச் சமநிலை

ஒரு குறிப்பிட்ட பளிங்குருத் திண்மமாக இருக்கும் ஒரு பதார்த்தம் மற்றொரு பளிங்குரு வடிவத்திற்கு மாறும்பொழுது பளிங்குரு வடிவம் அதன் திட்டமான தன்மையை ஒரு சிறப்பு வெப்பநிலையில் வைத்துக்கொள்ளும்.

1 வ.ம இரு திண்மங்களும் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலை மாறுவெப்பநிலை / தாண்டல் வெப்பநிலை எனப்படும். இது திண்ம - திண்மச் சமநிலை எனப்படும். உதாரணமாக திண்மக் கந்தகம் சமநிலையை வெளிபடுத்துகிறது. அதன் மாறுவெப்பநிலையில் திண்மக் கந்தகம் அதன் சாய்சதுர கந்தகத்திற்கும் ஒரு சரிவுக் கந்தகத்திற்குமிடையில் சமநிலையைக் காட்டுகின்றது.

$$S(\text{சாய்சதுரம்}) \rightleftharpoons S(\text{ஒருசரிவு})$$

2.1.2 இரசாயனச் செயன்முறைகளில் சமநிலை

ஏகவினச் சமநிலை

ஏகவினச் சமநிலை, பல்லினச் சமநிலை என இரு வகைகளில் இரசாயனச் சமநிலை உள்ளது. சமநிலையில் இருக்கும் இரசாயனத் தாக்கங்களில் தாக்கிகள் விளைவுகள் யாவும் ஒரே அவத்தையில் இருந்தால் ஏகவினச் சமநிலை ஏற்பட்டதாகக் கூறப்படுகிறது.

உதாரணத்திற்கு $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

இங்கே அனைத்துத் தாக்கிகளும் விளைவுகளும் வாயு நிலையில் உள்ளன. இது வாயு - அவத்தைச் சமநிலைக்கு ஒரு உதாரணமாகும். இரசாயனச் சமநிலையில் தாக்கிகள் விளைவுகள் யாவும் திரவ அவத்தையில் இருக்கும்பொழுது திரவச்சமநிலை எனக் குறிப்பிடப்படுகின்றது.

உதாரணமாக $CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$

வாயு அவத்தைச் சமநிலை திரவ அவத்தைச் சமநிலை இரண்டும் கூட்டாக ஏகவினச் சமநிலை என்று அழைக்கப்படுகிறது.

பல்லினச் சமநிலை

ஒரு இரசாயனச் சமநிலையில் தாக்கிகளின் விளைவுகளின் மூலக்கூறுகள் / இனங்கள் வெவ்வேறு அவத்தைகளில் இருந்தால் பல்லினச் சமநிலை ஏற்படுகின்றது.

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

$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

இங்கே ஒரு மூடிய பாத்திரத்தில் தாக்கங்கள் மேற்கொள்ளப்படும்போது, சமநிலை ஏற்பட்டது / நிறுவப்பட்டது.

2.1.3 இரசாயனச் சமநிலை விதி, மற்றும் சமநிலைமாறிலி

ஒரு சமநிலைக் கலவையில் உள்ள விளைவுகளினதும் தாக்கிகளினதும் செறிவுகளுக்கிடையிலான தொடர்பை அறிந்துகொள்வது முக்கியம்.

எவ்வாறு சமநிலைச் செறிவுகளை ஆரம்பச் செறிவுகளிலிருந்து துணிவது, சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பை மாற்றுவதற்கு என்ன காரணிகளைப் பயன்படுத்தலாம்? இரண்டு நோர்வே வேதியலாளர்கள் குல்ட்பர்க் மற்றும் வேஜ் (Guldberg and Waage) பரிசோதனை ரீதியாக அதிக எண்ணிக்கையான சமநிலைத் தாக்கங்களைக் கற்றனர். 1864 இல் அவர்கள் "திணிவுத் தாக்க விதி" என அழைக்கப்படும் ஒரு பொதுமைப்பாட்டை ஒப்புவித்தனர். இது கூறுவதாவது "ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் தாக்குத் திணிவுகளுக்கு விகிதசமன்" தாக்குத் திணிவு என்னும் பதம் கருதுவது மூலர்செறிவை, அதாவது mol dm^{-3} ஒரு குறித்த நிலையான வெப்பநிலையில் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதம் ஓரலகு கனவளவில் உள்ள தாக்கிமூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான மோதல்களின் எண்ணிக்கையால் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. எனவே அதன் செறிவு பொதுவாகத் தாக்குத் திணிவு எனக் (அழைக்கப்படுகிறது) குறிப்பிடப்படுகிறது.

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்

$$A + B \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

திணிவுத் தாக்க விதிக்கு இணங்க

முற்புறத் தாக்க வீதம் $R_f = k_f [A] [B]$

பிற்புறத் தாக்க வீதம் $R_r = k_r [C] [D]$

[A], [B], [C], [D] ஆகியன சமநிலையில் முறையே A, B, C ,D ஆகியவற்றின் மூலர்ச்செறிவுகள் ஆகும். k_f , k_r ஆகியன முறையே முற்புற, பிற்புறத் தாக்கங்களின் தாக்கவீத மாறிலிகள் சமநிலையில் $R_f = R_r$

$$k_f [A] [B] = k_r [C] [D]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C] [D]}{[A][B]}$$

என நாம் எழுதலாம்.

திணிவுத் தாக்க விதிக்கு இணங்க

எந்தக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் k_f, k_r மாறிலிகள் என்பதால் $\frac{k_f}{k_r}$ ஒரு மாறிலியாகும் $\frac{k_f}{k_r}$ விகிதம் சமநிலை மாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது மற்றும் இது K_c குறியீட்டினால் குறிப்பிடப்படுகின்றது. 'c' என்னும் கீழ் எழுத்துக் குறியீடு தாக்கிகளின் விளைவுகளின் செறிவு அடிப்படையில் மதிப்பிடப்படுகிறது என்பதையும் குறிக்கிறது.

சமன்பாட்டை (1) பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$K_c = \frac{[C]\,[D]}{[A][B]}$$

அதாவது மாறா வெப்பநிலையில் மீளும் தாக்கமொன்று சமநிலையில் இருக்கும்போது, ஒரு குறிப்பிட்ட தாக்கிகளின் விளைவுகளின், செறிவுகளின் விகிதம் ஒரு மாறாத பெறுமானத்தை அல்லது மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. k_c (சமநிலை மாறிலி)

2.1.4 ஒரு தாக்கத்துக்கான சமநிலை விதி, சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை

உதாரணமாக NO_2 மற்றும் N_2O_4 வாயுக்களின் ஆரம்ப செறிவுகளை மாற்றுவதன் மூலம் 25^oC யில் $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ தொகுதிக்குச் செய்யப்பட்ட பரிசோதனை தரவின் பகுப்பாய்வு சுவாரஸ்யமான கோலத்தைக் காட்டுகின்றது. சமநிலைச் செறிவு தரவின் பகுப்பாய்வின் $[NO_2(g)]$ / $[N_2O_4(g)]$ விகிதம் எழுமாறான மதிப்புக்களைக் கொடுத்தாலும் $[NO_2(g)]^2 / [N_2O_4(g)]$ விகிதம் கிட்டத்தட்ட நிலையான / மாறாத பெறுமானங்களின் மதிப்பை அளிக்கின்றது.

$$K_c = \frac{[NO_2(g)]^2}{[N_2O_4(g)]}$$

k_c கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலி

இதேபோன்று ஒத்தவகையான பெறுபேறுகள் அவதானிக்கப்பட்டன. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ தாக்கத்துக்கு $[HI]^2 / [H_2]\,[I_2]$ என்ற விகிதம் ஒரு மாறிலி. பல சமநிலைத் தொகுதிகளில் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் இந்த வகை கண்டுபிடிக்கப்பட்டமையால் ஒரு தாக்கத்தின் சமநிலை கோவைக்கு ஒரு பொதுவான வடிவத்தைப் பெறலாம்.

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

தாக்கி இனங்கள் A, B, C, D ஆகியவற்றின் பீசமான குணகங்கள் முறையே a, b, c, d யாக இருக்கும்போது

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

k_c = சமநிலை மாறிலி, எனவே சமநிலை விதி பின்வருமாறு குறிப்பிடப்படும்.

சமன் செய்த சமன்பாட்டிலுள்ள ஒவ்வொரு விளை பொருளின் சமநிலைச் செறிவு அவற்றின் பீசமான குணகத்தால் வலுவேற்றப்பட்ட பெருக்கத்தைத் தாக்கிகளின் சமநிலைச் செறிவை அவற்றின் பீசமான குணகத்தால் வலுவேற்றப்பட்ட பெருக்கத்தால் வகுக்கப்படும்பொழுது பெறப்படுவதாகும். இது ஒரு மாறிலியாகும்.

உதாரணமாக, பின்வரும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையைக் கருதுங்கள்.

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

$$K_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][(H_2(g)]^3}$$

நாம் இவ் இரசாயனத் தாக்கத்தைப் பின்முகத் திசையில் எழுதினால் புதிய சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை முதலாவதன் தலைகீழானாதாக அமையும். அத்துடன் புதிய சமநிலை மாறிலி முதலாவதான சமநிலைமாறிலியின் தலைகீழாகும். Kc` Kc. வேறுபடுத்துவது

$$K`_c = \frac{[N_2(g)][(H_2(g)]^3}{[NH_3(g)]^2} = \frac{1}{K_c}$$

K_c, K_c` வெவ்வேறு எண்பெறுமானங்களைக் கொண்டிருப்பதால் சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தைக் குறிப்பிடும் போது இரசாயனச் சமன்பாட்டின் வடிவத்தைக் குறிப்பிடுவது முக்கியம். மேலும் சமநிலை மாறிலியின் கோவையில் உள்ள ஒவ்வொரு இனத்தின் பௌதீகநிலை கோவையில் காட்டப்பட்டுள்ளது போன்று காட்டப்பட வேண்டும்.

உதாரணம் 2.1

ஒரு சமநிலைக் கலவைக்குப் பின்வரும் அளவீடுகள் அளக்கப்பட்டன. 500 K இல் $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $[N_2] = 3.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}, $[H_2] = 4.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}

மற்றும் $[NH_3] = 2 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}.

முற்புற பிற்புறத் தாக்கங்கள் இரண்டிற்கும் சமநிலை மாறிலிகளை 500 K இல் கணியுங்கள்.

விடை

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

$$K_c = \frac{[NH_3(g))]^2}{[N_2(g))]\,[H_2(g)]^3}$$

$$K_c = \frac{(2 \times 10^{-3})^2 (\text{mol dm}^{-3})^2}{(3 \times 10^{-2})\ (4 \times 10^{-2})^3 (\text{mol dm}^{-3})^4} = 2.083 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$$

$$K`_c = \frac{[N_2(g)\ ]\,[H_2(g)\ ]^3}{[NH_3(g)\ ]^2} = \frac{(3 \times 10^{-2})\ (4 \times 10^{-2})^3 (\text{mol dm}^{-3})^4}{(2 \times 10^{-3})^2 (\text{mol dm-}^{3})^2}$$

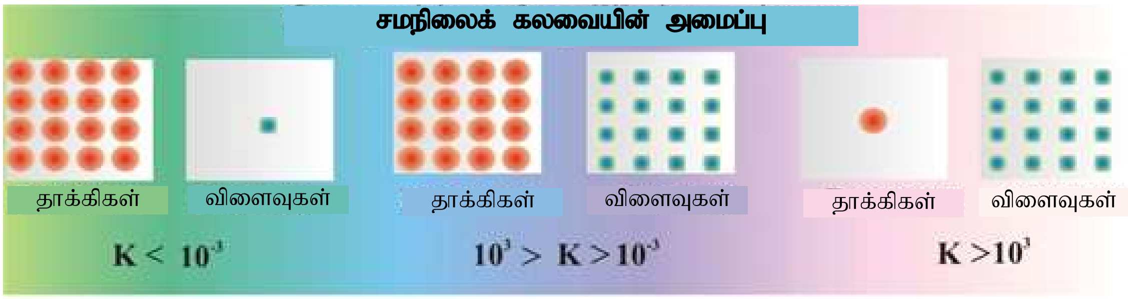
அல்லது $= 0.48$ mol^2 dm^{-6}

$$K`_c = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{2.083 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6} = 0.48 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

குறிப்பு : சமநிலை மாறிலி ஒரு தாக்கத்திற்கு இரண்டு எதிர் திசைகளில் வரையறுக்கப்படும் போது சமநிலை மாறிலியின் அளவிலும் அலகுகளிலும் ஏற்படும் மாற்றத்தை பார்க்க. ஒரு தாக்கத்தைப் பின்முகமாக எழுதும்போது அத்தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி, முதலாவதாக எழுதப்பட்ட அத்தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலியின் தலைகீழ் ஆகும்.

2.1.5 தாக்கத்தின் அளவு

K **(*K_c* அல்லது *K_p*** வாயு அவத்தைச் சமன்பாடுகளுக்குப் பயன்படும்**)** 1 ஐவிட மிக அதிகமாக இருப்பின் ($K >>> 1$) சமநிலை வலதுபுறமாக இருக்கும், விளைவுகள் உருவாவதற்குச் சாதகமாக அமையும். அதாவது விளைவுகளின் செறிவு தாக்கிகளின் செறிவை விட உயர்வாக இருக்கும். மறுதலையாகச் சமநிலை மாறிலி 1 ஐ விடச் சிறிதாக இருப்பின் (அதாவது $K <<< 1$) சமநிலை இடதுபுறமாகவும், தாக்கிகள் உருவாவதை ஆதரிக்கிறது. அதாவது தாக்கிகளின் செறிவு விளைவுகளை விட உயர்வாக இருக்கும். பெரும்பாலான தாக்கங்கள் 1000 முதல் 0.001 ($10^3 \geq K \geq 10^{-3}$) வரை சமநிலை மாறிலிகளைக் கொண்டுள்ளன. அவை மிகப்பெரியவை அல்லது மிகச் சிறியவை அல்ல. சமநிலையில் இத்தொகுதிகள் குறிப்பிடத்தக்க அளவு விளைவு, தாக்கி இரண்டினையும் கொண்டிருக்கும். தாக்கிகளிலிருந்து விளைவுகளையும் விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளையும் உருவாக்கும் போக்கு வலுவானது அல்ல என்பதை இது குறிக்கிறது.



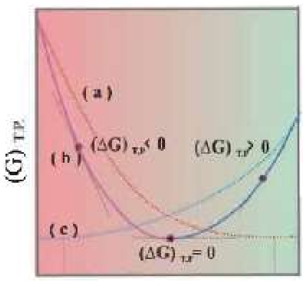
உரு 2.4 தாக்கத்தின் அளவு, சமநிலைத் தானம் என்பவற்றின் பிரதிநிதித்துவம்

உரு 2.4 K இன் பெறுமானத்திற்கும் தாக்கிகள் ⇌ விளைவுகள் எனத் தரப்படும் பொதுத்தாக்கத்தின் தாக்கிகள், விளைவுகளின் சமநிலை சார் செறிவுகளுக்கிடையிலான விகிதத்திற்கும் இடையிலான தொடர்பைச் சுருக்கமாகத் தருகிறது. ஏனெனில் ஒரு தாக்கத்தின் இயக்கவியலுக்கும் தாக்கிகளினதும் விளைவுகளதும் சமநிலைச் செறிவிற்குமிடையில் நேரடித்தொடர்பு உண்டு $k_f >> k_r$

ஒரு பெரிய எண், அத்துடன் சமநிலையில், விளைவுகளின் செறிவு ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றது. இந்த அடிப்படையில் இது ஒரு மீளாத்தாக்கமாகும். எதிர்மறையாக $k_f << k_r$ ஒரு சிறிய எண் எனின்

எழுதப்பட்டதுபோன்று தாக்கம் எந்தவொரு விளைவையும் உருவாக்கவில்லை. $k_f \approx k_r$ க் கொண்ட தொகுதி விளைவுகள், தாக்கிகள் இரண்டையும் கணிசமான செறிவில் கொண்டிருக்கும். அதாவது

- $K_c > 10^3$ விளைபொருட்கள் தாக்கிகளிலும் பெருமளவில் இருக்கும் K_c மிகப்பெரிதாக இருந்தால் தாக்கம் கிட்டத்தட்ட நிறைவடைகின்றது.
- $K_c < 10^{-3}$ தாக்கிகள் விளைவுகளிலும் பெருமளவில் இருக்கும். K_c மிகச் சிறிதாக இருந்தால் தாக்கம் அரிதாகவே நடைபெறுகின்றது.
- $10^3 \geq K_c \geq 10^{-3}$ குறிப்பிடத்தக்களவு தாக்கிகள், விளைவுகள் உள்ளன.



உரு 2.5 கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை அமுக்கத்தில் சமநிலையில் குறைந்தபட்ச கிப்ஸ் தொழிற் பாட்டை நோக்கித் தன்னிச்சையான தாக்கத்தின் பிரதிநிதித்துவம், தாக்கம் நடைபெறும்பொழுது கிப்ஸ் தொழிற்பாட்டின் சாய்வு மாற்றமடையும். சமநிலைப் புள்ளி பூச்சியச் சாய்வுக்கு ஒத்திருக்கிறது.

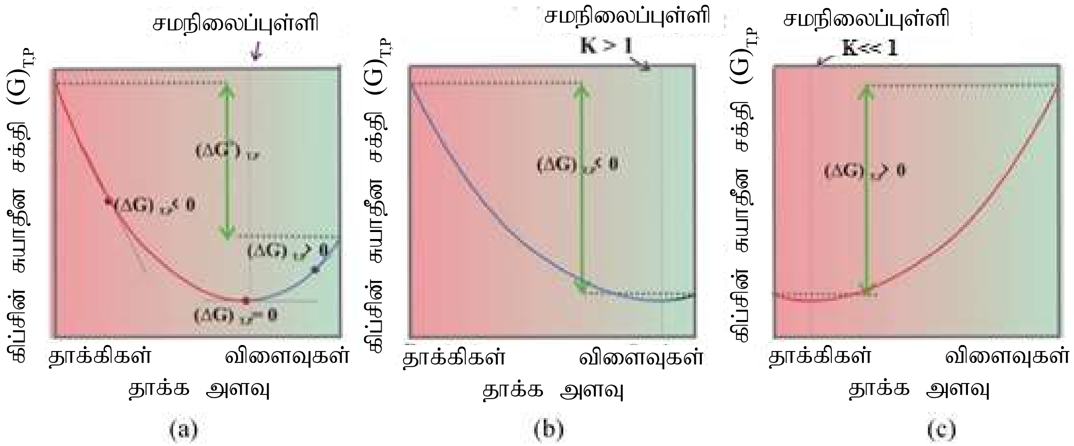
இந்நிலையைப் புரிந்துகொள்ளப் படம் 2.4 இல் பயன்படுத்தப்படும் எளிய விளக்கத்துக்குக் கூடுதலாக, இந்தச் சமநிலை எண்ணக்கரு அலகு 05 இல் விபரிக்கப்பட்ட வெப்ப இரசாயன அறிவைக் கொண்டு தாக்கங்களின் தன்னிச்சையை விளக்கலாம்.

உரு 2.5 வளைவு (a) சமநிலையின் நிலை விளைவுகளுக்குக் கிட்டவாக இருக்கிறது என்பதையும் ஏறத்தாழ முற்றுப்பெறுகின்றது என்பதையும், அப்போது கிப்ஸ் சக்தி வேறுபாடு $(\Delta G)_{T,P} < 0$ என்பதையும் குறிக்கின்றது. வளைவு (b) தாக்கிகள் விளைவுகள் இரண்டையும் குறிப்பிடதக்க அளவுகளில் கொண்ட சமநிலையின் நிலையைக் குறிக்கிறது, மற்றும் $(\Delta G)_{T,P} = 0$ வளைவு (c) ல் சமநிலையின் நிலை தாக்கிகளுக்கு அண்மையில் இருக்கிறது. அங்கே $(\Delta G)_{T,P} > 0$ அல்லது தாக்கி சுயாதீனமானதன்று.

குறிப்பு : இங்கு $(\Delta G)_{T,P}$ குறிப்பது ஒரு மூலுக்குரிய சுயாதீனச் சக்தி மாற்றத்தின் பெறுமானத்தையாகும். $(\Delta G)_{T,P} / \Delta n)$ எனினும் ஒரு தரப்பட்ட தாக்கத்திற்கு $(\Delta G)_{T,P} = \Delta H - T\Delta S$ தருவது முற்றான தாக்கத்திற்கான நியம சுயாதீன சக்தி மாற்றத்தையாகும். (i.e ΔG^0_r) பொதுவாக ஒரு தாக்கத்தின் ΔG_r ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், $\Delta G_r = \Delta G^0_r + RT\ ln\ Q$ இனால் தரப்படுகின்றது. சமநிலையில் $\Delta G_r = 0$ என எங்களுக்குத் தெரியும். இது எந்தத் தாக்கமும் அதற்கே உரித்தான (சிறப்பியல்பான) ΔG_r பெறுமானத்தை உடையது என்பதை எடுத்துக் காட்டுகின்றது. அதாவது ஒரு தாக்கத்திற்கு ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், $\Delta G^0_r \neq 0$ அல்லது $\Delta G^0_r = - RT\ ln\ K$ ஆகும். (இச்சமன்பாடு க.பொ.த (உ/த) பரீட்சையில் பரீட்சிக்கப்பட மாட்டாது)

உரு 2.5 விளக்கத்தைப் பின்வரும் மூன்று வரைபடங்களால் 2.6 ஆல் குறிக்கலாம். தன்னிச்சையாக நடைபெறும் இரசாயனத் தாக்கங்கள், நிறைவுபெறும் தாக்கங்கள், ஒருபோது தாக்கம் நடைபெற்று

விளைவைக் கொடுக்காத தாக்கங்களில் ஏற்படும் கிப்ஸ் சக்தி மாற்றத்தைப் பற்றி நன்கு புரிந்துகொள்ள உரு 2.6 உதவுகிறது.



உரு 2.6 விபரங்கள் (a) 1 கிப்ஸ் சுயாதீன சக்தி மாறுபாடு தன்னிச்சையான போக்குடைய தாக்கக் கலவை அமைப்புடன் (b) முற்றுப்பெறும் ஒரு தாக்கத்தின் சமநிலைப்புள்ளி விளைவுக்கு அண்மையாக உள்ளது. (K> 1) (c) ஒரு போதும் முற்றுப்பெறாத தாக்கம் அல்லது விளைவுகளை உருவாக்கும் போக்கு இல்லாத தாக்கம், அதன் சமநிலைப்புள்ளித் தாக்கிகளுக்கு மிக அண்மையில் உள்ளது ($K <<<1$)

உரு 2.6 இலிருந்து நாம் குறித்துக் கொள்வது சமநிலைப் புள்ளி அல்லது விளைவுகளுக்கு அல்லது தாக்கிகளுக்கு எவ்வளவு அண்மையில் தாக்கம் இருக்கும் என்பது ΔG இன் பெறுமானத்தினாலும் குறியீட்டினாலும் வரையறுக்கப்படும்.

$\Delta G_r < 0$ விளைவுகள் சாதகமாகும்

$\Delta G_r \approx 0$ தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகள் சாதகமாக இல்லை, தொகுதி சமநிலையில் உள்ளது.

$\Delta G_r > 0$ தாக்கிகள் சாதகமாகவுள்ளது.

2.1.6 வெவ்வேறு வடிவிலான சமநிலை மாறிலிக் கோவைகள்

இரசாயனவியல் ரீதியாகச் சமமான ஆனால் வேறுபட்ட வடிவங்களைக் கொண்ட சமன்பாடுகளை எழுதும்போது சமநிலை மாறிலியின் கோவை, சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானம் / அளவு இரண்டும் வேறுபட்டதாகவுள்ளது.

உதாரணமாக $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ உடனான தாக்க சமன்பாட்டிற்கான சமநிலை மாறிலி K எனவும் $NO_2(g) \rightleftharpoons 1/2\ N_2O_4\ (g)$ ற்கான சமன்பாட்டிற்குச் சமநிலை மாறிலி K'' எனவும் கருதினால் நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K = \frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

$$K'' = \frac{[N_2O_4(g)]^{1/2}}{[NO_2(g)]}$$

எனவே K'' ற்கும் K க்குமான தொடர்பு $\boldsymbol{K'' = (K)^{1/2}}$ எனக் காணலாம். அத்துடன் திணிவு தாக்க விதிப்படி, சமநிலை மாறிலியில் காணப்படும் ஒவ்வொரு செறிவுப் பதமும் பீசமான குணகத்திற்குச் சமமான வலுவால் உயர்த்தப்படுகிறது. நீங்கள் ஒரு இரசாயனச் சமன்பாட்டை இரட்டிப்பாக்கினால் அதற்குரிய சமநிலை மாறிலி முதலாவதின் வர்க்கமாக இருக்கும் மற்றும் நீங்கள் சமன்பாட்டை மூன்று மடங்காக்கினால் சமநிலை மாறிலி முதலாவதன் கனமான மதிப்புடையதாக இருக்கும். பொதுவாக ஒரு சமன்செய்த சமன்பாட்டில் உள்ள அனைத்துக் குணகங்களையும் (n ஆல் பெருக்கப்பட்டால், பின்னர் புதிய சமநிலை மாறிலி, n வது வலுவால் உயர்த்தப்பட்ட முதலாவதான சமநிலை மாறிலி ஆகும்.

உதாரணம் 2.2

800 K இல் $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ என்னும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி 0.25 ஆகும். 800 K இல் $\frac{1}{2}N_2(g) + 3/2H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ எனும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி யாது?

விடை

$$K = \frac{[NH_3(g))]^2}{[N_2(g))]\,[H_2(g))]^3}$$

$$K'' = \frac{[NH_3(g)]}{[N_2(g)]^{1/2}\,[H_2(g)]^{3/2}} \quad = K^{1/2} \quad = (0.25)^{\frac{1}{2}} = 0.50$$

2.1.7 வாயுத் தொகுதிகளில் சமநிலை மாறிலி

இதுவரை நாம் தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலியைத் தாக்கிகள், விளைவுகளின் மூலர் செறிவின் அடிப்படையில் கூறியுள்ளோம். அத்துடன் குறியீடு K_c ஐப் பயன்படுத்தினோம்.. வாயுக்கள் ஈடுபடும் தாக்கங்களுக்குப் பகுதி அமுக்கங்களின் அடிப்படையில் சமநிலை மாறிலியை வெளிப்படுத்துவது மிகவும் வசதியானது. மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு வாயுவின் அமுக்கம் P வாயுவின் **mol dm^{-3}** செறிவுடன் நேரடித் தொடர்புடையது என எமக்குத் தெரியும். அதாவது $P = (n/V)RT$ அல்லது $P = CRT$ எனவே $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, என்ற சமநிலைக்கு, நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\boldsymbol{K_p} = \frac{(P_{NO_2(g)})^2}{(P_{N_2O_4(g)})}$$

$P_{NO_{2(g)}}$, $P_{N_2O_{4(g)}}$ ஆகியன $NO_2(g)$, $N_2O_4(g)$ ஆகியவற்றின் சமநிலைப் பகுதி அமுக்கங்கள் (*Pa* இல்) ஆகும். (K_p) ல் உள்ள கீழ் எழுத்துச் சமநிலைச் செறிவுகள் அமுக்கத்தின் அடிப்படையில் வெளிப்படுத்தப்படுகிறது என்பதைக் குறிக்கும். பொதுவாக K_c , K_p க்கு எப்பொழுதும் சமமானது அல்ல, தாக்கிகள் விளைவுகளின் பகுதி அமுக்கங்கள் அவற்றின் mol dm^{-3} ல் வெளிப்படுத்தப்படும் செறிவுகளுக்குச் சமமானவை அல்ல. ஒரு குறித்த வெப்பநிலையில் K_p மற்றும் K_c க்குமிடையில் ஒரு எளிய உறவு இருக்க முடியும். முதலில் வாயு நிலையில் இருக்கும் பின்வரும் சமநிலையைக் கருத்தில்கொள்வோம்.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[I_2(g)][H_2(g)]}$$

$$\boldsymbol{K_p} = \frac{(P_{HI(g)})^2}{(P_{H_2(g)})(P_{I_2(g)})}$$

$P = CRT$ என்ற தொடர்பைப் பியோகிக்கும்பொழுது $P_{HI(g)}$ =[HI(g)] RT, $P_{H2(g)}$ =[H_2 (g)] RT, PI_2(g) =[I_2 (g)] RT இதன் $\boldsymbol{K_p}$ கோவையில் பிரதியிடும்பொழுது,

$$\boldsymbol{K_p} = \frac{(P_{HI(g)})^2}{(P_{H_2(g)})(P_{I_2(g)})} = \frac{[HI(g)]^2(RT)^2}{[I_2(g)](RT)[H_2(g)](RT)} = \frac{[HI(g)]^2(RT)^{(2-2)}}{[I_2(g)][H_2(g)]} = \boldsymbol{K_c}$$

இவ் உதாரணத்தில் K_p, K_c அதாவது இரு சமநிலை மாறிலிகளும் சமம் எனினும், எப்போதும் உண்மையானதல்ல உதாரணமாக $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$$K_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} \qquad K_p = \frac{(P_{NH_3(g)})^2}{(P_{N_2(g)})(P_{H_2(g)})^3}$$

வாயுக்கள் இலட்சிய நடத்தையுடையதாயின்

$$K_p = \frac{[NH_3(g)]^2(RT)^2)}{[N_2(g)](RT)\ [H_2(g)]^3(RT)^3}$$

$$= \frac{[NH_3(g)]^2(RT)^{2-4}}{[N_2(g)]\ [H_2(g)]^3}$$

$$= \frac{[NH_3(g)]^2(RT)^{-2}}{[N_2(g)]\ [H_2(g)]^3}$$

எனவே, $K_p = K_c\,(RT)^{-2}$ என எழுதலாம்.

மேற்கண்ட இரு உதாரணங்களிலிருந்தும் பெறப்பட்ட தோற்றத்துடன், நாம் வாயு அவத்தைத் தாக்கத்திற்கு ஒரு பொதுவான மாறிலியைக் கருதுவோம்.

$$aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$$

$$K_c = \frac{[B(g)]^b}{[A(g)]^a}, K_p = \frac{(P_{B(g)})^b}{(P_{A(g)})^a}$$

இங்கே P_A, P_B முறையே A, B ஆகியவற்றின் பகுதி அமுக்கங்கள் மூடிய கொள்கலன் V dm^3 T (K), வெப்பநிலையில் இலட்சிய வாயு நடத்தையைக் கருதினால்

$P_AV = n_ART$ அத்துடன் $P_BV = n_BRT$

ஆகவே நாம் எழுதலாம்

$P_A = C_ART$ மற்றும் $P_B = C_BRT$, C_A மற்றும் C_B ஆகியவை $mol\ dm^{-3}$ இல் கூறப்படும்போது

$P_A = [A]RT$ மற்றும் $P_B = [B]RT$ மேலேயுள்ள Kp க்கான கோவையில் பிரதியிடும்போது

$$K_p = \frac{([B]RT)^b}{([A]RT)^a} = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{b-a} = K_c (RT)^{b-a}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \Delta n = b - a$$

$$\mathbf{K_p = K_c(RT)^{\Delta n}}$$

சுருக்கமாக நாம் ஒரு தாக்கத்திற்கு K_p க்கும் K_c க்குமிடையிலான தொடர்பைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ எனவே

$$\mathbf{K_p = K_c(RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c(RT)^{\Delta n}}$$

Δn = வாயு விளைபொருட்களின் மூல்களின் எண்ணிக்கை - வாயு தாக்கிகளின் மூல்களின் எண்ணிக்கை

பொதுவாக $K_p \neq K_c$ மேலே காட்டப்பட்டுள்ளபடி சிறப்பு மாதிரிகள் உதாரணங்கள் தவிர $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ தொகுதியில் $\Delta n = 0$.

குறிப்பு : சமநிலை மாறிலிக்கு அலகு சேர்த்துக்கொள்ளாதது பொதுவான நடைமுறையாகும். வெப்ப இயக்கவியலில் K க்கு அலகுகள் இல்லை என வரையறுக்கப்படுகிறது. ஏனெனில் ஒவ்வொரு செறிவு (*molarity*) அல்லது அமுக்கம் (*atm/Pa*) ஆகிய கலைச்சொற்கள் உண்மையில் ஒரு நியம பெறுமானத்திற்கான விகிதம். இது *1 mol dm*$^{-3}$ அல்லது *1 atm/101325 Pa* (*~ 100 kPa*) ஆகும். இந்தச் செயல்முறை அனைத்து அலகுகளையும் நீக்குகின்றது. ஆனால் செறிவு அல்லது அமுக்கம் ஆகியவற்றின் எண்களுக்குரிய பகுதிகளை மாற்றாது. இதன் விளைவாக k க்கு அலகுகள் இல்லை

எனினும், ஒவ்வொரு செறிவு (மூலர்த்திறன்) அல்லது அமுக்கம் (*atm/Pa*) என்னும் பதம் நியமப் பெறுமானத்திற்குரிய விகிதமாக இல்லாது இருப்பின் இந்தச் செயன்முறை சமநிலைமாறிலிகளுக்குரிய அலகுகளைத் தரும். மேல் உள்ளவற்றைக் கருதும்போது அலகுகள் இன்றி சமநிலைமாறிலியைக் குறிப்பதே சரியான வழி.

அதாவது தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் நியம நிலைகள் குறிப்பிடப்பட்டால் சமநிலைமாறிலிகளைப் பரிமாணமற்ற அளவுகளாகத் தெரிவிக்கலாம் / வெளிப்படுத்தலாம். தூய வாயுவுக்கு, நியம நிலை (1 Bar = 1 atm, 100 kPa). ஆகவே நியம நிலையில் 400kPa அமுக்கத்தை 400 kPa/100kPa = 4 என வெளிப்படுத்துகிறது. இது பரிமாணமற்ற எண் ஒரு கரைசலில் ஒரு கரையத்திற்கு நியம நிலை ($C^{\emptyset}$) 1 mol dm^{-3} ஆகும். எல்லாச் செறிவுகளையும் இது சார்பாக அளவிடமுடியும். அனைத்துச் செறிவுகளையும் இது சார்பாக அளவிட முடியும். அதற்குச் சமநிலை மாறிலியின் எண் பெறுமானம் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நியம நிலையைப் பொறுத்தது. சமநிலை மாறிலிகள் பரிமாணமற்ற / அலகு இல்லாத அளவுகளாகக் கருதப்பட்டாலும், நியம நிலை குறிப்பிடப்படாவிடின் இப்பாடத்தில் நாம் செறிவுகள் மற்றும் அமுக்கங்களை அந்தந்த அலகுகளுடன் கருதுகிறோம்.

செறிவுகளை **mol dm^{-3}** இல் பிரதியிடுவதன் மூலம் சமநிலைமாறிலி K_c ஐ கணக்கிடலாம். அத்துடன் பகுதி அமுக்கங்களை **Pa, kPa, bar** அல்லது **atm** இல் பிரதியிடுவதன் மூலம் K_p ஐக் கணக்கிடலாம். சமநிலை மாறிலி கோவையில் வகுக்கும் எண் வகுக்கப்படும் எண் இரண்டினதும் அடுக்குகள் சமமாக இல்லாவிடின் சமநிலை மாறிலியின் அலகுகள் மூலர்திறன் அல்லது அமுக்கத்தின் அடிப்படையில் விளைகிறது.

பின்வரும் தாக்கங்களுக்கு,

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, K_c க்கும் K_p க்கும் அலகு இல்லை

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, K_c க்கு அலகு mol dm^{-3}, K_p க்கு Pa

உதாரணம் 2.3

மெதேன் வாயு (CH_4) ஐதரசன் சல்பைட்டு வாயுவுடன் 1000 Kல் தாக்கம் புரிந்து H_2 வையும் காபன் இருசல்பைட்டையும் கொடுகின்றது.

$$CH_4(g) + 2H_2S(g) \rightleftharpoons CS_2(g) + 4H_2(g)$$

சமநிலைக் கலவையில் பகுதி அமுக்கங்கள் 1000 K இல் CH_4 வின் 0.20×10^5 Pa, கச் CS_2 வின் CH_4, 0.25×10^5 Pa, H_2 இன் H_2S, 0.52×10^5 Pa, CS_2 இன் மற்றும் 0.10×10^5 Pa 1000 K இல் K_p, K_c இன் பெறுமானங்கள் என்ன?

விடை

$$K_p = \frac{(PH_{2\,(g)})^4 (P_{CS2}\,(g))}{((P_{CH4\,(g)})\,(P_{H2\,S(g)})2} = \frac{(0.1\text{ Pa})^4\,(0.52\text{ Pa})}{(0.20\text{ Pa})\,(0.25\text{ Pa})^2} \quad (1.0 \times 10^5\ \text{Pa})^2$$

$$= 4.2 \times 10^{-3} \times 10^{10} Pa^2 = 4.2 \times 10^7 Pa^2$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 5\text{-}3 = 2$$

ஆகவே, $K_p = K_c (RT)^2 \quad K_c = \dfrac{K_p}{(RT)^2}$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^2} = \frac{(4.2 \times 10^7\,Pa^2)}{(8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})\times 1000\text{ K})^2} = \frac{(4.2 \times 10^7\ 10^{-3})\ \text{J dm}^{-3})^2}{(8314\text{ J mol}^{-1})^2}$$

$$= 6 \times 10^{-7}\ \text{mol}^2\,\text{dm}^{-6}$$

எவ்வாறாயினும் பகுதியமுக்கங்கள் $P/P^{\ominus}$ என வரையறுக்கப்பட்டால், இங்கே $P^{\ominus}$ நியம அமுக்கம் 1 atm அல்லது 1.0×10^5 Pa க்கு நாம் பெறுவது

$$K_p = \frac{\left(\frac{(PH_2\,(g)}{P^{\ominus}}\right)^4 \left(\frac{(Pcs_2\,(g)}{P^{\ominus}}\right)}{\left(\frac{((P_{CH4}\,(g)}{P^{\ominus}}\right)\left(\frac{PH_2\,S(g)}{P^{\ominus}}\right)^2} = \frac{(0.1)^4\ (0.52)}{(0.20)\ (0.25)^2} = 4.2 \times 10^{-3}$$

அசற்றிக் அமிலத்தின் அயனாக்கத்தை நீரில் மற்றொரு ஏகவினமான சமநிலைக்கு ஓர் உதாரணமாகக் கருதுக.

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

சமநிலை மாறிலி

$$K'_C = \frac{[CH_3\,COO^-\,(aq)]\,[H_3\,O^+\,(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]\,[H_2\,O(l)]}$$

இலகு திரவ நீர் $H_2O(l)$ தாக்கத்திற்கான ஒரு ஊடகமாக உள்ளது. 1 dm^3 (1 L, அல்லது 1000g நீரில் $\dfrac{1000\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}}$)அல்லது 55.5 மூல் நீர் உண்டு. எனவே நீரின் செறிவு அல்லது $[H_2O(l)]$ 55.5 mol dm^{-3} ஆகும். நீர்க் கரைசலில் உள்ள மற்றைய இனங்களின் செறிவுடன் (பொதுவாக 1 mol dm^{-3} அல்லது அதனிலும் சிறிது) ஒப்பிடும்பொழுது நீரின் செறிவு ஒரு பெரிய அளவு அத்துடன் நீரின் செறிவு தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது மாற்றமடைவதில்லை என எடுகோள் எடுக்கலாம். எனவே $[H_2O(l)]$ ஒரு மாறிலி எனக் கருதலாம். ஆகவே சமநிலை மாறிலியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_C = \frac{[CH_3COO^-(aq)]\,[H_3O^+(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]}$$

இங்கு $K_C = K'_C\,[H_2O(l)]$

2.1.8 பல்லினச் சமநிலை

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அவத்தையைக் கொண்ட சமநிலைத் தொகுதி பல்லினச் சமநிலை என்று அழைக்கப்படுகிறது. ஒரு மூடியகொள்கலனில் நீராவிக்கும் திரவ நீருக்குமிடையிலான சமநிலை ஒரு பல்லினச் சமநிலைக்கு உதாரணமாகும்.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

இவ் உதாரணத்தில் ஒரு வாயு அவத்தையும் ஒரு திரவ அவத்தையும் உண்டு. அதே போன்று, ஒரு திண்மத்திற்கும் அதன் நிரம்பிய கரைசலுக்குமிடையில் பல்லினச் சமநிலை உள்ளது.

$$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

பல்லினச் சமநிலை பெரும்பாலும் தூய திண்மங்களையோ அல்லது திரவங்களையோ உள்ளடக்கின்றது. தூய திண்மம் அல்லது திரவம் சம்பந்தப்பட்ட பல்லினச் சமநிலைக்கான சமநிலைக் கோவைகளில் தூய திண்மம் அல்லது தூய திரவத்தின் மூலர்ச்செறிவு ஒரு மாறிலியை நாம் எளிமைப்படுத்தலாம். (அதாவது இருக்கும் பதார்த்தத்தின் அளவைச் சார்ந்திருப்பதில்லை) கல்சியம் காபனேற்றின் வெப்பப்பிரிகை பல்லின இரசாயனச் சமநிலைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகக் கருதுவோம்.

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

சமன்பாட்டின் பீசமானத்தைக் கருதும்போது,

$$K'_C = \frac{[CaO(s)]\,[CO_2(g)]}{[CaCO_3(s)]}$$ என எழுதலாம்

ஏனெனில் தூய திரவங்கள் மற்றும் தூய திண்மங்களின் மூலர்ச் செறிவுகள் வெப்பநிலையுடன் பொதுவாக பெரிதும் வேறுபடுவதில்லை. வெப்பநிலையுடன் அவற்றின் செறிவுகள் மாறிலிகளாகக் கருதப்படுகின்றன, இது தூய திரவங்கள் அல்லது தூய திண்மங்கள் ஈடுபடும் சமநிலை மாறிலியின் கோவையை எளிதாக்குகின்றது. தூய திண்மங்களுக்கும் அல்லது தூய திரவங்களுக்கும் குறிகாட்டும் (மாட்டேற்று) நிலைகள் 100kPa /1 atm இல் உறுதியான வடிவங்கள் அவற்றிற்குத் தொழிற்படும் செறிவு (தாக்குதிணிவு) 1 என நியமிக்கப்படுகிறது / கொடுக்கப்படுகின்றது. அதாவது திண்மப் பொருளின் “செறிவு”, அடர்த்தியை போன்று ஒரு செறிவியல்வாகும் மற்றும் பதார்த்தம் எவ்வளவு உண்டு என்பதில் தாங்கியிருப்பதில்லை.

மேலே இருக்கும் உதாரணத்தில் $[CaCO_3(s)]$ மற்றும் $[CaO(s)]$ மாறிலிகள் என்பதால், மாற்றியமைக்கப்பட்ட கல்சியம் காபனேற்றுக்கான சமநிலை மாறிலி

$$K_C = [CO_2(g)]$$

இங்கே $$K_C = K'_C\,\frac{[CaCO_{3\,(s)}]}{[CaO_{(s)}]}$$ ஒரு மாறிலி

இதேபோன்று, நாம் எழுதலாம். $K_p = P_{CO_2\,(g)}$

கரைசலில் மேற்கொள்ளப்படும் தாக்கங்களுக்கு, கரைப்பான் சமன் செய்த சமன்பாட்டில் தோன்றும் போது கூட, கரைப்பானின் செறிவு சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையிலிருந்து தவிர்க்கப்படுகிறது. கரைப்பானின் செறிவு பொதுவாகத் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் செறிவை விட மிக அதிகமாக உள்ளது (தூய நீர் ஏறத்தாழ 55.5 mol dm^{-3} அத்துடன் தூய எதனோலுக்கு 17 moldm^{-3}) இதன் விளைவாகக் கரைப்பானின் செறிவு இரசாயனத் தாக்கங்களின்போது முக்கியமாக மாறிலியாக

உள்ளது. எனவே கரைப்பான் தூய திரவமாகக் கருதப்படுகிறது. ஒரு தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலியின் கோவைகள், தாக்கத்தின்போது கணிசமாக மாறக்கூடிய இனங்களின் செறிவை மட்டுமே கொண்டுள்ளது.

பின்வரும் தாக்கத்தில்

$$Hg(l) + Hg^{2+}(aq) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$$

$$K'_c = \frac{[Hg_2^{2+}(aq)]}{[Hg^{2+}(aq)][Hg(l)]}$$ என நாம் எழுதலாம்.

$$K_c = \frac{[Hg_2^{2+}(aq)]}{[Hg^{2+}(aq)]}$$ இங்கே $K_c = K'_c\,[Hg(l)]$

இம்மாதிரியில், K_p க்கான கோவையை எழுதுவது பொருத்தமானதல்ல ஏனெனில் தாக்கிகள் விளைவுகள் எதுவும் வாயு நிலையில் இல்லை. சுருக்கமாக, ஒரு பல்லினச் சமநிலையின் தொகுதிகளில், தூய திண்மம் அல்லது திரவங்கள் சமநிலை உண்டாவதற்கு இருக்கவேண்டும், ஆனால் அவற்றின் செறிவுகள் அல்லது பகுதி அமுக்கங்கள் சமநிலை மாறிலியின் கோவையில் காணப்படுவதில்லை. பின்வரும் தாக்கத்தில் ஒரு திண்மத் தாக்கியும் மற்றும் திரவ நீர் உற்பத்தி செய்யப்படினும், சமநிலைக் கோவை இரண்டையும் கொண்டிருப்பதில்லை.

$$Ag_2O(s) + 2HNO_3(aq) \rightleftharpoons 2AgNO_3(aq) + H_2O(l)$$

$$K_c = \frac{[AgNO_3(aq)]^2}{[HNO_3(aq)]^2}$$

குறிப்பு : சமநிலை மாறிலியின் கோவையிலிருந்து தூய திண்மங்கள் தூய திரவங்கள் மற்றும் கரைப்பான்களின் செறிவுகள் தவிர்க்கப்படுகின்றன. ஏனெனில் அவை சமநிலையடையப் போதுமானதாக இருக்கும்போது அவை தாக்கத்தின்போது குறிப்பிடதக்க அளவில் மாற்றமடைவதில்லை.

2.1.9 பலபடித்தாக்கங்களுக்குச் சமநிலை மாறிலிக்கான கோவைகள்

முன்பு கற்காத ஒரு தாக்கத்திற்கு அல்லது பல படிகளில் நிகழும் தாக்கத்திற்குச் சமநிலைமாறிலியை அறிந்து கொள்வது அவசியம். அத்தகைய சந்தர்ப்பங்களில் நாம் விரும்பிய தாக்கத்தினைப் பெரும்பாலும் சமநிலை மாறிலிகள் தெரிந்த வேறு தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாக எழுதப்படலாம். அறியப்படாத தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலியைப் பிறதாக்கங்களின் அட்டவணைப்படுத்தப்பட்ட அல்லது கிடைக்கக் கூடிய / மதிப்பீடுகளிலிருந்து கணிக்கலாம் உதாரணமாக $A + B \rightleftharpoons E + F$ என்ற தொகுதியைக் கருதுங்கள் இங்கு முலாவது தாக்கத்தில் C யும் D யும் விளைவாக உண்டாகின்றது. இவ்விளைவுகள் மேலும் தம்மிடையே தாக்கமுற்று E ஐயும் F ஐயும் விளைவாகக் கொடுகின்றன. சமநிலையில் தாக்கங்களுக்கு இரண்டு வெவ்வேறான சமநிலை மாறிலிகளை நாம் எழுதலாம்.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

$$C + D \rightleftharpoons E + F$$

$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \text{மற்றும்} \quad K''_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

இரண்டு தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகை ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தினை விளைவிப்பதை நாம் காணலாம். எனவே

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$
$$C + D \rightleftharpoons E + F$$

$$\overline{A + B \rightleftharpoons E + F}$$

ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

K_c ஐ K'_c , K''_c ஆகியவற்றின் பெருக்கங்களாக நாம் காணமுடியும்.

$$K'_c\ K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

$$K_c = K'_c\ K''_c$$

குறிப்பு : ஒரு தாக்கத்தை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாக வெளிப்படுத்த முடியுமானால், ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி தனிப்பட்ட தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளின் பெருக்கத்தால் வழங்கப்படுகிறது.

உதாரணமாக 100°C இல் $N_2(g)$, $O_2(g)$ உடன் தாக்கமுற்று $NO_2(g)$ ஐ கொடுக்கும் தாக்கத்தைக் கருதுவோம். இத்தாக்கம் பொதுவாக இரண்டு வெவ்வேறு படிகளில் நிகழ்கின்றது. முதலாவது தாக்கத்தில் (I) $N_2(g)^2$ டன் $O_2(g)$ தாக்கமுற்று NO(g) ஐ கொடுக்கின்றது. உருவாகும் NO(g) பின்னர் மேலும் O_2 டன் தாக்கமுற்று தாக்கம் (II) இல் NO_2 ஐக் கொடுக்கின்றது. செறிவுகள் நியம மூலர்திறன் $C^{\ominus}$ = 1.0 mol dm^{-3} சார்பாக அளவிடப்படுகின்றது என எடுத்துக்கொள்ளுங்கள்.

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$: $K'_c = 2.0 \times 10^{-25}$ ……(I)

$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$: $K''_c = 6.4 \times 10^{9}$ ……(II)

தாக்கங்கள் (I) யும் (II) ஐயும் கூட்டும்போது ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தைக் கொடுக்கின்றது.

$$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}\ K_c = ?$$

$$K'_c = \frac{[NO(g)]^2}{[N_2(g)][O_2(g)]} = 2.0 \times 10^{-25} \qquad K''_c = \frac{[NO_2(g)]^2}{[NO(g)]^2[O_2(g)]} = 6.4 \times 10^{9}$$

$$K'_c \times K''_c = \frac{[NO(g)]^2}{[N_2(g)][O_2(g)]} \times \frac{[NO_2(g)]^2}{[NO(g)]^2[O_2(g)]} = \frac{[NO_2(g)]^2}{[O_2(g)]^2[N_2(g)]} = K_c$$

எனவே $K_c = K'_c \times K''_c = (2.0 \times 10^{-25})\ (6.4 \times 10^{9}) = 1.28 \times 10^{-15}$

குறிப்பு : பலபடித் தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளுக்கிடையிலான தொடர்பை அலகு 11 இல் விபரிக்கப்பட்டுள்ளபடி இரசாயன இயக்கவியலின் கொள்கையிலிருந்தும் புரிந்து கொள்ளலாம்.

மேலே தரப்பட்ட உதாரணம் $A + B \rightleftharpoons E+F$ ஐ கருதுங்கள் ஒரே தாக்கம் இரண்டு முதன்மைத் தாக்கங்களுடனான ஒரு பொறிமுறையைக் கொண்டிருத்தல்

$$A + B \underset{k'_r}{\overset{k'_f}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$$C + D \underset{k''_r}{\overset{k''_f}{\rightleftharpoons}} E + F$$

$$K'_c = \frac{k'_f}{k'_r} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \qquad K''_c = \frac{k''_f}{k''_r} = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

$$K'_c\ K''_c = \frac{k`_f}{k`_r} \times \frac{k''_f}{k''_r} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]} = K_c$$

சுருக்கமாக நினைவில் கொள்ளவேண்டிய முக்கியமான குறிப்புகள் பின்வருமாறு

- சமநிலை மாறிலி ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலி அல்லது அது வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ளது.

- திண்மத் தாக்கி இனங்களின் செறிவு $mol\ dm^{-3}$ இல் கூறப்படுகின்றது. வாயு அவத்தையில் உள்ளவற்றின் செறிவுகள் $mol\ dm^{-3}$ அல்லது Pa (atm) இல் கூறப்படுகிறது.

  K_c ஒரு எளிய சமன்பாட்டின் மூலம் K_p யுடன் தொடர்புடையது.

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

- தூய திண்மங்களின் தூய திரவங்களின் செறிவு (பல்லினச் சமநிலையில்) கரைப்பானின் செறிவு (ஓரினச் சமநிலையில்) சமநிலை மாறிலிகளுக்கான கோவைகளில் காணப்படமாட்டா.

- நியம நிபந்தனையைப் பயன்படுத்தப்படும் போது சமநிலை மாறிலி (K_c அல்லது K_p) பரிமாணமற்ற கணியம்.

- சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தை எடுத்துக்கூறும்போது, நாம் சமன்செய்த சமன்பாட்டையும் வெப்பநிலையையும் குறிப்பிட வேண்டும்.

- ஒரு தாக்கத்தை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாக வெளிப்படுத்த முடியுமானால் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்திற்காகச் சமநிலை மாறிலி தனிப்பட்ட தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளின் பெருக்கத்தால் தரப்படுகின்றது.

- K இன் பெறுமானம் சமநிலைச் சமன்பாடு எவ்வாறு சமன் செய்யப்பட்டுள்ளது என்பதில் தங்கியுள்ளது.

  திணிவுத் தாக்கவிதியின்படி சமநிலைக் கோவையிலுள்ள ஒவ்வொரு செறிவுப் பதமும் சமன் செய்த சமன்பாட்டில் உள்ள பீசமானக் குணகத்திற்குச் சமமான வலுவாக உயர்த்தப்படுகிறது.

  நீங்கள் ஒரு இரசாயனச் சமன்பாடு முழுவதையும் இரட்டிப்பாக்கினால் அதனுடன் தொடர்புடைய சமநிலை மாறிலி முதலாவதான பெறுமானத்தின் வர்க்கமாக இருக்கும். நீங்கள் சமன்பாட்டை மூன்று மடங்காகச் செய்தால் சமநிலை மாறிலி ஆரம்பப்பெறுமானத்தின் கனமாக இருக்கும். மற்றும் ஒரு சமன்செய்யத சமன்பாட்டில் உள்ள குணகங்கள் n ஆல் பெருக்கப்பட்டால், புதிய சமநிலைமாறிலி முதலாவதான சமநிலைமாறிலியை n வது வலுவால் உயர்த்தப்படுவதன் மூலம் பெறப்படும்.

2.1.10 சமநிலை மாறிலியின் அடிப்படையில் தாக்கம் நடைபெறும் திசையை எதிர்வு கூறுதலும் கணிப்பீடுகளும்

அறியப்பட்ட சமநிலைச் செறிவுகளிலிருந்து கொடுக்கப்பட்ட ஒரு தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட முடியும் என்பதைக் கண்டோம். சமநிலை வெப்பநிலை மாறாவிடின் சமநிலை மாறிலி மற்றும் தாக்கிகளின் ஆரம்பச் செறிவும் தரப்பட்டால், சமநிலையில் இருக்கும் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பதார்த்தங்களின் செறிவை நாம் கணக்கிட முடியும். ஒரு தாக்கக் கலவை சமநிலையை அடைவதற்கு எந்தத் திசையில் தாக்கமுறும் என்பதைக் கணிக்கச் சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானம் எமக்கு உதவுகிறது. அத்துடன் தாக்கிகள், மற்றும் விளைவுகளின் செறிவை சமநிலை அடைந்தவுடன் கணக்கிடவும் உதவும். சமநிலை மாறிலிகளின் இப் பயன்பாடுகள் இந்தப் பிரிவில் ஆராயப்படுகின்றது.

ஒரு தாக்கத்தின் திசையை எதிர்வு கூறுதல்

கொடுக்கப்பட்ட தாக்கம் எந்த ஒரு நிலையிலும் எந்தத் திசையில் இருக்கும் என்பதைக் கணிக்கச் சமநிலை மாறிலி உதவுகின்றது. இந்த நோக்கத்திற்காக, நாங்கள் சமநிலைமாறிலிக் கோவையில் ஆரம்பச்செறிவுகளைப் பிரதியிட்டுத் தாக்க ஈவு Q ஐ கணக்கிடுகிறோம். தாக்க ஈவு Q (Q_C மூலர்ச் செறிவுகளுடன், Q_p பகுதி அமுக்கங்களுடன்) K_C ஐ போலவே வரையறுக்கப்படுகிறது, ஆனால் Q_C இல் இருக்கும் செறிவுகள் சமநிலைப் பெறுமானங்களாக இருக்க வேண்டும் என்பது அவசியமில்லை.

ஒரு பொதுவான தாக்கத்துக்கு,

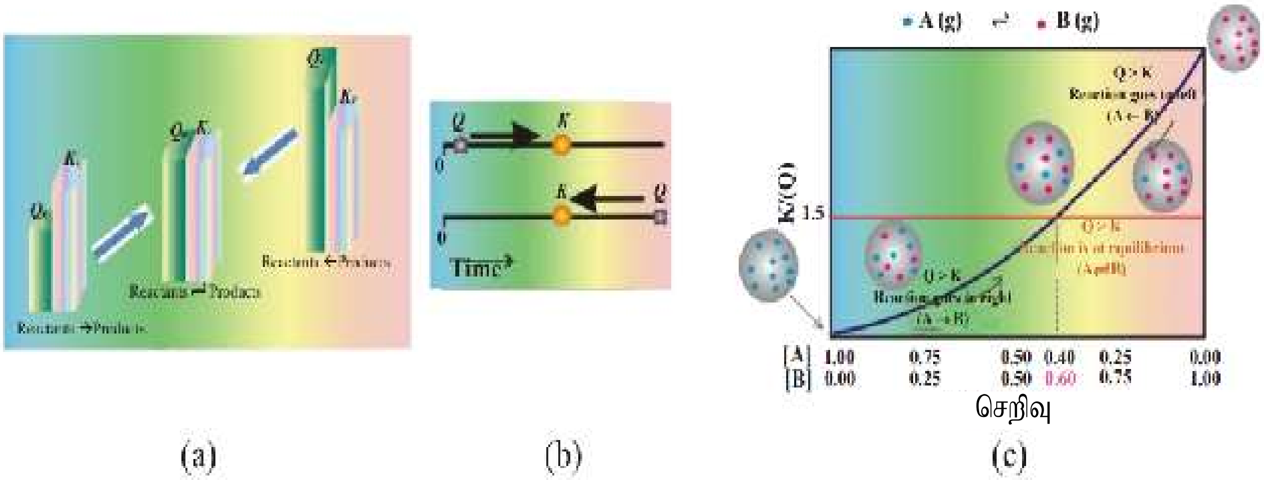
$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$Qc = \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b}$$

இங்கே கீழ்க்குறியீடு ***t*** செறிவு தன்னிச்சையான ***t*** நேரத்தில் அளவிடப்படுகிறது, மற்றும் சமநிலையில் இருக்க வேண்டும் என அவசியம் இல்லை என்பதே இதன் அர்த்தமாகும். ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க ஈவு Q பயனுள்ளது ஏனெனில் இதன் பெறுமானங்களை K_c யுடன் ஒப்பிடுவதன் மூலம் தாக்கத்தின் திசையை எதிர்வுகூற உதவுகிறது. Q_c, K_c ஐ விடக் குறைவாக ($Q_c < K_c$ இருந்தால் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்படுவதன் மூலம் சமநிலையை நோக்கிய இயக்கம் அதிகரிக்கின்றது. (அதாவது, இங்கு விளையுள் தாக்கம் இடமிருந்து வலமாகச் செல்கின்றது). Q_c யானது K_c ஐ விடப் பெரியதாக இருந்தால் ($Q_c > K_c$) விளைவுகளைத் தாக்கிகளாக மாற்றுவதன் மூலம் சமநிலையை நோக்கிய இயக்கம் குறைகின்றது. (அதாவது, நிகரத் தாக்கம் வலமிருந்து இடமாகச் செல்கிறது). Q_c யானது K_c க்குச் சமமாக இருந்தால் ($Q_c = K_c$) தாக்கம் ஏற்கனவே சமநிலையில் உள்ளது.மேலும் நிகர தாக்கம் ஏற்படாது. இவ்வாறு தாக்கத்தின் திசையைப்பற்றி பொதுவான பொதுமைப்படுத்தல்களை நாம் ஏற்படுத்தமுடியும்.

- $Q_c > K_c$ ஆரம்ப விளைவுகளுக்கும் தாக்கிகளுக்குமிடையிலான செறிவு விகிதம் மிகப்பெரியது சமநிலையை அடைவதற்கு விளைவுகள் தாக்கிகளாக மாற்றப்பட வேண்டும். தொகுதிச் சமநிலை அடைவதற்கு வலமிருந்து இடமாக நகருகின்றது. (விளைவுகள் அழிவடைந்து தாக்கிகளை உருவாக்குகிறது)
- $Q_c = K_c$ ஆரம்பச் செறிவுகள் சமநிலைச் செறிவுகளாக உள்ளன. தொகுதிச் சமநிலையில் உள்ளது.
- $Q_c < K_c$ விளைவுகளின் ஆரம்பச் செறிவுகளுக்கும் தாக்கிகளுக்குமான விகிதம் மிகச் சிறியது. சமநிலையை அடைவதற்குத் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்பட வேண்டும். சமநிலையை அடையத் தொகுதி இடமிருந்து வலமாக நகர வேண்டும். (தாக்கிகள் அழிக்கப்படுகின்றன. விளைவுகள் உருவாகின்றன.)

உரு 2.7 ல் காட்டப்பட்டுள்ள கருத்தியல் வரைபடத்தால் இதை விளக்கலாம்.



உரு 2.7 K மற்றும் Q இன் பருமன்களின் (magnitudes) விளக்கத்திற்கான வெவ்வேறு பார்வைகள் **(a)** K மற்றும் Q இன் பருமன்களை ஒப்பிடுகிறது. **(b)** எப்படித் தாக்கத்தின் திசை அல்லது சமநிலையின் நிலை Q ன் பருமனுக்கேற்ப நகரும் என்பதைக் காட்டுகின்றது. அத்துடன் **(c)**வெவ்வேறு நிலைகளில் தாக்கக் கலவையின் அமைப்பை ஒப்பிடுகிறது, எங்கே $Q = K = 1.5$ ஆக இருக்கும்போது தாக்கக்கலவை சமநிலையில் பொருத்தமான எண்ணிக்கையிலான தாக்கி மற்றும் விளைவு மூலக்கூறுகளைக் கொண்டிருக்கும்.

உதாரணம் 2.4

$2A \rightleftharpoons B + C$ தாக்கத்திற்கான K_c இன் பெறுமானம் 2×10^{-3} ஆகும். ஒரு கொடுக்கப்பட்ட நேரத்தில் தாக்கக் கலவையின் அமைப்பு $[A] = [B] = [C] = 3 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} ஆகும். எத்திசையில் தாக்கம் தொடரும்?

விடை

இத்தாக்கத்திற்கான தாக்க ஈவு Q_c பின்வருமாறு வழங்கப்படுகிறது.

$$Q_c = \frac{[B]\,[D]}{[A]^2}$$

$$=(3 \times 10^{-4})\,(3 \times 10^{-4}) / (3 \times 10^{-4})^2 = 1$$

$$Q_c > K_c$$

ஆகவே தாக்கம் பிற்திசையில் தொடரும்.

உதாரணம் 2.5

உயர் வெப்பநிலையில் மெதேன் ($CH_4(g)$) நீராவியுடன் தாக்கம்புரிந்து ஐதரசனையும் காபன் மொனொக்சைட்டையும் பின்வருமாறு உருவாக்கின்றது.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$$

900 K இல் இத்தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி $K = 2.4 \times 10^{-4}$ ஆகும். 1.2×10^{-2} மூல்கள் CH_4, 8.0×10^{-3} மூல்கள் H_2O, 1.6×10^{-2} மூல்கள் CO , 6.0×10^{-3} மூல்கள் H_2 ஆகியன மூடிய விறைப்பான பாத்திரத்தில் வைக்கப்பட்டு 900 K வரை வெப்பப்படுத்தப்படுகின்றது. தாக்கம் சமநிலையில் இருக்குமா அல்லது CO மற்றும் H_2 ஐ உருவாக்க வலதுபுறமாகத் தொடருமா அல்லது CH_4 ஐயும் H_2O ஐயும் உருவாக்க இடதுபுறமாகத் தொடருமா?

விடை

முதலில் காணப்படும் பதார்த்தங்களின் ஆரம்பச் செறிவுகளைக் கண்டுபிடிப்போம். உதாரணமாக 1.2×10^{-2} moles CH_4 ,2.0 dm^3 கொள்கலனில் உள்ளது. $CH_4(g)] = 1.2 \times 10^{-2}$ mol/ 2.0 dm^3 = 6.0×10^{-3} mol dm^{-3}

இதேபோன்று நாம் பின்வரும் செறிவுகளைக் கணிக்கலாம்.

$[H_2O(g)] = 4.0 \times 10^{-3}$mol dm^{-3}, $[CO(g)] = 8.0 \times 10^{-3}$mol dm^{-3}, $[H_2(g)] = 3.0 \times 10^{-3}$mol dm^{-3}.

$$Qc = \frac{[CO_{(g)}]\,[H_2\,(g)]^3}{[CH_4\,(g)][H_2\,O(g)]}$$

$$= \frac{(8 \times 10^{-3})\ (3 \times 10^{-3})^3}{(6 \times 10^{-3})\,(4 \times 10^{-3})}$$

$$= 9.0 \times 10^{-6}$$

$$Qc < K\ \ (2.4 \times 10^{-4})$$

விளைவுகளின் செறிவுகளுக்கும் தாக்கிகளின் செறிவுகளுக்குமிடையிலான விகிதம் சமநிலைக் கலவைக்கான விகிதத்திலும் குறைவு ஆகவே தாக்கம் வலதுபுறமாகத் தொடரும். H_2O, CH_4 ஆகியவற்றின் தாக்கத்தினால் H_2, மற்றும் CO உருவாக்கப்படுகின்றன.

உதாரணம் 2.6

1.5 mol, N_2, 2.0 mol, H_2, 8.0 mol NH_3 என்பனவற்றைக் கொண்ட கலவை 20.0 dm^3 விறைப்பான மூடிய பாத்திரத்திற்குள் 500 K இல் உட்புகுத்தப்பட்டது. இவ்வெப்பநிலையில் இவ் $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ தாக்கத்திற்கான சமநிலைமாறிலி 1.7×10^2 இவ் தாக்கக் கலவை சமநிலையில் உள்ளதா? இல்லையெனில் தாக்கம் நடைபெறும் / இடம்பெயரும் திசை என்ன?

விடை

$N_2(g)$ வாயுவின் ஆரம்பச் செறிவு $1.5/20 = 7.5 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} அதேபோன்று $[H_2(g)] = 1.0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} மற்றும் $[NH_3(g)] = 4.0 \times 10^{-1}$ mol dm^{-1} இச் செறிவுகளை Q இன் கோவையில் பிரதியிடும்போது,

$$Q_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)]\,[H_2(g)]^3} = \frac{(4.0 \times 10^{-1})^2}{(7.5 \times 10^{-2})\ (1.0 \times 10^{-1})^3}$$

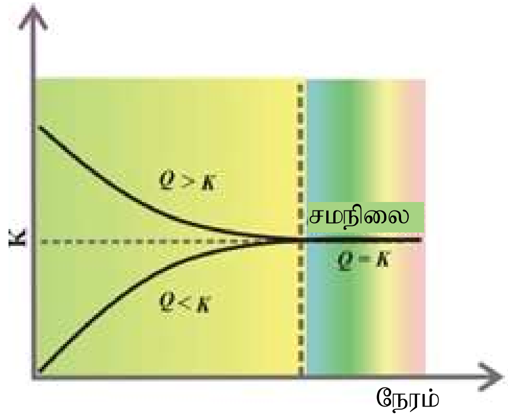
$$= 2.1 \times 10^4$$

Qc, K_c க்குச் சமமானதாக இல்லை என்பதால், தாக்கக் கலவை சமநிலையில் இல்லை.

$$Qc > K_c$$

எனவே தாக்கம் வலமிருந்து இடமாகத் தொடரும். எனவே NH_3 இன் செறிவு குறைகின்றது. $Qc = K_c$ ஆக வரும் வரை N_2 மற்றும் H_2 ன் செறிவுகள் அதிகரிக்கும்.

மேலே எடுத்துக் கூறப்பட்ட உதாரணங்களிலிருந்து பெறப்படும் அறிவைக் கொண்டு Qc நேரத்துடன் எவ்வாறு மாறுபடுகின்றது என்பதை உரு 2.8 மூலம் காட்டலாம்.



உரு 2.8 நேரத்துடன் Q ன் மாறுபாட்டை விளக்குகின்றது. ஆரம்ப Q வானது K ஐ விடக் குறைவாக இருப்பின் முன்னோக்கிய தாக்கம் சாதகமாகி நேரத்துடன் Q அதிகரிக்கின்றது. Q , K ஐ விட பெரிதாக இருந்தால் பின்முகத் தாக்கம் சாதகமாக $Q = K$ என்ற நிலையை அடையும் வரை Q நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது.

உருக்கள் 2.5 மற்றும் 2.8 இன் உதவியுடன், பின்வருவனவற்றை நாம் கவனிக்கலாம்.

சமநிலைக்கு முன்பு, $\Delta G < 0$ அத்துடன் $Q < K$ தாக்கம் முற்திசையில் தன்னிச்சையாக உள்ளது.

சமநிலையில், $\Delta G = 0$ அத்துடன் $Q = K$

சமநிலைக்கு அப்பால், $\Delta G > 0$ மற்றும் $Q > K$ தாக்கம் பிற்திசையில் தன்னிச்சையானது.

குறிப்பு : ஒரு தொகுதி சமநிலையில் உள்ளதா என்பதைத் தீர்மானிக்கத் தாக்க ஈவு (Q) பயன்படுத்தப்படுகிறது. அவ்வாறு இல்லையென்றால் தாக்கத்திசையை எதிர்வு கூறுவதற்கு உதவுகின்றது.

2.1.11 சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுதல்

ஓர் பிரச்சினையில் ஆரம்பச் செறிவுகளை நாம் அறிந்திருக்கிறோம். ஆனால் சமநிலைச் செறிவுகள் எதுவும் தெரியாது, எனவே பின்வரும் மூன்று படிகள் பின்பற்றப்படும்.

படி 1 தாக்கத்துக்குச் சமன்செய்த சமன்பாட்டை எழுதுங்கள்

படி 2 சமன்செய்த சமன்பாட்டின் கீழ், தாக்கத்தில் ஈடுபட்டுள்ள ஒவ்வொரு பதார்த்தத்திற்கும் பட்டியலிடும் அட்டவணையை உருவாக்கவும்.

(a) ஆரம்பச் செறிவு

(b) சமநிலைக்குச் செல்லும்போது செறிவின் மாற்றம் (χ)

(c) சமநிலைச் செறிவு

அட்டவணையைக் கட்டியெழுப்பும்பொழுது χ ஐ (அல்லது α) சமநிலைக்குச் செல்லும்போது சமநிலையை அடைவதற்குத் தாக்கம் புரியும் பதார்த்தங்களின் ஒன்றின் தாக்கமுற்ற செறிவாக (mol dm^{-3}) (அல்லது கூட்டப்பிரிகை அளவு வரையறுத்து பின்பு தாக்கத்தின் பீசமானத்தை உபயோகித்து மற்றப் பதார்த்தங்களின் செறிவுகளை χ சார்பாகத் தீர்மானிக்குக.

படி 3 சமநிலைச் செறிவுகளைச் சமநிலைக் கோவையில் பிரதியிட்டு, தீர்த்து χ ஐப் பெறுக. நீங்கள் ஒரு இருபடிச்சமன்பாட்டைத் தீர்க்க வேண்டுமென்றால் இரசாயன அர்த்தமுள்ள கணிதத் தீர்வைத் தேர்வு செய்க. χ இன் கணக்கிடப்பட்ட பெறுமானத்தை உபயோகித்து சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுங்கள்.

உதாரணம் 2.7

$H_2(g)$ உடன் $I_2(g)$ அடையும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி K_C 800 K இல் 64.0

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

$H_2(g)$ இன் 1.00 mol , $I_2(g)$ இன் 1.00 mol ஆகியன 10.0 dm^3 இன் விறைப்பான மூடிய பாத்திரத்தில் 800 K இல் தாக்கமடைய விடப்பட்டன. சமநிலையில் $H_2(g)$, $I_2(g)$, HI(g) ஆகியவற்றின் செறிவுகள் என்ன? சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு மூல்களில் யாது?

விடை

ஆரம்பச் செறிவுகள் $[H_2(g)] = [I_2(g)] = 1.00 \text{ mol} / 10.0 \text{ dm}^3$

$$= 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$$

வசதிக்காகத் தாக்கமுற்ற $H_2(g)$ வாயுவின் செறிவை x mol dm^{-3} என வரையறுக்கவும். தாக்கத்திற்கான சமப்படுத்திய சமன்பாட்டின்படி $H_2(g)$ இன் x mol dm^{-3} $I_2(g)$ இன் x mol dm^{-3} உடன் தாக்கமுற்று $2x$mol dm^{-3} HI(g) ஐத் தருகிறது. இது $H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ இன் ஆரம்பச் செறிவுகளை 0.10 mol dm^{-3} இலிருந்து $(0.10 - x)$mol dm^{-3} ஆகச் சமநிலையில் குறைவடையச் செய்கின்றது.

சமன் செய்த சமன்பாட்டின் கீழ் இவற்றை ஒரு அட்டவணையில் சுருக்கமாகக் கூறலாம்.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
ஆரம்பம் / mol dm^{-3}	0.1		0.1		0
மாற்றம் / mol dm^{-3}	$-\chi$		$-\chi$		$+2\chi$
சமநிலை / mol dm-^{3}	$(0.10 - \chi)$		$(0.10 - \chi)$		2χ

சமநிலை மாறிலி $K_c = \dfrac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}$

பெறுமானங்களைப் பிரதியிடல் $64.0 = \dfrac{(2\chi)^2}{(0.10-\chi)(0.10-\chi)} = \dfrac{(2\chi)^2}{(0.10-\chi)^2} = \left[\dfrac{(2\chi)}{(0.10-\chi)}\right]^2$

இருபக்கமும் வர்க்க மூலத்தை எடுத்துக் கொள்ளும் போது $\pm 8.0; = \dfrac{(2\chi)}{0.10-\chi}$

எடுத்துக்கொண்டால் $0.80 - 8\chi = 2\chi$

$x = 0.08$ mol dm^{-3}

($- 8 = \dfrac{2\chi}{(0.10-\chi)}$ என எடுத்தால், $x = 0.13$ mol dm^{-3} எனப் பெறுகிறோம். ஆரம்பச் செறிவு 0.10mol dm^{-3} என்பதால் இதை ஏற்றுக்கொள்ள முடியாது.)

$[H_2(g)]\ [I_2(g)] = 0.02$ mol dm^{-3} , $[HI(g)] = 0.16$ mol dm^{-3}

கலவையின் அமைப்பு $H_2(g) = I_2(g) = 0.02$ mol $dm^{-3} \times 10.0$ dm^3
$= 0.2$ mol

மற்றும் $HI(g) = 1.6$ mol

உதாரணம் 2.8

முன்னைய உதாரணத்தில் உள்ள தாக்கத்தை அதே வெப்பநிலையில் கருதுக. $H_2(g)$, $I_2(g)$, மற்றும் $HI(g)$ ஆகியவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகள் முறையே 0.006 mol dm^{-3}, 0.004 mol dm^{-3}, மற்றும் 0.02 mol dm^{-3} ஆகும். இவ் இனங்களின் செறிவுகளைச் சமநிலையில் கணிக்குக.

விடை

ஆரம்பச் செறிவுகள் சமநிலைச் செறிவுகளை ஒத்திருக்காததால் சமநிலையில் $H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ இன் செறிவுக் குறைவு x mol dm^{-3} என்க. தாக்கத்தின் பீசமாணத்திலிருந்து HI ன் செறிவு அதிகரிப்பு $2x$ ஆக இருக்க வேண்டும்.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
ஆரம்பம் / mol dm^{-3}	0.006		0.004		0.02
மாற்றம் / mol dm^{-3}	$-\chi$		$-\chi$		$+2\chi$
சமநிலை / mol dm-^{3}	$(0.006 - \chi)$		$(0.004 - \chi)$		$(0.02 + 2\chi)$

சமநிலை மாறிலி $K_c = \dfrac{[HI(g)]^2}{([H_2(g)][I_2(g)])} = 64 = \dfrac{(0.02 + 2\chi)^2}{(0.006 - \chi)(0.004 - \chi)}$

பெருக்கல், ஒரு இருபடிச் சமன்பாட்டை அளிக்கிறது.

$$60x^2 - 0.72\,x + 11.34 \times 10^{-4} = 0$$

இது $ax^2 + bx + c = 0$ என்னும் வகையாகும். மற்றும் x ற்கான தீர்வுகள்

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

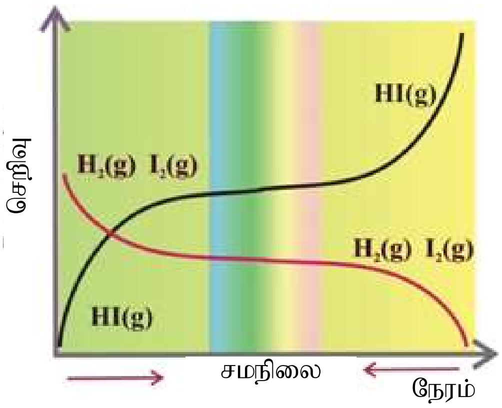
இருபடி சமன்பாட்டிற்கு இதைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் $x = 0.01$ mol dm^{-3} அல்லது 0.002 mol dm^{-3} ஐப் பெறுகிறோம். பெறுமானம் 0.01 mol dm^{-3} சமநிலைச் செறிவாக ஏற்றுக்கொள்ள முடியாது, ஆரம்பச் செறிவை விட அதிகமாக இருக்க முடியாது எனவே x ற்கு ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட பெறுமானம் 0.002 mol dm^{-3}

இப்போது சமநிலைச் செறிவுகள்

$[H_2(g)] = (0.006 - 0.002) = 0.004$ mol dm^{-3}

$[I_2(g)] = (0.004 - 0.002) = 0.002$ mol dm^{-3}

$[HI(g)] = (0.02 + 0.004) = 0.024$ mol dm^{-3}



உரு 2.9 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ எனும் இரசாயனத் தாக்கத்தில் இரு திசைகளிலிருந்தும் சமநிலையை அடையலாம். தாக்கத்தைக் கலவை $H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ உடன் அல்லது $HI(g)$ உடன் (வலது அல்லது இடது) இருபுறமும் தொடங்கலாம் என்பது விளங்குகிறது. $H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ கலவையுடன் தொடங்கும்போது அவற்றின் அளவு குறைகிறது $HI(g)$ அளவு அதிகரிக்கின்றது. வேறு வழியில் தாக்கத்தை $HI(g)$ உடன் தொடங்கினால், $H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ ஆகியவற்றின் அளவு நேரத்துடன் அதிகரிக்கிறது. அதே நேரத்தில் $HI(g)$ இன் அளவு குறைகிறது.

உதாரணம் 2.9

0.15 மூல்கள் N_2O_4 வாயு 1.0 dm^3 மூடிய விறைப்பான தாக்கப் பாத்திரத்தில் 400 K இல் வைக்கப்பட்டு $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ எனும் சமநிலையை அடைய அனுமதிக்கப்பட்டது. சமநிலையில் மொத்த அமுக்கம் 9.0×10^5 Pa எனக் கண்டறியப்பட்டது. சமநிலையில் ஒவ்வொன்றினதும் பகுதி அமுக்கங்களையும், மற்றும் K_p, K_C ஐயும் கணிக்க.

விடை

$N_2O_4(g)$; இலட்சிய நடத்தை உடையது எனக் கருதுக.

$PV = nRT$

$$P_{N_2O_4} = \frac{0.15\ mol \times 8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1} \times 400\ K}{1 \times 10^{-3} m^3}$$

எனவே, ஆரம்ப அமுக்கம் $= 4.98 \times 10^5$ Pa $\approx 5.0 \times 10^5$ Pa

தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்	$N_2O_4\ (g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
ஆரம்ப அமுக்கம் / Pa	5.0×10^5		0
அமுக்க மாற்றம் / Pa	$-x$		$2x$
சமநிலை அமுக்கம் / Pa	$(5.0 \times 10^5 - x)$		$2x$

சமநிலையில் மொத்த அமுக்கம் $P = P_{N_2O_4} + P_{NO_2}$

$(9.0 \times 10^5$ Pa $= [(5.0 \times 10^5 - x) + 2x]$Pa, $x = 4.0 \times 10^5$ Pa

$$P_{N_2O_4} = 1.0 \times 10^5\, Pa, ...P_{NO_2} = 8.0 \times 10^5\, Pa$$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(8.0 \times 10^5\, Pa)^2}{(1.0 \times 10^5\, Pa)} = 6.4 \times 10^6\, Pa$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}, ...\Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{6.4 \times 10^6\, Pa \times 10^{-3}}{8.314 \times 400 Jmol^{-1}} = 1.9 moldm^{-3}$$

உதாரணம் 2.10

காபன் மொனோக்சைட்டு மூலம் அயன் (II) ஒட்சைட்டை தாழ்த்தியபோது உலோக இரும்பையும், காபனீரொட்சைட்டையும் தருகின்றது. 1000 K இல் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி 0.25.

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

ஆரம்பப் பகுதி அமுக்கங்கள் CO(g) மற்றும் $CO_2(g)$ முறையே 1.0×10^5 Pa, 0.50×10^5 Pa எனின், 1000 K இல் CO(g) மற்றும் $CO_2(g)$ ஆகியவற்றின் சமநிலைப் பகுதி அமுக்கங்கள் யாவை? கணக்கிடப்பட்ட பெறுமானங்கள் பற்றிக் கருத்துத் தெரிவிக்கவும்.

விடை

ஆரம்பப்பகுதி அமுக்கங்களிலிருந்து சமநிலைப் பகுதி அமுக்கங்களைக் கணக்கிட முடியும்.

மற்றும் அதேபோல் ஆரம்பச் செறிவுகளிலிருந்து சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிட முடியும் செறிவுகளுக்குப் பகுதி அமுக்கங்களைப் பிரதியீடு செய்க.

	$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons$	$Fe(s) + CO_2(g)$
ஆரம்ப அமுக்கம் / Pa	1.0×10^5	0.50×10^5
அமுக்க மாற்றம் / Pa	$-x$	$+x$
சமநிலை அமுக்கம் / Pa	$(1.0 \times 10^5 - x)$	$(0.50 \times 10^5 + x)$

$$K_p = \frac{(P_{CO_2(g)})}{(P_{CO(g)})} = 0.25 = \frac{(0.50 \times 10^5 + x)}{(1.0 \times 10^5 - x)}$$

$$0.25 \times 10^5 - 0.25x = 0.50 \times 10^5 + x$$
$$x = -0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$$
$$\therefore P_{CO(g)} = 1.20 \times 10^5 \text{ Pa}$$
$$P_{CO_2(g)} = 0.30 \times 10^5 \text{ Pa}$$

x இற்கான மறைப் பெறுமானம் என்பது சமநிலை அடையத் தாக்கம் விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளுக்குச் செல்கிறது என்பதாகும். இது ஆரம்பத் தாக்க ஈவு $Q_p = \frac{0.5}{1.0} = 0.5 > K_p$ சமநிலை மாறிலியை விடப் பெரிதாகவுள்ளது. இதன் விளைவாகத் தாக்கம் எப்பொழுதும் விளைவிலிருந்து தாக்கிகளுக்கு (வலமிருந்து இடமாக) செல்கிறது. $P_{CO(g)}$ மற்றும் $P_{CO2\,(g)}$ இன் பெறப்பட்ட பெறுமானங்களைப் பயன்படுத்தி K_p யை மீளக் கணக்கிடுவதன் மூலம் இதனை உறுதிப்படுத்தலாம். நாம் பெறுவது $K_p = \frac{(0.30 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1.20 \times 10^5 \text{ Pa})} = 0.25$ எனவே தரப்பட்ட தாக்கம் இடதுபுறம் செல்கிறது.

உதாரணம் 2.11

ஊக்கி முன்னிலையில் எதிலீன் (C_2H_4) உடன் ஐதரசன் H_2 ற்கான இரசாயனச் சமன்பாடு ஊக்கியின் முன்னிலையில் எதேன் (C_2H_6) ஐ கொடுக்கிறது.

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$$

தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி 25 °C இல் $K_c = 9.6 \times 10^{18}$, 0.200 mol dm^{-3} $H_2(g)$, 0.155 mol dm^{-3} $C_2H_4(g)$ கலவை தூளாக்கப்பட்ட ஊக்கியின் முன்றிலையில் 25 °C பேணப்பட்டது, சமநிலைக் கலவையில் ஒவ்வொரு பதார்த்தத்தினதும் செறிவு யாது?

விடை

K_c இன் மிகப்பெரிய பெறுமானம் தாக்கம் நிறைவுபெறும் என்பதைக் காட்டுகின்றது. அதாவது, H_2 வாயுவின் அளவு$C_2H_4(g)$ (0.200 mol dm^{-3}) $C_2H_4(g)$ அளவை விட உயர்ந்த அளவில் இருப்பதினால், C_2H_6 தயாரிக்க 0.155 mol dm^{-3} இன் $C_2H_4(g)$ முற்றாக நுகரப்படுகிறது என்பது தெளிவு. எனவே $H_2(g)$ இன் மீதமுள்ள அளவு (0.200 -0.155) mol dm^{-3} = 0.045 mol dm^{-3} முன்னோக்கிய தாக்கத்தின் K_c மிக உயர்வாக இருப்பதால், பின்முகத் தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி மிகச் சிறிதாய் இருக்க வேண்டும். இந்த அடிப்படையில் பின்வருமாறு நாம் கருதலாம். பின்முகத் தாக்கத்தில் $C_2H_4(g)$ நுகரப்படும் அளவு x என கொண்டு தாக்கம் முற்றுபெறும் போது பின்வருமாறு சமநிலைக் கட்டமைப்பு கருதப்படுகிறது.

	$H_2(g)+$	$C_2H_4(g) \rightleftharpoons$	$C_2H_6(g)$
ஆரம்பம் / mol dm^{-3}	0.045	0.0	0.155
மாற்றம் / mol dm^{-3}	$+x$	$+x$	$-x$
சமநிலை / mol dm^{-3}	$(0.045+x)$	x	$0.155-x$

$$K_c = \frac{[C_2H_6(g)]}{[H_2(g)][C_2H_4(g)]} = 9.6 \times 10^{18} = \frac{(0.155 - x)}{(0.045 + x)\,x} \approx \frac{(0.155)}{(0.045)x}$$ (x மிகச் சிறியதாகையால்)

$x = 3.6 \times 10^{-19}$ mol dm^{-3}

$[H_2(g)] = 0.045$ mol dm^{-3}
$[C_2H_4(g)] = 3.6 \times 10^{-19}$ mol dm^{-3}
$[C_2H_6(g)] = 0.155$ mol dm^{-3}

K_c கோவையில் செறிவுகளின் பெறுமானங்களைப் பிரதியிடுவதன் மூலம் விடையை உறுதிப்படுத்தலாம்.

$$K_c = \frac{[C_2H_6(g)]}{[H_2(g)][C_2H_4(g)]} \approx \frac{0.155}{0.045\,(3.6 \times 10^{-19})} = 9.6 \times 10^{18}$$

அதாவது அனுமானிக்கப்பட்டவை சரியானதாகும்.

2.1.12 சமநிலையைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

மேலுள்ள கலந்துரையாடல்களிலிருந்து இரசாயனச் சமநிலை என்பது மூடிய விறைப்பான தொகுதியில் ஒரு மாறா வெப்பநிலையில் முன்முக பின்முகத் தாக்கங்களிற்கு இடையிலான ஒரு சமப்படுத்திய நிலையாகும். பரிசோதனை நிபந்தனைகளில் மாற்றம், அச்சமப்படுத்திய நிலையைக் குழப்பிக் கூடிய அல்லது குறைந்தளவு விரும்பிய விளைபொருள் உருவாகுமாறு சமநிலைத் தானத்தை மாற்றும். உதாரணமாகச் சமநிலைத்தானம் வலப்புறமாக நகர்கின்றது எனக் கூறினால், நாம் கருதுவது யாதெனின் விளைவுகளாக நடைபெறும் தாக்கம் இடதுபுறத்திலிருந்து வலப்புறமாக ஆகும். அல்லது அதற்கு மறுதலையாக ஆகும். பரிசோதனை வாயிலாகக் கட்டுப்படுத்தக்கூடிய காரணிகளாவன செறிவு, அமுக்கம், கனவளவு, வெப்பநிலை போன்றன ஆகும். இங்கு நாம் சமநிலையிலுள்ள ஒரு தொகுதியை ஒவ்வொரு மாறியும் எவ்வாறு பாதிக்கின்றது என்பது பற்றிப் பரீட்சிப்போம். சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பை மேலுள்ள மாறிகள் எவ்வாறு பண்பறிரீதியாகப் பாதிக்கும் என்பதைப் பிரெஞ்சு இரசாயினி ஹென்றி -லூயிஸ் இலிச்சற்றலேயர் ((Henri-Louis Le Chātelier) என்பவரால் முதலில் பிரயோகிக்கப்பட்ட தத்துவத்தை உபயோகித்து எதிர்வு கூறலாம்.

இலீச்சற்றிலேயரின் தத்துவம் *Le Chātelier's principle:*

ஒரு தொகுதியின் சமநிலை நிபந்தனைகளைத் தீர்மானிக்கும் ஏதாவது காரணிகளின் மாற்றம், தொகுதியை அம்மாற்றத்தின் விளைவைக் குறைப்பதற்கு அல்லது ஈடுசெய்வதற்கு ஏற்ப மாற்றமடையச் செய்யும்

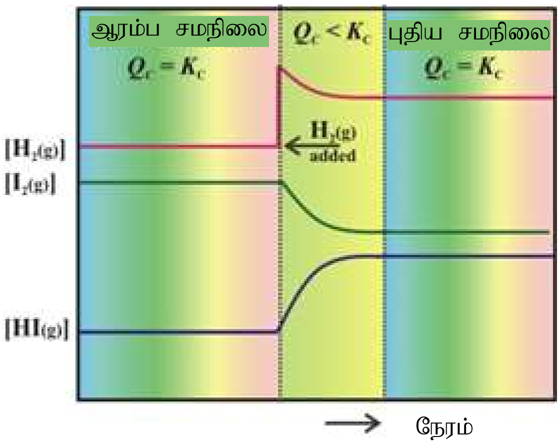
- சேர்க்கப்பட்ட தாக்கி / விளைவுச் செறிவின் அழுத்தம் சேர்க்கப்பட்ட பதார்த்தம் நுகரப்படும் விளையுள் தாக்கம் நிகழ்வதன் மூலம் விடுவிக்கப்படும்.
- அகற்றப்பட்ட தாக்கி / விளைவுகள் செறிவின் அழுத்தம், அகற்றப்பட்ட பதார்த்தம் மறுபடியும் உருவாகும் திசையில் விளையுள் தாக்கம் நிகழ்வதன் மூலம் விடுவிக்கப்படும்.

அல்லது வேறொரு விதமாக : "சமநிலையிலுள்ள தாக்கத்தில், ஏதாவது ஒரு தாக்கியின் அல்லது விளைவின் செறிவில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தினால், செறிவு மாற்றத்தின் விளைவை இழிவாக்குமாறு சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு மாற்றமடையும்".

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுவோம். $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

சமநிலையிலுள்ள தாக்கக் கலவையினுள் $H_2(g)$ ஐச் சேர்த்தால், தாக்கத்தின் சமநிலை குழப்பப்படுகின்றது. அதனை மீண்டும் அடைய, தாக்கம் $H_2(g)$ நுகரப்படும் திசையில் முன்னோக்கி நடைபெறும். அதாவது கூடுதலான $H_2(g)$, $I_2(g)$ தாக்கி $2HI(g)$ உருவாகும், இறுதியில் சமநிலை வலப்புறமாக (முன்னோக்கி) நகரும். இது இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி நிகழ்கின்றது, தாக்கி

அல்லது விளைவைச் சேர்க்கும் பொழுது தாக்கி / விளைவின் செறிவு சேர்த்த பின்பு உள்ளதிலும் குறைவாகவும் ஆனால் ஆரம்ப தாக்கக் கலவையிலும் உயர்வாகவும் இருக்குமாறு காண்பிக்கின்றது.



உரு 2.10 $H_2(g)$ ஐச் சேர்ப்பதனால் பெறப்படும் விளைவினால் என்னும் தாக்கத்தின் தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் செறிவுகளில் ஏற்படும் மாற்றம்.

தாக்க ஈவு Q_c என்னும் பதத்தின் மூலம் இவ் நடத்தையை விளக்கலாம்.

$$Q_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2 (g)]\,[I_2 (g)]}$$

சமநிலையில் ஐதரசனைச் சேர்த்தல், விகுதியின் பெறுமானத்தில் அதிகரிப்பை ஏற்படுத்துகின்றது, இதனால், Q_c யின் பெறுமானம், K_c யிலும் பார்க்கக் குறைவடைகின்றது. எனவே இவ் அழுத்தத்தை விடுவிக்கக் கூடுதலான $H_2(g)$ நுகரப்பட்டு முன்முகத் தாக்கம் ஆளுகின்றதாகின்றது. எனவே தொகுதி முன்முகத் தாக்கத்தை முன்னோக்கி நகர்த்தி, தொகுதி மீளச் சரிசெய்து ஒரு புதிய முன்முகத் தாக்கத்தை முன்னோக்கி நகர்த்தி விளைவுகளின் செறிவை அதிகரிக்கும்.

ஆய்வுச் சாலையில் எளிமையாகப் பரிசோதிக்கக் கூடிய இன்னொரு சமநிலைத்தொகுதி Iron (III) தொகுதியாகும். சிவப்பு நிறத்திற்குக் காரணம் நீர் ஏற்றப்பட்ட $[FeSCN]^{2+}$ அயனாகும்.

நாம் மேலுள்ள சமநிலையைப் பின்வருமாறு எழுதினால்,

$Fe^{3+}(aq)$	+	$SCN^-(aq)$	$\rightleftharpoons$	$[FeSCN]^{2+}(aq)$
இளம்மஞ்சள்		நிறமற்றது		சிவப்பு

கரைசலினுள் சோடியம் தயோசயனேற்று (NaSCN) இட்டதும், சமநிலைத் தொகுதிக்குப் பிரயோகித்த அழுத்தம் $SCN^-(aq)$ செறிவை அதிகரிக்கின்றது. இவ்வழுத்தத்தை விடுவிக்க, சில $Fe^{3+}(aq)$ அயன்கள் சேர்க்கப்பட்ட $SCN^-(aq)$ அயன்களுடன் தாக்கமுற்று, சமநிலை இடதுபுறத்திலிருந்து வலதுபுறமாக நகர்ந்து கரைசலின் சிவப்பு நிறம் அதிகரிக்கும். இதேபோல் $Fe^{3+}(aq)$ அயன்களை ஆரம்ப கரைசலினுள் சேர்த்தால் சிவப்புநிறம் அதிகரிக்கும், காரணம் மேலதிக $Fe^{3+}(aq)$ அயன்கள் சமநிலையை இடதுபுறத்திலிருந்து வலதுபுறமாக நகர்த்துகின்றது.

நாம் தெரிவுசெய்து இடும் தாக்கி அல்லது விளைபொருளைப் பொறுத்து இச்சமநிலை முன்முகமாக அல்லது பின்முகமாக நகரலாம். $Fe^{3+}(aq)$ அல்லது $SCN^-(aq)$ அயன்களை அகற்றும் சோதனைப் பொருட்களைச் சேர்ப்பதன் மூலம் சமநிலையை எதிர்த் திசையில் நகரச் செய்யலாம். உதாரணமாக, ஒட்சாலிக்கு அமிலம் $(H_2C_2O_4)$, $Fe^{3+}(aq)$ அயன்களுடன் தாக்கமுற்று உறுதியான

சிக்கல் அயன் $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ ஐத் தோற்றுவித்து சுயாதீன $Fe^{3+}(aq)$ செறிவை குறைக்கின்றது. இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி $Fe^{3+}(aq)$ ஐ அகற்றுவதனால் உள்ள செறிவு அழுத்தம், $[Fe(SCN)]^{2+}$ பிரிகையடைவதனால் மீள உருவாகும் $Fe^{3+}(aq)$ அயன்களினால் விடுவிக்கப்படுகின்றது. $[Fe(SCN)]^{2+}$ செறிவு குறைவடைவதனால் சிவப்பு நிறச் செறிவு குறைவடைகின்றது.

இவ்விளைவைக் கீழே காட்டிய தாக்கங்களினால் விளங்கப்படுத்தலாம்.

$$3H_2C_2O_4(aq) + Fe^{3+}(aq) \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}(aq) + 6H^+(aq) \text{ மற்றும்}$$

$$[FeSCN]^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq)$$

$HgCl_2$ வை இடுவதும் சிவப்பு நிறச் செறிவைக் குறைக்கின்றது. காரணம் $Hg^{2+}(aq)$ ஆனது $SCN^-(aq)$ அயன்களுடன் தாக்கமுற்று உறுதியான சிக்கல் $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ ஐ உருவாக்குகின்றது. சுயாதீன $SCN^-(aq)$ ஐ அகற்றல், $SCN^-(aq)$ அயன்களை மீளப்பெறுவதற்குச் சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து வலப்புறமாக நகர்த்தும். மறுபக்கமாக KSCN ஐச் சேர்த்தால் கரைசலின் நிறச் செறிவை அதிகரிக்கின்றது.

$$HgCl_2(aq) + 4SCN^-(aq) \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) \text{ மற்றும்}$$

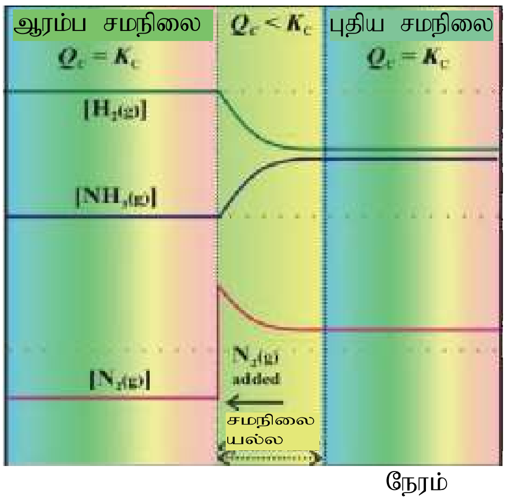
$$[FeSCN]^{2+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq)$$

உதாரணம் :

அமோனியாவின் உற்பத்திக்கான ஏபர் முறையிலுள்ள சமநிலைத் தொகுதியைக் கருதுவோம்.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_C = 0.291 \text{ at } 700 \text{ K}$$

0.50 mol dm^{-3} $N_2(g)$, 3.00 mol dm^{-3} $H_2(g)$, 1.98 mol dm^{-3} $NH_3(g)$ என்பனவற்றையுடைய 700 K யிலுள்ள சமநிலைக் கலவை எம்மிடம் உள்ளதெனின், $N_2(g)$ செறிவை 1.50 mol dm^{-3} ஆக அதிகரித்து. நாம் சமநிலையைக் குழப்பினால், $N_2(g)$ செறிவு அதிகரிப்பினால் உள்ள அழுத்தத்தைச் சில $N_2(g)$ ஐ $NH_3(g)$ ஆக மாற்றி விடுவிக்கலாம் என இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவம் கூறுகின்றது. முன்முகத் திசையில் வாயு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறைவடைந்து அழுத்தத்தை விடுவிக்கின்றது என்பது தெளிவாகின்றது. அதாவது $N_2(g)$ செறிவு குறைவடையும்பொழுது சமப்படுத்திய சமன்பாட்டின் பீசமானப்படி $H_2(g)$ செறிவும் குறைய வேண்டும். அத்துடன் $NH_3(g)$ செறிவு அதிகரிக்க வேண்டும். இம்மாற்றங்களைப் பின்வரும் உரு 2.11 இனால் விளக்கலாம்.



உரு 2.11 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ என்னும் தாக்கத்தில் N_2 வைச் சேர்ப்பதன் விளைவினால், தாக்கிகள், விளைவுகள் என்பனவற்றின் செறிவுகளில் ஏற்படும் மாற்றம்

சமநிலைக்கு இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவத்தைப் பிரயோகிக்க, $N_2(g)$ அல்லது $H_2(g)$ செறிவை அதிகரித்து அல்லது $NH_3(g)$ செறிவைக் குறைத்து விளைவு அமோனியாவை அதிகரிக்கலாம் என விளங்குகின்றது. கீழேயுள்ள வரிப்படம் சமநிலைத் தாக்கத்தில் விளைவு பற்றிய ஒரு அழுத்தத்தை எமக்குத் தருகின்றது.

அதிகரித்தல் ↓ அதிகரிதல் ↓ குறைதல் ↓

$$N_2(g) \quad + \quad 3H_2(g) \quad \rightleftharpoons \quad 2NH_3(g)$$

குறைதல் ↑ குறைதல் ↑ அதிகரித்தல் ↑

நீலம் : சமநிலை வலதுப்புறம் நகர்தல்

சிவப்பு : சமநிலை இடதுபுறம் நகர்தல்

உரு 1 $N_2(g)$ அல்லது $H_2(g)$ செறிவு அதிகரிப்பு அல்லது ($NH_3(g)$ செறிவுக் குறைவு சமநிலையை இடப்புறத்திலிருந்து வலப்புறமாக நகர்த்துகின்றது. $N_2(g)$ அல்லது $H_2(g)$ செறிவுக் குறைவு அல்லது $NH_3(g)$ செறிவு அதிகரிப்பு சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து இடப்புறமாக நகர்த்துகின்றது.

இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவமானது பிரயோகிக்கப்படும் அழுத்தத்துடன் சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு மாற்றங்களை எதிர்வு கூறுகின்றதேயொழிய, அது ஏன் அவ்வாறான மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.

என்பதை விளக்கவில்லை. எனினும் தாக்க ஈவை Q_c, கருத்திலெடுத்து நாம் அவ்விளைவை விளங்கிக்கொள்ளலாம். 0.50 mol dm^{-3} $N_2(g)$, 3.00 mol dm^{-3} $H_2(g)$, 1.98 mol dm^{-3} $NH_3(g)$ என்பவற்றை உடைய ஆரம்பச் சமநிலைக் கலவைக்கு 700 K யில் Q_c யானது சமநிலை மாறிலி K_c யிற்கும் சமம் (0.291) காரணம் தொகுதி சமநிலையிலுள்ளது.

$$Q_c = \frac{[NH_3\,(g)\,]^2}{[N_2\,(g)\,]\,[H_2(g)\,\,]^3} \quad = \quad \frac{[1.98]^2}{[0.5][3.0]^3} \quad = 0.29 = K_c$$

N_2 (g) செறிவினை 1.50 mol dm^{-3} ஆக அதிகரித்துச் சமநிலையைக் குழப்பும்போது, சமநிலை மாறிலிக் கோவையின் விகுதி அதிகரிக்கின்றது, Q_c யானது K_c பெறுமானத்திலும் குறைந்த அளவிற்குக் குறைகின்றது.

$$Q_c = \frac{[NH_3\,(g)\,]^2}{[N_2\,(g)\,]\,[H_2(g)\,\,]^3} \quad = \quad \frac{[1.98]^2}{[0.5][3.0]^3} \quad = 0.0968 < K_c$$

தொகுதி புதிய சமநிலைத் தானத்திற்கு நகர்வதற்கு, Q_c அதிகரிக்க வேண்டும். அதாவது சமநிலை மாறிலிக் கோவையின் தொகுதி அதிகரிக்க வேண்டும், விகுதி குறையவேண்டும். இது N_2 (g), H_2(g) ஆனது NH_3(g) ஆக மாறும் நிகர மாற்றம் இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறியவாறு நிகழ்கின்றது என்பதைக் குறித்துக் காட்டுக்கின்றது. உரு 2.11 இல் காட்டியவாறு புதிய சமநிலை எய்தப்படும்பொழுது செறிவுகள் பின்வருமாறு 1.31 mol dm^{-3} N_2(g), 2.43 mol dm^{-3} H_2(g), 2.36 mol dm^{-3} NH_3(g), Q_c மீண்டும் K_c யிற்கு சமமாகின்றது.

$$Q_c = \frac{[2.36]^2}{[1.31]\,[2.43]^3} \quad = 0.29 = K_c$$

உதாரணம் :

திண்மம் ⇌ வாயுத் தொகுதிகளிற்கு இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவத்தின் பிரயோகம்:

இரும்புத்தாது இரும்பு உலோகமாக ஊதுலையில் தாழ்த்தப்படும்போது, Iron (III) Oxide இற்கும் காபன் ஓரொட்சைட்டிற்கும் இடையில் தாக்கம் நிகழ்கின்றது.

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightleftharpoons 2Fe(l) + 3CO_2(g)$$

சமநிலைக் கலவை பின்வருமாறு குழப்பப்படும்பொழுது நிகரத் தாக்கத்தின் திசையை எதிர்வு கூற நாம் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்துவோம்.

a. Fe_2O_3 ஐச் சேர்த்தல்

b. CO_2 வை அகற்றல்

c. CO வை அகற்றல், தாக்க ஈவை Q_c பயன்படுத்தி மாற்றத்திற்குக் காரணம் கூறல்

(a) Fe_2O_3 தூய திண்மமாதலால், அதன் செறிவு 1 இற்குச் சமன், Fe_2O_3 யை கூடுதலாகச் சேர்க்கும்போது அது மாறாது. ஆகவே இங்கு செறிவு அழுத்தம் இல்லை. ஏற்கனவேயுள்ள சமநிலையைக் குழப்பப்படமாட்டாது.

(b) CO_2 வை அகற்றுவதனால் உள்ள செறிவு அழுத்தம், CO_2 வை மேலும் தோற்றுவிக்கக் கூடியவாறு நிகரத்தாக்கம் தாக்கிகளிலிருந்து விளைவிற்கு நகரல் மூலம் விடுவிக்கப்படுகின்றது என இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறப்படுகின்றது.

(c) அகற்றப்படும் CO வினால் உள்ள செறிவு அழுத்தம், விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளுக்கு நிகரத்தாக்கம் நகர்வதனால் மேலும் தோற்றுவிக்கப்படும் CO வினால் விடுவிக்கப்படுகின்றது என இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறுகின்றது.

$$\text{தாக்க ஈவு } Q_c = \frac{[CO_2\,(g)\,]^3}{[CO(g)\,]^3}$$

CO(g) ஐ குறைப்பதன் மூலம் சமநிலை குழப்பப்படின் Q_c அதிகரிக்கின்றது, ஆகவே $Q_c > K_c$ தொகுதி புதிய சமநிலையை நோக்கி நகர்வதற்கு, Q_c குறைய வேண்டும். அதாவது $[CO_2]$ குறைய வேண்டும். [CO] அதிகரிக்க வேண்டும். ஆகவே நிகரத்தாக்கம் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறியவாறு தாக்கிகளை நோக்கிச் செல்ல வேண்டும்.

உதாரணம் : 1

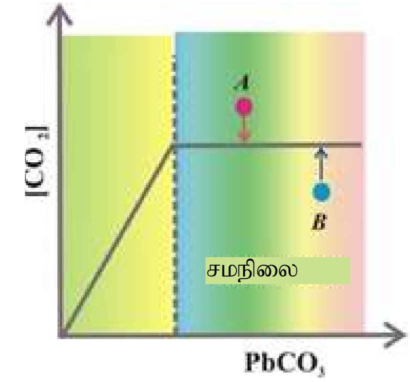
பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க ஈயக்காபனேற்றானது, ஈய ஒட்சைட்டாகவும் காபன்ஈரொட்சைட்டாகவும் பிரிகையடைகின்றது.

$$PbCO_3(s) \rightleftharpoons PbO(s) + CO_2(g)$$

$PbCO_3$ யும் PbO வும் திண்மங்களாதலினால், சமநிலை மாறிலி $K = [CO_2(g)]$ ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், திண்ம $PbCO_3$ ஐயும் திண்ம PbO வையும் உடைய ஏதாவதொரு தொகுதி, திண்மங்களின் விகிதம் அல்லது அளவுகளில் சார்ந்திராது ஒரே செறிவு $PbCO_3$ வை சமநிலையில் கொண்டிருக்கும். இது உரு 2.12 வினால் விளங்குகின்றது, இதில் $[CO_2(g)]$ எதிர் இடப்படும் திண்ம $PbCO_3$ அளவு வரைபில் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஆரம்பத்தில் இடப்படும் $PbCO_3$ முற்றாக $CO_2(g)$ ஆகப் பிரிகையடைகின்றது, காரணம் சமநிலை K யிற்கு சமமான $CO_2(g)$ செறிவை வழங்குவதற்கு $PbCO_3$ யின் அளவு போதுமானதல்ல ஆகும். ஆகவே வரைபின் இடதுபக்கம் சமநிலையில் இல்லாத தொகுதியைப் பிரதிபலிக்கின்றது, காரணம் அதில் $CO_2(g)$ உம் PbO(g) உம் மட்டும் உண்டு.

இதற்கு மாறாக, மட்டு மட்டாகப் போதியளவு $PbCO_3$ இட்டுப் பெறப்படும் $[CO_2(g)] = K$ எனின் தொகுதி சமநிலை அடைந்துள்ளது, மேலும் $PbCO_3$ சேர்த்தல் $CO_2(g)$ செறிவில் ஒரு விளைவையும் ஏற்படுத்தாது, ஆகவே வரைபு ஒரு கிடைக்கோடாகும். ஆகவே கிடைக்கோட்டில் இல்லாத ஏதேனும் $CO_2(g)$ செறிவு சமநிலையல்லாத நிலையைக் குறிக்கின்றது, தொகுதியில் போதியளவு $PbCO_3$ யும் PbO வும் உள்ளபோது அதன் அமைப்பைச் சமநிலையை எய்துமாறு சரிப்படுத்தும். உதாரணமாக உரு 2.12 யில் **A** என அடையாளமிட்ட புள்ளி **A** யில் $CO_2(g)$ வின் செறிவு கிடைக்கோட்டிற்கு மேலே உள்ளது. எனவே சமநிலையிலுள்ள $[CO_2(g)]$ யிலும் உயர்ந்தளவு $CO_2(g)$ செறிவினைக் குறிக்கின்றது. ($Q > K$). சமநிலையை அடைவதற்குத் தொகுதி $[CO_2(g)]$ ஐக் குறைத்தல் வேண்டும், அது $CO_2(g)$ திண்ம PbO வுடன் தாக்கமுற்றுத் திண்ம Pb_{CO3} தோன்றுவதனால் மட்டுமே நிகழமுடியும். ஆகவே தாக்கம் இடதுபுறமாக, $[CO_2(g)]$ ஆகும்வரை நிகழும். மாறாக **B** என அடையாளமிட்ட புள்ளி உருவில் கிடைக்கோட்டிற்குக் கீழே உள்ளது, $[CO_2(g)]$ கிடைக்கோட்டிற்கு கீழே உள்ளது.

ஆகவே அது $CO_2(g)$ இன் சமநிலைச் செறிவிலும் குறைந்த செறிவு $CO_2(g)$ ஐக் குறிக்கின்றது. ($Q < K$) சமநிலையை அடைவதற்குத் தொகுதி PbO ஐ அதிகரிக்க வேண்டும், இது திண்ம $PbCO_3$ ஆனது $CO_2(g)$ ஐயும் திண்ம PbO வையும் தரக்கூடியவாறு பிரிகையடைவதனால் மட்டும் நிகழும். ஆகவே தாக்கம் எழுதியபடி வலது புறத்தை நோக்கி $[CO_2(g)] = K$ ஆகும் வரை நிகழும்.



உரு 2.12 ஆரம்பத்தில் $CO_2(g)$ இன் செறிவு திண்ம $PbCO_3$ அளவுடன் சீராக அதிகரிக்கின்றது, $PbCO_3$ யானது $CO_2(g)$ ஆகவும் திண்ம PbO ஆகவும் பிரிகையடைகின்றது. $CO_2(g)$ இன் செறிவு, சமநிலையில் உள்ள செறிவை அடைந்தவுடன் இடப்படும் மேலதிக திண்ம $PbCO_3$ ஆனது $[CO_2(g)]$ வின் மீது, வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும் வரை ஒரு வித விளைவையும் ஏற்படுத்தாது.

உதாரணம் : 2

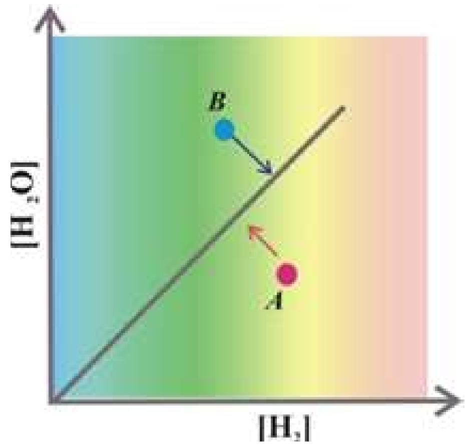
கட்மியம் ஒட்சைட்டானது ஐதரசனால் தாழ்த்தப்பட்டு உலோகக் கட்மியமும் நீராவியும் பெறப்படல் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம்பற்றிக் கூடுதலான விளக்கத்தைக் காண்பிக்கின்றது.

$$CdO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Cd(s) + H_2O(g)$$

சமநிலை மாறிலி $K_c = [H_2O(g)] / [H_2(g)]$.

உதாரணமாக :

சமநிலையில் $[H_2O(g)]$ இரட்டிக்கப்படின், தொகுதி சமநிலையில் இருப்பதற்கு $[H_2(g)]$ வும் இரட்டிக்கப்படல் வேண்டும் சமநிலையில் $[H_2O(g)]$ எதிர் $[H_2(g)]$ வரைபு K_c படித்திறன் உடைய ஒரு நேர்க்கோடாகும். சமநிலையைக் குறிக்கும் நிலைகளிலுள்ள $[H_2O(g)]$, $[H_2(g)]$ சோடிகள் செறிவுகளே கோட்டில் காணப்படும் கோட்டில் சோடிகளின் செறிவுகளைக் குறிக்கும் யாதேனும் புள்ளி சமநிலையல்லாத நிலையைக் குறிக்கும். இவ்வாறான வகைகளில் சமநிலைக்கோட்டை நோக்கிக் கலவையின் அமைப்பு நகரும் திசையில் தாக்கம் நிகழும். உதாரணமாக உரு 2.13 இல் உள்ள புள்ளி A கோட்டிற்குக் கீழே உள்ளது. இது $[H_2O(g)]$ $[H_2(g)]$ விகிதம், சமநிலைக் கலவையில் உள்ள விகிதத்திலும் குறைவு ($Q < K$) ஆகவே தாக்கம் வலப்புறமாக நிகழும் $[H_2(g)]$ பயன்படுத்தப்படும் $[H_2O(g)]$ உருவாக்கப்படும் இது செறிவு விகிதத்தை மேலே உயர்த்தி இடப்புறமாகச் சமநிலைக் கோட்டை அடையும். இதற்கு மாறாக புள்ளி B உரு 2.13 இல் கோட்டிற்கு மேலே உள்ளது, இது $[H_2O(g)] / [H_2(g)]$ செறிவு விகிதம், சமநிலைக் கலவையில் உள்ளதிலும் உயர்வு என்பதைக் குறிக்கின்றது. ($Q > K$) ஆகவே தாக்கம் மேலே எழுதியவாறு இடப்புறமாக நிகழும், $[H_2O(g)]$ பயன்படுத்தப்படும், $[H_2(g)]$ உருவாக்கப்படும் இது செறிவு விகிதத்தைக் கீழே நகர்த்தி வலப்புறமாகச் சமநிலைக்கோட்டினை அடையும்.



உரு 2.13 ஏதாவதொரு $H_2O(g)$ சமநிலைச் செறிவிற்கு ஒரு $H_2(g)$ சமநிலைச் செறிவு மட்டுமே உண்டு. காரணம் இரு செறிவுகளினதும் பெறுமானங்கள் நேர்விகித சமம், சமநிலையில் $H_2O(g)$ இன் பெரிய பெறுமானத்திற்கு பெரிய $H_2(g)$ தேவைப்படும், இதன் மறுதலையும் உண்மையாகும். இந்த வகையில் கோட்டின் படித்திறன் K_c யிற்குச் சமனாகும்.

அமுக்கத்திலும் கனவளவிலும் மாற்றங்கள்

களவளவு மாற்றத்தினால் ஏற்படும் அமுக்க மாற்றம் ஒரு சமநிலைக் கலவையை எவ்வாறு பாதிக்கும் என்பதை எடுத்துக் காட்டுவதற்கு அமோனியாவின் ஏபர்முறை உற்பத்திக்கு மீண்டும் வருவோம். தாக்கத்திற்கான சமப்படுத்திய சமன்பாடு தாக்கிகள் பக்கம் 4 மூல்கள் வாயுக்களையும் விளைவு பக்கம் 2 மூல்கள் வாயுவையும் உடையது.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \quad K_c = 0.29 \text{ (700 K இல்)}$$

கனவளவைக் குறைத்து நாம் அமுக்கத்தை அதிகரித்தால் சமநிலையில் கலவையின் அமைப்பிற்கு யாது நிகழும், (மாறாத வெப்பநிலையிலும் மாறாத வாயு மூல் எண்ணிக்கையிலும் இலட்சிய வாயுவின் அமுக்கம் கனவளவிற்கு நேர்மாறு விகித சமம்). இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி, விளையுள் தாக்கமானது அமுக்க அதிகரிப்பின் அழுத்தத்தை விடுவிக்கும் திசையில் நிகழும், காரணம் முன்முகத் தாக்கம் 4 மூல்கள் வாயுத்தாக்கிகளை 2 மூல்கள் வாயு விளைவுகளாக மாற்றுகின்றது. பொதுவாக இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறுவது,

- கனவளவைக் குறைத்து அமுக்கத்தை அதிகரித்தல், நிகரத் தாக்கத்தை வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கை குறைவும் திசையில் நிகழ்த்துகின்றது.
- கனவளவை அதிகரித்து அமுக்கத்தைக் குறைத்தல், நிகரத் தாக்கத்தை வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் திசையில் நிகழ்த்துகின்றது.

இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் ஏன் அமுக்க (கனவளவு) மாற்றங்களிற்குச் செயற்படுகின்றது என்பதைப் பார்ப்பதற்கு, நாம் மீண்டும் தாக்க ஈவை, $0.50 \text{ mol dm}^{-3}\ N_2(g)$, $3.00 \text{ mol dm}^{-3}\ H_2(g)$, $1.98 \text{ mol dm}^{-3}\ NH_3(g)$ என்பனவற்றை 700 K யில் உடைய சமநிலைக் கலவைக்குப் பார்ப்போம். இங்கு தாக்க ஈவு Q_c சமநிலை மாறிலி K_c (0.291) யிற்குச் சமம், காரணம் தொகுதி சமநிலையில் உள்ளது.

$$Q_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{[1.98]^2}{[0.5][3.0]^3} = 0.29 = K_c$$

நாம் சமநிலையில், கனவளவை காரணி 2 இனால் குறைத்து குழப்பினால், நாம் மொத்த அமுக்கத்தை இருமடங்காக்குவது மட்டுமன்றி, நாம் பகுதி அமுக்கத்தையும் இருமடங்காக்குகின்றோம்., எனவே ஒவ்வொரு தாக்கி, விளைவு ஆகியனவற்றின் மூலர்ச்செறிவையும் (மூலத்திறன் $= n/V = P/RT$) இருமடங்காக்குகின்றோம். சமப்படுத்திய சமன்பாடு தாக்கிகளின் வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கையை வாயு விளைவுகளிலும் பார்க்கக் கூடியளவில் கொண்டுள்ளதால், சமநிலை மாறிலிக் கோவையில்

விகுதியின் அதிகரிப்பு, தொகுதியின் அதிகரிப்பிலும் கூடுதலாகவிருக்கும் எனவே Q_c யின் புதிய பெறுமானம் சமநிலை மாறிலியிலும் குறைவாக இருக்கும்.

$$Q_c = \frac{[NH_3 (g)]^2}{[N_2 (g)][H_2 (g)]^3} = \frac{[3.96]^2}{[1.0][6.0]^3} = 0.073 < K_c$$

தொகுதியானது புதிய சமநிலைக்குரிய நிலையை நோக்கி நகருவதற்கு, Q_c அதிகரிக்க வேண்டும், அதாவது நிகரத் தாக்கம் இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறியது போன்று தாக்கிகளிலிருந்து விளைவை நோக்கி நிகழ வேண்டும். செயற்முறையில், ஏபர் முறையில் அமோனியாவிற் விளைவு உயர் அமுக்கத்தில், எடுத்துக் காட்டாக 130 – 300 atm விலும் தாக்கத்தை நிகழ்த்துவதனால் அதிகரிக்கின்றது.

சடத்துவ வாயுவைச் சேர்ப்பதனால் உள்ள விளைவு

மூடிய விறைப்பான தொகுதியில் பரிசோதனையைச் செய்வதன் மூலம் கனவளவை மாறாது வைத்து, ஆகன் போன்ற தாக்கத்தில் பங்கெடுக்காத வாயுவைச் செலுத்தினால், சமநிலையில் குழப்பம் ஏற்படாது. இதற்குக் காரணம் மாறாக் கனவளவில் சடத்துவ வாயுவை உட்புகுத்தல் தாக்கத்தில் பங்கெடுக்கும் பதார்த்தங்களின் பகுதி அமுக்கங்களை அல்லது மூலர்ச் செறிவுகளை மாற்றாது. சேர்க்கப்படும் வாயுத் தாக்கத்தில் பங்கெடுக்கும் தாக்கி அல்லது விளைவாக இருந்தால் மாத்திரமே தாக்க ஈவு மாறுபடும்.

வெப்பநிலை மாற்றத்தின் விளைவு

சமநிலையானது செறிவு, அமுக்கம் அல்லது கனவளவு மாற்றத்தினால் குழப்பப்படின், சமநிலைக் கனவளவின் அமைப்பு மாறும் காரணம் தாக்க ஈவு ஆனது சமநிலைத் தாக்கத்தின் மாற்றம். சமநிலை மாறிலி Q_c யிற்கு சமமாகவிருக்காது, இது சமநிலை மாறிலிப் பெறுமானத்தை மாற்றாது. எனினும் வெப்பநிலையில் மாற்றம் ஏற்படும்போது சமநிலை மாறிலி K_c பெறுமானத்தின் மாற்றம் ஏற்படும். பொதுவாக, சமநிலை மாறிலியின் வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ள தன்மை தாக்கத்தின் ΔH இன் குறியில் தங்கியுள்ளது.

- புறவெப்பத் தாக்கத்திற்குரிய (ΔH மறைப்பெறுமானம் உடையது) சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலையை அதிகரிக்கக் குறைவடையும்.

  நாம் தாக்கத்தை : தாக்கிகள் $\rightleftharpoons$ விளைவுகள் + வெப்பம் ($\Delta < H$) என எழுதலாம்.

- அகவெப்பத் தாக்கத்திற்குரிய (நேர் ΔH) சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்கும்

  நாம் தாக்கத்தை : தாக்கிகள் + வெப்பம் $\rightleftharpoons$ விளைவுகள் ($\Delta H > O$) என எழுதலாம்.

மேலுள்ள தாக்கங்களின்படி, புறவெப்பத் தாக்கத்தில் வெப்பத்தை ஒரு விளைபொருளாகக் கருதலாம், அகவெப்பத் தாக்கத்தில் ஒரு தாக்கியாகக் கருதலாம். ஒரு தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், தொகுதிக்கு வெபபத்தைச் சேர்த்தலைக் குறிக்கும். ஒரு தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் (வெப்பம் சேர்க்கப்படுகின்றது) இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி புறவெப்பத்தாக்கம் இடப்புறமாக (தாக்கிகள் பக்கம்) நகரும். மாறாக அகவெப்பத்தாக்கத் தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் வலப்புறமாக (விளைவுகள்) பக்கமாக நகரும் ஒரு தாக்கம் வெப்ப இயக்கவியல் ரீதியாக நடுநிலையாக இருந்தால் ($\Delta H_{rxn} = 0$), வெப்பநிலை மாற்றம் சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பை மாற்றாது.

உதாரணம் :

ΔH = +58 kJ mol^{-1} ஆகவுடைய $N_2O_4(g)$ ஆனது $NO_2(g)$, ஆகப் பிரிகையடையும் தாக்கத்தில் வெப்பநிலையின் விளைவை நாம் பரிசோதிக்கலாம். இத்தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$58\ kJ + N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

$$K_c = \frac{[NO_2(g)]^2}{[N_2O_4(g)]}$$

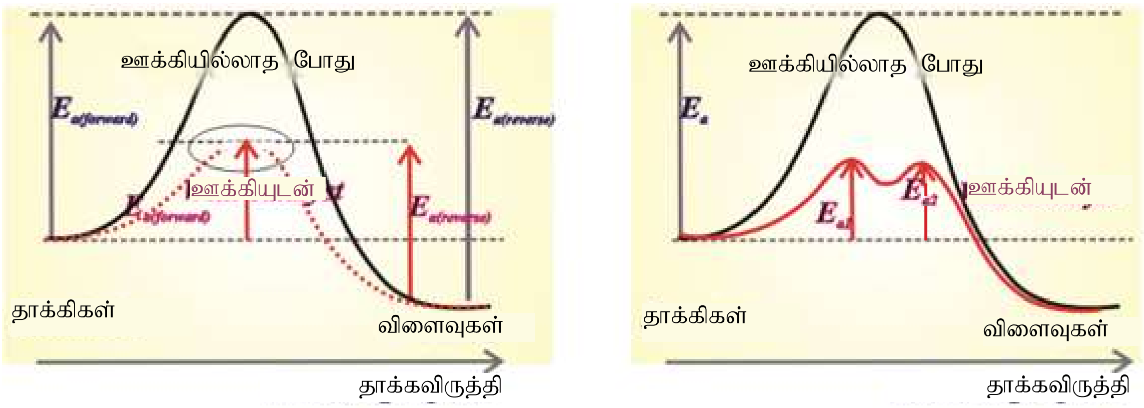
வெப்பநிலையை அதிகரித்தல் (தொகுதிக்கு வெப்பத்தை சேர்த்தல்) தாக்கத்தை முன்னோக்கிச் செலுத்தும் ஒரு அழுத்தமாகும். ஆகவே வெப்பநிலையை அதிகரித்தல், சமநிலையில் N_2 (g) இற்கும் $N_2O_4(g)$ ற்கும் இடையிலான விகிதத்தை அதிகரிக்கும், இது சமநிலை மாறிலி K_c யை அதிகரிக்கும்.

சமநிலையில் உள்ள ஒரு தொகுதியில் வெப்பநிலையின் அதிகரிப்பின் விளைவைப் பின்வருமாறு சுருக்கிக் கூறலாம். ஒரு அகவெப்பத்தாக்கத்தில் வெப்பநிலை அதிகரிப்பு, சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தை அதிகரிக்கும், ஒரு புறவெப்பத் தாக்கத்திற்குச் சமநிலை மாறிலி குறையும், வெப்பவியல் ரீதியாக நடுநிலையான தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலியில் விளைவை ஏற்படுத்தாது.

சுருக்கமாக, ஒரு சமநிலைத் தொகுதியின் அமைப்பை மூன்று விதமான அழுத்தங்களாக மாற்றலாம். தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளைச் சேர்த்தல் அல்லது அகற்றல், மொத்த அமுக்கத்தை அல்லது கனவளவை மாற்றல், தொகுதியின் வெப்பநிலையை மாற்றல். உகந்ததல்லாத சமநிலை மாறிலியை உடைய ஒரு தாக்கம், தாக்கத்தின் விளைபொருட்களில் ஒன்றைத் தொடர்ச்சியாக அகற்றுவதன் மூலம் முற்றுப் பெறச் செய்யலாம். வெவ்வேறு எண்ணிக்கை மூலக்கூறுகளை உடைய வாயுத்தாக்கிகள் வாயு விளைபொருட்கள் உடைய சமநிலைகள், கனவளவு அல்லது அமுக்க மாற்றங்களுக்கு உணர்திறனுடையவை, உயர் அமுக்கங்கள், குறைந்தளவு வாயு மூலக்கூறுகள் உடைய பக்கமாகச் சாத்தியமாக இருக்கும். புறவெப்பத்தாக்கத்திலிருந்து வெப்பத்தை அகற்றல் விளைவுகள் உருவாவதைச் சாத்தியமாக்கும், அகவெப்பத் தாக்கத்திலிருந்து வெப்பத்தை அகற்றல் தாக்கிகள் உருவாவதைச் சாத்தியமாக்கும்.

சமநிலையில் ஊக்கியின் விளைவு

ஒரு தாக்கத்திற்கு ஊக்கியைச் சேர்த்தால் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்படும். ஒரு புதிய தாழ்ந்த - சக்தி மற்றும் பாதையை வழங்கித் தாக்க வீதத்தை அதிகரிக்கும் முன்முக பின்முக தாக்கங்கள் ஒரே தாண்டல் நிலையினூடாகச் செல்வதனால், ஒரு ஊக்கி முன்முக, பின்முக தாக்கங்களின் ஏவற் சக்தியைத் திட்டமாக ஒரே அளவால் குறைக்கும். ஊக்கி இல்லாதபோது தாக்கக் கலவை சமநிலையில் இருப்பின் (அதாவது முன்முக, பின்முக தாக்க வீதங்கள் சமம்), ஊக்கியைச் சேர்த்த பின்பும் அது சமநிலையிலேயே இருக்கும். காரணம் முன்முக பின்முக வீதங்கள் விரைவானவை எனினும் சமமாகவே காணப்படும். தாக்கக் கலவை சமநிலையில் இல்லாதிருப்பின் ஊக்கி சமநிலையை அடையும் வீதத்தை ஆர்முடுகலடையைச் செய்யும், ஆனால் சமநிலைக் கனவளவின் அமைப்பில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாது, காரணம் சமநிலைச் செறிவுகளில் ஊக்கி விளைவை ஏற்படுத்தாது. ஊக்கி சமப்படுத்தப்பட்ட சமன்பாட்டில் காணப்படுவதும் இல்லை சமநிலை மாறிலிக் கோவையில் காணப்படுவதில்லை. (ஊக்கி தாக்கத்தில் செலவழிவதில்லை, அவை மொத்த வீதச் சமன்பாட்டில் கருதப்படுவதில்லை, இதனால் ஊக்கி, தாக்கத்தின் சமநிலையைப் பாதிக்காது, தாக்க வீதத்தை மாத்திரம் பாதிக்கும்) ஊக்கி சமநிலைத் தாக்கத்தை மாற்றுவதில்லையாயினும், தாக்கத்திற்குரிய சிறப்பு நிபந்தனைகளைத் தெரிவு செய்வதில் முக்கியமாகச் செல்வாக்குச் செலுத்துகின்றது.



(a) (b)

உரு 2.14 ஊக்கி உள்ளபோதும், ஊக்கி இல்லாதபோதும் தாக்க வரைபடங்களை ஒப்பிடல். ஒரு தாக்கத்திற்கு ஊக்கியைச் சேர்க்கும்போது, (a) யில் காட்டியவாறு ஒரு புதிய தாழ்ந்த சக்தி உடைய மாற்றுப் பாதையை வழங்குவதன் மூலம் வீதத்தை அதிகரிக்கின்றது. அத்துடன் (b) யில் காட்டியவாறு தாக்கம் பலபடிகளை உடைய ஒத்த பாதையை இடைநிலையினூடாகத் தெரிவு செய்யலாம்.

உதாரணமாக அமோனியாவை ஏபர் முறைத் தொகுப்பில், தாக்கம் $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ புறவெப்பத்திற்குரியது. அதன் சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் குறைகின்றது, தாழ்வெப்பநிலைகளிலேயே $NH_3(g)$ இன் சிறப்பான அளவு விளைவுகள் பெறப்படுகின்றன. எனினும் அத்தாழ் வெப்பநிலைகளில் சமநிலைகள் சிறந்தளவு விளைவுகளைத் தருகின்றன, ஆனால் மெதுவான வீதங்கள், உயர் வெப்பநிலைகள் திருப்தியளிக்கக் கூடிய வீதங்களைத் தருகின்றன. ஆனால் மிகக் குறைந்தளவு விளைவுகள் இந்தச் சிக்கலான நிலைக்கான விடை ஒரு ஊக்கியைப் பயன்படுத்தல் ஆகும். சில உலோக ஒட்சைட்டுகளுடன் கலக்கப்பட்ட இரும்புக் ஊக்கி தாக்கத்தை சமநிலையில் $NH_3(g)$ யின் செறிவு நியாயமான உகந்தளவாக இருக்கும் வெப்பநிலையில் தாக்கம் திருப்தியளிக்கக் கூடிய வீதத்தில் நிகழச் செய்கின்றது. $NH_3(g)$ இன் விளைவைத் தாக்கத்தை உயர் அமுக்கத்தில் நடாத்துவதன் மூலம் மேலும் விருத்தி செய்யலாம். அமோனியாவைக் கைத்தொழில் ரீதியாகத் தொகுப்பதிற்குரிய எடுத்துக்காட்டான தாக்க நிபந்தனைகள் 400 – 500 ^{o}C *யும்* 130 - 300 atm உம் ஆகும்.

பின்வரும் அட்டவணை ஒரு சமநிலைத் தொகுயில் பிரயோகிக்கும் அழுத்தங்களிற்குப் பதிலளிக்குமாறு சமநிலையின் நகர்வினைச் சுருக்கியளிக்கின்றது.

அட்டவணை 2.1 பிரயோகிக்கப்படும் அழுத்தங்களிற்குச் சமநிலைத் தொகுதியின் வெளிப்பாடு

அழுத்தம்	தொகுதியின் வெளிப்பாடு	சமநிலை மாறிலியில் விளைவு
மாறா வெப்பநிலையில் செறிவு அதிகரிப்பு	தொகுதியின் சமநிலை இடப்பட்ட தாக்கி அல்லது விளைவைக் குறைக்குமாறு நகரும்	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள், யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதத்தை மாறாது வைத்திருக்குமாறு மாற்றமடையும்
மாறா வெப்பநிலையில் செறிவு குறைப்பு	அகற்றப்பட்ட தாக்கி அல்லது விளைவை அதிகரிக்குமாறு தொகுதியின் சமநிலை நகரும்	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதத்தை மாறாது வைத்திருக்குமாறு மாற்றமடையும்.

மாறா வெப்பநிலையில் கனவளவு அதிகரிப்பு (அமுக்க குறைப்பு)	தொகுதியின் சமநிலை வாயு இனங்களின் அளவு கூடுதலான பக்கம் நகரும். (இரு பக்கங்களிலும் வாயு இனங்களின் எண்ணிக்கை சமம் எனின்) (புறவெப்ப/அகவெப்பத் தன்மையைக் கருதுக)	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதம் மாறா திருக்குமாறு மாறும்
மாறா வெப்பநிலையில் கனவளவு குறைப்பு (அமுக்கத்தில் அதிகரிப்பு)	தொகுதியின் சமநிலை வாயு இனங்களின் அளவு குறையும் பக்கமாக நகரும் (இரு பக்கங்களிலும் வாயு இனங்களின் எண்ணிக்கை சமம் எனின்) (புறவெப்ப/அகவெப்பத் தன்மையைக் கருதுக)	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதம் மாறா திருக்குமாறு மாறும்.
வெப்பநிலை அதிகரிப்பு	சேர்க்கப்படும் வெப்பத்தை உபயோகித்து அகவெப்பத் தாக்கம் சாத்தியமாக்கப்படும்.	சமநிலை மாற்றமடையும் காரணம் சமநிலைத்தானம் நகர்கின்றது.
வெப்பநிலை குறைப்பு	கூடுதலான வெப்பத்தை வெளியிட்டு புறவெப்ப தாக்கம் சாத்தியமாக்கப்படும்	சமநிலை மாறிலி மாற்ற மடையும் காரணம் சமநிலைத் தானம் நகர்கின்றது.
ஒரு ஊக்கியை சேர்த்தல்	தொகுதியில் மாற்றம் இல்லை காரணம் ஊக்கி முன்முக, பின்முகத் தாக்க வீதங்களை ஒரேயளவிற்கு அதிகரிக்கும் இங்கு நிகழ்வது தொகுதிச் சமநிலையை விரைவாக அடைவது மட்டுமேயாகும்.	மாற்றம் இல்லை
ஒரு சடத்துவ வாயுவைச் சேர்த்தல் (மாறாக் கனவளவில்)	தொகுதியில் மாற்றம் இல்லை. காரணம் அது தாக்கத்தில் பங்கெடுப்பதில்லை	மாற்றம் இல்லை

2.2 நீர்க்கரைசல்களில் அயன்சமநிலை

இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பதார்த்தங்களின் ஓரினமான கலவை என ஒரு கரைசலை வரையறுக்கலாம். சிறிய அளவில் காணப்படும் அல்லது கரைக்கப்பட்ட பதார்த்தம் கரைய மாகும். அதிகளவில் காணப்படும் பதார்த்தம் கரைப்பான் ஆகும். ஒரு கரைசல் வாயுவாக (வளி) போன்ற) திண்மமாக (கலப்புலோகம் போன்ற) அல்லது திரவமாகக் (உதாரணமாக கடல் நீர்) காணப்படலாம். இப்பகுதியில் நாம் நீர்க் கரைசல்களை மாத்திரம் கலந்துரையாடு வோம். இக்கரைசல்களில் கரையம் ஆரம்பத்தில் திரவமாக அல்லது திண்மமாகவும் கரைப்பான் நீராகவும் கரைசல் தோன்றியவுடன் பதார்த்தம் அயன் வடிவத்தில் நீர் அவத்தையில் சமநிலையி லுள்ளதாகவும் கருதுவோம்.

அயன்கள் மாத்திரம் சம்பந்தப்படும் பெருமளவிலான சமநிலைகள் உள்ளன. சீனியின் நீர்க் கரைசல் மின்னைக் கடத்துவதில்லை என்பது மிகவும் தெரிந்த ஒன்றாகும். எனினும் பொதுவான உப்பை (சோடியம் குளோரைட்டு) நீரினுள் இட்டதும், அக்கரைசல் மின்னைக் கடத்தும். அத்துடன் மின்கடத்துதிறன் பொது உப்பின் செறிவு அதிகரிக்க, அதிகரிக்கின்றது. பதார்த் தங்களை அவற்றின் மின்கடத்துதிறனை அடிப்படையாக உபயோகித்து மைக்கல் பரடே அவற்றை இரு வகைகளாகப் பாகுபடுத்தினார். ஒரு வகைப் பதார்த்தங்கள் அவற்றின் நீர்க்கரைசல்களில் மின்னைக் கடத்தும், அவை மின்பகுபொருட்கள் என அழைக்கப்படும். மற்றைய வகை மின்னைக் கடத்தமாட்டா, அவை மின்பகாப்பொருட்கள் எனப்படும். பரடே மின்பகுபொருட்களை மேலும் வன், மென் மின்பகுபொருட்கள் எனப் பாகுபடுத்தினார். வன்மின்பகுபொருட்கள் நீரில் கரையும் போது அனேகமாக முற்றாக அயனாக்கமடையும், மென்மின்பகு பொருட்கள் பகுதியாக மாத்திரம் அயனாக்கமடையும். உதாரணமாகச் சோடியம் குளோரைட்டின் நீர்க்கரைசல் முழுவதும் சோ-டியம் அயன்கள், குளோரைட்டு அயன்கள் என்பவற்றை உடையது, அதாவது

$$NaCl\ (S) \longrightarrow Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பனவும் மின்பகுபொருட்கள் ஆகும். ஐதரோக்குளோரிக்கமிலம் (HCl), நைத்திரிக்கு அமிலம் (HNO_3) போன்ற சில அமிலங்கள் வன்மின்பகுபொருட்கள் இவ்வமிலங்கள் நீரில் முற்றாக அயனாக்கமடைகின்றன: உதாரணமாக ஐதரசன் குளோரைட்டு வாயு நீரில் கரையும் போது, நீரேற்றப்பட்ட H^{+} உம் Cl^{-} உம் உருவாகின்றன.

$$HCl(aq) \longrightarrow H^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

அல்லது தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

எனினும் அசற்றிக்கு அமிலம் பிரதானமாக அயனாக்கமடையாத அசற்றிக்கு அமில மூலக் கூறுகளை உடையது அத்துடன் சில அசற்றேற்று அயன்களையும் புரோத்தன்களையும் உடையது. அதாவது,

$$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^{-}(aq) + H^{+}(aq)$$

அல்லது தாக்கத்தை நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$$

$\longrightarrow$ (தனி அம்புக்குறி), HCl இன் முற்றான அல்லது அனேகமாக 100% அயனாக்கத்தைக் குறிப்பதற்குப் பயன்படுத்துவதை நாம் அவதானிக்கலாம். அத்துடன் HCl கரைசல் சுயாதீன HCl(aq) மூலக்கூறு களைக் கொண்டிருப்பதில்லை எனவும் அவை $H_3O^{+}(aq)$ ஆகவும் $Cl^{-1}(aq)$ ஆகவும் முற்றாகப் பிரிகையடைந்துள்ளதையும் நாம் விளங்கிக்கொள்ளலாம். அசற்றிக்கு அமிலத்தில்

ஒரு $\rightleftharpoons$ (இரட்டை அம்புக்குறி), நீரில் அதன் அயனாக்கம் பகுதியான அல்லது 5% அயனாக் கத்திலும் குறைவானதையும் தாக்கம் மீள் தன்மையுடையது எனவும் குறிக்கப் பயன்படு-த்தப்படுகின்றது. ஆரம்பத்தில் ஒரு குறித்த எண்ணிக்கை CH_3COOH மூலக்கூறுகள் $CH_3COO^-(aq)$, $H^+(aq)$ அயன்களாக உடைக்கப்படுகின்றன. நேரம் செல்ல, சில $CH_3COO^-(aq)$, $H^+(aq)$ அயன்கள் மீள இணைந்து CH_3COOH மூலக்கூறுகளாகின்றன. பின்பு அமில மூலக்கூறுகள் அயனாக்கமடையும் வீதமும், அயன்கள் மீள இணையும் வீதமும் சமனாகின்ற நிலை எய்தப்படுகின்றது. இந்நிலை இரசாயனச் சமநிலையாகும். தொகுதியிலுள்ள ஒவ்வொரு இனத்தினதும் பௌதீகநிலை குறித்துக் காட்டப்படுவது மிக முக்கியமாகும். இனங்கள் நீர் ஊடகத் திலுள்ளன எனக் குறிப்பதற்கு (aq) உபயோகிக்கப்படுகின்றது. மேலும் நீரின் (கரைப்பான்) அளவு மிக அதிகமாகவுள்ளபோது, தனிப்புரோத்தன் H^+ மிகவும் தாக்குதிறனுள்ளது. நீர்க் கரைசல்களில் H^+ தனித்து இருக்கமுடியாது. எனவே அது கரைப்பான் நீர் மூலக்கூறின் ஒட்சிசன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டு முக்கோணக் கூம்பக வடிவமுடைய நீரேற்றப்பட்ட புரோத்தனைத் தருகின்றது. அது ஐதரோனியம் அயன், $H_3O^+(aq)$ என அழைக்கப்படுகின்றது. $H^+(aq)$, $H_3O^+(aq)$ ஆகிய இரண்டும் ஒன்றையே குறிக்கின்றன என்பதைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். அதாவது ஒரு புரோத்தன் அல்லது ஒரு நீரேற்றப்பட்ட புரோத்தன்.

மேலுள்ள எளிய விளக்கங்களின்படி, மென்மின்பகுபொருட்களில் அயன்களிற்கும் அயனாகாத மூலக்கூறுகளிற்குமிடையில் சமநிலை உருவாக்கப்படுகின்றது என்பதை நாம் குறித்துக்கொள்ளலாம். இவ்வகையான நீர்க்கரைசலிலுள்ள அயன்கள் சம்பந்தப்படும் சமநிலை அயன் சமநிலை என அழைக்கப்படும். அமிலங்கள், மூலங்கள், உப்புகள் என்பன மின்பகுபொருட்கள் என்னும் வகைக்குக் கீழே வருகின்றன. அவை வன் அல்லது மென் மின்பகுபொருட்களாகத் தொழிற்படலாம்.

2.2.1 அமிலங்கள், மூலங்கள் (மற்றும் உப்புகள்)

இயற்கையில் அமிலங்கள், மூலங்கள், உப்புகள் பரந்த அளவில் காணப்படுகின்றன. ஐதரோக் குளோரிக்கு அமிலம் நாளொன்றுக்கு 1.2 -1.5 L அளவில் எமது உதரத்தின் (வயிற்றின்) சுவரினால் சுரக்கப்படும் உதரச்சாறில் உண்டு, இவ்வமிலம் சமிபாட்டுச் செயற்பாடுகளுக்கு அத்தியாவசிய மானது. அசற்றிக்கு அமிலம் வினாகிரியில் முக்கிய கூறு என அறியப்பட்டுள்ளது. எலுமிச்சம்பழம், தோடம்பழம் என்பவற்றின் சாறுகள் சித்திரிக்கு அமிலம், அஸ்கோபிக்கு அமிலம் என்பவற்றை உடையன. அனேக அமிலங்கள் புளிப்புச் சுவையுடையன. அமிலம் (acid) என்னும் சொல் புளிப்பு என்னும் கருத்துடைய லத்தீன்மொழிச் சொல் “acidusi” இலிருந்து பெறப்பட்டது. அமிலங்கள் நீலப் பாசிச்சாயத்தாளைச் சிவப்பாக மாற்றும் எனவும் உலோகங்களுடன் தாக்கமுறும்போது ஈர்ஐதரசனை (H_2) வெளியேற்றும் எனவும் அறியப்பட்டுள்ளன. இதேபோல் மூலங்கள் சிவப்புப் பாசிச்சாயத்தாளை நீலநிறமாக மாற்றும், கசப்பு சுவை உடையன, வழுவழுப்பான உணர்வுடையன. ஒரு மூலத்திற்குப் பொதுவான உதாரணம் கழுவுவதற்குப் பயன்படுத்தும் கழுவற்சோடா ஆகும். அமிலங்களையும் மூலங்களையும் சரியான விகிதத்தில் கலக்கும்பொழுது அவை ஒன்றோடொன்று தாகக்முற்று உப்புகளைத் தரும். சில பொதுவாக அறியப்பட்ட உப்புகளுக்கு உதாரணங்களாவன சோடியம் குளோரைட்டு, பேரியம் சல்பேற்று, சோடியம் நைத்திரேற்று. நீரில் ஐதரோகுளோரிக் அமிலத் தின் அயனாக்கத்தை அசற்றிக் அமிலத்துடன் ஒப்பிடும் பொழுது இரண்டும் முனைவுப் பங்கீட்டு மூலக்கூறுகளாக உள்ளபோதும் முன்னையது ($HCl(aq)$ அதன் ஆக்கக்கூறு அயன்களாக முற்றாக அயனாக்கமடைந்துள்ளது, அதேவேளை பின்னையது ($CH_3COOH(aq)$) பகுதியாகவே மட்டும் அயனாக்கமடைந்துள்ளது (<5%) எவ்வளவு தூரத்திற்கு அயனாக்கமடைந்துள்ளது என்பது பிணைப்பு வலிமையிலும், உருவாகும் அயன்கள் எவ்வளவு தூரத்திற்கு நீரேற்றப்படுகின்றன என்பதிலும் தங்கியுள்ளது.

அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றின் ஆரினியசு எண்ணக்கரு

ஆரினியசு கொள்கைப்படி அமிலங்கள் என்பன நீரில் பிரிகையடைந்து ஐதரசன் அயன்களை $H^+(aq)$ தரும் பதார்த்தங்கள் ஆகும். மூலங்கள் என்பன ஐதரொட்சில் அயன்களை $OH^-(aq)$ உருவாக்கும் பதார்த்தங்கள் ஆகும். ஒரு அமிலம் $HX(aq)$ ன் அயனாக்கம் பின்வரும் சமன் பாடுகள் மூலம் எடுத்துக் காட்டப்படலாம்.

$$HX(aq) \longrightarrow H^+(aq) + X^-(aq)$$

அல்லது

$$HX(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + X^-(aq)$$

இதேபோல் MOH(aq) போன்ற மூல மூலக்கூறு நீர்க்கரைசலில் பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க அயனாக்கமடையும்:

$$MOH(aq) \longrightarrow M^+(aq) + OH^-(aq)$$

ஐதரொட்சில் அயனும் நீர்க்கரைசலில் நீரேற்றப்பட்ட வடிவத்தில் ($H_3O_2^-(aq)$) நிலவுகின்றது. (காணப்படும்) அமிலம், மூலம் ஆகியவற்றின் ஆரினியசு எண்ணக்கரு நீர்க்கரைசல்களுக்கு மட்டுமே பயன்படுத்தப்படலாம். அத்துடன் ஐதரொட்சில் கூட்டத்தைக் கொண்டிருக்காத அமோனியா போன்ற பதார்த்தங்களின் மூலத்தன்மைக்குப் பொறுப்புக் கூறவில்லை என்பவற்றிலிருந்து எல்லைப் படுத்தப்படுகின்றது.

அமிலங்கள் மூலங்கள் என்பனவற்றின் புரோன்ஸ்ரட் - லௌரி (Bronsted - Lowry) வரைவிலக்கணம்

இரசாயினி (இரசாயன விஞ்ஞானி), ஜோஆன்ஸ் புரோன்ஸ்ரட் (Johannes Bronsted) ஆங்கில இரசாயினி தோமஸ் M. லௌரி (Thomas M. Loury) ஆகிய இருவரும் மிகவும் பொதுவான ஒரு வரைவிலக்கணத்தை அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றிற்குக் கொடுத்தனர். புரோன்ஸ்ரட் லௌரி கொள்கைப்படி அமிலம் என்பது ஒரு ஐதரசன் அயனை H^+ வழங்கும் ஆற்றல் உடைய பதார்த்தம், மூலங்கள் என்பன ஒரு ஐதரசன் அயனை, H^+ ஏற்கும் ஆற்றல் உடைய பதார்த்தங்கள் ஆகும். சுருக்கமாக அமிலங்கள் என்பன புரோத்தன் வழங்கிகள், மூலங்கள் என்பன புரோத்தன் வாங்கிகள். உதாரணமாக, $HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$ இங்கு HCl(aq) மூலக்கூறு ஒரு புரோத்தனை நீரிற்கு வழங்கி $Cl^-(aq)$, $H_3O^+(aq)$ அயன்கள் உருவாவதை நாம் பார்க்கலாம். அதாவது HCl(aq) ஐ புரோன்ஸ்ரட் அமிலமாகப் பாகுபடுத்தலாம், காரணம் அது ஒரு H^+ அயனை வழங்கலாம். (அத்துடன் $H_2O(l)$ மூலக்கூறு அப்புரோத்தனை ஏற்கின்றது, மூலமாகத் தொழிற்படுவதை நாம் பார்க்கலாம் : மேலும் இத்தன்மையின் ஆழமான அறிவு இணை அமில - மூலச் சோடிகள் பற்றிய பின்னைய பகுதியில் விளங்கப்படுத்தப்படும்.)

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

இங்கு நாம் $NH_3(aq)$ மூலக்கூறு நீரிலிருந்து ஒரு புரோத்தனை ஏற்று $NH_4^+(aq)$ யும் $OH^-(aq)$யும் தோற்றுவிப்பதைப் பார்க்கலாம். ஆகவே $NH_3(aq)$ ஒரு H^+ அயனை ஏற்கக்கூடியதாக இருப்பதால் அதனை புரோன்ஸ்ட் மூலம் எனப் பாகுபடுத்தலாம்.

லூயிஸ் அமிலங்கள், மூலங்கள்

1923இல் G.N.லூயிஸ் அமிலத்தை இலத்திரன் சோடி வாங்கி இனமாகவும், மூலத்தை இலத்திரன் சோடி வழங்கி இனமாகவும் வரையறுத்தார். மூலங்களைக் கருதும்பொழுது புரோன்ஸ்ரட் - லௌரிக்கும் லூயிஸ் எண்ணக்கருக்களிற்கிடையே பெரிய வேறுபாடு இல்லை, இரண்டினதும் மூலம் தனிச்சோடியை வழங்குகின்றது. எனினும் லூயிஸ் எண்ணக்கருவில் அதிகளவு அமிலங்கள் புரோத்தன்களைக் கொண்டிருப்பதில்லை. இலத்திரன் பற்றாக்குறையுடைய BF_3 யானது NH_3யுடன் நிகழ்த்தும் தாக்கம் ஒரு மாதிரி உதாரணமாகும். BF_3 யானது புரோத்தனைக் கொண்டிருக்கவில்லை, எனினும் NH_3 யுடன் அதிலுள்ள தனிச்சோடி இலத்திரன்களை ஏற்று அமிலமாகத் தாக்கம் புரிகின்றது. இத்தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எடுத்துக் காட்டலாம்.

$$BF_3 + :NH_3 \longrightarrow BF_3 : NH_3$$

இலத்திரன் பற்றாக்குறையுடைய இனங்கள் $AlCl_3$, Co^{3+}, Mg^{2+} போன்றன லூயிஸ் அமிலங்களாகத் தொழிற்படலாம். அதேவேளை ஒரு இலத்திரன் சோடியை வழங்கக்கூடிய இனங்களான H_2O, NH_3, OH^- போன்றன லூயிஸ் மூலங்களாகத் தொழிற்படலாம்.

2.2.2 இணை அமில - மூலச் சோடிகள்

அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றின் புரோன்ஸ்ரட் வரைவிலக்கணத்தை இணை அமில - மூலச் சோடி என்னும் எண்ணக்கருவிற்கு மேலும் விரிவுபடுத்தலாம். இணை அமில - மூலச் சோடியை ஒரு அமிலம் அதன் இணை மூலம் அல்லது ஒரு மூலம் அதன் இணை அமிலம் என வரை விலக்கணப்படுத்தலாம். புரோன்ஸ்ரட் அமிலத்திலிருந்து ஒரு புரோத்தனை அகற்றிய பின்பு எஞ்சும் மீதி அப்புரொன்ஸ்ரட் அமிலத்தின் இணைமூலம் ஆகும். எதிரிடையாக ஒரு புரோன்ஸ்ரட் மூலத் திற்கு ஒரு புரோத்தனைச் சேர்ப்பதனால் இணை அமிலம் (உருவாகின்றது) விளைவாகின்றது.

நீரில் $NH_3(aq)$ வின் பகுதியான பிரிகையைக் கருதுக.

மூலம் 1 ↓   இணை அமிலம் 1 ↓

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

↑ அமிலம் 1   ↑ இணைமூலம்1

ஐதரொட்சில் அயன்களின் பிரசன்னம் காரணமாக ஒரு காரச்கரைசல் தோன்றியுள்ளது. இத்தா-க்கத்தில், நீர்மூலக்கூறு புரோத்தன் வழங்கியாகவும் அமோனியா மூலக்கூறு புரோத்தன் வாங்கியா-கவும் தொழிற்படுகி ன்றன. ஆகவே இவை முறையே லௌரி - புரோன்ஸ்ரட் அமிலம், மூலம் என அழைக்கப்படுகின்றன. எதிர் மாறான தாக்கத்தில் $NH_4^+(aq)$ லிருந்து H^+ ஆனது $OH^-(aq)$ ற்கு மாற்றீடு செய்யப்படுகின்றது. இதில் $NH_4^+(ag)$ ஒரு புரொன்ஸ்டட் அமிலமாகவும் அதேவேளை $OH^-(aq)$ புரொன்ஸ்டட் மூலமாகவும் தொழிற்படுகின்றன. ஒரு புரோத்தனால் மாத்திரம் வேறுபடும் அமில - மூலச்சோடி இணை அமில - மூலச்சோடி என அழைக்கப்படும். எனவே $OH^-(aq)$ ஆனது அமிலம் H_2O வின் இணை மூலம் எனவும் $NH_4^+(aq)$ ஆனது மூலம் $NH_3(aq)$ வின் இணை அமிலம் எனவும் அழைக்கப்படும். புரோன்ஸ்ரட் அமிலம் ஒரு வன்னமிலாக இருப்பின் அதன் இணை மூலம் மென்மூலமாகவும் அதன் மறுதலையாகவும் காணப்படும். இணை அமிலம் ஒரு மேலதிக புரோத்தனையும் ஒவ்வொரு இணை மூலமும் ஒரு புரோத்தன் குறைவையும் கொண்டிருக்கும் எனக் குறிப்பிடலாம்.

நீரில் அசற்றிக் அமிலத்தின் $CH_3COOH(aq)$ அயனாக்கத்தை உதாரணமாகக் கருதுக. $CH_3COOH(aq)$ ஒரு புரோத்தனை நீர் மூலக்கூறிற்கு வழங்குவதன் மூலம் அமிலமாகவும் நீர் மூலமாகவும் தொழிற்படும்.

மூலம் 1 ↓   இணை அமிலம் 1 ↓

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

↑ அமிலம் 1   ↑ இணைமூலம் 1

மேலுள்ள சமன்பாட்டில் நீர் புரோத்தனை ஏற்பதனால் மூலமாகத் தொழிற்படுகின்றது என்பதனைப் பார்க்கலாம். $CH_3COOH(aq)$ விலிருந்து நீர் புரோத்தனை ஏற்பதனால் $H_3O^+(aq)$ என்னும் இனம் உருவாக்கப்படுகின்றது. ஆகவே $CH_3COO^-(aq)$ ஆனது $CH_3COOH(aq)$ அமிலத்தின் இணை மூலமாகும். $CH_3COOH(aq)$ ஆனது $CH_3COO^-(aq)$ மூலத்தின் இணை அமிலமாகும். இதேபோல் H_2O வானது $H_3O^+(aq)$ அமிலத்தின் இணை மூலமாகும். $H_3O^+(aq)$ ஆனது மூலம் H_2O வின் இணை அமிலமாகும்.

நீரானது அமிலமாகவும் மூலமாகவும் இரட்டை வகிபங்கினை வகுத்தலை அவதானித்தல் சுவாரஷ்ய மாகவுள்ளது. CH_3COOH அமிலத்துடனான தாக்கத்தில், நீர் ஒரு மூலமாகத் தொழிற்படுகின்றது, அதேவேளை அமோனியாவுடன் நீரானது புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகத் தொழிற்படுகின்றது.

உதாரணம் 2.12

(i) பின்வரும் புரோன்ஸ்ரட் அமிலங்களுக்கு இணை மூலங்களாகக் காணப்படக்கூடியவை எவை? HF, H_2SO_4, HCO_3^-

விடை

ஒவ்வொரு வகையிலும் இணை மூலங்கள் ஒவ்வொரு புரோத்தனைக் குறைவாகக் கொண்டிருக்க வேண்டும். ஆகவே ஒவ்வொரு புரோத்தன் குறைவாகவுள்ள மூலங்களாவன முறையே F^-, HSO_4^-, CO_3^{2-}

(ii) பின்வரும் புரோன்ஸ்ரட் மூலங்களுக்குரிய இணை அமிலங்களை எழுதுக: NH_2^-, NH_3, $HCOO^-$

விடை

ஒவ்வொரு வகையிலும் இணை அமிலம் ஒவ்வொரு புரோத்தனை மேலதிகமாகக் கொண்டிருக்க வேண்டும். ஆகவே இணை அமிலங்கள்: முறையே NH_3, NH_4^+, HCOOH

2.2.3 அமிலங்கள், மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக்கம்

இரசாயன, உயிரியல் தொகுதிகளில் அனேக அயனாக்கங்கள் நீர் ஊடகத்தில் நிகழ்வதால் அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றிற்கு ஆரினியசு எண்ணக்கரு அமிலங்கள், மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக் கத்திற்குப் பயன்படுகிறது. பேர்குளோரிக்கு அமிலம் ($HClO_4$) ஐதரோகுளோரிக்கு அமிலம் (HCl), ஐதரோபுரோமிக்கு அமிலம் (HBr), ஐதரோஅயடிக்கு அமிலம் (HI) நைத்திரிக்கு அமிலம் (HNO_3), சல்பூரிக்கு அமிலம்(H_2SO_4) போன்ற வன்னமிலம்களுக்கு வன்மை என்னும் பதம் உபயோ கிப்பதன் காரணம் அவை அனேகமாக முற்றாக அவற்றின் "கூறு" அயன்களாக நீர் ஊடகத்தில் பிரிகையடைகின்றன. அதன் மூலம் புரோத்தன் (H^+) வழங்கிகளாகத் தொழிற்படுகின்றன, அதே போல் இலித்தியம் ஐதரொக்சைட்டு (LiOH), சோடியம் ஐதரொக்சைட்டு (NaOH), பொற்றாசியம் ஐதரொக்சைட்டு (KOH), சீசியம் ஐதரொக்சைட்டு (CsOH), பேரியம் ஐதரொக்சைட்டு $Ba(OH)_2$ போன்ற வன்மூலங்கள் நீர் ஊடகத்தில் அனேகமாக முற்றாக அயன்களாகப் பிரிகையடைந்து ஐதரொட்சில் அயன்களைத் தருகின்றன. ஆரினியசின் எண்ணக்கருவின்படி அவை வன் அமிலங்கள், மூலங்கள், காரணம் அவை ஊடகத்தில் முற்றாகப் பிரிகையடைந்து முறையே H_3O^+, OH^- அயன்களை உருவாக்கும்.

அமிலம் அல்லது மூலத்தின் வன்மை, அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றின் புரோன்ஸ்ரட் - லௌரி எண்ணக்கருவிலும் அளவிடப்படலாம். வன்னமிலம் குறிப்பது சிறந்த புரோத்தன் வழங்கியையும், வன் மூலம் குறிப்பது சிறந்த புரோத்தன் வாங்கியையும் ஆகும். மென்னமிலம் HA யின் அமில - மூல பிரிகைச் சமநிலையைக் கருதுக.

மூலம் 1 (↓ H_2O), இணை அமிலம் 1 (↓ H_3O^+)

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

அமிலம் 1 (↑ HA), இணைமூலம் 1 (↑ A^-)

நாம் முன்பு பார்த்தவாறு அமிலம் (அல்லது மூலம்) பிரிகைச் சமநிலை இயக்கத்திற்குரியது, முன்முக, பின்முக திசைகளில் புரோத்தன் இடமாற்றம் நிகழ்கின்றது. சமநிலை இயக்கத்திற் குரியது எனில் நேரத்துடன் எச்சமநிலை சாதகமாக்கப்படும் என்னும் கேள்வி எழுகின்றது. இதன் பின்னால் இயக்குகின்ற விசை யாது? இவ்வினாக்களுக்கு விடையளிக்க நாம் பிரிகைச் சமநிலையில் ஈடுபட்டுள்ள இரு அமிலங்களின் (அல்லது மூலங்களின்) வலிமைகளை ஒப்பிடுவதைப் பார்ப் போம். மேலே குறிப்பிட்ட அமில - பிரிகைச் சமநிலையிலுள்ள இரு அமிலங்கள் HA, H_3O^+ என்பவற்றைக் கருதுக. இவற்றில் எது வலிமையான புரோத்தன் வழங்கி என்பதை நாம் பார்க்க

வேண்டும். எது புரோத்தன் வழங்கலில் மற்றையதை விஞ்சுகின்றதோ அதனை வலிமையான அமிலம் எனக் குறிக்கலாம். சமநிலை வலிமை குறைந்த அமிலப் பக்கம் நகர்த்தப்படும். HA(aq) ஆனது $H_3O^+(aq)$ விலும் வலிமை கூடிய அமிலம் எனின், HA(aq) புரோத்தனை வழங்கும், $H_3O^+(aq)$ அல்ல, கரைசல் பிரதானமாக $A^-(aq)$, $H_3O^+(aq)$ அயன்களைக் கொண்டிருக்கும். சம நிலை வலிமை குறைந்த அமிலம், வலிமை குறைந்த மூலம் ஆகியன உருவாகும் திசையில் நகரும். காரணம் வலிமையான அமிலம் வலிமையான மூலத்திற்கு ஒரு புரோத்தனை வழங்கும்.

நீரில் வன்னமிலம் முற்றாகப் பிரிகையடைவதால், உருவாகும் மூலம் மிக மென்மையாகக் காணப்படும். அதாவது வன்னமிலங்கள் மிக மென் இணை மூலங்களை உடையன. பேர்குளோரிக்கு அமிலம் ($HClO_4$), ஐதரோக்குளோரிக்கு அமிலம் (HCl), ஐதரோபுரோமிக்கு அமிலம் (HBr), ஐதரோ அயடிக்கு அமிலம் (HI), நைத்திரிக்கு அமிலம் (HNO_3), சல்பூரிக்கு அமிலம் (H_2SO4) போன்ற வன்னமிலங்கள் முறையே ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, HSO_4^- ஆகிய நீரிலும் மிக வலிமை குறைந்த இணை மூல அயன்களைத் தருகின்றன. அதேபோல் ஒரு மிக வன் மூலம், மிக மென் இணை அமிலத்தைத் தருகின்றது. மறுபக்கமாக ஒரு மென்னமிலம் HA நீர் ஊடகத்தில் பகுதியாக மாத்திரமே பிரிகையடைவதனால், கரைசல் பிரதானமாக பிரிகையடையாத் HA மூலக்கூறுகளைக் கொண்டிருக்கும். நைத்திரசு அமிலம் (HNO_2), ஐதரோபுளோரிக்கு அமிலம் (HF), அசற்றிக்கு அமிலம் (CH_3COOH) ஆகியன மென்னமிலங்கள் ஆகும். மென்னமிலங்கள் மிக வன் இணை மூலங்களைக் கொண்டிருக்கும் என்பதைக் குறித்துக் கொள்ளவேண்டும். உதாரணமாக, NH_2^-, O^{2-}, H^- என்பன மிகச் சிறந்த புரோத்தன் வாங்கிகள், நீரிலும் (H_2O) மிக வலிமையான மூலங்கள்.

எனவே இணை அமில - மூலச் சோடிகள் பற்றி நாம் பின்வருவனவற்றைத் தொகுக்கலாம்.

- அமிலம் வன்மையாகக் காணப்படின் அதன் இணை மூலம் அளவிடக்கூடிய வலிமையைக் கொண்டிருக்காது. ஆகவே வன்னமிலம் HCl இன் இணை மூலம் Cl^- ஆனது மிக மென் மூலமாகும்.

- நீர் ஊடகத்தில் காணப்படக்கூடிய மிக வன்னமிலம் H_3O^+ ஆகும். H_3O^+ இலும் வலிமையான அமிலங்கள் நீருடன் தாக்கி H_3O^+ ஐயும் அவற்றின் இணை மூலங்களையும் உருவாக்கும். ஆகவே H_3O^+ இலும் வலிமையான அமிலம் HCl, நீருடன் முற்றாகத் தாக்கி H_3O^+ ஐயும் Cl^- ஐயும் உருவாக்கும்.

$$HCl(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$$

  H_3O^+ இலும் வலிமை குறைந்த அமிலங்கள் நீருடன் குறைந்தளவில் தாக்கி H_3O^+ ஐயும் அவற்றின் இணை மூலங்களையும் தரும். உதாரணமாகப் பின்வரும் சமநிலை பிரதானமாக இடப்புறமாகக் காணப்படும்.

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

- நீர்க் கரைசலில் காணப்படக்கூடிய மிக வன் மூலம் OH^- அயனாகும். OH^- இலும் வலிமைகூடிய மூலங்கள் நீருடன் தாக்கமுற்று OH^- ஐயும் அவற்றின் இணை அமிலங்களையும் தரும். உதாரணமாக, ஒட்சைட்டு அயன் (O^{2-}) OH^- இலும் வலிமைகூடிய மூலம், எனவே அது நீருடன் பின்வருமாறு முற்றாகத் தாக்கமுறும்:

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(aq)$$

இதன் காரணத்தினால் நீர்க்கரைசல்களில் ஒட்சைட்டு அயன் காணப்படுவதில்லை.

2.2.4 நீரின் அயனாக்க மாறிலி அதன் அயன்பெருக்கம்

நீரும் சில பதார்த்தங்களும் அமிலமாகவும் மூலமாகவும் தொழிற்படுவதினால் தனித்துவமானவை. மேலுள்ள பகுதியில் நீரில் இதனை அவதானித்துள்ளோம். அமிலம் HA முன்னிலையில் நீர் புரோத்தனை ஏற்று மூலமாகவும், அதேவேளை ஒரு மூலம் B^- முன்னிலையில் நீர் புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகவும் தொழிற்படுகின்றது. தூய நீரில், ஒரு H_2O மூலக்கூறு ஒரு புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகவும், மற்றைய நீர் மூலக்கூறு புரோத்தனை வாங்கி மூலமாகவும் ஒரே

நேரத்தில் தொழிற்படுகின்றன. பின்வரும் சமநிலை காணப்படுகின்றது.

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

அமிலம் மூலம் இணைஅமிலம் இணைமூலம்

மேலுள்ள தாக்கத்தின் கூட்டப்பிரிகை மாறிலி பின்வருமாறு தரப்படுகின்றது.

$$K = \frac{[H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[H_2O(l)]^2}$$

நீர் ஓர் தூய திரவம், அதன் செறிவு மாறிலியாகக் காணப்படும்.

($1.00dm^3$ கரைசலில் நீரின் செறிவு $10^3 gdm^{-3} / 18gmol^{-1} = 55.55moldm^{-3}$, ஒரு மாறிலி) ஆகவே நீரின் செறிவு விடுவிக்கப்படும். ஆகவே $[H_2O(l)]$ ஐ சமநிலை மாறிலியுடன் இணைத்து ஒரு புதிய மாறிலி Kw தரப்படும். இது நீரின் அயன் பெருக்கம் என அழைக்கப்படும்.

அதாவது $K\ [H_2O(l)]^2 = K_w = [H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)$

298 K யில் பரிசோதனை வாயிலாக $H_3O^+(aq)$, $OH^-(aq)$ செறிவுகள் $1.0x10^{-7}moldm^{-3}$ ஆகத் துணியப்பட்டுள்ளன.நீரின் அயனாக்கம் சம எண்ணிக்கையான $H_3O^+(aq)$, $OH^-(aq)$ அயன்களைத் தருகின்றது. 298K யில் K_w இன் பெறுமானம்.

$$K_w = [H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)] = (1 \times 10^{-7}\ mol\ dm^{-3})^2 = 1 \times 10^{-14} mol^2\ dm^{-6}$$

Kw வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ளது, ஒரு சமநிலை மாறிலி என்பன குறித்துக் கொள்ளப்படல் வேண்டும். $[H_3O^+(aq)] = [OH^-(aq)]$ ஆகவுள்ளபோது, நீர்க்கரைசலில் நடுநிலையானது. அமிலக் கரைசலில் மிகையான ஐதரோனியம் அயன்கள் உண்டு, $[H_3O^+(aq)] > [OH^-(aq)]$. காரக் கரைசலில் (மூலத்தன்மையுடைய கரைசலில்) மிகையான ஐதரொக்சைட்டு அயன்கள் உண்டு, $[H_3O^+(aq)] < [OH^-(aq)]$.

2.2.5 pH அளவுத்திட்டம்

ஐதரோனியம் அயன் செறிவை மூலர்த்திறனில் கூடிய வசதியுடையதாக மடக்கை அளவுத்திட்டத்தில் எடுத்துக்காட்டுவது pH அளவுத்திட்டம் என அறியப்பட்டுள்ளது. ஐதரோனியம் அல்லது ஐதரசன் அயன் தொழிற்பாட்டின் ($a_{H_3O^+(aq)}$) அல்லது ($a_{H^+(aq)}$) மடக்கை அடி 10 இன் மறை பெறுமானம் ஒரு கரைசலின் pH என வரையறுக்கப்படுகின்றது. ஐதான கரைசல்களில் ($<0.01mol\ dm^{-3}$) ஐதரசன் அயனின் தொழிற்பாடானது $[H_3O^+(aq)]$ யினால் எடுத்துக்காட்டப்படும் மூலர்த் திறனிற்கு எண் பெறுமானத்தில் சமம். இதற்கு அலகு இல்லை என்பதைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும், அது பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படும்.

($a_{H_3O^+(aq)}$ அல்லது $(a_{H^+}(aq) = [H_3O^+(aq)] / 1mol\ dm^{-3}$

ஆகவே pH இன் வரைவிலக்கணத்திலிருந்து,

$$pH = -\log(a_{H_3O^+(aq)}) = -\log\{[(H_3O^+(aq)] / 1mol\ dm^{-3}\}$$

$[H_3O^+(aq)]$ ற்கு $mol\ dm^{-3}$ அலகு உள்ளதனால்,

$pH = -\log\{[H_3O^+(aq)]\ mol\ dm^{-3} / mol\ dm^{-3}\}$

$pH = -\log\{[H_3O^+(aq)]\}$

அதாவது pH பெறுமானத்திற்கு அலகு இல்லை.

ஆகவே ($10^{-2}moldm^{-3}$) HCl அமிலக் கரைசலின் pH = 2 ஆகக் காணப்படும். இதேபோல் $[OH^-(aq) = 10^{-4}moldm^{-3}$ உம் $[H_3O^+(aq) = 10^{-10}\ moldm^{-3}$ ஆகவுள்ள NaOH கரைசலின் pH =10 ஆகக் காணப்படும். 25°Cயில் தூய நீரில் ஐதரோனியம் அல்லது ஐதரசன் அயன்களின், $[H_3O^+]$ அல்லது $[H^+]=10^{-7}moldm^{-3}$. ஆகவே தூய நீரின் pH,

$$pH = \log (10^{-7} moldm^{-3} / moldm^{-3}) = 7$$

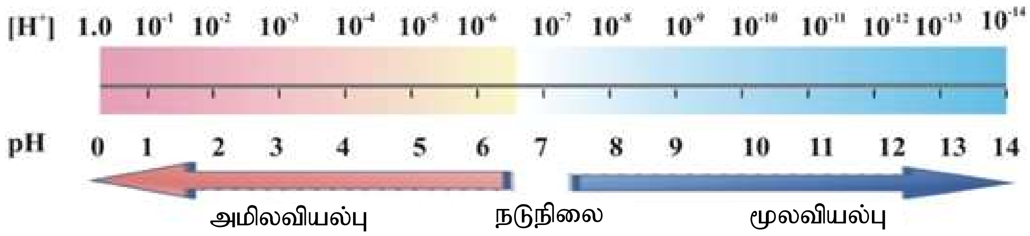
அமிலக் கரைசல்களில் ஐதரசன் அயன் செறிவு, $[H^+]>10^{-7} moldm^{-3}$ அதேவேளை காரக் கரைசல்களில் ஐதரசன் அயன் செறிவு, $[H^+]<10^{-7} mol\ dm^{-3}$ எனவே

நாம் பின்வருமாறு சுருக்கிக் கூறலாம்.

அமிலக் கரைசல் $pH<7$ உடையன

காரக்கரைசல் $pH>7$ உடையன

நடுநிலையான கரைசலில் $pH = 7$



உரு 2.15: pH அளவுத்திட்டத்தின் எளிய தோற்றம் (பார்வை) pH7.0 இல் கரைசல்கள் நடுநிலையானவை எனக் கூறப்படுகின்றன. தாழ்ந்த pH பக்கமாகச் செல்லல் அமிலத்தன்மை அதிகரித்தலாகும் அதேவேளை மறுபக்கமாகச் செல்லல் கரைசல்களின் மூலத்தன்மை அதிகரித்தலாகும். $K_w = [H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)]$

சமன்பாட்டின் இருபக்கங்களிலும் மடக்கையின் மறைப்பெறுமானத்தை எடுக்கும்போது, நாம் பெறுவது

$$-\log K_w = -\log \{[H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)]\}$$

$$pK_w = -\log [H_3O^+(aq)] -\log[OH^-(aq)]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

அல்லது

$$pH + pOH = 14$$

Kw வெப்பநிலையுடன் மாறுபடினும், வெப்பநிலையுடன் pH மாற்றம் மிகச் சிறியதால் நாம் அதனைப் பெரும்பாலும் புறக்கணிக்கின்றோம் என்பதைக் குறித்துக்கொள்க. pK_w நீர்க்கரை சல்களுக்கு ஒரு முக்கியமான கணியம், ஐதரசன் அயன், ஐதரொட்சில் அயன் ஆகியவற்றின் செறிவுகளின் பெருக்கம் மாறிலியானதால் pKw ஐதரசன், ஐதரொட்சில் அயன்களின் சார்புச் செறிவுகளைக் கட்டுப்படுத்துகின்றது. pH அளவுத்திட்டம் மடக்கையுடன் தொடர்புடையதனால், pH மாற்றத்தின் ஒரு அலகு குறிப்பது $[H^+]$ மாற்றத்தின் 10 மடங்கு காரணியையே ஆகும். இதே போல், ஐதரசன் அயன் செறிவு, $[H^+]$ மாற்றம் 100 மடங்கு காரணியாகும்போது, pH மாற்றம் 2 அலகுகளாகும். இப்பொழுது உங்களுக்கு வெப்பநிலையுடன் pH மாற்றம் அனேகமாக ஏன் புறக் கணிக்கப்படுகிறது என்பது புரிகின்றது.

உயிரியல், அழகு சாதனப்பொருட்கள் ஆகியவற்றின் பிரயோகங்களைக் கையாளும்போது pH பெறுமானம் தெரிந்திருக்க வேண்டுமாதலால் ஒரு கரைசலில் pH ஐ அளவிடல் மிக அத்தியாவசிய மானது. வெவ்வேறு pH உடைய கரைசல்களில் pH தாள் வேறுபட்ட நிறங்களைத் தருவதனால் ஒரு கரைசலின் pH ஐ அண்ணளவாக அளப்பதற்கு pH தாளைப் பயன்படுத்தலாம். 1-14 pH வீச்சினுள் அண்ணளவாக 0.5 திருத்தத்துடன் pH தாளைப் பயன்படுத்தி pH ஐ அளக்கலாம். ஆய்வுச்சாலையில் கரைசலின் pH ஐ pH மானி உபயோகித்தும் அளவிடப்படும்.

pH ஐ அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ள கணித்தல்கள் உட்படும் பின்வரும் உதாரணங்களைப் பார்ப்போம்.

உதாரணம் 2.13

1.0×10^{-4} $moldm^{-3}$ HCl கரைசலின் pH ஐக் கணிக்குக.

விடை

$pH = -\log(\log 1.0 \times 10^{-4} moldm^{-3} / moldm^{-3}) = 4$

உதாரணம் 2.14

ஒரு NaOH கரைசலில் $[OH^-]$ $1.0 \times 10^{-4} moldm^{-3}$ இக்கரைசலின் pH ஐக் கணிக்குக.

விடை

$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}$ $moldm^{-3}$

$POH = -\log(10^{-4} moldm^{-3} / moldm^{-3}) = 4$

ஆகவே $PH = 14 - 4 = 10$

அல்லது

$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}$ $moldm^{-3}$ $[H^+] = 1.0 \times 10^{-10} moldm^{-3}$

$pH = -\log(10^{-10} moldm^{-3} / moldm^{-3}) = 10$

உதாரணம் 2.15

1.0×10^{-8} $moldm^{-3}$ HCl கரைசலின் pH ஐக் கணிக்குக.

விடை

இக்கணித்தலில் சிலர் பிழையான அணுகுமுறையைக் கையாளலாம் pH ஐ $pH = -\log(10^{-8} moldm^{-3} / moldm^{-3}) = 8$ என எழுதலாம்.

இங்கு ஒருவர் HCl இலிருந்து பெறப்படும் $[H^+]$ நீரின் சுய அயனாக்கத்தினால் பெறப்படும் $[H^+]$ இலும் (ie 1.0×10^{-7} $moldm^{-3}$) குறைவு என்பதைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். ஆகவே HCl, நீர் ஆகிய இரண் டிலிருந்தும் பெறப்பட்ட $[H^+]$ ஐக் கருத வேண்டும். தரப்பட்ட HCl கரைசலிலிருந்து பெறப்பட்ட $[H^+]$ $1.0 \times 10^{-8} moldm^{-3}$, நீரிலிருந்து பெறப்பட்டதை x என எடுக்க.

ஆகவே $[OH^-] = x$, $[H_3O^+] = 10^{-8} + x$

$Kw = [H_3O^+(aq)] [OH^-(aq)] = 10^{-14} = (10^{-8} + x) X$

$x^2 + 10^{-8} x - 10^{-14} = 0$

மேலுள்ள இருபடிச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால், எமக்குக் கிடைப்பது $[OH^-] = 9.5 \times 10^{-8}$ $moldm^{-3}$, ஆகவே $POH = 7.02$, $pH = 6.98$

மேலுள்ள உதாரணங்களின் கணித்தல்களில், HCl, NaOH ஆகியன முறையே வன்னமிலம், வன்மூலமாக இருப்பதனால் முற்றாக அயனாக்கமடைகின்றன. ஆகவே $[H^+]$, $[OH^-]$ செறிவு களைத் தீர்மானிப்பதில் எமக்குச் சுலபமாக உள்ளது. எனினும் மென்னமிலங்கள், மென்மூலங்கள் என்பனவற்றின் நீர்க்கரைசல்கள் எமக்கு உள்ளபோது, அவை பகுதியாகப் பிரிகையடைவதனால் தொகுதி பற்றிய சில மேலதிக தரவுகள் தேவைப்படும். அடுத்த பகுதியில் நாம் மென்னமிலங்கள், மென்மூலங்கள் என்பவற்றின் பிரிகையை அவற்றின் சமநிலைகளுக்கு அழுத்தம் கொடுத்துக் கருதுவோம்.

2.2.6 மென்னமிலங்கள், அவற்றின் அயனாக்க (கூட்டப்பிரிகை) மாறிலி

ஒரு புரோத்திரிக்கு மென்னமிலம், HA யைக் கருதுக. நீரில் அதன் அயனாக்கம் பின்வருமாறு எடுத்துக்காட்டப்படும்.

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

இவ் அயனாக்கத்திற்கான சமநிலைக் கோவை,

$$K = \frac{[H_3O^+(aq)]\,[A^-(aq)]}{[HA(aq)]\,[H_2O(l)]}$$

$$K[H_2O(l)] = \frac{[H_3O^+(aq)]\,[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

$[H_2O(l)]$ ஒரு மாறிலியானதால், $K[H_2O(l)] = K_a$ ஒரு மாறிலியாக எடுத்து நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)]\,[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

K_a ஆனது மென்னமிலத்தின் கூட்டப்பிரிகை அல்லது அயனாக்க மாறிலி என அழைக்கப்படும். இது அமி லத்தின் அயனாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலியாகும். ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், அமிலம் HA யின் வலிமையானது, அளவறிரீதியாக K_a யின் பெறுமானத்தினால் அளவிடப்படும். பெரிய K_a, குறிப்பது அமி லம் வலிமையானது என்பதனை ஆகும். அதாவது நீர்க்கரைசலில் அயனாக்கம் காரணமாக சமநிலையில் உயர்ந்த $[H_3O^+(aq)]$ அல்லது $[H^+(aq)]$ செறிவை ஆகும். மென்னமிலங்கள் மாத்திரம் அவற்றுடன் இணைந்த K_a பெறுமானங்களை உடையன.

மேலுள்ள அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலியின் வரைவிலக்கணத்தைப் பின்வருமாறும் நீர்க் கரைசலில் HA யின் பகுதியான அயனாக்கத்தைக் கருதி பரிந்துரைக்கலாம். பிரிகையடையாத அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவை C எனவும் அயனாக்கமடைந்த தூரம் (அல்லது அயனாக்க அளவு) $\propto$ எனவும் கருதிச் சமநிலையை பின்வருமாறு நாம் எடுத்துரைக்கலாம்.

	$HA(aq)$ + $H_2O(l)$ ⇌	$H_3O^+(aq)$ +	$A^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / $moldm^{-3}$	C	0	0
செறிவு மாற்றம் / $moldm^{-3}$	$-c\propto$	$+c\propto$	$+c\propto$
∴ சமநிலைச் செறிவு / $moldm^{-3}$	$c(1-\propto)$	$c\propto$	$c\propto$

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)]\,[A^-(aq)]}{[HA(aq)]} = \frac{c\propto\, c\propto}{C(1-\propto)} = \frac{c\propto^2}{(1-\propto)}$$

$$\therefore Ka = \frac{C\propto^2}{1-\propto}$$

ஒரு மென்னமிலத்தின் அயனாக்கம் மிகச் சிறியதனால், $\propto$ மிகச் சிறியது அல்லது $(1-\propto) \sim 1$ எனக் கருதலாம். ஆகவே $Ka = C\propto^2$

இது ஒசுவாலின் ஐதாக்கல் விதி என அழைக்கப்படும்

குறிப்பு : இது நீர்க்கரைசல்களிலுள்ள மென்மூலங்களுக்கும் பொருந்தும்.

பின்வரும் அட்டவணையில் 298K யில் சில மென்னமிலங்களின் அயனாக்க மாறிலிகளின் பெறுமானங்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2.2 சில தெரிவு செய்யப்பட்ட மென்னமிலங்களின் அயனாக்க மாறிலிகள் (298K யில்)

அமிலம்	K_a
ஐதரோபுளோரிக் அமிலம்(HF)	3.5×10^{-4}
நைதரஸ் அமிலம் (HNO_2)	4.5×10^{-4}
அசற்றிக் அமிலம் (CH_3COOH)	1.74×10^{-5}
பென்சோயிக் அமிலம் (C_6H_5COOH)	6.50×10^{-5}
உபகுளோரஸ் அமிலம் (HClO)	3.00×10^{-8}
ஐதரோசயனிக்கு அமிலம் (HCN)	4.90×10^{-10}
பீனோல் (C_6H_5OH)	1.30×10^{-10}

குறிப்பு : எல்லா இனங்களினதும் நியம நிலைச் செறிவு $1moldm^{-3}$ என விளங்கினால் Ka ஒரு பரிமாணமற்ற கணியம். அதாவது சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையில் காணப்படும் எல்லாச் செறிவுப் பதங்களும் $1moldm^{-3}$ ஆல் பிரிக்கப்படும். இல்லாவிடின் சமநிலை மாறிலிக் கோவையுடன் தொடர்பான அலகுகளை நாம் குறித்துக் காட்டுவோம்.

pKw (-log Kw) விற்குப் புறம்பாக ஐதரசன் அயன் செறிவிற்கான pH அளவுத்திட்டம் மிகவும் பயனுள்ளது, அது மற்றைய இனங்களுக்கும், கணியங்களுக்கும் விரிவுபடுத்தப்பட்டுள்ளது. எனவே :

$$pK_a = -log(k_a)$$

ஒரு அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலி K_a, அதன் ஆரம்பச் செறிவு C என்பன அறியப்பட்டால், எல்லா இனங்களினதும் சமநிலைச் செறிவுகள், அமிலத்தின் அயனாக்க அளவு, கரைசலின் pH ஆகியவற்றைக் கணிக்கலாம். ஒரு மென்மின்பகுபொருளின் pH ஐ மதிப்பீடு செய்வதற்கு ஒரு பொதுவான படிமுறை, அணுகுமுறையைப் பின்வருமாறு பின்பற்றலாம்.

படி 1 - பிரிகைக்கு முன்பாக உள்ள இனங்கள் புரோன்ஸ் லௌரி அமிலங்கள் / மூலங்களாக இனங் காணப்படும்.

படி 2 - எல்லாப் பொருத்தமான தாக்கங்களிற்கும் சமப்படுத்தப்பட்ட சமன்பாடுகள் அதாவது அமிலங்கள், மூலங்கள் ஆகிய இரண்டுமாகத் தொழிற்படும் இனங்களுடன் எழுதுதல்.

படி 3 - உயர்ந்த Ka உடைய தாக்கம் முதன்மைத் தாக்கமாக இனங்காணப்படும், மற்றையது உப (இரண்டாம் பட்சமான) தாக்கமாகக் கருதப்படும்.

படி 4 - முதன்மைத் தாக்கத்திலுள்ள ஒவ்வொரு இனத்திற்கும் பின்வரும் பெறுமானங்களை அட்டவணை வடிவத்தில் பதிவு செய்க.

(a) ஆரம்பச் செறிவு, C

(b) சமநிலையை அடையும்பொழுது, $\propto$ (அயனாக்க அளவு) பதம் சார்பாக செறிவு மாற்றம்

(c) சமநிலைச் செறிவு

படி 5 - முதன்மைத் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலிச் சமன்பாட்டில் சமநிலைச் செறிவுகளைப் பிரதியிட்டுத் தீர்த்து $\propto$ ஐப் பெறுக.

படி 6 - முதன்மைத் தாக்கத்தின் இனங்களின் செறிவுகளைக் கணிக்குக.

படி 7 - PH ஐக் கணிக்குக $pH = -\log[H_3O^+]$ அல்லது $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ஐ உபயோகித்து pH தெரிந்தால் $[H_3O^+]$ ஐக் கணிக்குக.

பின்வரும் உதாரணங்கள் pH ஐக் கணித்தலில் மேலுள்ள அணுகுமுறையை எடுத்துக்காட்டு கின்றன.

உதாரணம் 2.16

298K யில் HF இன் அயனாக்க மாறிலி $6.4 x 10^{-4}$, $0.40 \ moldm^{-3}$ HF கரைசலில் அதன் அயனாக்க அளவைக் கணிக்க.

விடை

செய்முறை I

பின்வரும் புரோத்தன் பரிமாற்றத் தாக்கங்கள் சாத்தியமானவை ஆகும்.

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq) \quad (1)$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \quad (2)$$

Ka ($6.4 x 10^{-4}$) >> Kw($1.0 x 10^{-14}$) ஆனதால் தாக்கம் (1) பெருமளவிலான தாக்கம் என்பதனை நாம் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

	$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$H_3O+(aq)$	$+ F^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.4	O	O
செறிவு மாற்றம் / $moldm^{-3}$	-0.4α	$+0.4\alpha$	$+0.4\alpha$
∴ சமநிலைச் செறிவு / $moldm^{-3}$	$-0.4(1-\alpha)$	0.4α	0.4α

முதன்மைத் தாக்கத்தின் சமநிலைக்கான கோவையில் சமநிலைச் செறிவுகளைப் பிரதியிடும் பொழுது

$$K_a = \frac{0.4\alpha \ x \ 0.4\alpha}{0.4(1-\alpha)} = \frac{0.4^2\alpha^2}{0.4(1-\alpha)}$$

கருதப்படும் அமிலம் மென்னமிலமாதலால், அயனாக்க அளவை ஆரம்ப அமிலச் செறிவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது மிகச் சிறிதாகக் கருதலாம் $1-\alpha \sim 1$ அல்லது $0.4(1-\alpha) \sim 0.4$.

Ka யில் பிரதியிடும்பொழுது

$$K_a = \frac{0.4\alpha \ x \ 0.4\alpha}{0.4(1-\alpha)} \sim \frac{(0.4\alpha)^2}{0.4} = 6.4 \ x \ 10^{-4}$$

$$\alpha^2 = 16 \ x \ 10^{-4}$$
$$\alpha = 4.0 \ x \ 10^{-2}$$

$[H_3O^+] = [F^-] = C\alpha = 0.4 \ moldm^{-3} \ x \ 0.04 = 1.6 \ x \ 10^{-2} \ moldm^{-3}$

$[HF] = C(1-\alpha) = 0.4moldm^{-3} \ (1-0.04) = 3.84 \ x \ 10^{-1} \ moldm^{-3}$

ஆகவே, $pH = -log[H_3O^+] = -log(1.6 \ x \ 10^{-2}) = 1.80$

நாம் மேற்கொண்ட அண்ணளவாக்கத்தின் செல்லுபடியாகும் தன்மையை அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு சார்பாக அயனாக்கத்தின் நூற்று வீத அளவைக் கணிப்பதன் மூலம் சரி பார்க்கலாம். நூற்று வீத அளவு 5% இலும் குறைவாக இருப்பின் நாம் பொதுவாக அண்ணளவாக்கத்தை ஏற்றுக்கொள்வோம், இல்லாவிடின் α வின் அளவைப் பெறுவதற்கு இருபடிச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்துப் பெறவேண்டும்.

மேலுள்ள மதிப்பீடு செய்த பெறுமானம் 0.04 லிருந்து நாம் பெறுவது,

$$\frac{0.4 \ x 0.04}{0.40} \ x \ 100 \ \% = 4.0\%$$

ஆகவே உபயோகித்த அண்ணளவாக்கத்தை ஏற்றுக்கொள்ளலாம்.

மேலும் நாம் இருபடிச் சமன்பாட்டை தீர்த்துப் பெறப்படும் $\propto$ வின் பெறுமானத்தை உபயோகித்து அதன் சார்பு விலகல் வீதத்தைப் பெற்றும் மேலுள்ள அண்ணளவாக்கத்தை உறுதி செய்யலாம்.

மேலுள்ள உதாரணத்தில்

$$K_a = \frac{0.4 \propto \text{ x } 0.4 \propto}{0.4\ (1-\propto)} = 6.4 \text{ x } 10^{-4}$$

நாம் பின்வரும் இருபடிச் சமன்பாட்டைப் பெறுவோம்

$\propto^2 + 1.6 \text{ x } 10^{-3} \propto - 1.6 \text{ x } 10^{-3} = 0$

குறிப்பு : $ax^2 + bx + c = o$ என்னும் இருபடிச்சமன்பாட்டில் x இற்கான பெறுமானம் பின்வருமாறு

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$\propto$ உடன் உள்ள இருபடிச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால் பெறப்படும் $\propto$ இன் இரு பெறுமானங்கள்,

$\propto = + 3.92 \text{ x } 10^{-2}$ உம் $-4.08 \text{ x } 10^{-2}$

மறைப்பெறுமானம் ஏற்றுக்கொள்ளப்படமாட்டாது,

ஆகவே $\propto = 3.92 \text{ x } 10^{-2}$

இப்பொழுது நாம் சார்பு நூற்று வீதத்தைக் கணிக்கலாம்,

$$\frac{0.4 \text{ x } 3.92 \text{ x } 10^{-2}}{0.4} \text{ x } 100\% = 3.92\ \%$$

மேலுள்ள இரு முறைகளிலும் நெருக்கமான ஒற்றுமையை நாம் பார்க்கலாம். ஆகவே இவ்வகையான கணித்தல்களுக்கு நாம் பொதுவாகக் கூறப்பட்ட அண்ணளவாக்கத்தைச் செய்கின்றோம்.

குறிப்பு : மேலுள்ள அண்ணளவாக்கத்தை அமிலம் / மூலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு, அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலி K_a யிலும் மிகப் பெரிதாக உள்ள போது (குறைந்தது மூன்று வரிசைப் பெறுமானம்) பிரியோகிக்கலாம்.

மேலுள்ள உதாரணத்தில் ஆரம்பச் செறிவு 0.4 $moldm^{-3}$, $K_a = 6.4 \text{ x } 10^{-4}$, ஆகவே விகிதம்

$$\frac{4 \text{ x } 10^{-1}}{6.4 \text{ x } 10^{-4}} = 6.25 \text{ x } 10^2 \sim (10^3)$$

ஆகவே அண்ணளவாக்கத்தைச் செய்யலாம்.

செய்முறை II

மேலுள்ள உதாரணத்தைப் பின்வருமாறும் கருதலாம். தொகுதியிலுள்ள பிரதான / பெருமளவு தாக்கத்தை நாம் அறிவோம், அது

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

இப்பொழுது பிரிகையடைந்த செறிவை அல்லது மாற்றமடையும் செறிவை x எனக் கருதுவோம், நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

	$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$H_3O^+(aq)$	$+ F^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.4	O	O
செறிவு மாற்றம் / $moldm^{-3}$	-x	+ x	+x
∴ சமநிலைச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.4-x	x	x

சமநிலைக்கான கோவையில், சமநிலைச் செறிவுகளைப் பிரதியிடும்பொழுது,

$$K_a = \frac{x \times x}{(0.4 - x)} = \frac{x^2}{(0.4 - x)}$$

கருதப்படும் அமிலம் மென்னமிலமாதலால், அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவுடன் ஒப்பிடும் பொழுது அயனாக்க அளவு சிறிதெனக் கருதலாம். $0.4 - x \sim 0.4$

Ka யில் பிரதியிடும்பொழுது, $K_a = \frac{x^2}{0.4} = 6.4 \times 10^{-4}$

$$x^2 = 2.56 \times 10^{-4}$$

$$x = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$[H_2O^+] = [F^-] = 1.6 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}

$[HF] = 0.4 - x = 0.4 - 0.016 = 38.4 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}

ஆகவே $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.6 \times 10^{-2}) = 1.8$

குறிப்பு : முறை II சமநிலைச் செறிவுகளை நேரடியாகத் தருகின்றது.

உதாரணம் 2.17

$0.10 mol\ dm^{-3}$ ஒரு மூலம் அமிலம் HA(aq) யின் pH ஆனது 4.50 ஆகும். சமநிலையில் இனங்கள் $H^+(aq)$ $A^-(aq)$, HA(aq) என்பவற்றின் செறிவுகளைக் கணிக்க. அத்துடன், ஒரு மூல அமிலத்தின் Ka, pK_a ஆகியவற்றைத் தீர்மானிக்க.

விடை

$pH = -\log [H_3O^+]$

ஆகவே $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4.50} = 3.16 \times 10^{-5}$

$[H_3O^+] = [A^-] = 3.16 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$

$[HA]_{சமநிலை} = 0.1 - (3.16 \times 10^{-5}) \sim 0.1 mol\ dm^{-3}$

இவற்றை நாம் பின்வருமாறு சுருக்கி எழுதலாம்.

	$HA(aq)\ +\ H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+(aq)$	$+\ A^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.10		O	O
செறிவு மாற்றம் / $moldm^{-3}$	-3.16×10^{-5}		3.16×10^{-5}	3.16×10^{-5}
சமநிலைச் செறிவு / $moldm^{-3}$	$(0.1- 3.16 \times 10^{-5})$		3.16×10^{-5}	3.16×10^{-5}
∴ சமநிலைச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.10		3.16×10^{-5}	3.16×10^{-5}

ஆகவே $K_a = \dfrac{[H_3O^+(aq)]\ [A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$

$Ka = (3.16 \times 10^{-5})2 / 0.1 = 1.0 \times 10^{-8} moldm^{-3}$

$pKa = -\log (10^{-8}) = 8$

2.27 மென் மூலங்கள், அவற்றின் அயனாக்க மாறிலிகள்

மூலம் BOH இன் அயனாக்கம் பின்வரும் சமன்பாட்டினால் குறித்துக் காட்டப்படலாம்.

$$BOH(aq) \rightleftharpoons B^+(aq) + OH^-(aq)$$

இத்தாக்கத்தை நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$$

ஒரு மென்மூலம் BOH(aq) யில் $B^+(aq)$, $OH^-(aq)$ அயன்களாகப் பகுதியான அயனாக்கம் நிகழ் கின்றது. இது அமிலக் கூட்டப்பிரிகைச் சமநிலையை ஒத்தது. மூலத்தின் அயனாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி மூல அயனாக்க மாறிலி என அழைக்கப்படும். K_b யினால் குறிக்கப்படும். இது சமநிலை யிலுள்ள மூலர்த்திறன் செறிவுகள் என்னும் பதங்களில் பின்வரும் சமன்பாட்டினால் குறித்துக் காட்டப்படும்.

$$K = \frac{[BH^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[B(aq)]\ [H_2O(l)]}$$

மென்னமிலங்களில் கருதியவாறு,

$$K\ [H_2O(l)] = \frac{[BH^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$

$$K_b = \frac{[BH^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[B(aq)]}$$

அல்லது $BOH(aq) \rightleftharpoons B^+(aq) + OH^-(aq)$ என்னும்

தாக்கத்திற்கு, $K_b = \dfrac{[B^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[BOH(aq)]}$

C = மூலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு, $\propto$ = சமநிலை எய்தியவுடன் மூலத்தின் அயனாக்க அளவு எனின் சமநிலை மாறிலியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_b = \frac{C \propto^2}{(1-\propto)}$$

மூலத்தின் அயனாக்கத் தாக்கத்தில் ஐதரொட்சைட்டு அயன்களின் உருவாக்கத்தின் கருத்து $[OH^-(aq) > [H^+(aq)]$ ஆகவே PH>7

பின்வரும் அட்டவணையில் 298K யில் ஒரு சில மூலங்களின் அயனாக்க மாறிலிகள் (298K யில்)

மூலம்	K_b
இருமெதைல் அமின் $(CH_3)_2NH$	5.40×10^{-4}
மூஎனதல் அமின் $(C_2H_5)_3N$	6.45×10^{-5}
அமோனியா NH_3	1.77×10^{-5}
பிரிடீன் (C_5H_5N)	1.77×10^{-9}
அனிலீன் $(C_6H_5NH_2)$	4.27×10^{-10}
யூரியா $CO(NH_2)_2$	1.30×10^{-14}

மென்மூலங்களில் பிரசினங்களைத் தீர்ப்பதற்கு மென்னமிலங்களுக்குப் பயன்படுத்திய அதே செயன்முறை யைப் பின்பற்றுவோம். பிரதான வேறுபாடு யாதெனின், $[H^+(aq)]$ விற்குப் பதிலாக முதலில் $[OH^-(aq)]$ ஐ நாம் கணிப்போம். பின்வரும் உதாரணம் இந்த அணுகுமுறையைக் காண்பிக்கின்றது.

உதாரணம் 2.18

$0.40 moldm^{-3}$ அமோனியாக் கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க. $K_b = 1.80 \times 10^{-5}$

விடை

பின்வரும் சமநிலைத் தாக்கம் நிலவும், $NH_4^+(aq), OH^-(aq)$ என்பவற்றின் சமநிலைச் செறிவு-களை $moldm^{-3}$ இல் x என்க. சுருக்கமாக,

	$NH_3(aq) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq)$	+	$OH^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.4		O		O
செறிவு மாற்றம் / $moldm^{-3}$	- x		+x		+x
சமநிலைச் செறிவு / $moldm^{-3}$	0.4 - x		x		x

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(x)\ (x)}{(0.4 - x)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

அண்ணளவாக்கத்தைப் பிரயோகிக்கும்பொழுது, $0.40 - x \sim 0.4$

$$\frac{x^2}{0.4} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$x = [OH^-(aq)] = 2.7 \times 10^{-3} moldm^{-3}$

குறிப்பு : அண்ணளவாக்கத்தைப் பரிசோதிக்க, $\frac{2.7 \times 10^{-3}}{0.4} \times 100 = 0.68\%$

அதாவது அண்ணளவாக்கம் செல்லுபடியாகும்.

$\therefore pOH = -\log(2.7 \times 10^{-3}) = 2.57$

$pH + pOH = 14.00$ எனும் தொடர்பைப் பிரயோகிப்பின், நாம் பின்வருவனவற்றைப் பெறலாம்.

$pH = 14.00 - 2.57 = 11.43$

அல்லது $[OH^-(aq)] = (2.7 \times 10^{-3})$

ஆகவே $[H^+(aq)] = 10^{-14} / (2.7 \times 10^{-3}) = 3.7 \times 10^{-12}$

ஆகவே $pH = 11.43$

2.2.8 K_a, K_b என்பவற்றுக்கிடையிலான தொடர்பு

Ka, Kb ஆகியன முறையே அமிலம், மூலம் என்பனவற்றின் வலிமையை எடுத்துக்காட்டுகின்றன. இணை அமில - மூலச் சோடியில், அவை எளிமையான முறையில் தொடர்புடையன, அவற்றினுள் ஒன்று தெரிந்தால் மற்றையதை உய்த்தறியலாம். பின்வரும் உதாரணத்தைக் கருதுக.

$$CH_3COOH\,(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)]\,[CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH]\,(aq)}$$

இணை மூலம் $CH_3COO^-(aq)$ பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க நீருடன் தாக்க முறுகின்றது.

$$CH_3COO^-\,(aq) + H_2O(l) = OH^-(aq) + CH_3COOH\,(aq)$$

$$K_b = \frac{[OH^-(aq)]\,[CH_3COOH(aq)]}{[CH_3COO^-(aq)]}$$

இவ்விரு அயனாக்க மாறிலிகளின் பெருக்கத்தைக் கருதுக,

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} \times \frac{[OH^-(aq)]\,[CH_3COOH(aq)]}{[CH_3COO^-(aq)]}$$

$$K_a \times K_b = [H_3O^+(aq)]\,[OH^-(aq)]$$

$$\mathbf{K_a \times K_b = K_w}$$

இரு தாக்கங்களையும் கூட்டும்பொழுது நாம் எளிமையாக நீரின் சுய அயனாக்கத்தைப் பார்க்கலாம்.

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \quad -----K_a$$

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-\,(aq) + CH_3COOH(aq) \quad ----- K_b$$

$$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH\text{-}(aq) \quad -----K_w$$

நாம் முன்பு இரசாயனச் சமநிலையில் கலந்துரையாடிய பொதுவான விதியைப் பின்பற்றுகின்றது.

குறிப்பு : ஒரு தாக்கத்தை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாகத் தெளிவாகக் கூறினால், நிகரத் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி, தனிப்பட்ட தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளின் பெருக்கத்தினால் தரப்படும்.

K_a, $K_b = K_w$ என்னும் தொடர்பை மென் மூலத்தின் அயனாக்கத்தைக் கருதியும் பெறலாம்.

இதிலிருந்து எமக்கு கிடைப்பது $K_a \times K_b = K_w$

$$\text{ஆகவே} \quad K_a = \frac{K_w}{K_b}, \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

இதிலிருந்து அமிலம் கூடிய வலிமையாக (பெரிதளவிலான (Ka)) உள்ளபோது இணை மூலம் வலிமை குறைந்ததாக (சிறிதளவிலான (Kb)) காணப்படும், இதன் மறுதலையும் உண்மையாகக் காணப்படுவதையும் நாம் பார்க்கலாம்.

2.2.9 உப்புக்களின் நீர் பகுப்பு, அவற்றின் கரைசல்களின் pH

திட்டமான விகிதங்களில் அமிலங்களிற்கும் மூலங்களிற்கும் இடையிலான தாக்கங்களின்போது உருவாகும் உப்புகள் நீரில் அயனாக்கமடைகின்றன. உப்புகளின் அயனாக்கத்தினால் உருவாகும் கற்றயன்கள்/அன்னயன்கள் நீர்க்கரைசல்களில் நீரேற்றப்பட்ட அயன்களாகக் காணப்படலாம் அல்லது உப்புகளின் தன்மையைப் பொறுத்து நீருடன் இடைத்தாக்கமடைந்து அமிலங்கள்/மூலங்களை மீள உருவாக்கலாம். உப்புகளின் கற்றயன்/அன்னயன்கள் அல்லது இரண்டு வகையான அயன்களிற்கும் நீரிற்கும் இடையிலான இடைத்தாக்கம் நீர்ப்பகுப்பு என அழைக்கப்படும். இவ் இடைத்தாக்கங்களினால் கரைசலின் pH பாதிக்கப்படும். வன் மூலங்களின் கற்றயன்கள் (உ+ம்: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+},) வன் அமிலங்களின் அன்னயன்கள் (உ+ம்: Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-etc.) நீரேற்றமடையும், ஆனால் நீர்ப்பகுப்பு அடையமாட்டா, ஆகவே வன்னமிலங்கள், வன்மூலங்கள் ஆகியவற்றிலிருந்து உருவாகும் உப்புக்களின் கரைசல்கள் நடுநிலையானவை ஆகும். அதாவது அவற்றின் pH 7. உதாரணமாக

$$NaNO_3(s) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

எனினும், மற்றைய வகையைச் சேர்ந்த உப்புகள் நீர்ப்பகுப்படையும்.

இப்பொழுது நாம் பின்வரும் வகைகளுக்குரிய உப்புகளின் நீர்ப்பகுப்பைக் கருதுவோம்.

(i) மென்னமிலத்தினதும் வன்காரத்தினதும் உப்புக்கள் உ+ம் CH_3COONa

(ii) வன்னமிலத்தினதும் மென்மூலத்தினதும் உப்புக்கள் உ+ம் NH_4Cl.

(iii) மென்னமிலத்தினதும் மென்மூலத்தினதும் உப்புக்கள் உ+ம் CH_3COONH_4.

முதலாவது வகையில், CH_3COONa ஆனது மென்னமிலம் CH_3COOH இனதும் வன்மூலம் NaOH, இனதும் உப்பு ஆனதால், வன்மூலம் NaOH, நீர்க்கரைசலின் முற்றாக அயனாக்கமடையும்.

$$CH_3COONa(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

உருவாகும் அசற்றேற்று அயன் நீரில் நீர்ப்பகுப்படைந்து அசற்றிற்கு அமிலத்தையும் OH^- அயன்களையும் தரும்.

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

அசிற்றிக்கு அமிலம் மென்னமிலம் ஆனதால் ($Ka = 1.8 \times 10^{-5}$) கரைசலில் பிரதானமாக அயனாக்க மடையாது / கூட்டப்பிரிகையடையாது காணப்படும். இது கரைசலில் OH^- அயன் செறிவு அதிகரிப்பை விளைவித்து கரைசலைக் காரத்தன்மை உடையதாக்குகின்றது. இவ்வாறான கரைசலின் pH 7 இலும் உயர்வானது.

உதாரணம் 2.19

0.10 mol dm^{-3} சோடியம் அசற்றேற்றுக் கரைசலின் (CH_3COONa) pH ஐக் கணிக்க.

$K_b(CH_3COO^-) = 5.6 \times 10^{-10}$

விடை

CH_3COONa கரைசலில், $CH_3COO^-(aq)$, $Na^+(aq)$ அயன்களாக முற்றாக அயனாக்கமடைவதனாலும், $CH_3COO^-(aq)$ அயன் நீர்ப் பகுப்படைவதனாலும்

	$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COOH(aq)$	$+ OH^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.10	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	-x	+ x	+ x
சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.10-x	+ x	+ x

நாம் இப்பொழுது நீர்ப்பகுப்பிற்கான சமநிலை மாறிலி அல்லது மூலத்தின் அயனாக்க மாறிலியை எழுதலாம்.

$$K_b = \frac{[OH^-(aq)][CH_3COOH(aq)]}{[CH_3COO^-(aq)]}$$

சமநிலையிலுள்ள மேலுள்ள பெறுமானங்களைப் பிரதியிடும்பொழுது,

$$K_b = \frac{x^2}{(0.10\text{-}x)} = 5.6 \times 10^{-10}$$

K_b மிகச் சிறியதாக உள்ளதானாலும், மூலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு உயர்வாக உள்ளதனாலும், $0.10 - x \sim 0.10$ என்னும் அண்ணளவாக்கத்தை நாம் பிரயோகிக்கலாம்.

$$\frac{x^2}{0.10} \sim 5.6 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$x = [OH^-(aq)] = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore pOH = 5.13$$

$$pH = 14.00 - 5.13 = 8.87$$

இதேபோல் மென்மூலம், $NH_3(aq)$ வன்னமிலம், HCl ஆகியவற்றிலிருந்து உருவாகும் NH_4Cl நீரில் முற்றாகப் பிரிகையடைகின்றது.

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

அமோனியம் அயன்கள் நீருடன் நீர்ப்பகுப்படைந்து $NH_3(aq)$) வும் $H^+(aq)$ அயன்களும் உருவாகின்றன.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

அமோனியம் ஐதரொக்சைட்டு ஒரு மென்மூலம் ($K_b = 1.77 \times 10^{-5}$) ஆகவே கரைசலில் அனேகமாக அயனாக்கமடையாது காணப்படும். இது கரைசலில் H^+ அயன் செறிவு அதிகரிப்பை ஏற்படுத்துகின்றது. கரைசல் அமிலத்தன்மை உடையதாகின்றது. ஆகவே நீரில் NH_4Cl கரைசலின் pH 7 இலும் குறைவு

மென்னமிலம், மென்மூலத்திலிருந்து உருவாகிய உப்பு CH_3COONH_4 வின் நீர்ப்பகுப்பைக் கருதுக. உருவாகிய அயன்கள் பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படைகின்றன:

$$CH_3COONH_4(aq) \longrightarrow CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

எனினும் மென்னமிலம் மென்மூலம் ஆகியனவற்றின் சார்பு வலிமைகளைப் பொறுத்து மேலுள்ள வகை உப்புக் கரைசல் அமிலமாக, மூலமாக அல்லது நடுநிலையாகக் காணப்படலாம். இக்கரைசல்கள் தொடர்பாக நாம் பண்பறிரீதியான பின்வரும் எதிர்வு கூறல்களை உருவாக்கலாம்.

- $K_b > K_a (pK_b < pK_a)$; அதாவது அன்னயனின் K_b கற்றயனின் K_a யிலும் பெரிது, அப்பொழுது அன்னயன் நீர்ப்பகுப்படையும் அளவு கற்றயனிலும் உயர்வு காரணமாக கரைசல் கார இயல்புடையதாக இருக்க வேண்டும். சமநிலையில் ***OH***- அயன்கள் H^+ அயன்களிலும் கூடுதலாக காணப்படும்.
- $K_b < K_a (pK_b > pK_a)$; அன்னயனின் K_b யானது கற்றயனின் K_a யிலும் சிறியதெனின், கரைசல் அமிலத்தன்மையுடையதாக இருக்கும், காரணம் கற்றயனின் நீர்ப்பகுப்படைந்த அளவு அன்னயன் நீர்ப்பகுப்பிலும் கூடுதலாகவிருக்கும்.
- $Ka \sim K_b (pK_b \sim pK_a)$; K_a யானது K_b யிற்கு அண்ணளவாகச் சமம் எனின் கரைசல் அண்ணளவாக நடுநிலையாகவிருக்கும்.

2.2.10 ஒரு பொது அயனைக் கொண்ட நீர்க்கரைசல்கள்

முந்திய பகுதிகளில் அமில - மூல அயனாக்கம், உப்புக்களின் நீர்ப்பகுப்பு ஆகியவற்றில் நாம் ஒரு கரையத்தை உடைய கரைசல்களின் இயல்புகளையே கலந்துரையாடினோம். ஒரே அயனை அல்லது பொது அயனை உடைய இரு கரைக்கப்பட்ட கரையங்களை உடைய கரைசல்களின் இயல்புகள் வேறுபட்டவையாகக் காணப்படும். ஒரு பொது அயன் ஒரு மென்னமிலம் அல்லது ஒரு மென்மூலத்தின் அயனாக்கத்தை அடக்குகின்றது (குறைக்கின்றது).

உதாரணமாக சோடியம் அசற்றேற்றும் அசற்றிக் அமிலமும் ஒரே கரைசலில் கரைக்கப்பட்டுள்ள பொழுது, அவை இரண்டும் பிரிகையும் அயனாக்கமும் அடைந்து CH_3COO^- அயன்களை உருவாக்கும். கீழேயுள்ள சமன்பாடுகளில் காட்டிவாறு $CH_3COONa(aq)$ முற்றாகப் பிரிகையடைகின்றது, அதே நேரம் $CH_3COOH(aq)$ பகுதியாகப் பிரிகைக்குள்ளாகின்றது.

$$CH_3COONa(s) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி, ஒரு CH_3COOH கரைசலினுள் இடப்படும் CH_3COONa யிலிருந்து பெறப்படும் CH_3COO^- அயன்கள், சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து இடப்புறமாக நகர்த்துவதனால் CH_3COOH இன் அயனாக்கத்தைக் குறைத்து ஐதரசன் அயன் செறிவில் குறைவை ஏற்படுத்துகின்றது. இதனால் CH_3COOH ஐயும் CH_3COONa ஐயும் உடைய கரைசல் அதே செறிவுடைய CH_3COOH ஐ மட்டும் உடைய கரைசலிலும் குறைந்த அமிலத் தன்மையுடையது. அசற்றிக் அமிலத்தின் அயனாக்கத்தின் சமநிலையில் ஏற்படுத்தப்படும் நகர்விற்குக் காரணம் உப்பிலிருந்து பெறப்படும் அசற்றேற்று அயனாகும். CH_3COOH, CH_3COONa ஆகிய இரண்டினாலும் CH_3COO^- வழங்கப்படுவதனால், இவ்வயன் பொது அயனாகும்.

கரைக்கப்பட்ட பதார்த்தங்களுடன் பொது அயனாகவுடைய ஒரு சேர்வையைச் சேர்ப்பதன் மூலம் சமநிலையில் நகர்வை ஏற்படுத்தல் பொதுஅயன் விளைவாகும்.

பொது அயன் விளைவானது, ஒரு கரைசலின் pH, சிறிதளவில் கரையும் உப்பின் கரைதிறன் ஆகியவற்றைத் தீர்மானிப்பதில் முக்கிய பங்கினை வகிக்கின்றது.

ஒரு மென்னமிலம் HA யையும் NaA போன்ற மென்னமிலத்தின் கரையும் உப்பையும் கொண்ட ஒரு கரைசலின் pH ஐக் கருதுவோம்.

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)][A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

$$[H_3O^+(aq)] = \frac{K_a [HA(aq)]}{[A^-(aq)]}$$

இருபக்கங்களிலும் -log எடுக்கும்பொழுது,

$$-\log [H_3O^+(aq)] = -\log K_a - \log \frac{[HA(aq)]}{[A^-(aq)]}$$

$$-\log [H_3O^+(aq)] = -\log K_a + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

மேலுள்ள கோவை ***Henderson-Hasselbalch*** சமன்பாடு என அழைக்கப்படும்.

K_a, அமிலம், அமிலத்தின் உப்பு என்பனவற்றின் செறிவுகள் எமக்குத் தெரிந்தால் கரைசலின் pH ஐ நாம் கணிக்கலாம்.

பொது அயன் விளைவு சம்பந்தப்படும் பிரசினங்களில், எமக்குப் பொதுவாக மென்னமிலம் HA, NaA போன்ற அதன் உப்பு என்பனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகள் தரப்படுகின்றன. இவ்வினங்களின் செறிவு நியாயமான உயர்வாக (0.10 mol dm^{-3}) உள்ள வரை, நாம் அமிலத்தின் அயனாக்கம், உப்பின் நீர்ப்பகுப்பு என்பனவற்றைப் புறக்கணிக்கலாம். இது ஒரு செல்லுபடியாகின்ற அண்ணளவாக்கம் காரணம் HA ஒரு மென்னமிலம், $A^-(aq)$ வின் நீர்ப்பகுப்பளவு பொதுவாக மிகச் சிறியது. மேலும், உப்பு NaA யிலிருந்து பெறப்படும் பொது அயன் $A^-(aq)$ யின் பிரசன்னம் HA யின்அயனாக்கத்தைக் குறைக்கின்றது, அயனாக்கமடையாத HA யின் பிரசன்னம் மேலும் $A^-(aq)$ வின் நீர்ப்பகுப்பைக் குறைக்கின்றது. எனவே Henderson-Hasselbalch சமன்பாட்டில் நாம் ஆரம்பச் செறிவுகளைச் சமநிலைச் செறிவுகளாக உபயோகிக்கலாம்.

உதாரணம் 2.20

i. 0.20 mol dm^{-3} CH_3COOH ஐயும் 0.40 mol dm^{-3} CH_3COONa ஐயும் உடைய ஒரு கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க.

ii. உப்பு இல்லாதபொழுது, 0.20 mol dm^{-3} CH_3COOH கரைசலின் pH யாதாக விருக்கும்?

$Ka(CH_3\ COOH) = 1.8 \times = 10^{-5}$)

விடை

i. $CH_3COONa(s)$ ஒரு வன்மின்பகுபொருளாதலினால் அது முற்றாகப் பிரிகையடைந்து 0.40 mol dm^{-3} செறிவுடைய $CH_3COO^-(aq)$ ஐ வழங்குகின்றது. CH_3COOH அமிலத்தின் பிரிகை மட்டுப்படுத்தப்படுவதனால், அமிலத்திலிருந்து பெறப்படும் $[CH_3COO^-(aq)]$ ஐ நாம் புறக்கணிக்கலாம். எனவே நாம் $[CH_3COO^-(aq)]$ ஐ 0.40 mol dm^{-3} ஆகவும் $[CH_3COOH\ (aq)]$ ஐ 0.20 mol dm^{-3} ஆகவும் எடுக்கலாம்.

$$CH_3COONa(s) \rightarrow CH_3COO^-\ (aq) + Na^+(aq)$$

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-\ (aq) + H_3O^+(aq)$$

0.20 mol dm^{-3} 0.40 mol dm^{-3}

$$Ka = \frac{[H_3\ O^+(aq)\ ]\ [CH_3\ COO^-\ (aq)\ ]}{[CH_3\ COOH(aq)\ ]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3\ O^+\ (aq)\ ] = \frac{(0.20)}{(0.40)} \times 1.8 \times 10^{-5} = 9.0 \times 10^{-6}\ \text{mol dm}^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3\ O^+\ (aq)\ ] = 5.04$$

அல்லது

$$pH = pK_a + \log \frac{([\text{இணைமூலம்}])}{[\text{அமிலம்}]}$$

$$pH = -\log(\ K_a) + \log \frac{([\text{இணைமூலம்}])}{[\text{அமிலம்}]}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.40}{0.20}$$

$$pH = 4.74 + \log 2$$

$$pH = 5.04$$

(ii) பொது அயன் இல்லாதபொழுது, பின்வரும் சமநிலை மட்டும் காணப்படும்

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons CH_3COO^-(aq)$	$+ H_3O+(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.20	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	$-\chi$	$+\chi$	$+\chi$
சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$0.20 - \chi$	$+\chi$	$+\chi$

$0.20 - \chi \sim 0.20$ என்னும் எடுகோளுடன் பிரதியிடுக.

$$Ka = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(x)^2}{0.20} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 2\times10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 2\times10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$$

$$pH = 2.70$$

பொதுஅயன் CH_3COO^- இன் பிரசன்னம், அமிலம் CH_3COOH இன் அயனாக்கத்தை மட்டுப்படுத்துகின்றது என்பதை இது தெளிவாகக் காட்டுகின்றது.

அமிலத்தினதும் உப்பினதும் செறிவுகள் சமமாக உள்ளபோது, ஒரு முக்கியமான நிலைமையைப் பின்வரும் உதாரணம் காட்டுகின்றது.

உதாரணம் 2.21

0.1 mol அசற்றிற்கு அமிலத்தையும் 0.10 mol சோடியம் அசற்றேற்றையும் சேர்த்துப் பெற்ற 1.0 dm^3 கரைசலின் pH ஐக் கணிக்குக.

விடை

இந்த வகையில் $[CH_3COO^-(aq)]$ ஆனது CH_3COONa செறிவாகும் காரணம் அது முற்றாக அயனாக்கமடைகின்றது. எனவே நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$ $CH_3COO^-(aq)$	$+ H_3O^+(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / $mol\ dm^{-3}$	0.10	0.1	0
செறிவு மாற்றம் / $mol\ dm^{-3}$	$-\chi$	$+\chi$	$+\chi$
சமநிலைச் செறிவு/ $mol\ dm^{-3}$	$0.10 - \chi$	$0.1+\chi$	χ

$$Ka = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(\chi\ (0.10+\chi)}{(0.10 - \chi)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

χ சிறிதாதலினால், பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{(\chi\ (0.10)}{(0.10)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\chi = [H_3O^+(aq)] = 1.8\times10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$$

$$\therefore pH = 4.74$$

அதாவது **pH = pKa**

NH_3, போன்ற மென்மூலத்தையும், NH_4Cl. போன்ற அம்மூலத்தின் உப்பையும் உடைய கரைசலிலும் பொது அயன் விளைவு செயற்படுகின்றது. சமநிலையில்

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

இங்கு $NH_4^+(aq)$ ஆனது NH_4Cl இன் முற்றான அயனாக்கத்தினால் பெறப்படுவதினால் $NH_3(aq)$ மீது ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றது. எனவே $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$ என்னும் சமநிலை ஒடுக்கப்படுகின்றது. ஆகவே இக்கரைசலில், pH பின்வரும் சமநிலையினால் முக்கியமாகக் கட்டுப்படுத்தப்படுகின்றது.

$$K_a = \frac{[H_3O^+ (aq)][NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]}$$

$$[H_3O^+(aq)] = \frac{K_a [NH_4^+(aq)]}{[NH_3(aq)]}$$

$$-\log [H_3O^+(aq)] = -\log K_a - \log \frac{[NH_4^+(aq)]}{[NH_3(aq)]}$$

$$-\log [H_3O^+(aq)] = -\log K_a + \log \frac{[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]}$$

$$pH = -\log K_a + \log \frac{[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]}$$

$$pH = -\log (K_a) + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

NH_3 ஐயும் அதன் உப்பையும், NH_4Cl கொண்டுள்ள கரைசல் அதே செறிவுடைய NH_3 ஐ மட்டும் கொண்டுள்ள கரைசலிலும் குறைந்த மூலத்தன்மை உடையது, பொது அயன் NH_4^+, மூலத்தையும் உப்பையும் கொண்டுள்ள கரைசலில் NH_3 யின் அயனாக்கத்தை மட்டுப்படுத்துகின்றது.

2.2.11 கனமான நியமிப்புகள்

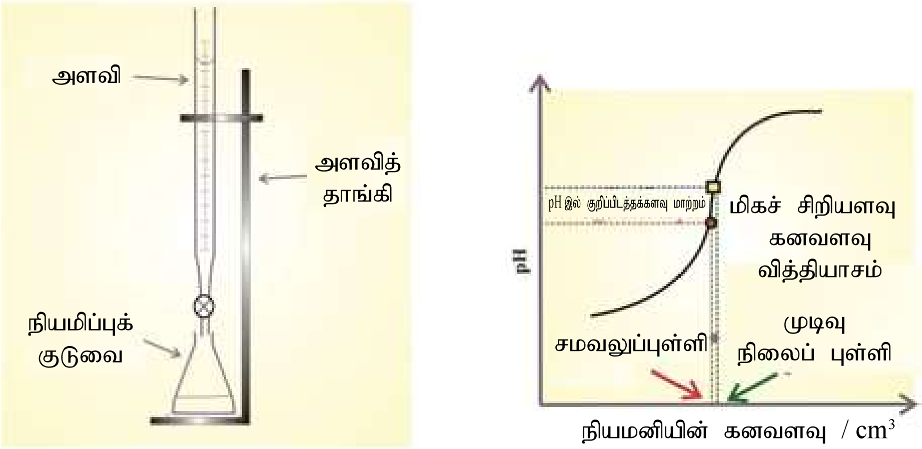
நியமக் கரைசல் என அழைக்கப்படும் செறிவு தெரிந்த ஒரு கரைசலை உபயோகித்து வேறொரு கரைசலின் செறிவைத் தீர்மானிக்கும் செயன்முறை நியமிப்பு ஆகும். இதில் பொதுவாக நாம் கனவளவு அளவீடுகளை மேற்கொண்டு ஒன்றுடன் முற்றாகத் தாக்கமுறத் தேவையான மற்றைய கனவளவு கண்டுபிடிக்கப்படும். தீர்மானிக்கப்படும் கனவளவு தாக்கம் முற்றுப்பெறுவதைக் கண்டுபிடிக்கும் விதத்தில் தங்கியுள்ளது.

சமவலுப்புள்ளிகள், முடிவுநிலைப் புள்ளிகள்

ஒரு நியமிப்பு திருத்தமாக இருப்பதற்கு பீசமானத்திற்குச் சமமான நியமனியை (அளவியிலுள்ள செறிவு தெரிந்த கரைசல்) பகுப்பிற்குள்ளாக்கப்படும் கரைசலினுள் (analyte நியமிப்புக் குடுவையிலுள்ள செறிவு தெரியாத கரைசல்) நாம் சேர்க்க வேண்டும். இந்தப் பீசமானக் கலவையை அடைவதற்குத் தேவையான நியமனியின் கனவளவை நாம் சமவலுப்புள்ளி, **Veq** என அழைப்போம்.

நியமிப்புத் தாக்கத்தின் (தாக்கங்களின்) பீசமானத்தை அறிந்தால், பகுப்பிற்குள்ளாக்கப்படும் பதார்த்தத்தின் (analyte) மூல் அளவுகளை நாம் கணிக்கலாம். துரதிஷ்டவசமாக அனேகமான நியமிப்புகளில் சமவலுப்புள்ளியை அடைந்ததிற்கான நிலையைத் தெளிவாகச் சுட்டிக்காட்டுகின்ற தன்மை எம்மிடம் இல்லை. பதிலாக நாம் தெரிவு செய்யும் முடிவுநிலைப் புள்ளியை அடைந்ததும் நியமனியை இடுவதை நாம் நிறுத்துவோம். பகுப்புக்குரிய பதார்த்தத்தை உடைய கரைசலினுள் இடப்படும் ஒரு பதார்த்தத்தின் நிறமாற்றம் பெரும்பாலும் முடிவுநிலைப் புள்ளியைச் சுட்டிக்காட்டும். இவ்வாறான பதார்த்தங்கள் காட்டிகள் என அறியப்பட்டுள்ளன. பொதுவாகக், காட்டிகள் கரைசலின் pH மாற்றத்துடன் அவற்றின் நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும், முடிவு நிலைப்புள்ளியை அடையத் தேவையான நியமனியின் கனவளவு, சமவலுப்புள்ளிக் கனவளவிலும் சிறிதளவு மிகையாகக் (நியமனியின் 1 துளி அல்லது $0.05\ cm^3$) காணப்படும். முடிவுநிலைப்

புள்ளிக்கும் சமவலுப்புள்ளிக்கும் இடையிலான வித்தியாசம் நியமிப்பு வழு என அழைக்கப்படும். கனவளவுகளிலுள்ள வித்தியாசம் மிகச் சிறியதெனினும், இது pH இல் குறிப்பிடத்தக்களவு மாற்றத்தை ஏற்படுத்துவதை நாம் பார்க்கலாம். எனவே முடிவுநிலைப் புள்ளியிலும் சமவலுப்புள்ளியிலும் உள்ள pH பெறுமானங்கள் ஒப்பிடத்தக்கனவல்ல. நியமனியினதும் பகுப்பாய்வுக்குள்ளாகும். பதார்த்தத்தினதும் செறிவுகள் தெரிந்த வகையில் ஒரு அளவிடப்பட்ட இயல்பில் (உதாரணமாக pH) நியமனியின் கனவளவுடன் மாற்றத்தின் மாதிரியை நாம் உருவாக்கலாம், இந்த வழியில் சமவலுப் புள்ளியைத் தெளிவாக வரையறுக்கலாம். கீழேயுள்ள உருக்கள் நியமிப்பிற்கான அமைப்பையும் சமவலுப்புள்ளி, முடிநிலைப்புள்ளி ஆகிய இரண்டினதும் ஒப்பீட்டையும் காட்டுகின்றன.



(a) (b)

உரு 2.16 **(a)** நியமிப்பு அமைப்பின் வரிவடிவம் : செறிவு அறியப்படாத கரைசல் நியமிப்புக் குடுவையினுள் வைக்கப்படுகின்றது. இக்கரைசல் அளவியிலுள்ள நியமனிக்கு எதிராக அதனை மெதுவாகச் சேர்ப்பதன் மூலம் நியமிக்கப்படுகின்றது. **(b)** முடிவுநிலைப் புள்ளிக்கும் சமவலுப்புள்ளிக்கும் இடையிலான வித்தியாசத்தைக் காண்பிக்கின்றது, முடிவுநிலைப்புள்ளி காட்டியை உபயோகித்துத் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது, இங்கு சிறிதளவு மேலதிக நியமனி ($\sim 0.05\ cm^3$) எமக்குக் காட்டியின் நிறமாற்றத்தை அவதானிக்கத் தேவைப்படுகின்றது. சமவலுப்புள்ளியில் திட்டமாக பீசமான அளவுகள் தாக்கமுறுகின்றன. ஆகவே சமவலுப்புள்ளிக் கனவளவு எப்பொழுதும் முடிவு நிலைப்புள்ளிக் கனவளவிலும் எப்பொழுதும் குறைவு. இந்தச் சிறிய கனவளவு வித்தியாசம், pH இல் மிகப் பெரிய வித்தியாசத்தை ஏற்படுத்துகின்றது.

அமில - மூல நியமிப்புகள்

இந்தப் பகுதியில் நான்கு வகையான நியமிப்புகளைக் கருதுவோம்.

(i) ஒரு வன்காரம், ஒரு வன்னமிலம்

(ii) ஒரு மென்னமிலம், ஒரு வன்காரம்

(iii) ஒரு வன்னமிலம், ஒரு மென்காரம்

(iv) ஒரு மென்னமிலம், ஒரு மென்காரம்

மென்னமிலம், மென்காரம் தொடர்பான நியமிப்புக்கள் உருவாகும் உப்பின் கற்றயன், அன்னயன் ஆகிய இரண்டினதும் நீர்ப்பகுப்புக் காரணமாகச் சிக்கல் தன்மையுடையன.

பின்பு உள்ள பகுதியில், நாம் மேலுள்ள வகை நியமிப்புகளில் முறையே அவற்றின் சமவலுப்புள்ளிகளை விளங்கிக் கொள்வதுடன் நியமிப்பின்போது (நியமனியின் கனவளவுடன்) pH ஐக் கணித்தல், அதன் மாற்றம் என்பவற்றைக் கருதுவோம். இது செறிவு தெரிந்த நியமிப்பிற்குள்ளாகும் பதார்த்தத்திற்கும் செறிவு தெரிந்த நியமனிக்கும் இடையிலான நியமிப்பைக் கருத்தில் எடுத்து கொள்கை ரீதியான pH மாற்றத்தை எளிதாக விளங்கிக் கொள்ளல் என்பதனைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். நாம் கொள்கை ரீதியாக நியமிப்பு வரைபுகளை (கனவளவு எதிர் pH) உருவாக்கலாம். ஒரு நியமிப்பு வரைபு எமக்கு pH போன்ற ஒரு இயல்பு நியமனியைச்

சேர்க்கும்பொழுது எவ்வாறு மாறுகின்றது என்னும் ஒரு பார்க்கக் கூடிய படத்தை வழங்குகின்றது.

வன்னமில - வன்மூல நியமிப்புகள்

0.100 mol dm^{-3}NaOH. உடன் 25.00cm^3, 0.100 mol dm^{-3} HCl இன் நியமிப்பைக் கருதுக.

(குறிப்பு : 0.00 cm^3 திருத்தத்துடன் கனவளவுகள் அளவி, குழாயி என்பன உபயோகித்து அளவிடப்படுகின்றன.)

நிகழும் தாக்கம் பின்வருமாறு

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

HCl(aq), NaOH(aq), NaCl(aq) ஆகியன வன்மின்பகு பொருட்கள் என்பதனால், மேலுள்ள சமன்பாட்டை நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + OH^- (aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

கரைசலின் pH இடப்படும் NaOH இன் கனவளவின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் காணப்படும் $H^+(aq)$, $OH^-(aq)$ அயன்களின் சார்புச் செறிவில் தங்கியுள்ளது. ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில் pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு pH சமவலுப்புள்ளிக்கு பின்பு pH போன்ற நிலைகளைக் கருதலாம்.

முதலில் சமவலுப்புள்ளியை அடையத் தேவையான NaOH இன் கனவளவைக் கணிப்போம்.

சமவலுப்புள்ளியில் HCl மூல்களின் அளவு = NaOH மூல்களின் அளவு (HCl யிற்கும் NaOH யிற்கும் இடையிலான பீசமானம் 1:1 என்பதனால்)

எளிய சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க $C_aV_a = C_bV_b$ அடியில் எழுதப்படும் ‘a’ அமிலம் HCl, ஐக் குறிக்கின்றது. அடியில் எழுதப்படும் ‘b’ மூலம் NaOH: ஐக் குறிக்கின்றது.

(i) ஆகவே சமவலுப் புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான NaOH கனவளவு

$0.100 \times 25.00 = 0.100\ V_b$

$\therefore V_b = 25.00\ cm^3$

(ii) ஆரம்பத்தில் கரைசல் 0.100 mol dm^{-3} ஆகும். HCl வன்னமிலமாதலால்,

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[HCl] = -\log(0.100) = 1.00$

(iii) சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு HCl மிகையாக உள்ளது. pH ஆனது மிகையாகவுள்ள HCl செறிவினால் தீர்மானிக்கப்படும். 10.00cm^3 NaOH HCl ஐச் சேர்த்த பின்பு, அதாவது NaOH ஐச் காணப்படும் HCl இன் அளவுடன் ஒப்பிடும்போது NaOH, பீசமான விகிதப்படி குறைவாக உள்ளது, மிகையாக உள்ள (அல்லது எஞ்சியுள்ள) HCl செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

ஆரம்ப HCl அளவு (மூலங்களில்) $= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$

$= 2.50\times10^{-3}$ mol

சேர்த்த NaOH அளவு $= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 10.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$

$=1.0\times10^{-3}$ mol

தாக்கமுற்ற HCl அளவு $= 1.0\times10^{-3}$ mol

எஞ்சியுள்ள NaOH அளவு $= (2.50\times10^{-3} - 1.00\times10^{-3})$ mol

$= 1.50\times10^{-3}$ mol

எஞ்சியுள்ள HCl (H_3O^+) செறிவு $= \frac{1.5\times10^{-3} \text{ mol}}{35.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3}$

$= 0.043 \text{ mol dm}^{-3}$

pH = -log (0.043) = 1.37

(iv) சமவலுப்புள்ளியில் (25.00 cm^3 NaOH ஐச் சேர்த்த பின்பு) H^+, OH^- அயன்கள் யாவும் உட்கொள்ளப்பட்டுவிட்டன. அத்துடன் Na^+, Cl^- ஆகக் காணப்படும் உப்பு NaCl நீர்ப்பகுப் படைவதில்லை. ஆகவே, வன்னமிலத்துடன் வன்மூலத்தின் தாக்கத்திற்கு சமவலுப்புள்ளியில் முக்கியமான சமநிலைத் தாக்கம் (நிகரத் தாக்கம்) பின்வருமாறு மாத்திரமாகும்.

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

சமவலுப்புள்ளியில், $[H^+(aq)]=[OH^-(aq)]$ கரைசலின் pH 7.00 ஆகும்.

(v) 35.00 cm^3 NaOH, இட்ட பின்பு, HCl காணப்படும் HCl அளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது பீசமான விகிதப்படி உயர்ந்தளவு மிகையாகவுள்ள (அல்லது எஞ்சியுள்ள) NaOH செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

ஆரம்ப HCl அளவு (மூல்களில்) $= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$

$= 2.50\times10^{-3}$ mol

சேர்த்த NaOH அளவு $= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 35.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$

$= 3.50\times10^{-3}$ mol

தாக்கமுற்ற HCl அளவு $= 2.5\times10^{-3}$ mol

எஞ்சியுள்ள HCl அளவு $= (3.50\times10^{-3} - 2.50\times10^{-3})$ mol

$= 1.0\times10^{-3}$ mol

எஞ்சியுள்ள NaOH (OH^-) செறிவு $= \frac{1.0\times10^{-3} \text{ mol}}{60.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3}$

$= 0.017 \text{ mol dm}^{-3}$

$\therefore$ pOH = -log (0.017) = 1.77

$\therefore$ pH = 14.00 - 1.77 = 12.23

முக்கியமானது : pH=7 யிற்கு அண்மையில் pH வளையியில் சில விலகலை இப்பொழுது நாம் காணலாம். சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் pH இல் ஏற்படும் மாற்றங்களை நாம் பார்ப்போம்.

24.90 cm^3 NaOH ஐச் சேர்த்தல்:

24.90 cm^3 NaOH, ஐ இட்ட பின்பு, அதாவது HCl அளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது பீசமான விகிதத்திலும் குறைந்தளவு NaOH காணப்படும். மிகையான (எஞ்சும்) HCl செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

ஆரம்ப HCl அளவு (மூல்களில்) $= \dfrac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 25.00\ cm^3 \times \dfrac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 2.50\times10^{-3}$ mol

சேர்த்த NaOH அளவு $= \dfrac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 24.90\ cm^3 \times \dfrac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 2.49\times10^{-3}$ mol

தாக்கமுற்ற HCl அளவு $= 2.49\times10^{-3}$ mol

எஞ்சியுள்ள HCl அளவு $= (2.50\times10^{-3} - 2.49 \times 10^{-3})$ mol

$= 1.00\times10^{-5}$ mol

எஞ்சியுள்ள HCl (H_3O^+) அளவு $= \dfrac{1.00\times10^{-5}\ mol}{49.90\ cm^3} \times \dfrac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 2.00\times10^{-4}$ mol dm-^{3}

$\therefore$ pH = -log (2.00 × 10^{-4})) = 3.7

25.10 cm^3 NaOH ஐச் சேர்த்தல் :

ஆரம்ப HCl அளவு (மூல்களில்) $= \dfrac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 25.00\ cm^3 \times \dfrac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 2.50\times10^{-3}$ mol

இடப்பட்ட NaOH அளவு $= \dfrac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 25.10\ cm^3 \times \dfrac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 2.51\times10^{-3}$ mol

தாக்கமுற்ற HCl அளவு $= 2.50\times10^{-3}$ mol

எஞ்சும் NaOH அளவு $= (2.51\times10^{-3} - 2.50\times10^{-3})$ mol

$= 1.0\times10^{-5}$ mol

மிகுதியாகவுள்ள NaOH (OH^-) செறிவு $= \dfrac{1.0\times10^{-5}\ mol}{50.10\ cm^3} \times \dfrac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 2.00\times10^{-4}$ mol dm^{-3}

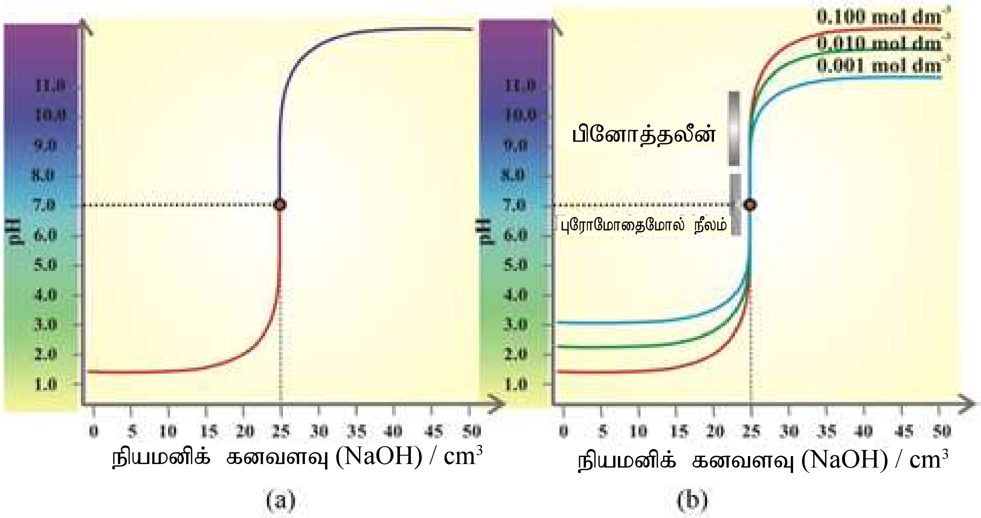
$\therefore$ pOH = -log (2.00×10^{-4})) = 3.7

$\therefore$ pH = 14.00 - 3.70 = 10.30

இடப்படும் NaOH கனவளவுகள் 25.00 cm^3, இலும் உயர்வாக உள்ளபொழுது, அதாவது காணப்படும் HCl அளவுடன் ஒப்பிடும் பொழுது பீசமானவிகிதப்படி NaOH அளவு உயர்வாக உள்ளது, மிகையான (மீதியாகவுள்ள) NaOH செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

இந்த வன் அமிலம் எதிர் மூலம் நியமிப்பில் சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் பெரியளவு pH மாற்றத்தை (0.020 cm^3 கனவளவு இடைவெளியினுள் 6.6 pH அலகுகள் மாற்றம்) நாம் காணலாம்,

வெவ்வேறு கனவளவுகள் NaOH ஐ சேர்க்கும்போது கணித்த pH பெறுமானங்களை வெவ்வேறு கனவளவுகள் NaOH இற்கு எதிராக வரைபாக்கம் செய்து உருக்கள் 2.17(a), 2.17(b) உள்ளவாறு pH வரைபைப் பெறலாம். அமிலம், மூலம் ஆகியனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவு மாற்றத்துடன் pH நடத்தை வரைபுகளை இவ்வுருக்கள் காண்பிக்கின்றன.



உரு 2.17 (a) 0.100 mol dm^{-3} NaOH. உடன் 25.00 cm^3, 0.100 mol dm^{-3} HCl இன் நியமிப்பதற்கான நியமிப்பு வரைபு. 25.00 cm^3 HCl உடன் பெற்ற சமவலுப்புள்ளியில் pH = 7.0 சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் pH இல் பெரிய மாற்றம் ஏற்படுகின்றது. (b) HCl, NaOH ஆகியனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுடன் pH மாற்ற வரைபுகளைக் காண்பிக்கின்றது. ஆரம்பச் செறிவு குறையும்பொழுது pH வரைபின் வியாபகத்தன்மை குறைகின்றது. பினோத்தலின் புரோமோத்தைபோல் நீலம் ஆகிய காட்டிகளின் நடிபங்கு பின்பு வேறொரு பகுதியில் கலந்துரையாடப்படும்.

மென்னமில - வன்மூல நியமிப்புகள்

அசற்றிக் அமிலத்திற்கும் (ஒரு மென்னமிலம்) சோடியம் ஐதரொக்சைட்டிற்கும் (ஒரு வன்மூலம்) இடையிலான தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

NaOH வன்மூலமானதால் நாம் தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு மீள எழுதலாம்.

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

நாம் முன்பு கலந்துரையாடியவாறு, CH_3COO^- (aq) நீர்ப்பகுப்படைவதனால், இத்தாக்கம் நியமிப்பின் சமவலுப்புள்ளியின் pH ஐத் தீர்மானிக்கும்.

அசற்றேற்று அயன் பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படையும்.

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில், சோடியம் அசற்றேற்று மட்டும் உண்டு, அசற்றேற்று அயன்களின் நீர்ப்பகுப்பினால் மிகையான OH^-(aq) பெறப்படுவதனால் pH 7 இலும் உயர்வாக இருக்கும். மென்னமிலம் வன்காரத்தினால் நியமிக்கப்படும் போதுள்ள நியமிப்பு வகையின் நியமிப்பு வரைபினை நாம் விளங்குவதற்கு எத்தனிப்போம்.

0.100 mol dm^{-3} NaOH உடன் 25.00 cm^3 , 0.100 mol dm^{-3} CH_3COOH(aq) இன் நியமிப்பைக் கருதுக. Ka (CH_3COOH) = 1.80×10^{-5}

இடப்படும் NaOH கனவளவின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் கரைசலின் pH, கூட்டப்பிரிகையடையாத CH_3COOH(aq) அமிலம், CH_3COO^-(aq) அயன்கள் (CH_3COONa(aq) ஆக உருவாகின) ஆகியன வற்றின் சார்புச் செறிவுகளில் தங்கியுள்ளதை நாம் பார்க்கலாம். வன்னமிலத்திற்கும் வன்மூலத்திற்கும் இடையிலான நியமிப்பைப் போன்று, சமவலுபுள்ளியின் pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு பின்பு pH போன்ற நிலைமைகளைக் கருதலாம்.

முதலில் நாம் சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான NaOH கனவளவைக் கணிப்போம். சமவலுப்புள்ளியில், CH_3COOH மூல்களின் அளவு = NaOH மூல்களின் அளவு (CH_3COOH விற்கும் NaOH யிற்கும் இடையிலான பீசமானம் 1:1 என்பதனால்)

எளிய சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க $C_aV_a = C_bV_b$

அடியில் எழுதப்படும் 'a' அமிலம் CH_3COOH ஐக் குறிக்கும். அடியில் எழுதப்படும் 'b' மூலம், NaOH ஐக் குறிக்கும்

(i) ஆகவே சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான NaOH கனவளவு,

$$0.100 \times 25.00 = 0.100 \times V_b$$

$$\therefore V_b = 25.00\ cm^3$$

(ii) ஆரம்பத்தில் கரைசல் 0.100 mol dm^{-3} CH_3COOH ஆகும். CH_3COOH மென்னமிலமானதால் $[H_3O^+]$ அதன் பகுதியான அயனாக்கத்தின் மூலம் தீர்மானிக்கப்படும், அதாவது

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

*K*a யிலிருந்து $[H_3O^+]$ கணிக்கப்படும்.

	$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COO^-(aq)$	$+ H_3O^+(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு/ mol dm^{-3}	0.1	0	0
செறிவு மாற்றம்/ mol dm^{-3}	$-\chi$	$+\chi$	$+\chi$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு/ mol dm^{-3}	$(0.10 - \chi)$	$+\chi$	$+\chi$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு/ mol dm^{-3}	0.10	$+\chi$	$+\chi$

$(0.10 - \chi) \sim 0.1)$ என்னும் எடுகோளுடன்

$$Ka = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = \frac{\chi^2}{(0.1)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$\chi^2 = 1.80 \times 10^{-6}$$

$$\chi = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log[1.34 \times 10^{-3})] = 2.87$$

அல்லது

$$Ka = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]}$$

$$Ka = \frac{[H_3O^+(aq)]^2}{C_0}$$

இங்கு அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு C_0 ஆகும்.

$$[H_3O^+(aq)] = (K_aC_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[H_3O^+(aq)] = -\log(K_a)^{\frac{1}{2}} - \log(C_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[H_3O^+(aq)] = -\frac{1}{2}\log(K_a) - \frac{1}{2}\log(C_0)$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log(C_0)$$

(iii) சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு, இடப்படும் NaOH அளவு பீசமான விகிதப்படி கரைசலில் காணப்படும் CH_3COOH அமிலத்தின் அளவிலும் குறைவாகும். எனவே கரைசல் கூட்டப் பிரிகை யடையாத CH_3COOH அமிலத்தையும் உப்பு CH_3COONa. ஐயும் கொண்டிருக்கும் வேறு விதமாகக் கூறினால் இப்பொழுது எம்மிடம் மென்னமிலத்தையும் அதன் உப்பையும் (இணைமூலம்) கொண்டுள்ள ஒரு கலவை உண்டு. அதாவது ஒரு தாங்கற் கரைசல் உண்டு. pH ஐக் கணிப்பதற்கு, நாம் **Henderson-Hasselbalch** சமன்பாட்டை, தாங்கற் கரைசல்கள் பற்றிய அறிவுடன் உபயோகிக்கலாம்.

$10.00\ cm^3$, $0.100\ mol\ dm^{-3}$ NaOH இடப்பட்ட பின்புள்ள தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.

$$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$$

CH_3COOH இன் ஆரம்ப அளவு $= \dfrac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 25.00\ cm^3 \times \dfrac{1.0\ dm^3}{1000 cm^3}$

$= 2.50\times10^{-3}\ mol$

சேர்க்கப்பட்ட NaOH அளவு $= \dfrac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 10.00\ cm^3 \times \dfrac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 1.0\times10^{-3}\ mol$

தாக்கமுற்ற CH_3COOH அளவு $= 1.0\times10^{-3}\ mol$

எஞ்சியுள்ள CH_3COOH அளவு $= (2.50\times10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3})\ mol = 1.5 \times10^{-3}\ mol$

எஞ்சியுள்ள CH_3COOH செறிவு $= \dfrac{1.5\times10^{-3}\ mol}{35.00\ cm^3} \times \dfrac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 0.043\ mol\ dm^{-3}$

உருவாகிய CH_3COONa அளவு = சேர்த்த NaOH அளவு $=1.0\times10^{-3}\ mol$

உருவாகிய CH_3COONa செறிவு $= \dfrac{1.0\times10^{-3}\ mol}{35.00\ cm^3} \times \dfrac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 0.029\ mol\ dm^{-3}$

இப்பெறுமானங்களைப் பின்வரும் சமன்பாட்டில் பிரதியிடும்பொழுது,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{(0.029)}{(0.043)}$$

$$pH = 4.57$$

(iv) சமவலுப்புள்ளியில் ($25.00\ cm^3$ NaOH ஐ சேர்த்த பின்பு) எல்லா CH_3COOH உம் NaOH உம் பயன்படுத்தப்படும். (இரண்டும் முழுவதும் பயன்படுத்தப்படும்) காணப்படும் உப்பு CH_3COONa பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படையும்.

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$$

$CH_3COOH(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + H_2O(l)$ என்னும் சமன்பாட்டிற்கு இணங்க,

உருவாகிய CH_3COONa ($CH_3COO^-(aq)$) அளவு $= 2.50\times10^{-3}\ mol$

$\therefore$ உப்பின் செறிவு $= \dfrac{2.5\times10^{-3}\ mol}{50.00\ cm^3} \times \dfrac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 0.05\ mol\ dm^{-3}$

	$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COOH(aq)$	$+ OH^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு/ mol dm^{-3}	0.05	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	χ	$+\chi$	$+\chi$
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$(0.05 - \chi)$	$+\chi$	$+\chi$
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.05	$+\chi$	$+\chi$

$(0.05 - \chi) \sim 0.05)$ என்னும் அண்ணளவாக்கத்துடன்

மேலுள்ள நீர்ப்பகுப்புத் தாக்கத்திற்கு, K_b யிற்கான கோவையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

$$K_b = \frac{[OH^-(aq)][CH_3\,COOH(aq)]}{[CH_3\,COO^-(aq)]} = \frac{\chi^2}{0.05} = \frac{K_w}{K_a} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\chi = [OH^-(aq)] = 5.3 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$$

$$\therefore pH = 5.28$$
$$\therefore pH = 14.00 - 5.28$$
$$\therefore pH = 8.72$$

அல்லது

$$K_b = \frac{[OH^-(aq)][CH_3\,COOH(aq)]}{[CH_3\,COO^-(aq)]}$$

$$K_b = \frac{[OH^-(aq)]^2}{S}$$

இங்கு S என்பது உப்பின் செறிவாகும்.

$$[OH^-(aq)] = (K_b\,S)^{\frac{1}{2}}$$
$$-\log[OH^-(aq)] = -\log(K_b)^{\frac{1}{2}} \ -\log(S)^{\frac{1}{2}}$$
$$-\log[OH^-(aq)] = -\frac{1}{2}\log(K_b) - \frac{1}{2}\log S$$

$$pOH = \frac{1}{2}\,pK_b - \frac{1}{2}\ \log S$$

$pH + pOH = pK_w$, $pK_a + pK_b = pK_w$ ஆகியவற்றைப் பிரதியிடும் போது

$$pK_w - pH = \frac{1}{2}\ (pK_w - pK_a)\ - \frac{1}{2}\ \log S$$
$$\therefore pH = \frac{1}{2}\ pK_a + \frac{1}{2}\ pK_w + \frac{1}{2}\ \log S$$

(v) சமவலுப்புள்ளிக்குப் பின்பு, ஆரம்பத்தில் உள்ள CH_3COOH அளவு முழுவதும் உப்பு CH_3COONa ஆக மாற்றப்படும் அத்துடன் மிகை NaOH ஆனது OH^- ஆகக் காணப்படும். ஆகவே கலவையின் pH மிகையாகவுள்ள $[OH^-(aq)]$ செறிவினால் தீர்மானிக்கப்படும். 35.00 cm^3 NaOH சேர்த்த பின்பு, அதாவது காணப்படும் CH_3COOH அளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது உயர்ந்தளவு NaOH காணப்படும். மிகையான (அல்லது மீதியாகவுள்ள) NaOH, செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

ஆரம்ப அளவு CH_3COOH மூல்கள் $= \frac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 25.00\ cm^3 \times \frac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 2.50\times10^{-3}\ mol$

சேர்த்த அளவு NaOH $= \frac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 35.00\ cm^3 \times \frac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 3.50\times10^{-3}\ mol$

தாக்கமுற்ற CH_3COOH அளவு $= 2.5\times10^{-3}\ mol$

எஞ்சியுள்ள NaOH அளவு $= (3.50\times10^{-3} - 2.50\times10^{-3})\ mol$

$= 1.0\times10^{-3}\ mol$

எஞ்சியுள்ள NaOH (OH^-) செறிவு $= \frac{1.0\times10^{-3}\ mol}{60.00\ cm^3} \times \frac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 0.017\ mol\ dm^{-3}$

$\therefore\ pOH = -\log(0.017) = 1.77$
$\therefore\ pH = 14.00 - 1.77 = 12.23$

அல்லது, சமவலுப்புள்ளிக்குப் பின்பு, $[H_3O^+(aq)]\ \frac{K_w}{[OH^-(aq)]}$

$[OH^-(aq)]$ என்பது வன்மூலத்தின் மிகையாவுள்ள செறிவாகும்.

மிகையாகவுள்ள $[OH^-(aq)] = B$ என்க.

$$[H_3O^+(aq)] = \frac{K_w}{B^+}$$

$$-\log[H_3O^+(aq)] = -\log(K_w) - (-\log B^+)$$

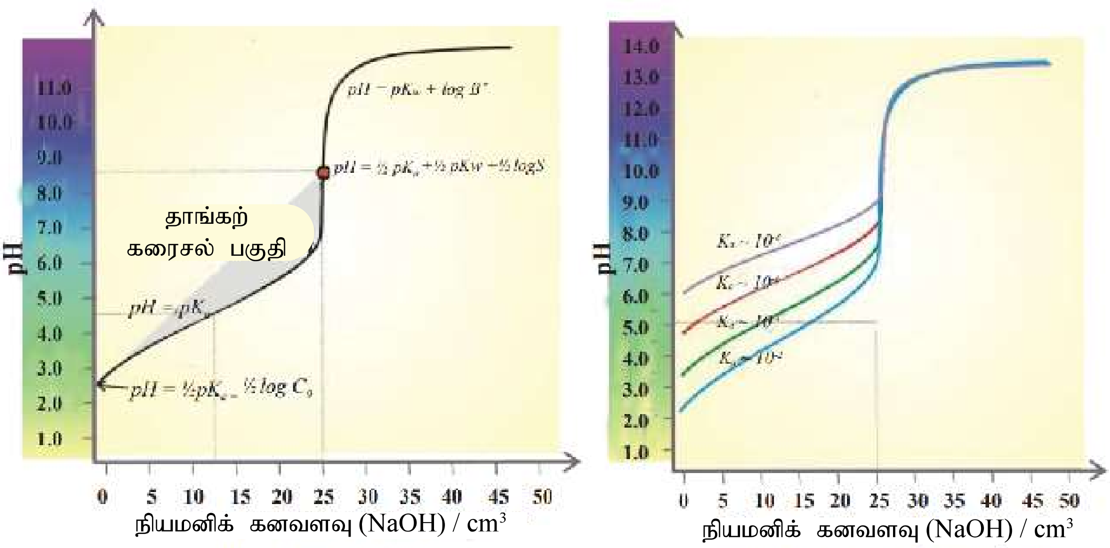
$$pH = pK_w + \log(B^+)$$

சமவலுப்புள்ளியின் அரைவாசியில்

$pH = pK_a + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$

அமிலச் செறிவும், இணை மூலச் செறிவும் சமம் $\therefore\ pH = pK_a$

பின்வரும் உரு 2.18 இல் உள்ள pH வரைபில் மேலுள்ளவற்றைச் சுருக்கமாகக் காண்பிக்கலாம்.



(a) (b)

உரு 2.18 **(a)** 0.100 mol dm^{-3} NaOH யுடன் 25.00 cm^3, 0.100 mol dm^{-3} CH_3COOH இன் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு சமவலுப்புள்ளி pH பெறுமானம் 8.72 வில் காரமான பகுதியில் பெறப்படும். இந்த நியமிப்புக்களில் சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு ஒரு தாங்கற் கரைசல் உருவாகின்றது. (வேறொரு பகுதி 12.3 இல் இது விளங்கப்படுத்தப்படும்). pH தொழிற்பாடுகளின் சிறப்பியல்பான புள்ளிகளும் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. (**b**) மென்னமிலத்தின் வலிமையுடன் வேறுபடும் pH வரைபுகள் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன. அமிலத்தின் வலிமை குறையும்போது, சமவலுப்புள்ளி கூடுதலாக மூலப்பக்கம் நகர்கின்றது.

வன்னமில - மென்மூல நியமிப்புகள்

மென்மூலம் NH_3 யிற்கும் வன்னமிலம் HCl, யிற்கும் இடையிலான நியமிப்பைக் கருதுவோம்: நிகழும் தாக்கம் பின்வருமாறு

$$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$$

அல்லது எளிமையாக $H^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq)$

$NH_4^+(aq)$ இன் நீர்ப்பகுப்புக் காரணமாக சமவலுப்புள்ளியில் pH பெறுமானம் 7 இலும் குறைவாக இருப்பதைக் காணலாம்.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

அமோனியா நீர்க்கரைசலின் ஆவியாகும் தன்மை காரணமாக, அமோனியாக் கரைசலினுள் அளவியிலிருந்து HCl அமிலத்தை இடுதல் கூடுதலாக வசதியானதாகவிருக்கும்.

உதாரணம்

25.00 cm^3, 0.10 mol dm^{-3} NH_3, மென்மூலமானது 0.10 mol dm^{-3} HCl ஒரு வன்னமிலத்துடன் நியமிக்கப்படுவதாகக் கருதுக. (K_b (NH_3) = 1.80×10^{-5})

இடப்படும் HCl கனவளவின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் கரைசலின் pH, கூட்டப்பிரிகையடையாத NH_3, NH_4Cl ஆகியவற்றின் சார்புச் செறிவுகளில் தங்கியுள்ளதை நாம் காணலாம். எனவே மென்னமில - வன்கார நியமிப்பு வகையில் கருதியவாறு சமவலுப்புள்ளியில் pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு பின்பு pH ஆகியவற்றைக் கருதுவதற்கான சாத்தியம் உண்டு.

முதலில் நாம் சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான HCl இன் கனவளவைக் கணிப்போம். சமவலுப்புள்ளியில், NH_3 மூல்களின் அளவு = HCl மூல்களின் அளவு (NH_3 யிற்கும் HCl யிற்கும் இடையிலான பீசமானம் 1:1 என்பதானால் ஆகும்.)

சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க, $C_aV_a = C_bV_b$

(i) ஆகவே சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான HCl கனவளவு,

$$0.100 \times V_a = 0.100 \times 25.00$$

$$\therefore V_a = 25.00\ cm^3$$

(ii) ஆரம்பத்தில் கரைசல் 0.100 mol dm^{-3} NH_3 ஆகும். NH_3 ஒரு மென்மூலமாதலால் $[OH^-]$ அதன் பகுதி அயனாக்கத்தைக் கருத்திற்கொண்டு தீர்மானிக்கப்படும், அதாவது

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH\text{-}(aq)$$

$\mathbf{K_b}$ யிலிருந்து பின்வருமாறு $[OH^-]$ கணிக்கப்படும்.

	$NH_3(aq) + H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$NH_4^+(aq)$ +	$OH^-(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.1	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	$-x$	$+x$	$+x$
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$(0.10-x)$	$+x$	$+x$
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.10	$+x$	$+x$

$(0.10 - x \sim 0.1)$ என்னும் எடுகோளுடன்

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)][OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]} = \frac{\chi^2}{(0.1)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1.80 \times 10^{-6}$$
$$x = 1.34 \times 10^{-3}$$

$pOH = -\log[OH^-(aq)] = -\log[1.34 \times 10^{-3})] = 2.87$

$\therefore pH = 14.00 - 2.87 = 11.13$

(iii) சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு இடப்படும் HCl அளவுப் பீசமானப்படி கரைசலில் காணப்படும் NH_3 அளவிலும் குறைவு ஆகும். ஆகவே கரைசல் கூட்டப்பிரிகையடையாத NH_3 யையும் உப்பு NH_4Cl ஐயும் கொண்டிருக்கும். இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், இப்பொழுது எம்மிடம் மென்மூலத்தினதும் அதன் உப்பினதும் (இணை அமிலம்) கலவை உண்டு. அதாவது ஒரு தாங்கற்கரைசல் உண்டு. pH ஐக் கணிப்பதற்கு, தாங்கற் கரைசல்கள் பற்றிய எமது அறிவைப் பயன்படுத்தலாம்.

10.00 cm^3, 0.100 mol dm^{-3} HCl ஐ இட்ட பின்பு உள்ள தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.

$$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$$

ஆரம்ப NH_3 அளவு $= \frac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 25.00\ cm^3 \times \frac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 2.50 \times 10^{-3}$ mol

சேர்த்த HCl அளவு $= \frac{0.100\ mol}{1.0\ dm^3} \times 10.00\ cm^3 \times \frac{1.0\ dm^3}{1000\ cm^3}$

$= 1.0 \times 10^{-3}$ mol

தாக்கமுற்ற NH_3 அளவு $= 1.0 \times 10^{-3}$ mol

மிகுதியாகவுள்ள NH_3 அளவு $= (2.50 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3})$ mol

$= 1.50 \times 10^{-3}$ mol

மிகுதியாகவுள்ள NH_3) செறிவு $= \frac{1.5 \times 10^{-3}\ mol}{35.00\ cm^3} \times \frac{1000\ cm^3}{1.0\ dm^3}$

$= 0.043$ mol dm^{-3}

உருவாகிய NH_4Cl அளவு = இடப்பட்ட HCl அளவு

$= 1.0\times10^{-3}$ mol

உருவாகிய NH_4Cl செறிவு $= \dfrac{1.0\times10^{-3}\ \text{mol}}{35.00\ \text{c}^3} \times \dfrac{1000\ \text{cm}^3}{1.0\ \text{dm}^3}$

$= 0.029\ \text{mol dm}^{-3}$

பெறுமானங்களைப் பின்வரும் சமன்பாட்டில் பிரதியிட,

$$pOH = pK_b + \log\frac{[\text{இணை அமிலம்}]}{[\text{மூலம்}]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{(0.029)}{(0.043)}$$

$$pOH = 4.57$$

$$\therefore pH = 14.00 - 4.57 = 9.43$$

(iv) சமவலுப்புள்ளியில் ($25.00\ \text{cm}^3$ HCl ஐ இட்ட பின்பு) NH_3, HCl ஆகியன யாவும் தாக்கமுறும். காணப்படும் உப்பு NH_4Cl பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படையும்

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$ (என்ற சமன்பாட்டிற்கு இணங்க,)

உருவாகிய NH_4Cl (NH_4^+ (aq)) அளவு $= 2.50\times10^{-3}$ mol

$\therefore$ NH_4Cl உப்பின் செறிவு $= \dfrac{2.5\times10^{-3}\ \text{mol}}{50.00\ \text{cm}^3} \times \dfrac{1000\ \text{cm}^3}{1.0\ \text{dm}^3} = 0.05\ \text{mol dm}^{-3}$

	$NH_4^+(aq) + H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$ $NH_3(aq)$	$+ H_3O^+(aq)$
ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.05	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	x	$+x$	$+x$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$(0.05-x)$	$+x$	$+x$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.05	$+x$	$+x$

$(0.05 - x \sim 0.05)$ என்னும் எடுகோளுடன்

மேலுள்ள நீர்ப்பகுப்புத் தாக்கத்திற்கு (K_a) யிற்கான கோவையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_a = \frac{[NH_3\ (aq)][H_3O^+\ (aq)]}{[NH_4^+\ (aq)]}$$

$5.6\times10^{-10} = \dfrac{x^2}{(0.05)}$ அண்ணளவாக்க எடுகோளுடன்

$$x^2 = 28\times10^{-12}$$

$$x = [H_3O^+\ (aq)] = 5.3\times10^{-6}$$

$$\therefore pH = 5.28$$

(v) சமவலுப்புள்ளியின் பின்பு, ஆரம்பத்தில் காணப்பட்ட NH_3 முழுவதும் உப்பு NH_4Cl ஆக மாற்றப்படும், அத்துடன் மிகையான HCl , H_3O^+ ஆகக் காணப்படும். ஆகவே கலவையின் pH ஆனது மிகையாகவுள்ள $[H_3O^+(aq)]$ செறிவினால் தீர்மானிக்கப்படும்.

35.00 cm^3 HCl ஐ இட்ட பின்பு pH ஐக் கணிப்பதற்கு அதாவது காணப்படும் NH_3 அளவு சார்பாக பீசமானப்படி உயர்ந்தளவு HCl உள்ளபோது, மிகையாகவுள்ள (அல்லது மீதியாகவுள்ள) HCl செறிவு துணியப்படும்.

ஆரம்ப அளவு NH_3 $= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$

$= 2.50 \times 10^{-3}$ mol

சேர்த்த HCl அளவு $= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 35.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$

$= 3.50 \times 10^{-3}$ mol

தாக்கமுற்ற NH_3 அளவு $= 2.5 \times 10^{-3}$ mol

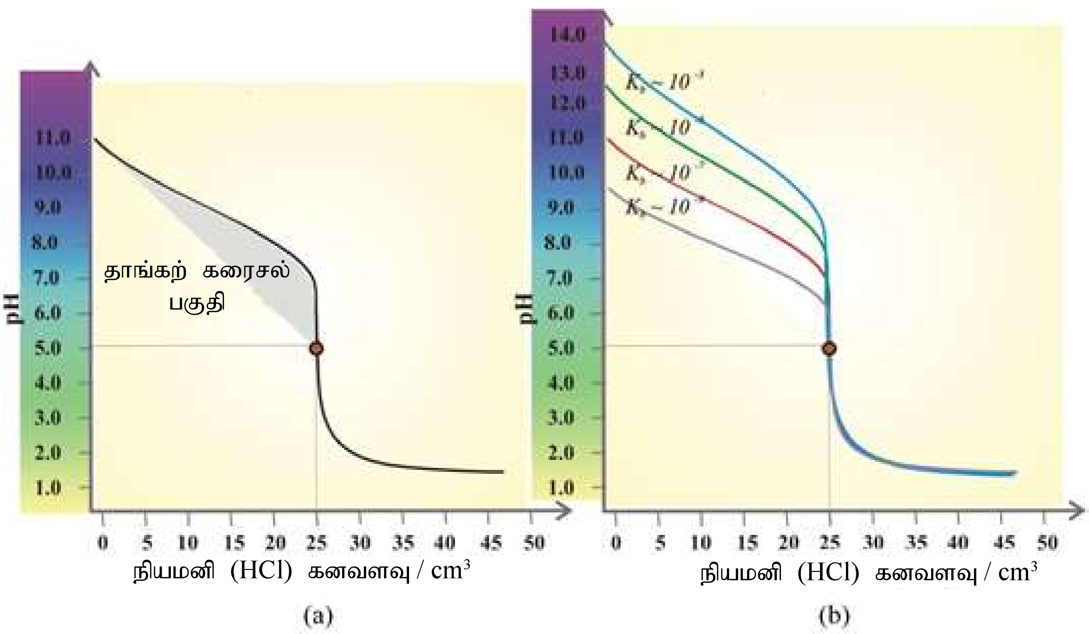
மிகுதியாகவுள்ள HCl அளவு $= (3.50 \times 10^{-3} - 2.50 \times 10^{-3})$ mol

$= 1.0 \times 10^{-3}$ mol

மிகுதியாகவுள்ள HCl ($H_3O^+(aq)$ செறிவு $= \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3}$

$= 0.017$ mol dm^{-3}

$\therefore pH = -\log(0.017) = 1.77$



உரு 2.19 **(a)** 0.100 mol dm^{-3} HCl உடன் 25.00 cm^3 , 0.100 mol dm^{-3} NH_3 யின் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு சமவலுப்புள்ளியானது pH பெறுமானம் 5.28 இல் அமிலப்பகுதியில் காணப்படுகின்றது. இவ்நியமிப்புக்களில் ஒரு தாங்கற் கரைசல் சமவலுப்புள்ளிக்கு மிகவும் மேலேயே உருவாகின்றது. (**b**) மென்மூலங்களின் வலிமையுடன் pH வளையிகளின் மாற்றங்கள் ஒப்பிடப்படுகின்றன. மூலவலிமை குறைவடையச் சமவலுப்புள்ளி கூடுதலாக அமிலப்பக்கமாக நகர்கின்றது.

மென்னமில மென்மூல நியமிப்பு

மென்னமிலமான அசற்றிக்கமிலம் மென்மூலமான அமோனியாவுடன் தாக்கமுறும்பொழுது, நிகழும் தாக்கம் பின்வருமாறு,

$$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

விளைவுகள் மூலம் CH_3COO^- ஐயும் அமிலம் NH_4^+ ஐயும் கொண்டிருப்பதை நாம் காணலாம். ஆகவே சமவலுப்புள்ளியின் pH ஆனது இவற்றின் நீர்ப்பகுப்பு வலிமையினால் தீர்மானிக்கப்படும்.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq) : \boldsymbol{K_a}$$

$$CH_3COO^-(aq) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \ : \boldsymbol{K_b}$$

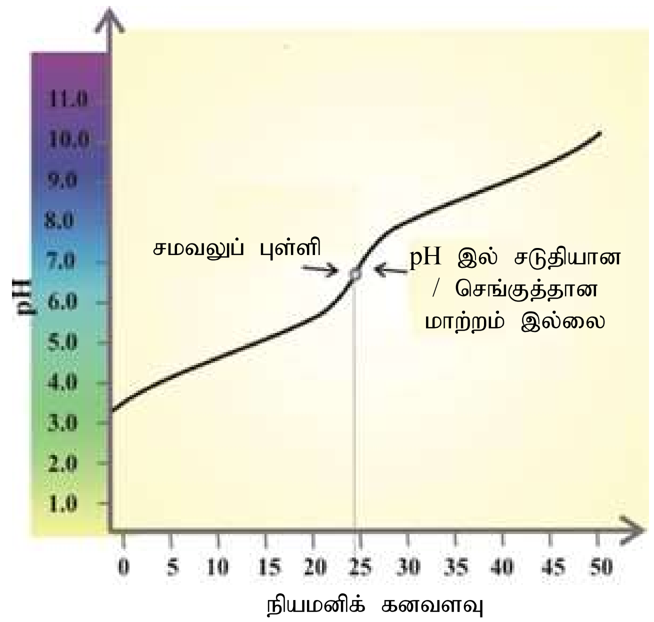
மேலுள்ள தாக்கங்களிலிருந்து H_3O^+ , OH^- ஆகிய அயன்கள் உருவாவதைக் காணலாம். அவை நடுநிலையாக்கங்களில் ஈடுபடும் நடுநிலையாக்கம் நிகழினும் H_3O^+, OH^- அளவுகள் சமமில்லாது காணப்படலாம், ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில் $pH \neq 7$ அது $\boldsymbol{K_a}$, $\boldsymbol{K_b}$ என்பனவற்றின் சார்பு வலிமைகளில் தங்கியுள்ளது. $\boldsymbol{K_a} > \boldsymbol{K_b}$ எனின் கரைசல் அமிலத்தன்மை உடையது. $\boldsymbol{K_a} < \boldsymbol{K_b}$ எனின் கரைசல் மூலத்தன்மை உடையது. $\boldsymbol{K_a} = \boldsymbol{K_b}$ எனின் கரைசல் நடுநிலையானது.

இந்த வகை நியமிப்பில் இன்னொரு முக்கியமான அம்சம் யாதெனின், pH வரைபில் திடீர் pH மாற்றப்பகுதி காணப்படுவதில்லை, அது பிரதானமாக ஒரு விலகல் புள்ளியைக் காண்பிக்கின்றது. எனவே சமவலுப்புள்ளியின் இருப்பிடத்தைக் கண்டுபிடிப்பதற்குக் காட்டியைப் பயன்படுத்துவதில் கடினம் ஏற்படுகின்றது. எனவே மென்னமிலத்திற்கும் மென்மூலத்திற்கும் இடையிலான நியமிப்பைச் செய்வதில்லை. இந்த வகையான நியமிப்பில் உள்ள pH மாற்றத்தை உரு 2.20 காணப்பிக்கின்றது.

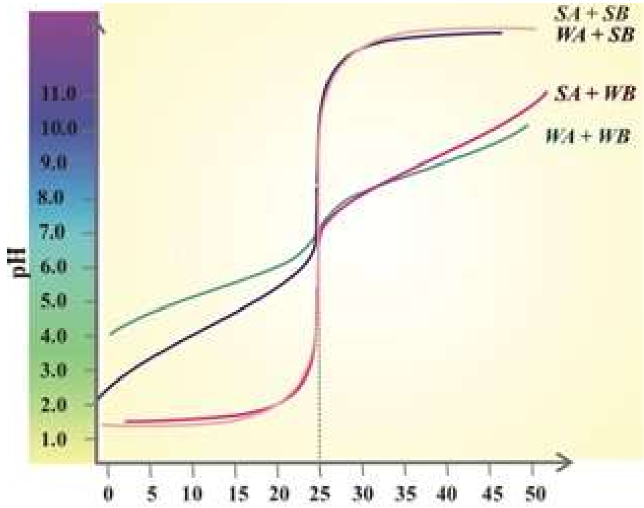
குறிப்பு : இவ்வகையான கரைசல்களின் pH ஆனது பின்வரும் கணிதச் சமன்பாட்டில் அமிலம், மூலம் ஆகியனவற்றின் pK பெறுமானங்களை உபயோகித்துத் தீர்மானிக்கப்படும் என்பதனைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும்.

$$pH = 7 + \tfrac{1}{2}\,(pK_a - pK_b)$$

pK_a , pK_b என்பனவற்றிற்கிடையிலான வித்தியாசம் நேர்ப்பெறுமானம் உடையதெனின் கரைசலின் pH 7 இலும் உயர்வாகக் காணப்படலாம், வித்தியாசம் மறைப்பெறுமானம் உடையதெனின் (pH 7 இலும் குறைவாகக் காணப்படலாம். $pK_a = pK_b$ எனின் pH 7 ஆகக் காணப்படலாம்.



உரு 2.20 0.100 mol dm^{-3} NH_3 உடன் 25.00 cm^3 , 0.100 mol dm^{-3} CH_3COOH இன் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு. அமிலத்தினதும் மூலத்தினதும் சார்பு வலிமைகளில் சமவலுப்புள்ளி தங்கியுள்ளதனால் அதன் இருப்பிடத்தை மதிப்பிடுதல் கடினம். இவ்வகையான தொகுதிகளில் pH இல் செங்குத்தான மாற்றம் இல்லை.



உரு 2.21 மேலே விபரிக்கப்பட்ட0.100 mol dm^{-3} அமிலத்துடன் (ஒரு மூல) 0.100 mol dm^{-3} மூலத்தின் (ஓரமில) நான்கு வகை நியமிப்புக்களின் சுருக்கம் (SA வன்னமிலம், SB வன்மூலம், WA-Weak மென்னமிலம், WB-Weak மென்மூலம்)

2.2.12 இரு, பல்மூல அமிலங்கள், இரு, பல்லமில மூலங்கள்

ஒட்சாலிக்கு அமிலம் $H_2C_2O_4$, சல்பூரிக்கு அமிலம் (H_2SO_4) பொஸ்போரிக் அமிலம் (H_3PO_4) போன்ற சில அமிலங்கள் மூலக்கூறொன்றிற்கு அயனாக்கத்தக்க புரோத்தனை ஒன்றிற்கு மேல் கொண்டுள்ளன. இவ்வாறான அமிலங்கள் பல்மூல அல்லது பல்புரோத்திரிக்கு அமிலங்கள் (polybasic அல்லது polyprotic acids) என அறியப்பட்டுள்ளன. இருமூல அமிலம் H_2A யின் அயனாக்கத் தாக்கங்கள் பின்வரும் சமன்பாடுகளினால் எடுத்துக் காட்டப்படுகின்றன.

$$H_2A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^-(aq)$$
$$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^{2-}(aq)$$

ஒத்த சமநிலை மாறிலிகள்(அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலிகள்) கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+(aq)][HA^-(aq)]}{[H_2A(aq)]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+(aq)][A^{2-}(aq)]}{[HA^-(aq)]}$$

இதேபோல் இரு அமில மூலம் B^{2-} இன் அயனாக்கத் தாக்கங்கள் பின்வரும் சமன்பாடுகளினால் எடுத்துக் காட்டப்படுகின்றன.

$$B^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^-(aq) + OH^-(aq)$$
$$HB^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2B(aq) + OH^-(aq)$$

ஒத்த சமநிலை மாறிலிகள் (மூலத்தின் அயனாக்க மாறிலிகள்) கீழே தரப்பட்டுள்ன.

$$K_{b1} = \frac{[HB^-(aq)][OH^-(aq)]}{[B_2^-(aq)]}$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2B(aq)][OH^-(aq)]}{[HB^-(aq)]}$$

பல்லமில மூலத்தின் நியமிப்புக்கள்

சோடியம் ஐதரொக்சைட்டுடன் ஐதரோக்குளோரிக்கு அமிலத்தின் நியமிப்பிற்கான pH வரைபு ஒரு சமவலுப்புள்ளியை (முடிவுப் புள்ளியை) மாத்திரம் கொண்டுள்ளது. (உரு 2.17) ஆனால் Na_2CO_3(aq) விற்கு HCl(aq) வை (நியமனி) சேர்ப்பதனால் பெறப்படும் pH வரைபு இரு சமவலுப்புள்ளிகளைக் காட்டுகின்றது, அதாவது இரண்டு விரைவான pH மாற்றம் உண்டு. இங்கு, உதாரணமாக இரண்டு அடுத்தடுத்த தாக்கங்கள் நிகழ்கின்றன. உரு 2.22 இல் உள்ள இரண்டு முடிவுநிலைப் புள்ளிகள் இரண்டு வித்தியாசமான புரோத்தன் மாற்றீடுச் சமன்பாடுகளினால் விளங்கப்படுத்தப்படலாம்.

சோடியம் காபனேற்று ஒரு வன்மின்பகு பொருள், Na^+(aq), CO_3^{2-}(aq) அயன்களாக முற்றாகப் பிரிகையடைகின்றது.

$$Na_2CO_3(aq) \rightarrow 2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

ஆகவே கலவையிலுள்ள பெரும்பாலான இனங்கள் Na^+(aq), CO_3^{2-}(aq) , H_2O(l) ஆகியனவாகும். நியமிப்பின் ஆரம்பத்தில் HCl(aq) விலிருந்து பெறப்படும் H^+(aq) அயன்கள் CO_3^{2-}(aq) அயன்களுடன் தாக்கமுறும், காரணம் தொடக்கக் கலவையில் வலிமை கூடிய மூலமாக CO_3^{2-} அயன்கள் காணப்படுகின்றன.

$$H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq)$$

பின்பு இரண்டாவது தாக்கத்தில், HCl(aq) விலிருந்து பெறப்படும் புரோத்தன்கள் முதலாம் தாக்கத்தில் உருவாகிய ஐதரசன் காபனேற்று அயன்களுடன் தாக்கமுறும்.

$$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

முதலாவது சமவலுப்புள்ளியில் கலவையில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுதல் தெளிவாக உள்ளது. ஆகவே pH யானது HCO_3^-(aq) அயன்களின் நீர்ப்பகுப்பினால் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது.

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3\,(aq) + OH^-(aq)$$

இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் கலவையில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகின்றது, ஆகவே pH யானது H_2CO_3 (aq) அமிலத்தின் நீர்ப்பகுப்பினால் (H_2CO_3 (aq) வின் முதலாவது அயனாக்கம்) தீர்மானிக்கப்படும்.

$$H_2CO_3\,(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

மேலுள்ள இரு தாக்கங்களையும் அவதானிப்பதன் மூலம் கலவை முதலாவது சமவலுப்புள்ளியில் மூலமாகவும், அதே நேரம் இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் அமிலமாகவும் உள்ளது என்பதை ஒருவர் குறித்துக் கொள்ளலாம்.

உதாரணம்

0.10 mol dm^{-3} HCl(aq) அமிலத்துடன் 25.00 cm^3 , 0.10 mol dm^{-3} Na_2CO_3(aq) கரைசலின் நியமிப்பைக் கருதுக. காபோனிக்கு அமிலம், H_2CO_3 இன் அமிலக் கூட்டப்பிரிகை மாறிலிகள் $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3} , $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ mol dm^{-3}.

கரைசல்களின் மூலர்த்திறன்களிலிருந்து, முதலாவது சமவலுப்புள்ளி HCl அமிலத்தின் 25.00 cm^3 இலும் இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளி 50.00 cm^3 இலும் உள்ளது என்பதை ஒருவர் குறித்துக் கொள்ளலாம்.

H_2CO_3 அமிலத்தின் பிரிகையை நாம் கருதினால்,

$$H_2CO_3\,(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) : K_{a1}$$

$$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) : K_{a2}$$

ஆகவே,

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+(aq)][HCO_3^-(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]} = 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+(aq)][CO_3^{2-}(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

ஆரம்ப pH (HCl இன் கனவளவு 0.00 cm^3)

இப்புள்ளியில் அமிலம் இடப்படாததினால், 0.10 mol dm^{-3} சோடியம் காபனேற்றுக் கரைசல், (Na_2CO_3(aq)) மட்டுமே உள்ளது. ஆகவே pH ஆனது HCO_3^-(aq) , OH^-(aq) என்பனவற்றைத் தருவதற்கான நீருடன் காபனேற்று அயனின் தாக்க அளவினால் தீர்மானிக்கப்படும்.

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

இங்கு நீர் மூலமான CO_3^{2-} இற்கு ஒரு புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகத் தொழிற்படுகின்றது. இத்தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி பின்வருமாறு எழுதப்படும்.

$$K' = \frac{[HCO_3^-(aq)][OH^-(aq)]}{[CO_3^{2-}(aq)]}$$

பின்வருவனவற்றைக் கருதுக,

$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[H_3O^+(aq)]\ [OH^-(aq)]}{\dfrac{[H_3O^+(aq)]\ [CO_3^{2-}(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]}} = \frac{[HCO_3^-(aq)][OH^-(aq)]}{[CO_3^{2-}(aq)]} = K' = K_{b1}$$

$$K_{b1} = \frac{1.0\times10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}} = 2.13 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore K_{b1} = \frac{[OH^-(aq)]^2}{[CO_3^{2-}(aq)]} \quad ([HCO_3^-(aq)] = [OH^-(aq)] \text{ என்பதனால்})$$

$$[OH^-(aq)]^2 = K_{b1}[CO_3^{2-}(aq)] = 2.13 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$$
$$= 2.13 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore [OH^-(aq)] = 4.61 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 2.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$\therefore pH = 11.71$$

முதலாவது சமவலுப்புள்ளி S(25.00 cm^3 HCl இல்)

முன்பு விளக்கியவாறு, முதலாவது சமநிலைப் புள்ளியில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகிறது.

$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$ ………. (1)

மேலுள்ள சமநிலைக்கு, நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

$$K = \frac{[H_2CO_3(aq)][OH^-(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]}$$

இவ் K யானது காபோனிக் அமிலத்தின் Ka_1 யுடன் பின்வருமாறு நேரடித் தொடர்பு உடையது,

$$K = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]}{\dfrac{[H_3O^+(aq)][HCO_3^-(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]}} = \frac{[H_2CO_3(aq)][OH^-(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} = K_{b2}$$

K_{b2} ஆனது $CO_3^{2-}(aq)$ வின் இரண்டாவது அயனாக்க மாறிலி ஆகும்.

$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)\ : K_{b1}$

$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)\ : K_{b2}$

$$\therefore K_{b2} = \frac{[H_2CO_3(aq)][OH^-(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} = \frac{1.0\times10^{-14}\ mol^2\ dm^{-6}}{4.3\times10^{-7}\ mol\ dm^{-3}} = 2.33\times10^{-8}\ mol\ dm^{-3}$$

தாக்கம் 1 இற்கு,

$HCO_3^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$

$$K_{b2} = \frac{[H_2CO_3(aq)][OH^-(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]}$$

சமநிலையில் :

$$K_{b2} = \frac{[OH^-(aq)]^2}{[HCO_3^-(aq)]}$$ ($[H_2CO_3(aq)] = [OH^-(aq)]$ என்பதனால்)

25.00 cm^3 HCl இடப்படும்பொழுது முதலாவது சமவலுப்புள்ளி பெறப்படுவதனால்

$$[HCO_3^-(aq)] = \frac{0.10\ mol\ dm^{-3}\times 25.00\times10^{-3}\ dm^3}{50.00\times10^{-3}\ dm^3} = 0.05\ mol\ dm^{-3}$$

$\therefore [OH^-(aq)]^2 = K_{b2}[HCO_3^-(aq)] = 2.33\times10^{-8}\ mol\ dm^{-3}\times 0.05\ mol\ dm^{-3}$

$\therefore [OH^-(aq)] = 3.4\times10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$

$[H_3O^+(aq)] = 2.9\times10^{-10}\ mol\ dm^{-3}$

$\therefore$ **pH = 9.47**

இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளி (50.00 cm^3 HCl இல்):

முன்பு விளக்கியவாறு, இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகின்றது,

$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ ………….. (2)

மேலுள்ள சமநிலைக்குப் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

$$K' = \frac{[HCO_3^-(aq)][H_3O^+(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]} = K_{a1} = \frac{[H_3O^+(aq)]^2}{[H_2CO_3(aq)]}$$

($[HCO_3^-(aq)] = [H_3O^+(aq)]$ என்பதனால்)

முதலாவது சமநிலைப்புள்ளிக்கு பின்பு, இரண்டாவது சமவலுப் புள்ளியை அடைவதற்கு மேலும் 25.00 cm^3 , HCl தேவைப்படுகின்றது. ஆகவே இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் $[H_2CO_3(aq)]$ ஐப் பின்வருமாறு கணிக்கலாம்.

$$[H_2CO_3(aq)] = \frac{0.10\ mol\ dm^{-3}\times 25.00\times10^{-3}\ dm^3}{75.00\times10^{-3}\ dm^3} = 0.03\ mol\ dm^{-3}$$

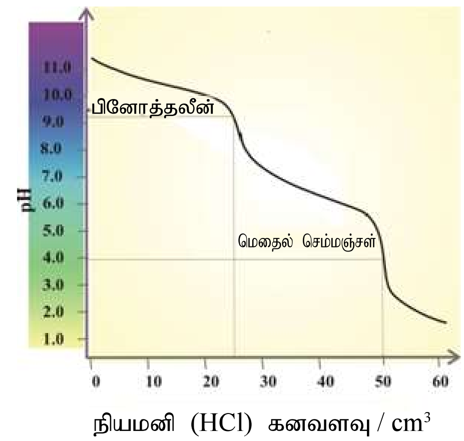
$$[H_3O^+(aq)]^2 = K_{a1}[H_2CO_3(aq)]$$

$[H_3O^+(aq)]^2 = 4.3\times10^{-7}\ mol\ dm^{-3}\times 0.03\ mol\ dm^{-3} = 1.3\times10^{-8}\ mol^2\ dm^{-6}$

$[H_3O^+(aq)] = 1.14\times10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

$\therefore pH = 3.94$

மேலுள்ள கண்டுபிடிப்புகளின்படி முதலாவது சமவலுப்புள்ளியில் pH ஆனது 9.4 ஆகும். இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் pH 4.0 ஆகவே ஒரு பரிசோதனையில் முதலாவது சமவலுப்புள்ளியைக் கண்டறிய பினோத்தலின் காட்டியும், அதேவேளை இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியைக் கண்டறிய மெதைல் செம்மஞ்சள் காட்டியும் பொருத்தமானது எனவும் தெளிவாகத் தெரிகின்றது. உரு 2.22 நியமிப்பின் பொழுது pH மாற்றத்தைக் காண்பிக்கின்றது.



உரு 2.22 0.100 mol dm^{-3} HCl உடன் 25.00 cm^3, 0.100 mol dm^{-3} Na_2CO_3 இன் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு. இரண்டு சமவலுப்புள்ளிகள் உண்டு. முதலாவது HCl உடன் CO_3^{2-} இன் தாக்கத்தினால் HCO_3^- உருவாகுதல், இரண்டாவது HCO_3^- ஐ H_2CO_3 ஆக மாற்றும் பொழுது பெறப்படுகின்றது.

2.2.13 அமில - மூலக் காட்டிகள்

முன்னைய பகுதியில் அமில - மூல நியமிப்பின்போது பெறப்படும் சமவலுப்புள்ளியை, ஆரம்பத்தில் கரைசலில் காணப்பட்ட H^+ மூல்களுக்குச் சமமான மூல்கள் OH^- இடப்பட்ட புள்ளி எனக் கலந்துரையாடினோம். ஒரு நியமிப்பில் சமவலுப்புள்ளியைத் தீர்மானிப்பதற்கு, நியமிப்புக் குடுவையிலுள்ள அமிலத்திற்குள், அளவியிலிருந்து திருத்தமாக எக்கனவளவு மூலக்கரைசலைச் சேர்க்க வேண்டும் என எமக்குத் தெரிய வேண்டும். இந்த இலக்கை அடைவதற்கான ஒரு வழி யாதெனில் நியமிப்பின் ஆரம்பத்தில் அமிலக் கரைசலினுள் அமில - மூலக் காட்டி என அழைக்கப்படும் ஒரு அந்நிய (சம்பந்தமில்லாத) பதார்த்தத்தின் சில துளிகளைச் சேர்த்தல் ஆகும்.

காட்டியின் உதவியுடன் முடிவுநிலைப் புள்ளியைத் துணிதல்

சேதனச் சாயங்களின் பெறுதிகளான மென்னமிலங்கள், மென்மூலங்கள் என்பன கவனத்தைக் கவருகின்ற இந்தக் கூட்டமான காட்டிகளாகும். காரணம் இவ்வாறான சேர்வைகள் உயர்ந்த நிறங்களை உடைய ஆகக் குறைந்தது ஒரு இணை அமிலம் - மூலம் இனங்களை உடையன. அவை நியமிப்பில் உபயோகிக்கும்போது pH மாற்றத்துடன் நிறமாற்றத்தைக் காட்டும் இந்நிற மாற்றம் ஒரு நியமிப்பின் முடிவுநிலையைத் தீர்மானிப்பதற்கு ஒரு உபயோகமான கருவியாகத் தொழிற்படலாம். இந்நிறமாற்றம் நியமிப்பின் சமவலுப்புள்ளியில் ஏற்படவேண்டும். காட்டி அதன் அயனாகாத, அயனாகிய வடிவங்களில் தெளிவான வித்தியாசமான நிறங்களைக் கொண்டிருக்கும். இந்த இருவடிவங்களும் காட்டி கரைக்கப்பட்ட கரைசலின் pH உடன் தொடர்புடையன. ஒரு அமில -மூலக் காட்டி நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும் pH அதன் அமிலக் கூட்டப்பிரிகை மாறிலியினால் தீர்மானிக்கப்படும். ஒரு புரோத்திரிக்கு மென்னமிலம் HIn ஆகவுள்ள ஒரு காட்டியில் பின்வரும் கூட்டப்பிரிகைத் தாக்கம் நிகழும்.

$$HIn(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + In^-(aq)$$

$$-\log[H_3O^+(aq)] = -\log K_{In} + \log \frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]}$$

$$pH = pK_{In} + \log \frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]}$$

சமன்பாட்டில் ஒவ்வொரு பக்கத்திலும் மறை மடக்கையை எடுத்து pH ஐக் காண்பதற்கு மீள ஒழுங்குபடுத்தும்போது பரீட்சையமான சமன்பாடு கிடைக்கின்றது.

$$K_{In} = \frac{[H_3O^+(aq)]\,[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]}$$

காட்டியின் இருவடிவங்கள், HIn, In^- என்பன வித்தியாசமான நிறங்களை உடையன. காட்டியை உடைய கரைசலின் நிறம், HIn இன் செறிவு குறைந்து In^- இன் செறிவு அதிகரிக்கும்போது தொடர்ந்து மாற்றம் அடையும். HIn ஐயும் In^- ஐயும் சமமான அளவு இலகுத்தன்மையுடன் கண்டறியப்படலாம் எனக் கருதினால் இரு நிறங்களினதும் தாண்டல் நிலையை இரு செறிவுகளும் சமமாகவுள்ளபோது நடுப்புள்ளியில் அடையும் அல்லது pH ஆனது காட்டியின் pK_{In} இற்கு சமமாகவுள்ளபோது அடையும். சமவலுப்புள்ளியும் முடிவுப் புள்ளியும் ஒத்திருக்கும் ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில் pH இற்கு சமமான pKIn உடைய காட்டியைத் தெரிவு செய்து நியமிப்பைக் காட்டியின் நிறம் திருத்தமாக HIn இற்கும் In^- இற்கும் இடைப்பட்ட அரைவாசி வழியில் உள்ள வரைக்கும் தொடர்ந்தால் சமவலுப்புள்ளியும் முடிவுப் புள்ளியும் பொருந்தும்.

துரதிஷ்டவசமாக, சமவலுப்புள்ளியில் திருத்தமான pH அபூர்வமாகவே தெரியும். மேலதிகமாக, நிறமாற்றம் நுண்ணியதாக இருந்தால் HIn, In^- ஆகியனவற்றின் செறிவுகள் சமமாக உள்ள நிலையைக் கண்டுபிடிப்பது கடினமாக இருக்கலாம். HIn, இன் செறிவு In^- இன் செறிவிலும் பத்து மடங்கு கூடுதலாக இருப்பின் காட்டிக் கரைசலின் நிறம் HIn, இன் நிறமாகவும், HIn, இன் செறிவு In^- இன் செறிவிலும் பத்து மடங்கு குறைவாக இருப்பின் In^- இன் நிறமுடையதாக இருப்பதாகவும் நாம் கருதினால் காட்டியின் நிறமாற்றத்தை அவதானிக்கக் கூடிய ஒரு pH வீச்சை உருவாக்கலாம்.

அதாவது காட்டி போதியளவு அமில ஊடகத்தில் காணப்படின், சமநிலை இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி இடப்புறமாக நகர்ந்து காட்டியின் தலைமையான நிறம் அயனாக்கமடையாத வடிவத்தின் HIn நிறமாகும். மறுபக்கமாக, ஒரு மூல ஊடகத்தில், சமநிலை வலப்புறமாக நகர்ந்து கரைசலின் நிறம் இணைமூலத்தின் In^- நிறமாகவிருக்கும். ஆகவே காட்டியின் காண்பிக்கும் நிறத்தை எதிர்வு கூற நாங்கள் பின்வரும் செறிவுகளின் விகிதத்தைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$\frac{[HIn(aq)]}{[In^-(aq)]} \geq 10$$ ஆக உள்ள பொழுது

$$pH = pK_{In} + \log \frac{1}{10}$$

$$pH = pK_{In} - 1$$

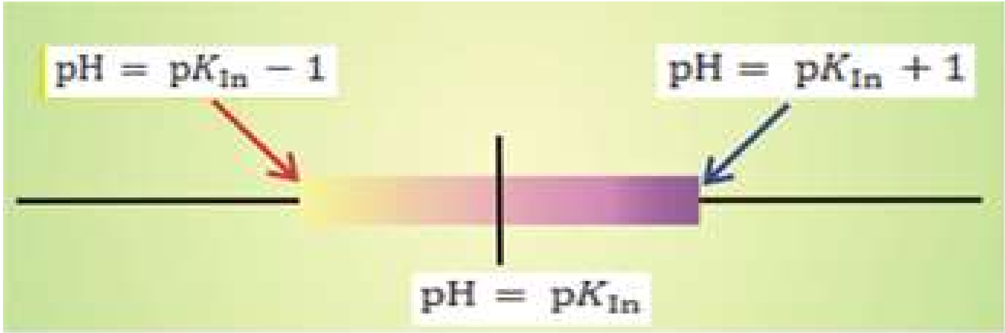
∴ HIn அமிலத்தின் நிறம் மேன்மையடையும், தென்படும்,

$$\frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]} \geq 10$$ ஆக உள்ள பொழுது

$$pH = pK_{In} + \log \frac{10}{1}$$

$$pH = pK_{In} + 1$$

இணை மூலம் In^- இன் நிறம் மேன்மையடையும், தென்படும்.



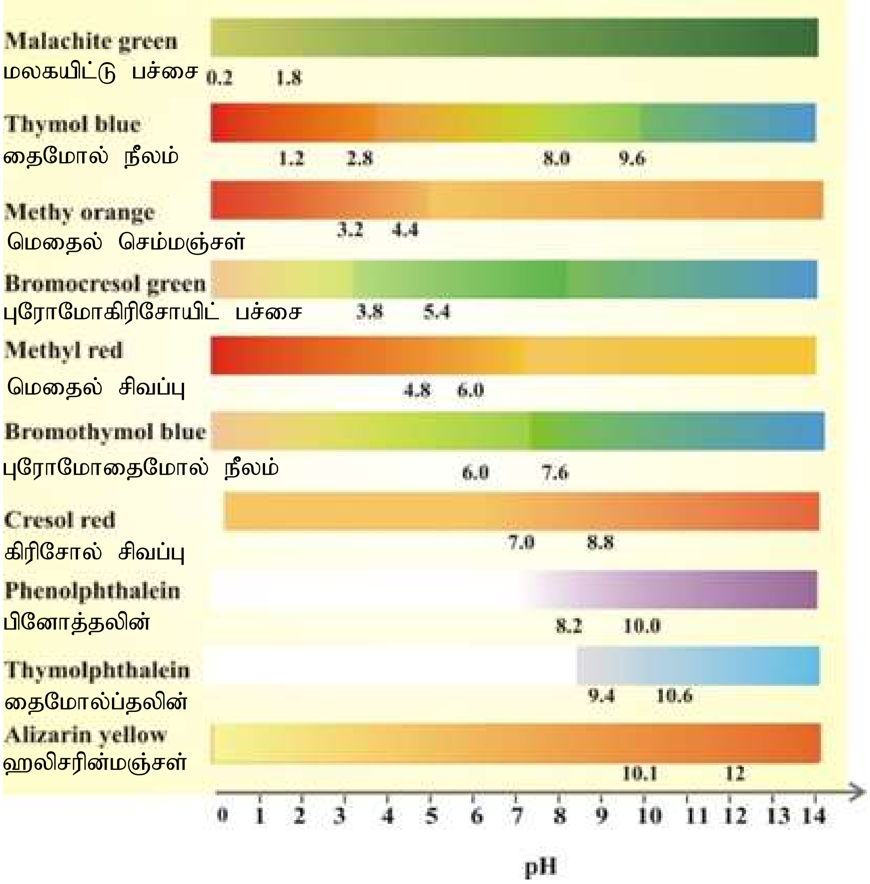
உரு 2.23 ஒரு காட்டியின் நடத்தை, $HIn(aq) + H_2O(l) = H_3O^+(aq) + In^-(aq)$

ஒரு காட்டியின் முடிவுநிலைப்புள்ளி ஒரு குறிப்பிட்ட pH இல் நிகழாது: ஒரு குறிப்பிட்ட pH வீச்சினுள் முவுநிலைப்புள்ளி நிகழும். செயன்முறையில் நியமிப்பு வரைபின் நிலைக்குத்துப் பகுதியில் முடிவு நிலைப் புள்ளியை உடைய காட்டியை நாம் தெரிவு செய்வோம். காரணம் சமவலுப்புள்ளியும் வரைபின் நிலைக்குத்துப் பகுதியில் காணப்படும் இவ்வாறான தெரிவு சமவலுப்புள்ளியில் pH, காட்டி நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும் வீச்சினுள் உள்ளதை உறுதிப்படுத்தும். உதாரணமாக NaOH யிற்கும் HCl யிற்கும் இடையிலான நியமிப்பிற்கு பினோத்தலீன் ஒரு பொருத்தமான காட்டி ஆகும். பினோத்தலீன் அமிலம், நடுநிலை ஆகிய கரைசல்களில் நிறமற்றது, ஆனால் மூலக் கரைசல்களில் சிவப்புச் சேர்ந்த மென்சிவப்பு நிறம் உடையது. pH = 8.3 ல் காட்டி நிறமற்றது என்பதை அளவீடுகள் காண்பிக்கின்றன, ஆனால் pH 8.3 ஐ மீறும் பொழுது சிவப்பு சேர் மென்சிவப்பு நிறமாக மாறுவதற்கு ஆரம்பிக்கின்றது. அமில-கார நியமிப்பில் சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் pH வரைபின் நிலைக்குத்துத் தன்மை குறிப்பது, மிகச் சிறிய அளவு NaOH ஐச் ~ 0.05 cm^3 சேர்த்தல் கரைசலின் pH இல் பெருமளவு அதிகரிப்பை ஏற்படுத்துவதை ஆகும். எனினும் முக்கியமானது யாதெனில், pH வரைபின் நிலைக்குத்துப்பகுதி, பினோத்தலீன் நிறமற்ற நிலையிலிருந்து சிவப்புச் சேர் மென்சிவப்பு நிறமாகும் வீச்சை உள்ளடக்குகின்றது.

இவ்வாறான ஒன்றுக்கொன்று ஒற்றுமை நிகழும் போதெல்லாம், நியமிப்பின் சமவலுப்புள்ளியைக் கண்டுபிடிக்கக் காட்டியைப் பயன்படுத்தலாம்.

அட்டவணை 2.4 சில பொதுவான அமில - மூலக் காட்டிகள்

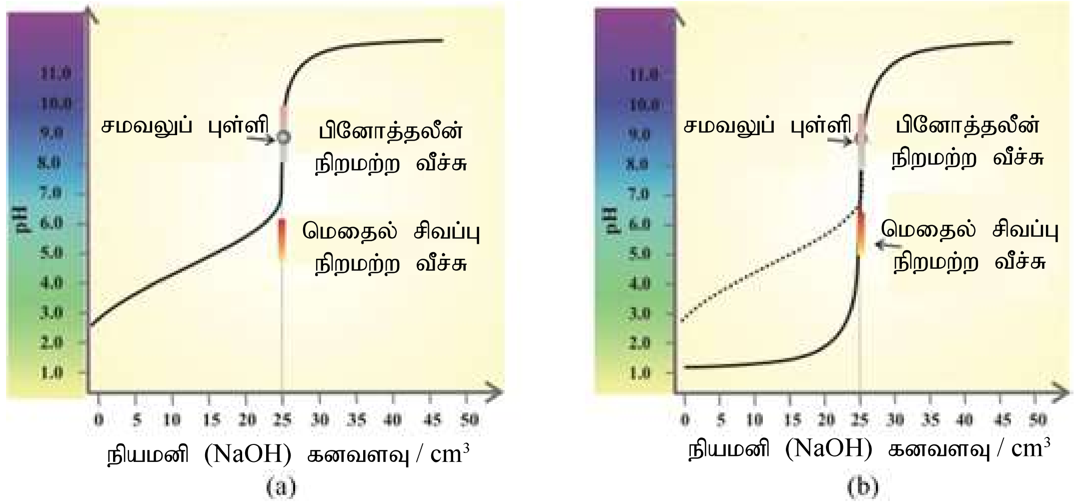
காட்டி	அமிலத்தில் நிறம்	மூலத்தில் நிறம்	pH வீச்சு	pK In
தைமோல் நீலம்	சிவப்பு	மஞ்சள்	1.2 - 2.8	1.7
புரோமோபீனோல் நீலம்	மஞ்சள்	ஊதா	3.0 - 4.6	4.1
மெதைல் செம்மஞ்சள்	செம்மஞ்சள்	மஞ்சள்	3.1 - 4.4	3.7
மெதைல் சிவப்பு	சிவப்பு	மஞ்சள்	4.2 - 6.3	5.0
குளோரோபீனோல் சிவப்பு	மஞ்சள்	சிவப்பு	5.2 - 6.8	6.0
புரோமோதைனோல் நீலம்	மஞ்சள்	நீலம்	6.0 - 7.6	7.1
கிரிசோல் சிவப்பு	மஞ்சள்	சிவப்பு	7.2 - 8.8	8.2
பினோத்தலீன்	நிறமற்றது	சிவப்பு சேர் மென்சிவப்பு	8.3 - 10.0	9.6



உரு 2.24 சில காட்டிகளின் நிறமாற்ற pH வீச்சுகள்

ஒரு நியமிப்பிற்குக் காட்டியைத் தெரிவு செய்தல்

ஏதாவது காட்டி நிறமாற்றத்தைக் காணபிக்கும் சார்பளவிலான பரந்த pH களின் வீச்சு, ஒரு நியமிப்பின் சாத்தியத்தன்மைக்கான மேலதிக வரையறைகளுக்கு இடங்கொடுக்கின்றது. நியமிப்பின் வழுவை இழிவாக்க அல்லது நியமிப்பை ஏற்றுக் கொள்ளக்கூடிய உயர்ந்த திருத்தத்துடன் நிகழ்த்துவதற்கு, காட்டியின் முழு நிறத் தாண்டலும், சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் நிகழும் சடுதியான pH தாண்டலினுள் காணப்படல் வேண்டும். எனவே உரு 2.25 (a) யில் 0.1 mol dm^{-3} NaOH உடன் 0.1 mol dm^{-3} அசற்றிக்கு அமில நியமிப்பில், பினோத்தலீன் பொருத்தமான காட்டியாக இருப்பதை நாம் பார்க்கலாம். மறுபுறமாக மெதைல் சிவப்பு, பொருத்தமான காட்டியல்ல, அதன் நிறமாற்றம், ஆரம்ப சடுதியான pH அதிகரிப்பிற்கு முன்பு ஆரம்பிக்கின்றது, இதனால் சார்பளவில் பெரிய கனவளவுகளின் வீச்சில் காணப்படும். முதலிலேயே நிகழும் நிறமாற்றம் திருத்தமற்ற பெறுபேறுகளைப் பெறுவதற்கான நிகழ்தகவை அதிகரிக்கின்றது, அத்துடன் சாத்தியமான முடிவுப்புள்ளி கனவளவுகளின் வீச்சுத் திருத்தம் குறைந்த பெபேறுகளைப் பெறுவதற்கான நிகழ்தகவை அதிகரிக்கின்றது. உரு 2.25(b) 0.1 mol dm^{-3} HCl உடன் 0.1 mol dm^{-3} NaOH இன் நியமிப்பிற்கு அதாவது வன்னமிலம் எதிர் வன்மூல நியமிப்பில் பினோத்தலீன், மெதைல் சிவப்பு ஆகிய இருகாட்டிகளையும் உபயோகிக்கலாம் என்பதைக் காட்டுகின்றது.



உரு 2.25 தரப்பட்ட ஒரு நியமிப்பிற்குப் பொருத்தமான காட்டியைத் தெரிவு செய்தல் மென்னமில - வன்மூல நியமிப்பிற்கு பினோத்தலீன் பொருத்தமான காட்டியாகும். மெதைல் செம்மஞ்சல் காட்டிக்கு **(a)** யில் காட்டியவாறு நிறமற்ற pH வீச்சு, சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையிலுள்ள pH மாற்ற வீச்சியினுள் காணப்படவில்லை. **(b)** யில் காட்டியவாறு ஒரு வன்னமிலத்திற்கும் வன்மூலத்திற்கும் இடையிலான நியமிப்பிற்கு இரு காட்டிகளும் பயன்படுத்தலாம்.

2.3 தாங்கற் கரைசல்கள்

எளிய பரிசோதனை மூலம், 1.0 dm^3 நீரிற்கு செறிந்த HCl இன் 0.10 cm^3 போன்ற சிறிய கனவளவைச் சேர்க்கும்பொழுது pH 7.0 இலிருந்து 3.0 இற்கு நகருவதை நாம் அவதானிக்கலாம். அத்துடன் 1.0 dm^3 நீரிற்கு அண்ணளவாக 0.1 cm^3 செறிந்த NaOH ஐச் சேர்த்தல் pH ஐ 7.0 இலிருந்து 11.0 இற்கு நகர்த்துகின்றது. அதேநேரம் அதே HCl ஐ அல்லது NaOH ஐ மென்னமிலம், அதன் இணைமூலம் ஆகிய இரண்டும் 0.10 mol dm^{-3} ஆகவுடைய ஒரு கரைசலினுள் சேர்க்கும்பொழுது pH இல் ஏற்படும் மாற்றம் புறக்கணிக்கத் தக்கதாகவுள்ளது. இவ்வாறான கரைசல்கள் தாங்கற் கரைசல்கள் என அழைக்கப்படும், அவற்றின் தாங்கற் தொழிற்பாடு pH இற்கும் இணை மென்னமிலம் / மென்மூலச் சோடிகளின் சார்புச் செறிவுகளுக்குமிடையிலான தொடர்பின் விளைவினாலான பலனாகும்.

அதாவது ஒரு தாங்கற் கரைசலானது ஒரு மென்னமிலம் அல்லது மென்மூலம் அத்துடன் அதன் உப்பினதும் ஒரு கரைசலாகும். இக்கரைசலிற்கு சிறிய அளவுகளில் அமிலம் அல்லது மூலத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது pH மாற்றங்களை எதிர்க்கும் ஆற்றல் உண்டு.

ஒரு தாங்கற் கரைசல் இணை மென்னமிலம் / மென்மூலம் சோடியை உடைய ஒரு கரைசல், சிறிய கனவளவுகள் ஒரு வன்னமிலம் அல்லது வன்மூலத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது pH ஏற்படும் மாற்றத்தை எதிர்க்கும்.

மேலுள்ள வரைவிலக்கணத்தின்படி, ஒரு தாங்கற்கரைசல் அதற்குச் சேர்க்கப்படும் ஏதாவது OH^- அயன்களுடன் தாக்கமுறுவதற்குச் சார்பளவில் பெரிய செறிவில் அமிலத்தைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். அத்துடன் சேர்க்கப்படும் ஏதாவது H^+ அயன்களுடன் தாக்கமுறுவதற்கு ஒத்த செறிவு மூலத்தைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். தாங்கற் கரைசலின் அமிலம், மூலம் ஆகிய கூறுகள் ஒரு நடு நிலையாக்கற் தாக்கத்தில் ஒன்றையொன்று உட்கொள்ளாது / அழிக்காது இருக்க வேண்டும். இத்தேவை ஒரு இணை அமில - மூலச் சோடியால் பூர்த்தியாக்கப்படும். உதாரணமாக ஒரு மென்னமிலம் அதன் இணை மூலமும் (ஒரு உப்பினால் வழங்கப்படும்) அல்லது ஒரு மென்மூலமும் அதன் இணை அமிலமும் உடைய (ஒரு உப்பினால் வழங்கப்படும்.) அமிலத்தின் pK_a அல்லது மூலத்தின் pK_b என்பன பற்றிய அறிவுடனும் உப்பு அமிலம் ஆகியனவற்றின் அல்லது உப்பு, மூலம் ஆகியனவற்றின் விகிதத்தைக் கட்டுப்படுத்துவதன் மூலமும் தெரிந்த pH உடைய தாங்கற் கரைசல்களை நாம் தயாரிக்கலாம். அசற்றிக் அமிலத்தையும் சோடியம் அசற்றேற்றையும் கொண்ட கலவை அண்ணளவாக pH 4.75 உடைய தாங்கற் கரைசலாகத் தொழிற்படும். அமோனியம் குளோரைட்டையும் அமோனியாவையும் உடைய கலவை அண்ணளவாக pH 9.25 உடைய தாங்கற் கரைசலாகத் தொழிற்படும். ஒப்பிடக் கூடிய அளவுகளில் அசற்றிக்கு அமிலத்தையும்

(CH_3COOH) அதன் உப்பு சோடியம் அசற்றேற்றையும் (CH_3COONa) நீரிற்குச் சேர்த்துத் தயாரித்த தாங்கற் கரைசலைக் கருதுவோம். அமிலத்தினதும் அதன் இணை மூலத்தினதும் (CH_3COONa இலிருந்து பெற்ற) சமநிலைச் செறிவுகளை அவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுக்குச் சமம் எனக் கருதுக. பொது அயனின் பிரசன்னம் மென்னமிலம் / மென்மூலத்தின் பிரிகையைக் குறைக்கும். இவ்விருபதார்த்தங்களையும் உடைய கரைசலிற்கு இடப்படும் அமிலத்தை அல்லது இடப்படும் மூலத்தை நடுநிலையாக்கும் ஆற்றல் உண்டு. கரைசலிலுள்ள வன்மின்பகுபொருள் CH_3COONa நீரில் முற்றாகப் பிரிகையடையும்.

$$CH_3COONa(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + Na^+(aq)$$

அமிலத்தைச் சேர்த்தால், H^+ அயன்கள் தாங்கற் கரைசலிலுள்ள இணை மூலத்தினால், CH3COO⁻ பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க உட்கொள்ளப்படும் / நடுநிலையாக்கப்படும்.

$$CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$$

தாங்கற் தொகுதிக்கு மூலத்தைச் சேர்த்தல், OH^- அயன்கள் தாங்கற்கரைசலிலுள்ள அமிலத்தினால் நடுநிலையாக்கப்படும்.

$$CH_3COOH(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_2O(l)$$

இதேபோன்று ஒப்பிடத்தக்க அளவுகள் அமோனியாவையும் (NH_3) அதன் உப்பு அமோனியம் குளோரைட்டையும் (NH_4Cl) நீரிற்குச் சேர்த்துத் தயாரித்த தாங்கற் கரைசலைக் கருதுக. பொது அயனின் பிரசன்னம் மென்மூலம் NH_3 யின் கூட்டப்பிரிகையை ஒடுக்குவதன் மூலம் அதன் இணை அமிலம் (NH_4Cl) ஆகியனவற்றின் சமநிலைச் செறிவுகளை அவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுக்குச் சமம் எனக் கருதலாம். இவ்விரு பதார்த்தங்களையும் கொண்டுள்ள ஒரு கரைசலிற்குச் சேர்க்கப்படும் அமிலத்தை அல்லது சேர்க்கப்படும் மூலத்தை நடுநிலையாக்கும் ஆற்றல் உண்டு. கரைசலிலுள்ள வன்மின்பகுபொருள், (NH_4Cl) நீரில் முற்றாகக் கூட்டப்பரிகையடைகின்றது.

$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

ஒரு அமிலத்தைச் சேர்பின், H^+ அயன்கள் தாங்கற்தொகுதியிலுள்ள மூலத்தினால் உட்கொள்ளப்படும் / நடுநிலையாக்கப்படும்.

$$NH_3(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq)$$

ஒரு மூலத்தைச் சேர்த்தால், OH^- அயன்கள் தாங்கற்தொகுதியிலுள்ள, இணை அமிலத்தினால் NH_4^+ பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க உடகொள்ளப்படும் / நடுநிலையாக்கப்படும்.

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_2O(l)$$

தாங்கற் கரைசல்களின் pH இற்கான பொதுவான கோவை

ஒரு நீர்க்கரைசலிலுள்ள மென்னமிலம், HA, அதன் இணை மென்மூலத்தின் உப்பு NaA ஆகியவற்றில் நிகழும் பின்வரும் தாக்கங்களைக் கருததிற்கொண்டு ஒரு பொதுவான தாங்கற் சமன்பாட்டை நிறுவலாம். கரைசலிலுள்ள இனங்கள் தொடர்பான தாக்கங்கள் பின்வருமாறு:

$$NaA(aq) \rightarrow Na^+(aq) + A^-(aq)$$

$$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$$

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

இங்கு நாம் $[A^-(aq)]$ ஐ NaA யிலிருந்து பெற்ற $[A^-(aq)]$ யின் செறிவாகக் கருதலாம், பொது அயனாகக் காணப்படும் $A^-(aq)$ வினால் HA யின் பிரிகை ஒடுக்கப்படுகின்றது. எம்மிடமுள்ள மென்னமிலத்தின் K_a யிற்கான கோவையில் இப்பதங்களைப் பிரதியிட,

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)]\ [A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

நீரிலிருந்து பெறப்படும் H_3O^+, OH^- ஆகியவற்றின் செறிவுகளைப் புறக்கணிக்கலாம், இப்பெறுமானங்கள் HA, NaA என்பனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுடன் ஒப்பிடும்பொழுது மிகச் சிறியன.

ஆகவே

$$[H_3O^+(aq)] = K_a \frac{[HA(aq)]}{[A^-(aq)]}$$

இறுதியாக நாம் பெறும் சமன்பாடு

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

அல்லது

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{இணை மூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

அதாவது **Henderson-Hasselbalch** சமன்பாடு

இந்த Henderson-Hasselbalch சமன்பாடு, ஒரு தாங்கற்கரைசலின் pH ஐ கணிப்பதற்கு, வன்னமிலம், வன் மூலம் என்பனவற்றைச் சேர்க்கும் போது ஏற்படும் pH மாற்றத்தைத் தீர்மானிப்பதற்கு ஒரு எளிய வழியைத் தருகின்றது.

உதாரணம் 2.22

pH 9.0 உடைய தாங்கற்கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு 1.0 dm^3, 0.10 mol dm^{-3} NH_3 கரைசலினுள் சேகரிக்கப்பட வேண்டிய NH_4Cl மூல்களின் எண்ணிக்கை யாது? $K_b(NH_3)$ = 1.8 10^{-5}

விடை

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

முதலில் நாம் $[NH_4^+(aq)]$ மதிப்பிட வேண்டும்.

$$K_b = \frac{[NH_4^+(aq)][OH^-(aq)]}{[NH_3(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

கரைசலின் pH தெரிந்திருப்பதினால் $[OH^-(aq)]$ ஐக் கணக்கிடலாம்.

pOH = 14 – pH = 5.0 ஆகவே $[OH^-(aq)] = 1.0 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}

$$[NH_4^+(aq)] = K_b \frac{[NH_3(aq)]}{[OH^-(aq)]}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \times \frac{0.10 \text{ mol dm}^{-3}}{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$= 0.18 \text{ mol dm}^{-3}$$

NH_4^+ மூல்களின் எண்ணிக்கை = 0.18 mol dm^{-3} × 1.0 dm^3

= 0.18 mol

உதாரணம் 2.23

1.0 mol dm^{-3} CH_3COOH ஐயும் 2.0 mol dm^{-3} CH_3COONa ஐயும் உடைய தாங்கற் தொகுதியின் pH ஐக் கணிக்குக. 1.0 dm^3 இக்கரைசலினுள் 0.10 மூல் HCl ஐச் சேர்த்த பின்பு உள்ள தாங்கற் தொகுதியின் pH யாது? HCl ஐச் சேர்த்தபொழுது கரைசலின் கனவளவில் மாற்றம் இல்லை எனக் கருதுக.

$$K_a\ (CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$$

விடை

$CH_3COONa(aq)$ விலிருந்து பெற்ற பொது அயன் CH_3COO^- உள்ளதனால், CH_3COOH இன் அயனாக்கத்தையும் CH_3COO^- இன் நீர்ப்பகுப்பையும் புறக்கணிக்கலாம் ஆகவே, $[CH_3COOH(aq)] = 1.0$ mol dm^{-3}, $[CH_3COO^-(aq)] = 2.0$ mol dm^{-3}

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)]\ [CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+(aq)] = \frac{1.0}{2.0} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 9.0 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$$
$$pH = 5.05$$

1.0 dm^3 தாங்கற் கரைசலினுள் 0.1 mol HCl ஐச் சேர்த்த பின்பு $[H^+(aq)] = 0.10$ mol dm^{-3} HCl அமிலத்தின் முற்றான அயனாக்கம் நிகழ்கின்றது.

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

0.10   0.10   0.10   mol dm^{-3}

பின்பு HCl இலிருந்து பெற்ற H^+ ஆனது 2.0 mol dm^{-3} CH_3COONa இனால் நடுநிலையாக்கப்படுகின்றது.

$$H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$$

0.10   0.10   0.10   mol dm^{-3}

(தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி மிக உயர்வு, ஆகவே தாக்கம் முற்றுப் பெறுவதாகக் கருதலாம், 0.10 mol dm^{-3} CH_3COOH ஐத் தருகின்றது.

1.0 dm^3 கரைசலிலுள்ள அசற்றிக்கு அமில மூல்கள், அசற்றேற்று அயன்களின் மூல்கள் பின்வருமாறு,

$CH_3COOH(aq) = 1.10$ mol அல்லது $[CH_3COOH(aq)] = 1.10$ moldm^{-3}

$CH_3COO^-(aq) = 1.90$ mol அல்லது $[CH_3COO^-(aq)] = 1.90$ moldm^{-3}

இப்பெறுமானங்களை K_a யிற்கான கோவையில் பிரதியிட

$$[H_3O^+(aq)] = \frac{1.1}{1.9} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 1.04 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$$
$$pH = 4.98$$

குறிப்பு : தாங்கற்கரைசலின் ஆரம்ப அமிலச் செறிவும் உப்புச் செறிவும் சமம் எனின் உதாரணமாக 1. 0 mol dm^{-3} எனின் ஒரு அமிலமும் அல்லது மூலமும் இடாதபோது, எமக்குக் கிடைப்பது,

$$[H_3O^+(aq)] = \frac{1.0}{1.0} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 1.8 \times 10^{-5}$$
$$pH = 4.74$$

அதாவது $pH = pK_a$

இதனைச் சமன்பாட்டைப் பிரயோகித்து இலகுவில் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{1.0}{1.0}$$

$$\therefore pH = pK_a$$

உதாரணம் 2.24

0.020 mol dm^{-3} NH_3 யையும் 0.030 mol dm^{-3} NH_4Cl ஐயும் உடைய தாங்கற்கரைசலின் pH ஐக் கணிக்குக. 0.10 dm^3 தாங்கற் கரைசலினுள் 1.00 cm^3 , 0.10 mol dm^{-3} NaOH ஐச் சேர்த்த பின்பு கரைசலின் pH ஐக் காண்க. NH_4^+ இன் அமில அயனாக்க மாறிலி 5.70×10^{-10}mol dm^{-3}

விடை

நாம் பின்வரும் சமன்பாட்டை நேரடியாக உபயோகிக்கலாம்.

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]}$$

$$pH = 9.24 + \log \frac{(0.02)}{(0.03)}$$

$$pH = 9.06$$

சேர்க்கப்படும் NaOH இன் ஒரு பகுதி NH_4^+ ஐ NH_3 ஆகப் பின்வரும் தாக்கம் காரணமாக மாற்றும்.

$$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_2O(l)$$

இத்தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி உயர்வானதால், இத்தாக்கம் முற்றுப்பெறுவதாகக் கருதலாம். ஆகவே புதிய NH_4^+ ,NH_3 செறிவுகள்,

$$[NH_4^+(aq)] = \frac{\text{ஆரம்ப } NH_4^+ \text{மூல்கள் - சேர்த்த } OH^- \text{ மூல்கள்}}{\text{மொத்தக் கனவளவு}}$$

$$[NH_4^+(aq)] = \frac{(0.03)\times(0.1) - (0.1)\times(1.0\times10^{-3})}{0.101} \text{ mol dm}^{-3} = 0.029 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[NH_3(aq)] = \frac{\text{ஆரம்ப } NH_3 \text{ மூல்கள் + இடப்பட்ட } OH^- \text{ மூல்கள்}}{\text{மொத்தக் கனவளவு}}$$

$$[NH_3(aq)] = \frac{(0.02)\times(0.1) + (0.1)\times(1.0\times10^{-3})}{(0.101)} = 0.021 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[NH_3(aq)]}{[NH_4^+(aq)]}$$

$$pH = 9.24 + \log\frac{(0.021)}{(0.029)}$$

$$pH = 9.10$$

மேலுள்ள உதாரணங்களிலிருந்து, சிறிதளவு அமிலம் அல்லது சிறிதளவு மூலம் சேர்த்தல் தாங்கற் கரைசலின் pH ஐ குறிப்பிடத்தக்களவு மாற்றாது எனப் பார்த்தோம். இந்தத் தன்மை உரு 2.26 வில் விளங்கப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இதில் அமிலம் அல்லது மூலம் தாங்கற் கரைசலினுள் சேர்க்கப்படல், நீரினுள் அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கப்படுவதுடன் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளது. அத்துடன் வெவ்வேறு செறிவுகளை உடைய அமில - மூலச் சோடிகளுடைய தாங்கற் கரைசல்களும் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன. உரு 2.27 அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கப்படும் பொழுது தாங்கற் கரைசல்களில் நடைபெறும் நிகழ்வுகளை விளக்குகின்றது. இறுதியாகப் பின்வருவனவற்றைத் தாங்கற் கரைசல்களின் அடிப்படைச் சிறப்பியல்புகளாகக் கருதலாம்.

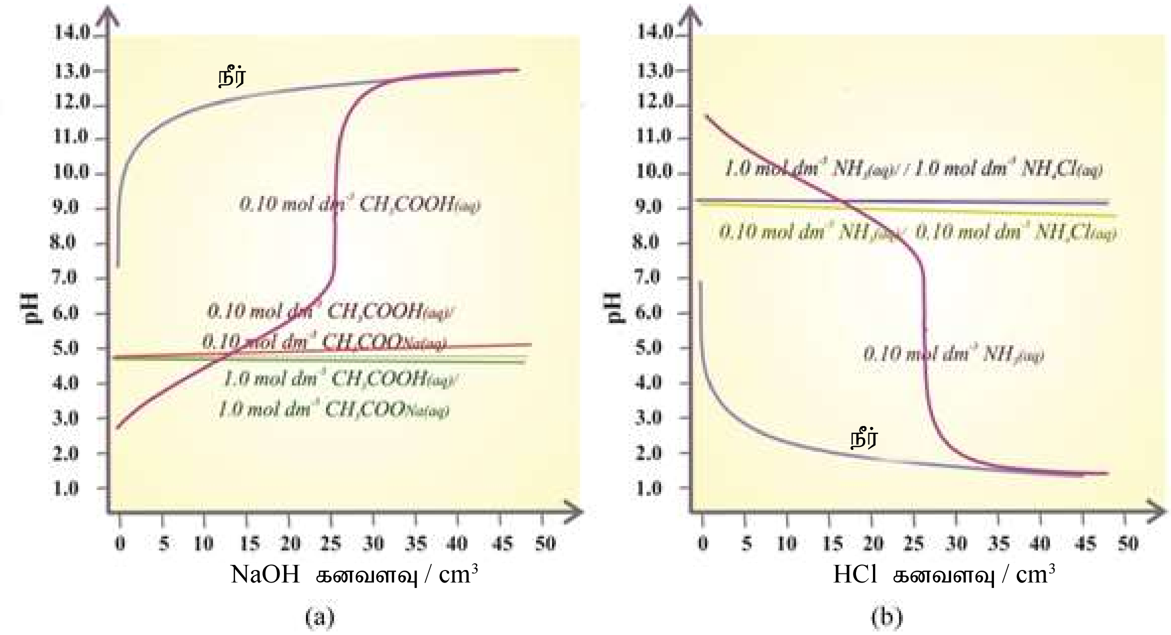
(i) சார்பளவில் பெரிய செறிவுகளை உடைய ஒரு மென்னமிலத்தையும் (மென்மூலம்) அதன் இணை மூலத்தையும் (அமிலம்) கொண்டுள்ளது.

(ii) அமிலத்தை இடும்பொழுது, அது இணை மூலத்துடன் தாக்கமுறுகின்றது.

(iii) மூலத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது, அது இணை அமிலத்துடன் தாக்கமுறுகின்றது.

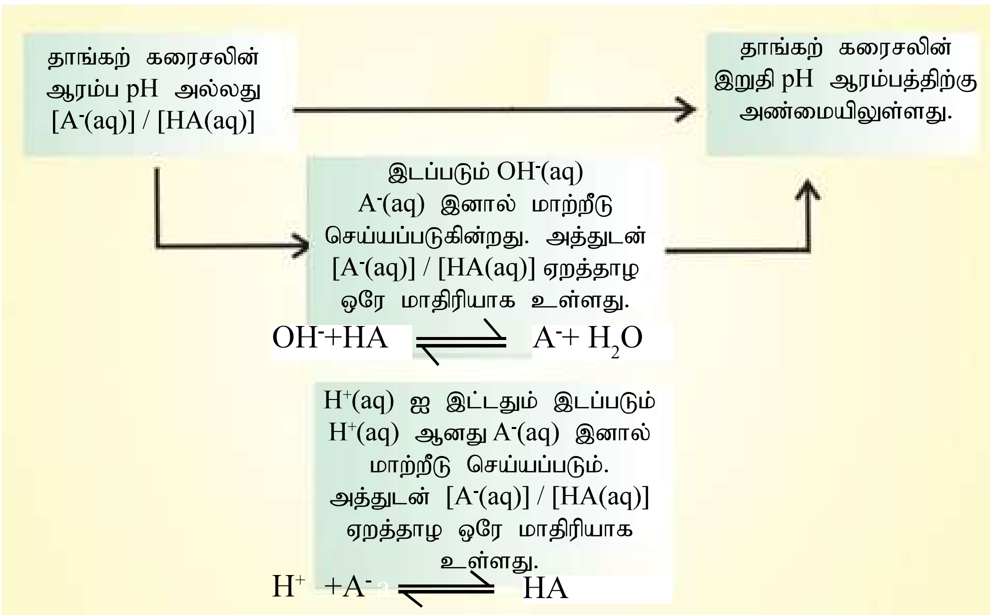
(iv) pH ஆனது அமிலத்திற்கும் மூலத்திற்கும் இடையிலான விகிதத்தை உபயோகித்துத் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது.

இச் சிறப்பியல்புகள் உரு 2.26, உரு 2.27 என்பனவற்றில் விவரமாக விளக்கப்பட்டுள்ளன.



உரு 2.26 அமிலத் தன்மையுடைய, மூலத்தன்மை உடைய தாங்கற் கரைசல்களின் தாங்கற் தொழிற்பாடு முறையே (a), (b) ஆகியவற்றில் தரப்பட்டுள்ளன.

தாங்கற் கரைசலில் அமிலத்தினதும் உப்பினதும் (இணை மூலம்) வலிமை உயர்வாகவுள்ளபோது, அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கும்போது ஏற்படும் pH மாற்றம் இழிவாகவுள்ளது. நீரிற்கு அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கும்போது, தனியே அமிலத்திற்கு (அல்லது தனியே மூலத்திற்கு) அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கும்போது ஏற்படும் pH மாற்றமும் ஒப்பீட்டிற்காகத் தரப்பட்டுள்ளன.



உரு 2.27 தாங்கற் தொழிற்பாட்டின் சுருக்கம்

மென்மூலத்திற்கும், மென்னமிலத்திற்கும் இடையிலான செறிவு விகிதம் 0.1 இற்கும் 10 இற்கும் இடைப்பட்டதாகவுள்ளபோது அமில - மூல தாங்கற் கரைசல்கள் இருப்பதாக நாம் கருதுவோம். Henderson–Hasselbalch சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க,

$$pH = pK_a + \log \frac{1}{10} \quad pK_a - 1$$

$$pH = pK_a + \log \frac{10}{1} \quad pK_a + 1$$

$$\therefore pH = pK_a \pm 1$$

எனவே அமில - மூலத் தாங்கற் கரைசல்கள் $pH = pK_a \pm 1$ வீச்சினுள் இருப்பதைக் காணலாம்.

2.4 கரைதிறன் சமநிலைகள்

நீரில் அயன் திண்மங்களின் கரைதிறன் பெரிதும் மாறுபடும். இவற்றில் சில (கல்சியம் குளோரைட்டு, சோடியம் குளோரைட்டு) நீரில் மிகவும் கரையக்கூடியவை. இவை இயற்கையில் நீரை உறிஞ்சும். (நீர் காட்டுகின்ற) தன்மை உடையன. மற்றும் வளிமண்டலத்திலுள்ள நீராவியையும் உறிஞ்சக் கூடியன. ஏனையவை மிகக் குறைவான கரைதிறனை உடையதாக இருப்பதனால் அவை பொதுவாகக் கரையமாட்டதென என அழைக்கப்படுகின்றன. கரைதிறன் பல காரணிகளில் தங்கியுள்ளது. அவற்றில் முக்கியமானவை, உப்பின் சாலக வெப்பவுள்ளுறை மற்றும் கரைசலிலுள்ள அயன்களின் கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறை என்பன ஒரு உப்பானது கரைப்பானில் கரைவதற்கு அவற்றின் அயன்களுக்கிடையிலான வன்மையான கவர்ச்சி விசையானது (சாலக வெப்பவுள்ளுறை) அயன் - கரைப்பான் இடைத்தாக்கங்களினால் மீறப்படல் வேண்டும். அயன்களின் கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறையானது கரைப்பானேற்றம் என்னும் பதத்தால் குறிப்பிடப்படுகின்றது. இது எப்போதும் மறையாகும். அதாவது, கரைப்பானேற்றச் செயன்முறையின்போது சக்தி வெளிவிடப்படும். கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறையின் அளவு கரைபானின் தன்மையில் தங்கியுள்ளது. முனைவாக்கமற்ற கரைப்பானை எடுத்தால் (பங்கீடு) கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறை சிறிதாகும். எனவே உப்பின் சாலக வெப்பவுள்ளுறையை மீறப் போதுமானதாக இல்லை. இதன் விளைவாக உப்பானது முனைவாக்கமற்ற கரைப்பானில் கரையாது. பொதுவான விதியாக ஒரு உப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் கரைவதற்கு, அதன் கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறையானது அவற்றின் சாலக வெப்பவுள்ளுறையினும் பெரிதாக இருக்க வேண்டும். இதனால் பின்புள்ளது முன்புள்ளதால் மீறப்படலாம். இக்கருத்தின்படி கரைதிறன் என்னும் பதத்தைப் பின்வரும் முறையால் விளக்கிக்கொள்ள ஆரம்பிக்கலாம். முதலில் அயன் உப்புகளின் கரைதிறைனைப் பார்க்கவும். பின்பு மூலக்கூற்றுச் சேர்வைகளின் / பங்கீட்டுச் சேர்வைகளின் கரைதிறனை விளங்கிக் கொள்ளவும். பின்பு நிரம்பற் கரைசலில் அரிதிற் கரையும் உப்புகளுடன் கரைதிறன் உள்ள வேறுபாட்டைக் காணலாம்.

2.4.1 அயன் மற்றும் பங்கீட்டுசேர்வைகளின் கரைசல்கள்

கரைசல்கள் கரையம் மற்றும் கரைப்பான் எனும் இரண்டு கூறுகளால் ஆனவை. வெவ்வேறு வகையான கரைசல்களிற்கு அனேக உதாரணங்கள் உள்ளன. அவையாவன, திண்ம - திண்ம (உலோக - கலப்புலோகங்கள்) திண்ம - திரவ (உப்பு - நீர்) திரவ - திரவ (அற்ககோல் - நீர்) திரவ - வாயு (சோடா போன்ற குளிர்பானங்கள்) மற்றும் வாயு - வாயு (வளி) என்பன. இதில் தொகுதியில் இரு கூறுகளும் ஏகவினமாகப் பங்கிடப்பட்டு ஒரு அவத்தையில் காணப்படுதை நாம் பார்க்கலாம். இப்பகுதியில் நாம் முக்கியமாகத் திண்ம - திரவ தொகுதிகளைக் கையாளுகின்றோம். இங்கு கரைப்பான் நீர் ஆகும் அல்லது இன்னொரு விதமாக அயன் சமநிலைகளுடன் கையாளுகின்றோம்.

அயன் அல்லது பங்கீட்டுக் கரைசல் என்பது கரையத்தில் செறிவு சிறிதாக அல்லது கரைசல் மிகவும் ஐதாக உள்ளபோது ஒரு அவத்தையைக் கொண்டுள்ள ஒரு ஏகவினக் கலவை என்பதை நாம் அறிவோம். உப்புப் போன்ற அயன் கரைசலில் NaCl நீரில் கரைந்து $Na^+(aq)$ மற்றும் $Cl^-(aq)$ ஐ உண்டாக்கும். அதே நேரத்தில் பங்கீட்டுக் கரைசலில் சீனி போன்ற பங்கீட்டுப் பதார்த்தம் நீரில் கரைக்கப்படுகின்றது. அதாவது அயன் சேர்வைகள் அவற்றை ஒத்த அயன்களாகப் பிரிகையடைவதன் மூலம் கரைகின்றன மற்றும் பங்கீட்டுப் பதார்த்தங்கள் முழு மூலக் கூறாகக் கரைகின்றன. எனவே பின்வரும் தாக்கங்கள் மூலம் இவ்விரு சேர்வைகளையும் எளிதாக வேறுபடுத்தலாம்.

அயன் சேர்வைகள் $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

பங்கீட்டுச் சேர்வைகள் $C_6H_{12}O_6(s) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq)$

அயன் கரைசல்கள் மின்பகுபொருட்களை உடையதால் கடத்து திறனைக் காட்டுகின்றன. அதேவேளை பங்கீட்டு அல்லது மூலக்கூற்றுக் கரைசல்கள் மின்பகாப்பொருட்களை உடையதால் மின்னைக் கடத்த மாட்டாதன என அறிவதற்கு இது நமக்கு உதவுகின்றது. அயன் உப்புகனைக் கருதினால், ஒவ்வொரு உப்பும் அதன் சிறப்பியல்பான கரைதிறனை உடையது. இது வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ளது. பின்வரும் மூன்று வகைகளில் உப்புக்களை அவற்றின் கரைதிறன் அடிப்படையில் வகைப்படுத்த முடியும்.

வகை I கரையும் - கரைதிறன் $> 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$

வகை II சிறிதளவு கரையும் $0.01 \text{ mol dm}^{-3} <$ கரைதிறன் $< 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$

வகை III மூன்று அரிதிற் கரையும் - கரைதிறன் $< 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$

வழக்கமாக 0.10 mol திண்ம NaCl நீரில் கரைக்கப்பட்டு 1.00 dm^3 கரைசலாக்கப்பட்டால் கரைசலின் செறிவு 0.10 mol dm^{-3} ஆகும். இதன் விளைவாக 0.10 mol dm^{-3} $Na^+(aq)$, 0.1 mol dm^{-3} Cl^- ஐ உண்டாகுவதன் மூலம் முற்றான கூட்டற்பிரிகையைக் காட்டுகின்றது.

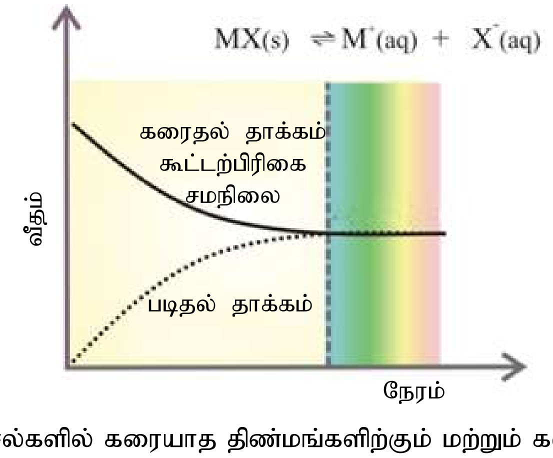
$$NaCl(s) + \text{நீர்} \rightarrow NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq$$

$$0.10 \qquad 0.1 \qquad 0.1 \quad \text{mol dm}^{-3}$$

கரைதிறனை விளங்கிக் கொள்வதற்கு ஒரு தொகுதி நிபந்தனைகளைக் கருத்திற்கொள்ள வேண்டும். முதலில் அதிகளவு கரையம் கரைக்கப்பட்ட நிரம்பற் கரைசல் தேவைப்படுகிறது. அத்துடன் அரிதிற் கரையும் உப்புக்களை எடுத்தால் ஓரளவு கரையம் மீதியாக இருக்க வேண்டும்.

$$MX(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + X^-(aq)$$

இந்நிபந்தனைகளின் கீழ் கரைதல் வீதமும் படிதல் அல்லது பளிங்காதல் வீதமும் சமமாக இருப்பதால் தொகுதியில் பல்லினச் சமநிலை இருப்பதை நாம் விளங்கிக் கொள்ளலாம். இன்னொரு விதமாக கூறினால் தொகுதி இயக்கச் சமநிலையில் உள்ளது எனலாம். எளிதாகப் பின்வரும் சமன்பாடு இந்த நிலைமையை விளக்குகின்றது.



உரு 2.28 நிரம்பற் கரைசல்களில் கரையாத திண்மங்களிற்கும் மற்றும் கரைசலிலுள்ள அயன் துணிக்கை களுக்குமிடையே ஒரு இயக்கச் சமநிலை காணப்படும். எனவே சோடிகள் தொடர்ந்து திண்மங்களை உண்டாக்கும் மற்றும் கரைசல் செயல்முறையின் வீதமும் படிதல் வீதமும் சமனாகும்.

ஒரு பதார்த்தத்தின் கரைதிறன், குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நிரம்பற் கரைசலிலுள்ள பதார்த்தத்தின் சமநிலைச் செறிவு ஆகும். அல்லது கரைதிறன் என்பது ஒரு குறிப்பிட்டுள்ள வெப்பநிலையில் கரைப்பானில் எவ்வளவு கரையத்தைக் கரைக்க முடியும். என்பதற்கான ஒரு அளவீடு ஆகும். எனவே அளவறிப்பெறுமானம் முக்கியமாக மூலர்த் கரைதிறன் எனச் சொல்லப்படுகின்றது. (mol dm^{-3}) கரைதிறனை தெரிவிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் வேறு அலகுகள் g dm^{-3}, g cm^{-3}

என்பன. கரைதிறனைப் பரிசோதனை ரீதியாக அளப்பதற்குத் தெரிந்த கனவளவு நிரம்பற் கரைசலைத் தயாரிப்பதற்குத் தேவையான கரையத்தின் அளவைத் தெரிதல் அவசியமாகும்.

குறிப்பு : உப்பு MX இன் நிரம்பற் கரைசலை இரண்டு விதமாகத் தயாரிக்கலாம்.

i. நேரடி முறை :- மேலதிக MX உப்பு முகவையின் அடியில் மீதியாக இருக்கும்வரை திண்ம MX உப்பை நீரினுள் சேர்த்து விரைவாகக் கலக்கவும்.

ii. மறைமுக முறை :- M^+ ஐக் கொண்டுள்ள ஒரு கரைசல் X^- ஐக் கொண்டுள்ள மற்றைய கரைசல் இரு கரைசல்களையும் ஒன்றாகக் கலக்கவும். குறிப்பிட்ட நிலையில் MX இன் நிரம்பற் கரைசல் உருவாகும்.

உதாரணம் 2.25

1.8×10^{-3} g AgCl திண்மத்தை நீரில் முற்றாக கரைப்பதன் மூலம் 1.00 dm^3 AgCl இன் நிரம்பற் கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டது (AgCl : 143.4 g mol^{-1}) AgCl இன் மூலர்க்கரைதிறனைக் கணிக்க.

விடை

மூலர்க்கரைதிறனை mol dm^{-3} என்னும் அலகினால் கொடுக்கப்படுவதனால்

AgCl = $1.8\ 10^{-3}$ g / 143.4 g mol^{-1} = 1.26×10^{-5} mol

AgCl இன் மூல்கள் = 1.8×10^{-3}g / 143.4 g mol^{-1} = 1.26×10^{-5} mol

மூலர்க்கரைதிறன் 1.26×10^{-5} mol/1.00 dm^3 = 1.26×10^{-5}mol dm^{-3}

இதனை இன்னொரு அலகிலும் கொடுக்கலாம். 1.8×10^{-3} gdm^{-3}

2.4.2 கரைதிறன் பெருக்கம், (கரைதிறன் பெருக்க மாறிலி)

திண்ம MX(s) அதன் நிரம்பிய நீர்க்கரைசலுடன் தொடுகையினுள்ளதாகக் கருதுக. நிரம்பிய கரைசலிலுள்ள கரையாத திண்மத்திற்கும் அதன் அயன்களுக்குமிடையிலான சமநிலையானது, பினவரும் சமன்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகிறது.

$$MX(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + X^-(aq)$$

சமநிலை மாறிலி K ஆனது பின்வரும் சமன்பாட்டினால் கொடுக்கப்படுகிறது.

$$K = \frac{[M^+(aq)]\,[X^-(aq)]}{[MX(s)]}$$

தூய திண்ம பதார்த்தங்களிற்குச் செறிவு மாறிலியாக உள்ளதால்,

$$K\,[MX(s)]=[M^+\,(aq)][X^-\,(aq)]$$

$$\therefore K_{sp} = [M^+\,(aq)][X^-\,(aq)]$$

K_{sp} கரைதிறன் பெருக்கம் ஆகும்.

பொதுவாகப் பின்வரும் சமநிலையைக் கொண்டிருந்தால் $M_mX_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+}(aq) + nX^{m-}(aq)$

கரைதிறன் பெருக்கம் $K_{sp} = [M^{n+}(aq)]^m[X^{m-}(aq)]^n$

K_{sp} ஆனது கரைதிறன் பெருக்க மாறிலி அல்லது எளிதாகக் கரைதிறன் பெருக்கம் எனக் கூறப்படும். மற்றும் இதன் கோவையானது, தாக்கி திண்மமாகையால் விகுதியைக் கொண்டிருக்க மாட்டாது. நிரம்பிய கரைசல்களிற்கு மாத்திரம் கரைதிறன் பெருக்கம் வரையறுக்கப்பட்டிருக்கிறது

என்பதைக் குறிப்பிடல் வேண்டும். கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பெரிய பெறுமானங்கள் விளைவுகள் சாதகமாக்கப்படுகின்றன என்பதைக் காட்டும். எனவே K_{sp}° இன் பெரிய பெறுமானங்கள் கூடியளவு அயன்களை குறிப்பதனால் சேர்வையானது கூடியளவு கரைதிறனை உடையதாகும். வழக்கமாகச் செறிவானது நியம நிபந்தனை சார்பாக 1.0 mol dm^{-3} என அளவிடப்படும்போது, சமநிலை மாறிலியில் விபரிக்கப்பட்டுள்ளவாறு இதற்கு எந்த அலகுகளும் இல்லை. நியம நிபந்தனை பற்றிக் குறிப்பிடப்படாவிடின் கரைதிறன் பெருக்கக் கோவையில் தோன்றும் செறிவுகள் சார்பான அலகுகளைச் சேர்த்தல் வேண்டும். கரைதிறன் பெருக்கக் கோவைக்கு ஏற்பக் கரைதிறன் பெருக்க அலகுகள் வேறுபடும்.

பொதுவாகச் சமநிலை பின்வருமாறு காணப்படின்,

$$M_mX_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+}(aq) + nX^{m-}(aq)$$

கரைதிறன் பெருக்கம்

$$K_{sp} = [M^{n+}(aq)]^m[X^{m-}(aq)]^n$$

அலகுகள் $(mol^m dm^{-3m})\ (mol^n dm^{-3n})$

$\mathbf{mol^{(m+n)}dm^{-3(m+n)}}$

எளிய சமநிலை : $MX(s) = M^+(aq) + X^-(aq)$ இற்கு

$K_{sp} = [M^+ (aq)][X^- (aq)]\ mol^2\ dm^{-6}$

அலகுகள் $mol^2\ dm^{-6}$

2.4.3 கரைதிறன் மற்றும் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கான கணிப்புக்கள்

முன்னைய சமநிலைக் கணிப்புக்களினும் பார்க்க K_{sp} சம்பந்தப்பட்ட கணிப்புகளில் தாக்கி திண்மமாக இருப்பதால் சமநிலைக் கோவையில் தவிர்க்கப்படுவதனால் எளிதானவையாகும். மற்றும் இரண்டு வகையான கணக்குகள் மட்டும் தீர்க்கப்படல் வேண்டும்.

(a) கரைதிறன் தரவுகளிலிருந்து K_{sp} ஐக் கணித்தல்

(b) K_{sp} இலிருந்து கரைதிறனைக் கணித்தல்

உதாரணம்

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq) : K_{sp} = [Ag^+ (aq)][Cl^- (aq)]$$

298 K இல் $K_{sp} = 1.60 \times 10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6}$

எனில் AgCl(s) இன் மூலர்க்கரைதிறனைக் கணிக்க.

மேலே உள்ள சமநிலையைக் கருதினால், வெள்ளி குளோரைட்டின் மூலர்க் கரைதிறனிற்கு இரண்டு அயன்களின் செறிவுகளும் சமனாகும். மூலர்க்கரைதிறன் s எனில்,

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

சமநிலையில் : s s mol dm^{-3}

298 K இல் $K_{sp} = 1.60 \times 10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6} = s \times s = s^2$

$$\therefore s = 1.26 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$$

எனவே 298 K இல் வெள்ளிக் குளோரைட்டின் மூலர்க்கரைத்திறன் 1.26×10^{-5} mol dm^{-3} இற்குச் சமனாகும்.

திண்ம உப்பின் பொதுச் சூத்திரம் M_mX_n எனில் நிரம்பற் கரைசலில் சமநிலையானது பின்வருமாறு காணப்படும்.

$$M_mX_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+}(aq) + nX^{m-}(aq)$$

m s *n s*

சமநிலையில் மூலர்க்கரைதிறன் s எனில்

எனவே,

$$K_{sp} = [M^{n+}(aq)]^m[X^{m-}(aq)]^n$$

$$K_{sp} = (m\,s)^m(n\,s)^n = m^m\,n^n\,s^{(m+n)}$$

$$S^{(m+n)} = \frac{K_{sp}}{m^m\,n^n}$$

$$S = \left[\frac{K_{sp}}{m^m\,n^n}\right]^{1/(m+n)}$$

உதாரணம் 2.26

$Zr_3(PO_4)_4$ (s) இன் நிரம்பிய நீர்க்கரைசலின் கரைதிறனிற்கான (s) கோவையை 298 K இல் பெறுக.

விடை

$$Zr_3(PO_4)_4\,(s) \rightleftharpoons 3Zr^{4+}(aq) + 4PO_4^{3-}(aq)$$

சமநிலையில் $\qquad 3s \qquad 4s$

$K_{sp} = [Zr^{4+}(aq)]^3[PO_4^{3-}(aq)]^4 = (3s)^3(4s)^4 = 6912\,(s)^7$

$$\therefore S = \left(\frac{K_{sp}}{6912}\right)^{1/7}$$

இவ் உதாரணத்தில் குறிப்பிடக் கூடியது I $K_{sp} = [Zr^{4+}(aq)]^3[PO_4^{3-}(aq)]^4$ கொண்டிருக்கும் அலகு $(moldm^{-3})^7$

எனவே (s) இன் அலகு $[(mol\,dm^{-3})^7]^{(1/7)} = mol\,dm^{-3}$

இது மூலர்க்கரைதிறனின் அலகாகும்.

உதாரணம் 2.27

298 K இல் 5.60×10^{-2} g PbI_2 (s) நீரில் கரைந்துள்ள நிலையில் 100.00 cm^3 நிரம்பிய PbI_2 நீர்க்கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டது. K_{sp} ஐக் கணிக்க.

விடை

முதலில் K_{sp} இன் மூலர்க் கரைதிறனைக் கணிக்க

PbI_2 இன் மூல $= 5.60 \times 10^{-2} g \,/\, 461\ g\,mol^{-1} = 1.21 \times 10^{-4}$ mol

PbI_2 இன் மூலர்க்கரைதிறன் $= 1.21 \times 10^{-4}$ mol/ 0.100 dm^3

$= 1.21 \times 10^{-3}\ mol\,dm^{-3}$

அடுத்ததாக அயன்களின் செறிவைக் கணித்து, K_{sp} இற்கான கோவையில் பிரதியிடல்

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

சமநிலையில் :$[Pb^{2+}(aq)] = 1.21 \times 10^{-3}\ mol\,dm^{-3}$,

$[I^-(aq)] = 2 \times 1.21 \times 10^{-3}\ mol\,dm^{-3} = 2.42 \times 10^{-3}\ mol\,dm^{-3}$

$K_{sp} = [Pb^{2+}(aq)]\,[I^-(aq)]^2$

$K_{sp} = (1.21 \times 10^{-3}\ mol\,dm^{-3})\,(2.42 \times 10^{-3}\ mol\,dm^{-3})^2$

$K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9}\ mol^3\,dm^{-9}$

உதாரணம் 2.28

298 K இல் அரிதாகக் கரையும் இரண்டு உப்புக்கள் $Ni(OH)_2$,AgCN என்பனவற்றின் K_{sp} பெறுமானங்கள் முறையே $2.0 \times 10^{-15} mol^3 dm^{-9}$, $6 \times 10^{-17} mol^2 dm^{-6}$ எவ் உப்புக் கூடுதலாகக் கரையக்கூடியது?

விடை

$Ni(OH)_2(s)$ இன் சமநிலையைக் கருதுக. $Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

$Ni(OH)_2(s)$ இன் கரைதிறன் χ எனில்,

சமநிலையில் : x $2x$

$K_{sp} = [Ni^{2+}(aq)] [OH^-(aq)]^2 = X \times (2x)^2 = 4\chi^3$

$4\chi^3 = 2.0 \times 10^{-15} mol^3 dm^{-9}$

$\chi = 7.94 \times 10^{-5}$ $mol\ dm^{-3}$

இவ்வாறே AgCN(s) இன் சமநிலையைக் கருதுக. $AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + CN^-(aq)$

AgCN(s) இன் கரைதிறன் y, எனில்

சமநிலையில் : y y

$K_{sp} = [Ag^+(aq)] [CN^-(aq)] = y^2$

$y^2 = 6 \times 10^{-17} mol^2 dm^{-6}$

$y = 7.8 \times 10^{-9} mol\ dm^{-3}$

மேலே உள்ள கணிப்புக்களிலிருந்து $x > y$

எனவே, $Ni(OH)_2(s)$, AgCN(s) இலும் கரையும் தன்மை கூடியதாகும்.

(இதனை Ksp பெறுமானங்களை ஒப்பிடுவதன் மூலமும் எதிர்வுகூறலாம். Ksp $(Ni(OH)_2(s))$ >Ksp (AgCN(s)), ஆகவே $Ni(OH)_2(s)$ இன் கரைதிறன் AgCN(s)) யிலும் உயர்வு.)

Ksp இலிருந்து அயன் செறிவுகளைக் கணித்தல் :

உதாரணம் 2.29

298 K இல் Ag_2CO_3 இன் நிரம்பற் கரைசலிலுள்ள $[Ag^+(aq)]$ ஐ மதிப்பிடுக.

$K_{sp} (Ag_2CO_3) =$ 8.1 $10^{-12} mol^3 dm^{-9}$

விடை

$Ag_2CO_3(s)$ இன் சமநிலையைக் கருதுக. மற்றும் மூலர்க் கரைதிறன் χ என்க.

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2 Ag^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

சமநிலையில் : $2x$ x $mol\ dm^{-3}$

$K_{sp} = [Ag^+(aq)]^2 [CO_3^{2-}(aq)]$

$= (2x)^2 \times (x) = 4x^3$

$\therefore 4x^3 = 8.1 \times 10^{-12} mol^3 dm^{-9}$

$\therefore x = (8.1 \times 10^{-12} mol^3 dm^{-9})^{1/3}$

$x = 1.26 \times 10^{-4} mol\ dm^{-3}$

$\therefore [Ag^+(aq)] = 2x = 2 \times 1.26 \times 10^{-4} mol\ dm^{-3} = 2.53 \times 10^{-4} mol\ dm^{-3}$

உதாரணம் 2.30

298 K இல் AgCl அல்லது Ag_2CO_3 இன் நிரம்பற் கரைசல்களில், எது உயர் $[Ag^+(aq)]$ உடையது? $K_{sp}(AgCl)_{(s)} = 1.8 \times 10^{-10}$ $mol^2\ dm^{-6}$, $K_{sp}(Ag_2CO_3)_{(s)} = 8.1 \times 10^{-12}$ $mol^3\ dm^{-9}$

விடை

இக் கணக்கானது உதாரணம் 2.29 ஐ ஒத்தது எனக் குறிப்பிடல் முடியும். எனினும் $[Ag^+(aq)]$ மதிப்பிடல் வேண்டும். அத்துடன் இரு K_{sp} பெறுமானங்களும் வெவ்வேறு அலகுகளை உடையதால், K_{sp} பெறுமானங்களை ஒப்பிடல் முடியாது என்பதையும் குறிப்பிடல் வேண்டும். எனவே AgCl இல் Ag_2CO_3 இல் Ag^+ செறிவை மதிப்பிடல் தேவையானதாகும் அல்லது இன்றியமையாதது ஆகும்.

முன்னைய உதாரணங்களிலிருந்து AgCl , Ag_2CO_3 என்பவற்றில் இருந்து பெறப்படும்

$[Ag^+(aq)]$ முறையே 1.26×10^{-5} $mol\ dm^{-3}$, 2.52×10^{-4} $mol\ dm^{-3}$

$K_{sp}(Ag_2CO_3) < K_{sp}(AgCl)$ ஆக இருப்பினும் Ag_2CO_3 இன் நிரம்பற் கரைசல் உயர் $[Ag^+(aq)]$ ஐக் கொண்டுள்ளதைக் காணலாம்.

2.4.4 வீழ்படிவு தோன்றுவதை எதிர்வு கூறல்

அயன்களைக் கொண்டுள்ள இரு கரைசல்கள் கலக்கப்படும் பொழுதெல்லாம் வீழ்படிவு உண்டாதல் சாத்தியமாகலாம். அயன்களின் செறிவு $0.10 mol\ dm^{-3}$ அல்லது அதிலும் கூடவெனில் குறைந்த கரைதிறனை உடைய எப்பதார்த்தமும் வீழ்படியும். எனினும் அயன்களின் செறிவு $0.10 mol\ dm^{-3}$ இலும் குறைவாக இருந்தால் வீழ்படிவின் உருவாக்கத்தை எதிர்வு கூறுவதற்கு கணிப்பு ஒன்று மேற்கொள்ளப்படல் வேண்டும்.

உதாணமாகச் சமகனவளவு $0.20 mol\ dm^{-3}$ $AgNO_3$ மற்றும் NaCl கரைசல்களைக் கலந்தால் AgCl(s) வீழ்படிவு உண்டாகுவதுடன் NO_3^-, Cl^- அயன்கள் பங்குபற்றாமல் இருக்கும். இதில் $AgNO_3$ மற்றும் NaCl என்பன வன்மின்பகுபொருள் ஆகையால் $0.2\ mol\ dm^{-3}$ செறிவுடைய கரைசல்களிலிருந்து AgCl வீழ்படிவாகும். எனினும் மிகவும் ஐதான கரைசல்களுடன் இந்நிலைமை வேறுபட்டது (செறிவு $0.10\ mol\ dm^{-3}$) இரு கரையத்தக்க உப்புக்களின் கரைசல்கள் கலக்கப்படும்போது ஒரு கரைசலிலுள்ள கற்றயன் மற்றைய கரைசலிலுள்ள அன்னயனிற்கு அறிமுகப்படுத்தப்படும். இவ்வாறே மறுதலையும், புதிய அயன் சேர்க்கைகளில் (கற்றயன் மற்றும் அன்னயன்) ஒன்று அல்லது இரண்டுமே குறைந்த கரைதிறனைக் கொண்டிருக்கக்கூடும். கரைதிறன் குறைவான அனேக அயன்கள் உள்ள நிலைமை இருந்தால் (நிரம்பற் கரைசலிற்கு தேவையானதிலும் கூடவாக) வீழ்படிவு விளைவாக இருக்கும்.

நிரம்பற் செறிவை அடையக் குறைந்த கரைதிறனை உடைய அயன்கள் போதியதாக இலலாவிடின் வீழ்படிவு உண்டாக மாட்டாது மற்றும் அயன்கள் கரைசலில் கரைந்த நிலையில் இருக்கும். இந்நிலைமைகளில் வீழ்படிவு உண்டாவதை எதிர்வு கூறுவதற்கு அயன் பெருக்கக் கணிப்புக்கள் தேவையானதாகும். இரு கரைசல்கள் கலக்கப்படும்போது வீழ்படிவு உண்டாகுமா இல்லையா என்பதை உய்த்தறிவதற்கு இக் கலவைகளின் அயன்பெருக்கத்தைக் கணக்கிட முடியும். அத்துடன் பின்வரும் நிபந்தனைகள் வரையறுக்கப்பட்டுள்ளன.

அயன்பெருக்கம், உண்மையான K_{sp} இலும் பெரிதாயின்/கூடவாயின் குறைந்த கரைதிறனையுடைய அயன்களின் செறிவு நிரம்பியதிலும் கூடவாக இருப்பதால் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

அயன்பெருக்கம் உண்மையான K_{sp} இலும் சிறிதாயின் குறைந்த கரைதிறனை உடைய அயன்களின் செறிவு, நிரம்பலை அடைய முடியாது. எனவே வீழ்படிவு உண்டாகாது.

மேலே கூறியவற்றை பின்வருமாறு சுருக்கமாக எழுதலாம்.

$IP > K_{sp}$ எனில் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

$IP = K_{sp}$ எனில் கரைசல் நிரம்பலாகும். வீழ்படிவு உண்டாகாது.

$IP < K_{sp}$ எனில் நிரம்பாக் கரைசலாகும். வீழ்படிவு உண்டாகாது.

உதாரணம் 2.31

50.00 cm^3 கனவளவும் 5.0×10^{-3} mol dm^{-3} செறிவுடைய $Mg(NO_3)_2$ கரைசலும் 50.00 cm^3 கனவளவும் 1.0×10^{-2} mol dm^{-3} செறிவுடைய K_2CO_3 கரைசலும் கலக்கப்பட்டால் வீழ்படிவு உண்டாகுமா? $K_{sp}(MgCO_3) = 3.5 \times 10^{-8}$ mol^2 dm^{-6}

விடை

முதலில் $Mg(NO_3)_2(aq)$ இற்கும் K_2CO_3 (aq) இற்குமிடையிலான தாக்கத்தை எழுதுக.

$$Mg(NO_3)_2(aq) + K_2CO_3(aq) \rightarrow 2KNO_3(aq) + MgCO_3(s)$$

இரு கரைசல்கள் கலக்கப்பட்டால் ஐதாக்கம் ஏற்படுகிறது. எனவே கரைசல்கள் கலக்கப்பட்டால் அவற்றின் செறிவு மாற்றமடையும்

கரைசலின் மொத்தக் கனவளவு = 100.00cm^3

$[Mg(NO_3)_2(aq)] = (5.0 \times 10^{-3}$ mol dm$^{-3} \times 50 \times 10^{-3}$ dm$^3) / 100 \times 10^{-3}$dm^3

$= 2.5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

$[K_2CO_3(aq)]$ $= (1.0 \times 10^{-2}$ mol dm$^{-3} \times 50 \times 10^{-3}$ dm$^3) / 100 \times 10^{-3}$dm^3

$= 5.0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

$Mg(NO_3)_2(aq)$ உம் $K_2CO_3(aq)$ முற்றாகக் கூட்டப்பிரிகையடைவதால், பின்வருமாறு எழுதலாம்

$Mg(NO_3)_2(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq)$

2.5×10^{-3} $\quad 2.5 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

K_2CO_3 (aq) $\rightarrow 2K^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

5.0×10^{-3} $\quad 5.\times 10^{-3}$ mol dm^{-3}

உண்டாகும் வீழ்படிவு $MgCO_3$: ஆகையால்

$MgCO_3(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

$K_{sp} = [Mg^{2+}(aq)] [CO_3^{2-}(aq)]$

அயன்பெருக்கம் $= [Mg^{2+}(aq)] [CO_3^{2-}(aq)] = (2.5 \times 10^{-3}) (5.0 \times 10^{-3})$ mol^2 dm^{-6}

$= 1.25 \times 10^{-5}$ mol^2 dm^{-6}

ஐக் IP (1.25×10^{-5} mol^2 dm^{-6}) $> K_{sp}(MgCO_3)$ (3.5 10^{-8} mol^2 dm^{-6})

எனவே **$MgCO_3$** வீழ்படிவு உண்டாகும்.

உதாரணம் 2.32

$50.00\ cm^3$ கனவளவும் $1.0 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$ செறிவுடையதுமான $CaCl_2$ கரைசலை $50.00\ cm^3$ கனவளவுடையதும் $1.0 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$ செறிவுடையதுமான Na_2SO_4 கரைசலிற்குள் சேர்க்கப்பட்டால் வீழ்படிவு உண்டாகுமா? $K_{sp}CaSO_4) = 2.4 \times 10^{-5}\ mol^2\ dm^{-6}$

விடை

முதலில் $CaCl_2$ இற்கும் Na_2SO_4 இற்குமான தாக்கத்தை எழுதுக.

$$CaCl_2(aq) + Na_2SO_4(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + CaSO_4(s)$$

இரு கரைசல்களும் கலக்கப்படும்போது ஐதாக்கம் ஏற்படும். எனவே இரு கலைசல்களும் கலக்கப்பட்டால் செறிவு மாற்றமடையும்.

மொத்தக் கனவளவு $= 100\ cm^3$

$[CaCl_2(aq)] = (1.0 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-3} \times 50 \times 10^{-3}\ dm^3) / 100 \times 10^{-3} dm^3$

$= 5.0 \times 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

$[Na_2SO_4\ (aq)] = (1.0 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3} \times 50 \times 10^{-3}\ dm^3) / 100 \times 10^{-3} dm^3$

$= 5.0 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$

$CaCl_2(aq)$ உம் $Na_2SO_4(aq)$ உம் முற்றாகக் கூட்டற்பிரிகை அடைவன.

எனவே,

$CaCl_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$

5.0×10^{-4} $\quad 5.0 \times 10^{-4}$ $\quad mol\ dm^{-3}$

$Na_2SO_4(aq) \rightarrow 2Na^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

5.0×10^{-3} $\quad 5.0 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-3}$

உண்டாகும் வீழ்படிவு $CaSO_4(s)$ ஆகையால்

$CaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(\ aq)$

$K_{sp} = [Ca^{2+}(aq)][\ SO_4^{2-}(aq)]$

அயன் பெருக்கம் $[Ca^{2+}(aq)][\ SO_4^{2-}(aq)] = (5.0 \times 10^{-4}) \times (5.0 \times 10^{-3})\ mol^2 dm^{-6}$

$= 2.5 \times 10^{-6}\ mol^2\ dm^{-6}$

அயன் பெருக்கம் $(2.5 \times 10^{-6}\ mol^2\ dm^{-6}) < K_{sp}(CaSO_4) = 2.4 \times 10^{-5}\ mol^2\ dm^{-6}$

எனவே $CaSO_4$ வீழ்படிவு உண்டாகாது.

உதாரணம் 2.33

0.020 mol dm^{-3} K_2SO_4 கரைசலில் $SrSO_4$ வீழ்படிவு உண்டாகாமல் இருப்பதற்கு கரைசலில் இருக்க கூடிய உயர் $[Sr^{2+}(aq)]$ யாது? $K_{sp}(SrSO_4) = 3.2 \times 10^{-7}$ $mol^2\ dm^{-6}$

விடை

$K_2SO_4(aq) \rightarrow 2K^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

2.0×10^{-2} $\quad$ 2.0×10^{-2} $\quad$ mol dm^{-3}

$SrSO_4\ (s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

$K_{sp} = [Sr^{2+}(aq)][SO_4^{2-}(aq)]$

$3.2 \times 10^{-7}\ mol^2\ dm^{-6} = [Sr^{2+}(aq)](\ 2.0 \times 10^{-2} mol\ dm^{-3})$

$[Sr^{2+}(aq)] = 1.6 \times 10^{-5} mol\ dm^{-3}$

$SrSO_4$ வீழ்படியாமல் இருப்பதற்கு K_2SO_4 கரைசலில் உள்ள உயர்

$[Sr^{2+}(aq)] = 1.6 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}

உதாரணம் 2.34

XA(s) மற்றும் YA(s) என்பன நீரில் அரிதிற்கரையும் இரு உப்புக்களாகும். 298 K, இல் $K_{sp}(XA)_{(s)} = 1.80 \times 10^{-10}$ $mol^2\ dm^{-6}$, $K_{sp}(YA)_{(s)} = 1.80 \times 10^{-7}$ $mol^2\ dm^{-6}$. முற்றாக நீரில் கரையும் NaA உப்பானது 0.100 mol , X^+ ஐயும் $Y^+(aq)$ ஐயும் கொண்டுள்ள (1dm^3) கரைசலிற்குள் மெதுவாகச் சேர்க்கப்பட்டது.

(i) இவ் உப்புக்களில் எது முதலில் வீழ்படிவாகுமென எதிர்வு கூறுக.

(ii) இரண்டாவது உப்பு வீழ்படியத் தொடங்கும் போது கரைசலில் காணப்படும் முதலாவதாக வீழ்படிவாகிய உப்பின் கற்றயன் செறிவைக் கணிக்க.

விடை

(i) உப்பு XA ஐக் கருதுக. $XA(s) \rightleftharpoons X^+(aq) + A^-(aq)$ 0.100 mol dm^{-3}

$K_{sp} = [X^+(aq)]\ [A^-(aq)]$

$[A^-(aq)] = K_{sp} / [X^+(aq)] = (1.80 \times 10^{-10} / 0.100)$ mol dm^{-3} = $1.80\ 10^{-9}$ mol dm^{-3}

உப்பு YA ஐக் கருதுக. $YA(s) \rightleftharpoons Y^+(aq) + A^-(aq)$ 0.1 mol dm^{-3}

$K_{sp} = [Y^+(aq)]\ [A^-(aq)]$

$[A^-(aq)] = K_{sp} / [X^+(aq)] = (1.80 \times 10^{-7} / 0.100)$ mol dm^{-3} = 1.80×10^{-6} mol dm^{-3}

XA வீழ்படியத் தேவையான $[A^-(aq)]$,YA வீழ்படியத் தேவையான $[A^-(aq)]$ இலும் குறைவாக இருப்பதால் XA முதலில் வீழ்படிவாகும்.

(ii) $K_{sp}(XA) = [X^+(aq)]\ [A^-(aq)]$

இந்நிலையில் [A-(aq)] YA வீழ்படியத் தேவையான [A-(aq)] ஆகும்.

இரண்டாவது உப்பு வீழ்படியத் தொடங்கும்போது கரைசலிலுள்ள முதலாவது உப்பின் $[X^+(aq)] = (1.80 \times 10^{-10} / 1.80 \times 10^{-6})$ mol dm^{-3}

$= 1.\ 0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}

உதாரணம் 2.35

0.10 mol dm^{-3} $A^{2+}(aq)$ ஐயும் மற்றும் 0.20 mol dm^{-3} $B^{3+}(aq)$ ஐயும் கொண்டுள்ள நீர் கரைசலைக் கருதுக.

$K_{sp}(AI_2) = 9.0\times10^{-9} mol^3\ dm^{-9}$, $K_{sp}(BI_3) = 1.6\times10^{-18} mol^4\ dm^{-12}$

i. $A^{2+}(aq)$, $B^{3+}(aq)$ வீழ்படியத் தொடங்குவதற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த $I^-(aq)$ இன் செறிவு யாது?

AI_2 ஐக் கருதினால்

$$AI_2(s) \rightleftharpoons A^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

$$K_{sp} = [A^{2+}(aq)]\ [I^-(aq)]^2$$

$$[I\text{-}(aq)] = \sqrt[2]{\frac{K_{sp}}{[A^{2+}(aq)]}}$$

$$\sqrt[2]{\frac{9.0\times10^{-9}\ mol^3\ dm^{-9}}{0.10\ mol\ dm^{-3}}}$$

$$= 3.0\ 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

BI_3 ஐக் கருதினால்

$$BI_3(s) \rightleftharpoons B^{3+}(aq) + 3I^-(aq)$$

$$Ksp = [B^{3+}(aq)]\ [I^-(aq)]^3$$

$$[I\text{-}(aq)] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[B^{3+}(aq)])}}$$

$$\sqrt[3]{\frac{1.6\times10^{12}\ mol^3\ dm^{-12}}{0.20\ mol\ dm^{-3}}}$$

$$= 2.0\times10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$$

ii. $B^{3+}(aq)$ மாத்திரம் வீழ்படிவதற்குப் பயன்படுத்தக் கூடிய $I^-(aq)$ இன் செறிவு வீச்சு யாது?

$$2.0\times10^{-6}\ mol\ dm^{-3} < [I^-(aq)] < 3.0\times10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

2.4.5 கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

பொது - அயன் விளைவு

298 K, இல் AgCl இன் நிரம்பற் கரைசலின் பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$[Ag^+(aq)]$ ஐக் கூட்டினால் இலற்சற்றிலியேயின் தத்துவப்படி, சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தை அதாவது K_{sp} ஐ மாறிலியாக வைத்திருப்பதற்குச் சமநிலையானது இடது பக்கமாக நகரும். $[Ag^+(aq)]$ இன் இவ் அதிகரிப்பை, $AgNO_3$ போன்ற நீரில் கரையக் கூடிய உப்பை ஆரம்ப சமநிலைக்குச் சேர்ப்பதன் மூலம் அடைய முடியும். இந்த நகர்வின் காரணமாக கூடியளவு AgCl(s) உண்டாக்கப்படுகிறது. எனவே AgCl இன்கரைதிறன் குறைவடைகின்றது. இது பொது அயன் - விளைவு என்று அழைக்கப்படுகின்றது. ஏனெனின் ஏற்கனவே சமநிலையின் ஒரு பகுதியாக இருக்கும் ஒரு அயன் சேர்க்கப்படுகிறது.

இதனைப் பின்வருமாறும் கூறலாம். சமநிலையை இடதுபக்கம் நகர்வதற்கு ஏற்படுத்தினால் பளிங்காதல் வீதம் கரையும் வீதத்திலும் கூடுதலாக அதிகரிக்கின்றது. கூடியளவு Ag^+ அயன்களும் Cl^- அயன்களும் ஒன்று சேர்ந்து திண்ம AgCl ஐ உண்டாக்கும். மற்றும் அதன் கரைதிறன் குறைவடைகின்றது.

இலற்சற்றிலியேயின் தத்துவப்படி எதிர்மாறும் உண்மையாகும். சமநிலையை வலதுபக்கம் நகர்வதற்கு ஏற்படுத்தினால் கரையும் வீதம் பளிங்காதல் வீதத்திலும் கூடுதலாக அதிகரிக்கின்றது. மற்றும் கூடியளவு திண்ம AgCl கரைவடையும், அத்துடன் அதன் கரைதிறன் அதிகரிக்கின்றது.

உதாரணம் 2.36

0.10 mol dm^{-3} NaOH கரைசலில் $Ni(OH)_2$ இன் கரைதிறனைக் கணிக்க.

$K_{sp}(Ni(OH)_2) = 2.0\times10^{-15} mol^3\ dm^{-9}$

$(Ni(OH)_2)$ இன் மூலர்க்கரைதிறன் ***s*** என்க.

$$Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

சமநிலையில் : s 2s + 0.10

$K_{sp} = [Ni^{2+}(aq)]\ [OH^-(aq)]^2$

$= s\ (2s + 0.10)^2$

K_{sp} சிறிதாகையால், $(2s << 0.10)$

$\therefore (2s + 0.10) = 0.10$

$2.0 \times 10^{-15}\ mol^3\ dm^{-9} = s(0.10)^2\ mol^2\ dm^{-6}$

$s = 2.0 \times 10^{-13}\ mol\ dm^{-3}$

பொது அயன் இல்லையெனில் கரைதிறன் $7.94 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3}$.

உதாரணம் 2.37

$BaCrO_4$ இன் கரைதிறனை

(i) 0.100 mol dm^{-3},

(ii) 1.00×10^{-3} mol dm^{-3} $BaCl_2$ கரைசலில் கணிக்க. $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10} mol^2\ dm^{-6}$

விடை

(i) $BaCrO_4$ இன் மூலர்க்கரைதிறன் s என்க. $BaCrO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

சமநிலையில் : s + 0.100 s

$K_{sp} = [Ba^{2+}(aq)]\ [CrO_4^{2-}(aq)] = (s + 0.10)s$

K_{sp} சிறிதாகையால், $(s << 0.100)$

$\therefore (s + 0.100) \approx 0.100$

$1.2 \times 10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6} = s(0.100)\ mol\ dm^{-3}$

$s = 1.2 \times 10^{-9}\ mol\ dm^{-3}$

(ii) $BaCrO_4$ இன் மூலர்க்கரைதிறன் s என்க. $BaCrO_4(s)$ $Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

சமநிலையில் : $s + 0.001$ s

$K_{sp} = [Ba^{2+}(aq)]\ [CrO_4^{2-}(aq)] = (s + 0.001)s$

K_{sp} சிறிதாகையால், $(s << 0.001)$

$\therefore (s + 0.001) = 0.001$

$1.2 \times 10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6} = s(0.001)\ mol\ dm^{-3}$

$s = 1.2 \times 10^{-7}\ mol\ dm^{-3}$

இம் முடிவுகள் $BaCrO_4(s)$ இன் கரைதிறன் ஐதான கரைசல்களில் அதிகமாக இருப்பதைக் குறிக்கின்றது.

இலற்சற்றிலியேயின் தத்துவப்படிநாம் சமநிலையை வலது பக்கம் நகர்த்துவதற்கு ஏற்படுத்தினால் பளிங்காதல் வீதத்திலும் பார்க்கக் கரைதல் வீதம் அதிகரிக்கின்றது. என்பதை அறியக் கூடியதாக உள்ளது.

பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக.

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

$[Pb^{2+}(aq)]$ அல்லது $[Cl^-(aq)]$ ஐக் குறைப்பதன் மூலம் $PbCl_2(s)$ இன் கரைதிறனை அதிகரிக்க முடியும்.

Pb^{2+} வீழ்படிவாக்கக் கூடிய சில அயன்களைச் சேர்ப்பதன் மூலம் $Pb^{2+}(aq)$ ஐக் குறைக்க முடியும்.

பின்வரும் அயன்களில் ஏதாவது ஒன்று : $Br^-, I^-, SO_4^{2-}, S^{2-}, OH^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$, Pb^{2+} ஐ வீழ்படிவாக்கும் எனினும் மேலே உள்ள அயன்களில் ஏதாவது ஒன்றைச் சேர்க்கக் கூடியதாக இருப்பினும், அவை எல்லாம் $[Pb^{2+}(aq)]$ ஐக் குறைக்காது. புதிய வீழ்படிவு $PbCl_2$ இலும் குறைந்த கரைதிறனை உடையதாக இருக்க வேண்டும். எனவே உதாரணமாக I^- அயன்களைக் கொண்டுள்ள KI போன்ற நீரில் கரையக்கூடிய உப்பைத் தேர்ந்தெடுக்கலாம். ஏனெனில் PbI_2 இல் $K_{sp}(PbI_2) = 1.4 \times 10^{-8}$ $mol^3\,dm^{-9}$ மற்றும் $PbCl_2$ இன் $K_{sp}(PbCl_2) = 1.8 \times 10^{-5}\ mol^3\,dm^{-9}$ ஆகவும் உள்ளது. இவ்வாறே $[Cl^-(aq)]$ ஐக் குறைப்பதற்கு Ag^2NO_3 ஐச் சேர்க்கலாம். இது AgCl ஆக வீழ்படிகின்றது.

உதாரணம் 2.38

$0.10\ mol\,dm^{-3}$ செறிவுடைய பின்வரும் கரைசல்களில் $CaC_2O_4(s)$ இன் சார் கரைதிறன்களை ஒப்பிடுக.

(i) NaOH, (ii) KCl , (iii) $Ca(NO_3)_2$

விடை

$CaC_2O_4(s)$ நீரில் அரிதிற் கரையக் கூடியது எனவே

$CaC_2O_4(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$

i. NaOH(aq) கரைசலில் $NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

$Ca^{2+}(aq)$ உடன் $Ca(OH)_2$

$OH^-(aq)$, ஆக வீழ்படியும். எனவே $Ca^{2+}(aq)$ குறைவடைவதால் சமநிலை வலது பக்கத்திற்கு நகர்வதால், $CaC_2O_4(s)$ இன் கரைதிறன் அதிகரிக்கும்.

(ii) KCl(aq) கரைசலில் : $KCl(aq) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$

$K^+(aq)$, Cl-(aq) என்பன சமநிலையில் பாதிப்பை ஏற்படுத்தாது.

(iii) $Ca(NO_3)_2$ (aq) இல் $Ca(NO_3)_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2NO^{3-}(aq)$

$Ca^{2+}(aq)$ பொது அயன் ஆக உள்ளதால், $[Ca^{2+}(aq)]$ அதிகரிக்கச் சமநிலை இடது பக்கம் நகர்வதால், கூடியளவு $CaC_2O_4(s)$. உருவாக்கப்படுவதால் $CaC_2O_4(s)$ இன் கரைதிறன் குறைவடையும்.

2.4.6 pH இன் விளைவு

அனேகமான சேர்வைகளின் கரைதிறன் கரைசலின் pH இல் கூடுதலாகத் தங்கியுள்ளது. உதாரணமாக அனேக அரிதாகக் கரையக் கூடிய உப்புக்களிலுள்ள அனயனானது மென்னமிலத்தின் இணைமூலமாகும். இது கரைசலின் புரோத்திரனேற்றத்திற்குட்படலாம். இதற்கு மேலதிகமாக, ஒட்சைட்டுக்கள் மற்றும் சல்பைட்டுக்கள் போன்ற எளிய துவிதச் சேர்வைகளின் கரைதிறன், இரண்டும் வன்மூலங்களாதலால் pH இல் பெரும்பாலும் தங்கியுள்ளது. உதாரணமாக மென்னமிலம் HA இன் இணைமூலமான A^- இன் உப்பு MA இன் கரைதிறனில் pH இன் விளைவைக் கருதுக. உப்பு நீரில் கரையும்போது, பின்வரும் தாக்கம் நடைபெறுகிறது.

$$MA(s) \rightleftharpoons M^+(aq) + A^-(aq) \quad : \quad K_{sp} = [M^+(aq)][A^-(aq)] \ldots\ldots..(1)$$

அனயன் நீர்பகுப்புத் தாக்கத்தில் நீருடன் தாக்கம் புரியும்

$$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons OH^-(aq) + HA(aq) \ldots\ldots..(2)$$

மேலே விபரிக்கப்பட்ட தாக்கம் (2) இன் காரணமாக (1) இல் உருவாகும் A^- தாக்கம் (2) இனால் அகற்றப்படும்போது உப்பு MA இன் கரைதிறன் அதிகரிக்கும். உதாரணமாக S^{2-}, PO_4^{3} அல்லது CO_3^{2-} போன்ற மூல அனயனை உடைய அரிதிற் கரையும். உப்பின் கரைதிறன் அதிகரிக்கும் என எதிர்வு கூறப்பட்டுள்ளது. அதற்குப் பதிலாக ஒரு வன்னமிலம் சேர்க்கப்பட்ட H^+ முக்கியமாக முற்றாக A^- உடன் தாக்கமடைந்து HA ஐ உருவாக்கும். இத் தாக்கத்தில் $[A^-(aq)]$ குறைகிறது. இது அயன்பெருக்கத்தின் பெறுமானத்தைக் குறைக்கின்றது. ($IP = [M^+(aq)][A^-(aq)]$) எனவே ஒரு அமில pH ஆனது கிட்டத்தட்ட எல்லா அரிதிற்கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறனை அதிகரிக்கிறது. அதன் அனயன் மென்னமிலத்தின் இணை மூலமாகும்.

பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக. $Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

$HNO_3(aq)$ சேர்க்கப்பட்டால், பின்வரும் தாக்கம் நடைபெறும்.

$$H_3O^+(aq) + PO_4^{3-}(aq) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

இத்தாக்கத்தில் $[PO_4^{3-}(aq)]$ கரைசலில் குறைக்கப்படுவதால் அதிக திண்ம Ag_3PO_4 கரைந்துவிடும்.

NO_3^- அயன்கள் எந்தவொரு நிகழ்வுகளிலும் பங்குபற்றாமல் பார்வையாளர்களாகக் கரைசலில் உள்ளன.

பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக.

$$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

- pH ஐ அதிகரிப்பது என்பது $[OH^-]$ ஐ அதிகரிப்பது மற்றும் சமநிலையை இடது புறமாக நகர்த்துவது என்பதாகும். இதனால் சில $Cu(OH)_2$ வீழ்படிவாக வெளியேறும் அல்லது அதன் கரைதிறன் குறையும்.
- pH குறைக்கப்பட்டால் $[OH^-]$ குறைக்கப்படும் மற்றும் சமநிலை வலது பக்கத்திற்கு நகர்த்தப்படும். இதனால் திண்ம $Cu(OH)_2$ கரையும் அல்லது அதன் கரைதிறன் அதிகரிக்கும்.
- (MOH)n வகையான சேர்வைகளின் கரைதிறன் pH அதிகரிக்கின்றது எனில் குறையும் மற்றும் pH குறைகிறது எனில் அதிகரிக்கும்.

எனவே கரையாத மூல உப்புக்கள் அமிலக் கரைசல்களில் கரைந்துவிடும். இவ்வாறே கரையாத அமில உப்புக்கள் காரக் கரைசல்களில் கரைந்துவிடும்.

உதாரணம் 2.39

298 K இல் $Cu(OH)_2(s)$ இன் நிரம்பற் கரைசலில் $Cu^{2+}(aq)$ இன் செறிவைக் கணிக்க.

(i) pH =10.0 எனில் (ii) pH = 5.00 எனில், $K_{sp}(Cu(OH)_2 = 2.2 \times 10^{-20}\ mol^3\ dm^{-9}$.

விடை

(i) pH = 10.00 எனில்,

$[H^+(aq)] = 1.0\times10^{-10}\ mol\ dm^{-3}$ மற்றும் $[OH^-(aq)] = 1.0\times10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, Cu^{2+} இற் கரைதிறன் x என்க.

சமநிலையில்: x $\quad 1.0\times10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$

$K_{sp} = [Cu^{2+}(aq)][OH^-(aq)]^2 = 2.2 \times 10^{-20}\ mol^3\ dm^{-9}$, $\chi = \dfrac{2.2 \times 10^{-20}\ mol^3\ dm^{-9}}{(1.0 \times 10^{-4})^2\ mol^2\ dm^{-6}}$

$\chi\ (1.0\times10^{-4}\ mol\ dm^{-3})^2 = 2.2 \times 10^{-20}\ mol\ dm^{-3}$

$\therefore \chi = [Cu^{2+}(aq)] = 2.2 \times 10^{-12}\ mol\ dm^{-3}$

(ii) pH = 5.00 எனில்,

$[H^+(aq)] = 1.0\times10^{-5}$ மற்றும் $[OH^-(aq)] = 1.0\times10^{-9}\ mol\ dm^{-3}$

$$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

$$\chi \qquad 1.0\times10^{-9}$$

சமநிலையில் :

$K_{sp} = [Cu^{2+}(aq)][OH^-(aq)]^2 = 2.2 \times 10^{-20}$

$\chi(1.0\times10^{-9}\ mol\ dm^{-3})^2 = 2.2 \times 10^{-20}\ mol^3 dm^{-9}$

$\therefore \chi = [Cu^{2+}(aq)] = 2.2 \times 10^{-2}\ mol\ dm^{-3}$

இவ்வாறான உலோக ஐதரொட்சைட்டுக்களின் கரைதிறன், pH குறைவடையும்போது அதிகரிப்பதை நாம் குறிப்பிட முடியும்.

மேலே உள்ள உதாரணத்தில் அனயன் OH^- நீரிலிருந்து பெறப்படுகிறது. எனவே ஊடகத்தில் H^+ விளைவை நாம் கருத்தில் கொள்ளலாம். இவ்வாறான pH இல் தங்கியுள்ள கரைதிறன் நீரிலிருந்து பெறப்பட்ட அனயன்களைக் கொண்ட உப்புக்களுக்கு மட்டுப்படுத்தப்படவில்லை (உலோக ஐதரொட்சைட்டுக்கள்)

உதாரணமாக CaF_2 ஆனது மூல அனயனைக் கொண்டுள்ள அரிதிற் கரையும் உப்பு ஆகும்.

298 K இல் கீழே உள்ள சமநிலையைக் கருதுக.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)\ ; \quad K_{sp} = 3.45\times10^{-11}\ mol^3\ dm^{-9} \text{ ——— (அ)}$$

CaF_2 இன் நிரம்பற் கரைசலிற்கு வன்னமிலம் சேர்க்கப்படும் போது, பின்வரும் தாக்கம் நடைபெறுகிறது.

$$H^+(aq) + F^-(aq) \rightleftharpoons HF(aq)$$

முற்றாக்கத்தில் (அ) ன் புளோரைட் அயன் செறிவைக் குறைப்பதால், தொகுதியில் உள்ள அழுத்தத்தைக் குறைப்பதற்குக் கூடியளவு CaF_2 கரையும் மற்றும் வன்னமிலத்துடன் CaF_2 இன் நிகர தாக்கம் இவ்வாறு உள்ளது.

$$CaF_2(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2HF(aq)$$

இன்னொரு உலோக காபனேற்றை எடுத்தால் $MCO_3(s)$

$$MCO_3(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$H^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq)$$

மொத்த தாக்கம் இவ்வாறு, $MCO_3(s) + H^+(aq) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq)$

அதாவது தொகுதியின் அமுத்தத்தைக் குறைப்பதற்குக் கூடியளவு MCO_3 கரைவதைக் குறிக்கிறது. அதாவது pH இன் அதிகரிப்புக் கரைதிறனைக் குறைக்கிறது. அதே நேரத்தில் pH இன் குறைப்பு கரைதிறனை அதிகரிக்கின்றது.

மேலே உள்ளவற்றிலிருந்து நாம் குறிப்பிடக்கூடியது, புளோரைட்டுக்கள் ஒட்சலேற்றுக்கள் காபனேற்றுக்கள், பொஸ்பேற்றுக்கள் போன்றவற்றின் மென்னமிலங்களிலிருந்து பெறப்படும் அரிதிற் கரையும் உப்புக்கள் அமிலக் கரைசலில் கூடியளவு கரையக்கூடியன.

பின்வரும் உதாரணத்தைக் கருதுக.

PbC_2O_4, PbI_2 மற்றும் $PbSO_4$ என்பன அரிதிற் கரையும் உப்புக்களாகும். 298 K இல் இவற்றின் K_{sp} பெறுமானங்கள் முறையே 4.8×10^{-10} mol^2 dm^{-6} ,9.8×10^{-9} mol^3 dm^{-9} மற்றும் 2.5×10^{-5} mol^2 dm^{-6} ஆகும். இவற்றின் நிரம்பற்கரைசல்களிற்குள் வன்னமிலம் சேர்க்கப்பட்டால் அவற்றின் சார் கரைதிறன்களை ஒப்பிடுக.

$PbC_2O_4(s) \leftrightharpoons Pb^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$; $K_{sp} = 4.8 \times 10^{-10}$ mol^2 dm^{-6}

$PbI_2(s) \leftrightharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$; $K_{sp} = 9.8 \times 10^{-9}$ mol^3 dm^{-9}

$PbSO_4(s) \leftrightharpoons Pb^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$; $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-5}$mol^{2}dm^{-6}

மேலுள்ள சமநிலைகளில் உண்டாகும் $C_2O_4^{2-}$,I^- மற்றும் SO_4^{2-} அனயன்கள் எல்லாம் SO_4^{2-} மற்றும் $H_2C_2O_4$, HI மற்றும் H_2SO_4 அமிலங்களின் இணை மூலங்களாகும். வன் இணை மூலம் ஆனது வன்னமிலத்தைச் சேர்ப்பதன் மூலம் கூடுதலாகப் பாதிக்கப்படுவதால், சார் கரைதிறனை அவற்றின் சார் மூலத்தன்மையைக் கொண்டு தொடர்புபடுத்தலாம்.

HI வன்னமிலமாதலால், PbI_2 இன் நிரம்பற் கரைசலிற்குள் வன்னமிலத்தைச் சேர்ப்பதால் அதன் கரைதிறனைப் பெரிதும் பாதிக்காது என எதிர்வு கூறலாம். அமிலம் எளிதாகக் கூட்டப்பிரிகையடைந்து $H^+(aq)$ ஐயும் அவற்றின் அயனயனையும் கொடுக்கும்.

$C_2O_4^{2-}$ ஒரு புரோத்திரனிற்கு உயர் நாட்டத்தைக் கொண்டுள்ளது மற்றும் இரண்டாவது புரோத்திரனிற்கு தாழ் நாட்டமுடையது. எனவே வன்னமிலத்தை $PbC_2O_4(s)$ இன் நிரம்பற் கரைசலிற்குச் சேர்த்தால் பின்வரும் தாக்கங்களை விளைவிற்கும்.

$$C_2O_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \leftrightharpoons HC_2O_4^-(aq)$$

மற்றும்

$$HC_2O_4^-(aq) + H^+(aq) \leftrightharpoons H_2C_2O_4(aq)$$

இத் தாக்கங்கள் $[C_2O_4^{2-}(aq)]$ ஐக் குறைக்கும், இதனால் ஈய ஒட்சலேற்று கரைந்து தொகுதியின் அமுத்தத்தைக் குறைக்கும்.

$PbSO_4(s)$ இன் நிரம்பற் கரைசலிற்குள் வன்னமிலத்தைச் சேர்க்கும் போது பின்வரும் தாக்கத்திற்கு வழிவகுக்கும்.

$$SO_4^{2-}(aq) + H^+(aq) \leftrightharpoons HSO_4^-(aq)$$

$HSO_4^-(aq)$ இன் pKa (1.99) << pKa_2 ஒட்சாலிக் அமிலம் எனவே மேலே உள்ள சமநிலையானது கூடுதலாக இடது பக்கத்திற்குச் சாதகமானதாகும். இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், ஒட்சாலின் அமிலத்தின் மூலத்தன்மை >>> சல்பூரிக் அமிலத்தின் மூலத்தன்மை எனவே $PbSO_4$ இன் கரைதிறனில் சேர்க்கப்படும் வன்னமிலத்தின் விளைவு PbC_2O_4 இலும் கணிசமான அளவு குறைவு ஆகும்.

இவ் உதாரணத்திலிருந்து நீர்ப்பகுப்பிற்குட்படாத அனயன்களைக் (Cl^-, Br^-, I^-) போன்ற கொண்டுள்ள உப்புக்களின் கரைதிறன்கள் pH ஆல் பாதிக்கப்படுவதில்லை என்பதையும் நாம் குறிப்பிட முடியும்.

உதாரணம் 2.40

ஒரு மாதிரியானது அமிலக் கரைசலில் 3.0×10^{-6} mol dm^{-3} இன் $M^{3+}(aq)$ ஐக் கொண்டுள்ளது. புளுட்டோனியம் $M(OH)_3$ ஆக வீழ்படியத் தொடங்குவதற்குக் கரைசல் எப் pH இற்குச் சரி செய்யப்படல் வேண்டும்?

விடை

$K_{sp} = 2.7 \text{ x } 10^{-20}$ mol^4 dm^{-12}

$M(OH)_3(s) \leftrightharpoons M^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$

$K_{sp} = [\,M^{3+}(aq)]\,[OH^-(aq)]^3 = 2.4 \times 10^{-20}$ mol^4 dm^{-12}

$$[OH^-(aq)] = \sqrt[3]{\frac{2.4 \times 10^{-20}}{3.0 \times 10^{-6}}}$$

$= 2.0 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}

$\therefore pOH = 4.7$

$pH = 9.3$

இதனால் pH ஐ 9.3 ஆகச் சரி செய்யப் போதுமான மூலம் சேர்க்கப்படும். வரை கரைசலில் வீழ்படியத் தொடங்காது.

2.4.7 பண்பறிபகுப்பில் (கற்றயன்) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகம்

பண்பறிபகுப்பில் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகங்கள் ஒரு நீர்க்கரைசலில் குறிப்பிட்ட அயன்கள் உள்ளதை எவ்வாறு கண்டறிவது என்பதை அறிவதற்கு பயனுள்ளதாக இருக்கும் மற்றும் இங்கு பயன்படுத்தப்படும் செயல்முறை பண்பறிபகுப்பின் கீழ் வருகிறது. இது ஒரு மாதிரியில் என்ன இருக்கும் என்ற கேள்விக்குத் தீர்வு காண்கிறது. ஒரு பண்பறிபகுப்பின் அடிப்படை உண்மை என்னவெனில், அயன்களானது குறிப்பிட்ட சோதனைப் பொருட்களுடன் குறிப்பிட்ட தாக்கங்களில் ஈடுபட்டு அவதானிக்கத்தக்க விளைவுகளைக் கொடுக்கும் என்பதாகும். உதாரணமாக வெள்ளி அயன் ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வீழ்படிந்து நீரில் கரையாத வெள்ளி குளோரைட் திண்மத்தை விளைவாகக் கொடுக்கும். ஏனெனில் அனேக கற்றயன்கள் இம்மாதிரி ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் தாக்கமடையமாட்டாது. இவ் எளிய தாக்கமானது நீரில் கரையாத குளோரைட்டுக்களை உருவாக்கும் அயன்களை வேறாக்கப் பயன்படுத்தலாம். உண்மையில் கலவையிலுள்ள அயன்களின் பண்பறிரீதியிலான கண்டறிதல் பொதுவாக முறையான பகுப்பாய்வு மூலம் நிறைவேற்றப்படுகிறது. இதில் வீழ்படிவுத் தாக்கங்கள் முக்கியப் பங்கு வகிக்கின்றன.

கற்றயன்களின் வெவ்வேறான உப்புக்கள் நீரில் வெவ்வேறான கரைதிறன்களைக் கொண்டுள்ளன. இவ் உப்புக்களின் கரைதிறன்களில் உள்ள வேறுபாடுகள் அயன்களைப் பிரிப்பதற்கு அனுமதிக்கும் வகையில் பயன்படுத்தப்படலாம். உதாரணமாகக் கற்றயன்களின் கலவையின் நீர் கரைசலிற்குள் பொருத்தமான இரசாயனச் சோதனைப் பொருளைச் சேர்த்தல் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கற்றயன்களை ஒரு வீழ்படிவை உருவாக்கத் தேர்ந்தெடுக்கும். அதே நேரத்தில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கற்றயன்கள் நீரில் கரைந்து விடும்.

சேர்வைகளின் கரைதிறன்களுக்கு ஏற்ப அவற்றின் கற்றயன்களை ஐந்து பிரதான கூட்டங்களாகப் பிரிக்கலாம் என்பதை நாங்கள் அறிவோம்.

கூட்டம் I (Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}) கற்றயன்கள் கரையாத குளோரைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன. எனவே அவை ஐதான HCl உடன் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். மற்றைய எல்லாக் கற்றயன்களும் கரைசலில் உள்ளன.

கூட்டம் II *(Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}/Sn^{2+})* கற்றயன்கள் மிகவும் கரையாத சல்பைட்டுகளை உண்டாக்குகின்றன. (K_{sp} பெறுமானம் 10^{-25} இலும் குறைவு) எனவே அவை குறைந்த அளவிலான சல்பைட்டு அயனினால் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். உலோக அயன்களின் அமில கரைசலிற்குள் H_2S ஐச் சேர்ப்பதன் மூலம் இதனை அடைய முடியும்.

கூட்டம் III (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) கற்றயன்கள் மிகவும் கரையாத ஐதரொட்சைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன. மற்றும் அவை குறைந்த அளவு ஐதரொட்சைட்டு அயன்களைச் சேர்ப்பதன் மூலம் வீழ்படிவாக்கப்படலாம்.

கூட்டம் IV (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}) கற்றயன்கள் சிறிதளவு கரையக் கூடிய சல்பைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன. (K_{sp} பெறுமானங்கள் 10^{-20} இலும் கூடவாகும்) எனவே அவை கூடியளவு சல்பைட்டு அயன்களினால் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். உலோக அயன்களின் காரக்கரைசலிற்குள் H_2S ஐச் செலுத்துவதன் மூலம் இதனை அடைய முடியும்.

கூட்டம் V (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) மேலே உள்ள கூட்டங்களின் எல்லாக் கற்றயன்களும் கரையாத காபனேற்றுகளை உண்டாக்குகின்றன. எனவே முதல் நான்கு கூட்டங்களின் கற்றயன்களும் கரையாத காபனேற்றுகளை உண்டாக்குகின்றன. எனவே முதல் நான்கு கூட்டங்களின் கற்றயன்கள் அகற்றப்பட்டவுடன் காபனேற்றைச் சேர்ப்பதன் மூலம் அவை வீழ்படிவாக்கப்படலாம்.

(Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}) கற்றயன்கள் மேலே உள்ள எந்தவொரு சோதனைப் பொருட்களுடனும் வீழ்படிவை உண்டாக்குவதில்லை.

கூட்டம் I இன் கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்தின் ஐதான கரைசல் கூட்டம் I இன் வீழ்படிவாக்கச் சோதனைப் பொருளாகும். மற்றும் வீழ்படிவாகும் அயன்களாவன வெள்ளி Ag^+, மேக்கியூரி (I), Hg_2^{2+}, ஈயம் (II), Pb^{2+} நிகர அயன் தாக்கங்களாவன,

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

$$Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow Hg_2Cl_2(s)$$

$$Pb^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow PbCl_2(s)$$

பொது அயன் விளைவுக்கு ஏற்ப, வீழ்படிவுகளின் கரைதிறனைக் குறைப்பதற்குச் சிறிதளவு மேலதிக குளோரைட்டு அயன் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆயினும் கூட கரைசலில் குறிப்பிடத்தக்க செறிவு ஈய அயன் இருப்பதற்கு ஈய குளோரைட்டின் கரைதிறன் போதுமானதாக உயர்வாக உள்ளது. இவற்றில் கூடியளவு கூட்டம் II சோதனைப் பொருளுடன் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

கூட்டம் II இன் கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

கூட்டம் II அயன்கள் (மற்றும் கூட்டம் IV), அவற்றின் கரையாத சல்பைட்டுக்களாக வீழ்படிவாக்கத் தினால் வேறாக்கப்படுகின்றன. இவை நீரில் மட்டுமே சிறிதளவு கரையக் கூடியன. (25°C இலும் வளிமண்டல அமுக்கத்திலும் நிரம்பிய நீர் கரைசல் ஏறத்தாழ 25°C மூல் ஐ ஒரு லீற்றரில் கொண்டுள்ளது.) கரைந்த மூலக்கூற்று ஐதரசன் சல்பைட்டானது ஐதரசன் அயன்கள் ($H^+(aq)$)ஐதரசன் சல்பைட்டு அயன்கள் ($HS^-(aq)$) மற்றும் சல்பைட்டு ($S^{2-}(aq)$) அயன்களாகக் கூட்டப்பிரிகை அடைகிறது. மற்றும் பின்வரும் சமநிலைகளை நாம் கருத்தில் கொள்ளலாம்.

மூன்று சமநிலைகள் சம்பந்தப்பட்டுள்ளன.

$$H_2S(g) \leftrightharpoons H_2S(aq)$$

$$H_2S(aq) \leftrightharpoons H^+(aq) + HS^-(aq); \quad K_1 = \frac{[H+ (aq)]\,[HS^-(aq)]}{[H_2S(aq)]} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$HS^-(aq) \leftrightharpoons H+(aq) + S^{2-}(aq); \quad K_2 = \frac{[H^+(aq)][S^{2-}(aq)]}{[HS^-(aq)]} = 1.0 \times 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3}$$

நீர்க் கரைசல் மிகவும் மூலத்தன்மை உடையது இல்லை எனில் K_2 இன் குறைந்த பெறுமானம், மிகச் சிறிதளவு சுயாதீன S^{2-} இருப்பதைக் குறிக்கின்றது. எனவே, உலோக சல்பைட்டுக்களின் வீழ்படிவாக்கம் சிறப்பாக எழுதப்பட்டுள்ளது.

$$M^{2+}(aq)+H_2S(aq) \leftrightharpoons MS(s) + 2H^+(aq)$$

எந்தச் சமநிலையும் போலவே தாக்கத்தின் அளவு விளைவுகளினதும் தாக்கிகளினதும் சார் செறிவுகளில் தங்கியுள்ளது. இந்த விடயத்தில், கரைசலை அமிலமாக்குவது உலோக சல்பைட்டுக்களின் வீழ்படிவாக்கத்தைத் தடுக்கும். ஒரு அமிலத்தைச் சேர்ப்பது மேலே உள்ள சமநிலையை இடது பக்கமாக நகர்த்துகின்றது. கூட்டம் II உலோக சல்பைட்டுக்களின் K_{sp} பெறுமானங்கள் மிகக் குறைவாக அல்லது இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், மிகக் குறைந்த கரைதிறன் உடைய உலோக சல்பைட்டுக்கள் ஆகையால், கூட்டம் II கற்றயன்கள் அமில ஐதரசன் சல்பைட்டு கரைசல்களிலிருந்து வீழ்படிவாக்கப்படும் அதே நேரத்தில் கரைதிறன் கூடிய உலோக சல்பைட்டுக்கள் (கூட்டம் IV) கரைசலில் இருக்கும். $H^+(aq)$ செறிவைக் கட்டுப்படுத்துவது, கற்றயன்களை அவற்றின் சல்பைட்டுக்களின் கரைதிறனில் உள்ள வேறுபாடுகளிலிருந்து வேறாக்குவதற்குப் பயன்படுத்தலாம். கூட்டம் II பெரும்பாலும் அமில ஐதரசன் சல்பைட்டு கூட்டம் என்று அழைக்கப்படுகின்றது. ஐதரசன் அயன்செறிவு $0.1\ mol\ dm^{-3}$ - $0.3\ mol\ dm^{-3}$ (pH = 0.5 -1.0) வீச்சில் உள்ளபோது அதாவது கூட்டம் II இன் சல்பைட்டுக்களின் அயன்பெருக்கங்கள் அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை மீறுவதற்கு மட்டும் H^+ செறிவு சரிசெய்யப்படும். அவ்வாறு எனவே கூட்டம் II கற்றயன்கள் வீழ்படிவாக்கப்படும். எனினும் கூட்டம் IV இன் கற்றயன்கள் அல்ல, அவற்றின் சல்பைட்டுக்கள் கூடுதலாகக் கரையக் கூடியவை. இந்நிலைமைகளை ஐதான HCl $H_2S(g)$ ஐ கூட்டம் I இன் வோறாக்களின் வடிதிரவத்திற்குச் செலத்துவதன் மூலம் அடைய முடியும். கூட்டம் II கற்றயன்களின் வீழ்படிவு சம்பந்தப்பட்ட தாக்கங்கள் பின்வருமாறு

$$Cu^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow CuS(s) + 2H^+(aq)$$
$$Cd^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow CdS(s) + 2H^+(aq)$$
$$Hg^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow HgS(s) + 2H^+(aq)$$
$$2Bi^{3+}(aq) + 3H_2S(g) \rightarrow Bi_2S_3(s) + 6H^+(aq)$$
$$2As^{3+}(aq) + 3H_2S(g) \rightarrow As_2S_3(s) + 6H^+(aq)$$
$$2Sb^{3+}(aq) + 3H_2S(g) \rightarrow Sb_2S_3(s) + 6H^+(aq)$$
$$Sn^{4+}(aq) + 2H_2S(g) \rightarrow SnS_2(s) + 4H^+(aq)$$
$$Sn^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow SnS(s) + 2H^+(aq)$$

கூட்டம் III கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

கூட்டம் III கற்றயன்களின் ஐரொட்சைட்டுக்களின் K_{sp} பெறுமானங்கள் மிகவும் குறைவானவை. எனவே ஐதரொட்சைட்டு அயன்களின் செறிவை மிகக் குறைவாகக் கட்டுப்படுத்துவதன் மூலம் அவற்றை ஐதரொக்சைட்டாக வீழ்படிவாக்கலாம். இவ்வேறாக்கலில் ஐதரசன் சல்பைட்டுக்கரைசல் கூடுதலாக மூலமாக இல்லாதவாறு கவனம் எடுத்தல் வேண்டும். ஐதரொக்சைட்டு அயனின் செறிவு போதியளவு உயர்வாக இருந்தால், மகனீசியம் ஐதரொக்சைட்டின் தேவையற்ற வீழ்படிவாக்கம் நடைபெறும். தேவையான அளவு செறிவு ஐதரொக்சைட்டு அயன் செறிவை அடைவதற்கு (ஏறத்தாழ $1 \times 10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$) அமோனியா - அமோனியம் குளோரைட்டு தாக்கற் கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அமோனியா கரைசலில் பின்வரும் அயன்சமநிலை நடைபெறும்.

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \leftrightharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$NH_4Cl(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$0.10\ mol\ dm^{-3}\ NH_3$ கரைசல் பயன்படுத்தப்பட்டால், ஐதரொட்சைட்டு அயனின் செறிவு 1.3×10^{-3} $mol\ dm^{-3}$ ஆகும். இது மகனீசியம் ஐதரொட்சைட்டு வீழ்படிவதற்குப் போதுமானதாக உயர்வாக உள்ளது. சேர்க்கபடும் அமோனியம் குளோரைட்டின் அமோனியம் அயன் செறிவு அமோனியா

சமநிலையை இடது பக்கத்திற்கு நகர்த்துவதால் (பொது அயன் விளைவு) ஐதரொட்சைட்டு அயன் செறிவு குறைகிறது. சிறிதளவு கரையும் அலுமீனியம் மற்றும் குரோமியம் ஐதரொட்சைட்டுக்கள் வீழ்படிவதற்கு ஏறத்தாழ $[OH^- (aq)]$, 1×10^{-5} mol dm^{-3} போதுமானது, ஆனால் அதிகம் கரையக் கூடிய மகனீசியம் ஐதரொக்சைட்டு அவ்வாறு அல்ல. அவற்றின் K_{sp} பெறுமானங்களை ஒப்பிடுவதன் மூலம் இதை நாங்கள் புரிந்து கொள்ள முடியும். $K_{sp}(Al(OH)_3) = 1.8 \times 10^{-33}$ mol^4 dm^{-12}, $K_{sp}(Cr(OH)_3) = 3.0 \times 10^{-29}$ mol^4 dm^{-12}, $K_{sp}(Fe(OH)_3) = 1.4 \times 10^{-28}$ mol^4 dm^{-12} , $K_{sp}(Mg(OH)_2) = 1.8\times 10^{-11}$ mol^3 dm^{-9}.

கூட்டம் III கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்திற்கான சமன்பாடுகள்.

$$Al^{3+}(aq) + 3H_2O(l) + 3NH_3(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3NH_4^+(aq)$$

$$Cr^{3+}(aq) + 3H_2O(l) + 3NH_3(aq) \rightarrow Cr(OH)_3(s) + 3NH_4^+(aq)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l) + 3NH_3(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3NH_4^+(aq)$$

இந்தக் கூட்டத்தில் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவதற்குப் $[OH^-(aq)]$ போதியளவு உயர்வாக இருந்தால் $Mg(OH)_2$ வீழ்படிவாகும்.

$$Mg^{2+}(aq) + OH^-(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s)$$

கூட்டம் IV கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

IV கற்றயன்கள், ஐதரசன் சல்பைட்டின் மூலக் கரைசலிருந்து மூலர்க்கரைசலில் அவற்றின் சல்பைட்டுக்களாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. H_2S இன் அயனாக்கம் கூடியளவு நடைபெறுவதால் S^{2-} செறிவு அதிகரிக்கின்றது இது உயர்வாகும்போது, கூட்டம் IV சல்பைட்டுக்களின் அயன்பெருக்கங்கள் அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் மீறுவதால் அவை வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

$$H_2S(g) \leftrightharpoons H_2S(aq)$$

$$H_2S(aq) \leftrightharpoons 2H^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

$OH^-(aq)$ அயன்கள் முன்னிலையில் $H^+(aq)$ அயன்கள் நடுநிலையாக்கப்படுகின்றன. எனவே கூட்டம் IV கற்றயன்களை அவற்றின் சல்பைட்டுக்களாக வீழ்படிவதற்குப் போதுமான அளவு ஓரளவு உயர் $S^{2-}(aq)$ செறிவைக் கரைசல் கொண்டுள்ளது. கூட்டம் IV சல்பைட்டுக்களின் கற்றயன்கள் கூட்டம் II ஐ ஐதரசன் சல்பைட்டின் அமிலக்கரைசலில் வீழ்படிவதற்கு S^{2-} செறிவு போதுமானதாக இல்லை. எனினும் ஐதரசன் சல்பைட்டின் மூலக்கரைசலில் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

கூட்டம் IV கற்றயன்கள் வீழ்படிவாக்கத்தின் சமன்பாடுகள்

$$Zn^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow ZnS_{(s)} + 2H^+(aq)$$

$$Ni^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow NiS_{(s)} + 2H^+(aq)$$

$$Co^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow CoS_{(s)} + 2H^+(aq)$$

$$Mn^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow MnS_{(s)} + 2H^+(aq)$$

கூட்டம் V கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

கூட்டம் V இன் கற்றயன்கள் மூலக்கரைசலில் அவற்றின் காபனேற்றுக்களாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. இந்த நிலையைக் கூட்டம் IV இன் வடிதிரவத்தினுள்ளே உள்ள H_2S ஐ கொதிக்க வைப்பதன் மூலம் அகற்றி மேலதிகமாக NH_4Cl / NH_4OH ஐச் சேர்ப்பதன் மூலம் அடையமுடியும். $(NH_4)_2CO_3$ கரைசலைச் சேர்த்தல் கூட்டம் V கற்றயன்கள் வீழ்படிவாவதற்குச் சாத்தியமாகும். கூட்டம் V கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்திற்கான சமன்பாடுகள் $(NH_4Cl / NH_3(aq) / (NH_3)_2CO_3)$

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_{3(s)}$$

$$Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow SrCO_{3(s)}$$

$$Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow BaCO_{3(s)}$$

கூட்டம் VI கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்திற்கான இரசாயனம்

Mg^{2+} அயன்கள் மாத்திரம் கரைசலில் இருந்தால் எளிய சோதனைகள் மூலம் இனம் காண்பது எளிது. எனினும் கற்றயன்களின் கலவையில் இனம்காண்பது கடினம். எனவே Mg^{2+} ஐ வீழ்படிவு மூலம் இனம்காண்பதற்கு 8- ஐதரொட்சிகியூனலீனுடன் ஒரு குறிப்பிட்ட சோதனை மேற்கொள்ளப்படுகிறது. இது மஞ்சல் - பச்சை வீழ்படிவை அல்லது சிக்கலை உருவாக்கும்.

Na^+, K^+, NH_4^+ கற்றயன்கள் மேலே உள்ள எந்தச் சோதனைப் பொருட்களுடனும் வீழ்படியாது மற்றும் வழக்கமாகச் சுவாலைச் சோதனையில், அவற்றின் சிறப்பியல்பான நிறங்களைச் சுவாலையில் அவதானிப்பதன் மூலம் இனம் காணலாம்.

பின்வரும் உதாரணம் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட வீழ்படிவாக்கத்தில் pH இன் முக்கியத்துவத்தை விளக்குகின்றது.

உதாரணம் : 2.41

ஒரு கரைசலானது 0.1 mol dm^{-3} Zn^{2+} மற்றும் 0.1 mol dm^{-3} Fe^{2+} அயன்களைக் கொண்டுள்ளது. H_2S வாயுவை கரைசலினுடாகச் செலுத்துவதன் மூலம் அவை வேறாக்கப்பட வெண்டுமானால், கரைசலின் pH என்னவாக இருக்க வேண்டும்?

K_{sp} ZnS = 1.6×10^{-24} mol^2 dm^{-6} மற்றும் K_{sp} FeS= 6.3×10^{-18} mol^{2}dm^{-6} என்பன தரப்பட்டுள்ளன. கரைசலில் $H_2S(aq)$, 0.10 mol dm^{-3} செறிவைக் கொண்டுள்ளது.

$H_2S(g)$ ஐக் கரைசலினூடாகச் செலத்தினால் பின்வரும் சமநிலைகள் உள்ளன.

விடை

$$H_2S(g) \leftrightharpoons H_2S(aq)$$

$$H_2S(aq) + H_2O(l) \leftrightharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq);\ K_{a1} = \frac{[H_3O^+(aq)][HS^-(aq)]}{[H_2S(aq)]}$$

$$= 9.1 \times 10^{-8} \text{mol dm}^{-3}$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \leftrightharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq);\ K_{a2} = \frac{[H_3O^+(aq)][S^{2-}(aq)]}{[HS^-(aq)]}$$

$$= 1.0 \times 10^{-19} \text{mol dm}^{-3}$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளில் இருந்து

தரப்பட்டுள்ளவற்றைப் பிரதியீட்டால்

$$K_{a1} \times K_{a2} \times [H_2S(aq)] = [H_3O^+(aq)]^2 [S^{2-}(aq)]$$

தரப்பட்டுள்ளவற்றைப் பிரதியிட்டால்

$$[H_3O^+(aq)]^2 [S^{2-}(aq)] = (9.1 \times 10^{-8}))(1.0 \times 10^{-19})(0.1) \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$= 9.1 \times 10^{-28} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

தரப்பட்ட தரவுகளிலிருந்து

$K_{sp}(ZnS) = [Zn^{2+}(aq)][S^{2-}(aq)] = 1.6 \times 10^{-24}$ mol^2 dm^{-6} மற்றும்

$K_{sp}(FeS) = [Fe^{2+}(aq)][S^{2-}(aq)] = 6.3 \times 10^{-18}$ mol^2 dm^{-6}

$[Zn^{2+}(aq)]$= 0.1 mol dm^{-3} எனில் (ZnS) வீழ்படிவதற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த $[S^{2-}(aq)]$ ஐ பின்வருமாறு கணிக்கலாம்.

$$[S^{2-}(aq)] = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{0.1} = 1.6 \times 10^{-23} \text{ mol dm}^{-3}$$

இம் மிகக் குறைந்த S^{2-} அயன்செறிவுடன் தொடர்புடைய H_3O^+ இன் உயர் செறிவைப் பின்வரும் சமன்பாடு மூலம் கணிக்கலாம்.

$$[H_3O^+(aq)]^2 [S^{2-}(aq)] = 9.1 \times 10^{-28} \ mol^3 \ dm^{-9}$$

$$[H_3O^+(aq)]^2 = \frac{9.1 \times 10^{-28}}{1.6 \times 10^{-23}} = 5.7 \times 10^{-5} \ mol^2 \ dm^{-6}$$

$$\therefore [H_3O^+(aq)] = 7.6 \times 10^{-3} \ mol \ dm^{-3}$$

$$pH = -\log [H_3O^+(aq)] = 2.1$$

ஆகவே ZnS இன் வீழ்படிவாக்கத்திற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த pH = 2.1

இவ்வாறே $[Fe^{2+}(aq)] = 0.1 \ mol \ dm^{-3}$

FeS வீழ்படிவதற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த $[S^{2-}(aq)]$

$$[S^{2-}(aq)] = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{0.1} = 6.3 \times 10^{-17} \ mol \ dm^{-3}$$

மற்றும் தேவையான உயர் $[H_3O^+(aq)]$, $[H_3O^+(aq)]^2 = \dfrac{9.1 \times 10^{-28}}{[S^{2-}(aq)]} =$

$$[H_3O^+(aq)]^2 = \frac{9.1 \times 10^{-28}}{6.3 \times 10^{-17}} = 1.4 \times 10^{-11} \ mol^2 \ dm^{-6}$$

$$\therefore [H_3O^+(aq)] = 3.7 \times 10^{-6} \ mol \ dm^{-3}$$

$$pH = -\log [H_3O^+(aq)] = 5.4$$

ஆகவே FeS வீழ்படிவதற்கு மிகக் குறைந்த pH = 5.4 இதிலிருந்து H_3O^+ அயனின் செறிவு $10^{-5.4}$ mol dm^{-3} இலும் கூடவெனில் (3.7×10^{-6} mol dm^{-3}) Fe^{2+} வீழ்படியாது அதேநேரத்தில் Zn^{2+} வீழ்படிவாகும். இரு அயன்களையும் வேறாக்குவதற்குக் கரைசலின் pH ஆனது 2.1 மற்றும் 5.4 இற்கு இடையில் இருத்தல் வேண்டும்.

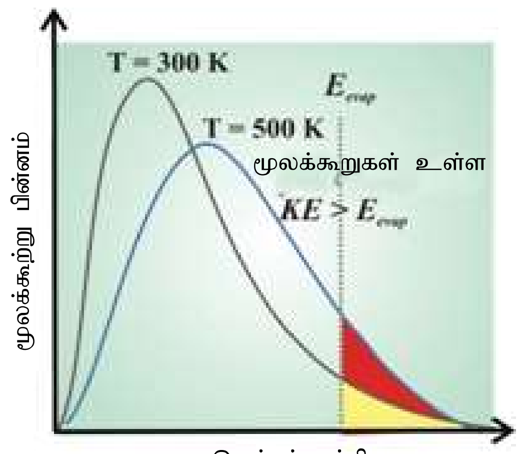
2.5 அவத்தைச் சமநிலை

வெவ்வேறு அவத்தைகளுக்கு இடையிலான சமநிலை

நாம் ஏற்கனவே கொண்டுள்ள கருத்தின்படி திண்மம் திரவம் மற்றும் வாயுவென மூன்று அவத்தைகளில் சடமானது காணப்படுகிறது என்பதுடன் சடமானது ஒரு அவத்தையிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு அவத்தை மாற்றிகட்கு உட்படும்போது தொகுதியில் பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகள் மாறாதிருக்கும். அதே நேரம் நுண்பார்வைக்குரிய இயல்புகள் மாற்றங்களுக்கு உட்படுகிறது. வழமையாக, தொகுதியின் வெப்பநிலை அல்லது அமுக்கம் மாற்றப்படும்போது அவத்தை மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. அத்துடன் அவத்தை மாற்றங்கள் எனப்படும் பௌதிக மாற்றங்கள் இவை மூலக்கூற்று மாற்றங்களால் ஏற்படும் நடத்தைகளாகும். மூலக்கூறுகள் திண்ம அவத்தையில் ஆகக்கூடிய ஒழுங்குத்தன்மையுடையன, ஆனால் வாயு அவத்தையில் எழுமாற்றமுடையன. இப்பகுதியில் நாம் திரவ - ஆவி சமநிலைத் தொகுதிகளைக் கையாள்கிறோம்.

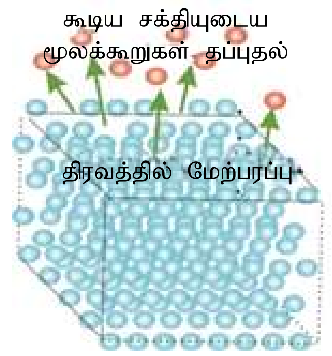
திரவ - ஆவி சமநிலைகள்

திரவத்தின் மூலக்கூறுகள் திண்மத்தின் மூலக்கூறுகளைப் போல இறுக்கமாக்கப்படுவதில்லை. அத்துடன் வாயுமூலக் கூறுகளைவிடக் குறைந்த சுயாதீனமுடையன இருந்தபோதும் அவை மாறாத இயக்கமுடையன. திரவங்கள் வாயுக்களை விடக் கூடிய மூலக்கூற்று இடைக் கவர்ச்சியுடையன. ஆதலால் வாயு அவத்தையில் அமைவதனை விட மூலக்கூறுகள் மத்தியிலான மோதல் வீதம் உயர்வாகும். உரு 12.5.1 இல் காட்டப்பட்டவாறு திரவத்திலுள்ள துணிக்கைகளின் சராசரிச் சக்தி வெப்பநிலையின் ஆட்சிக்குட்படும். திரவத்திலுள்ள துணிக்கைகளின் சராசரிச் சக்தி வெப்பநிலையில் ஆட்சிக்குட்படும். திரவத்திலுள்ள மூலக்கூறுகள் மேற்பரப்பிலிருந்து தப்புவதற்குப் போதுமான சக்தியை கொண்டிருக்கும்போது அவத்தை மாற்றம் நிகழ்கின்றது. ஆவிப்பறப்பு அல்லது ஆவியாதல் என்பது திரவமானது வாயுநிலைக்கு மாற்றப்படும் செயல்முறையாகும்.



உரு 2.29 300K , 400K ஆகிய இரு வெப்ப நிலைகளில் திரவ மூலக்கூறுகளின் இயக்கசக்திப் பரம்பலாகும். வெப்பநிலை அதிகரிப்பில் உயர் சக்திக்குரிய உயர்புள்ளி இடமாற்றப்படுவதுடன் வரைபு அகலமாக்கப்படுகிறது. E_{evap} இல் பார்க்கக் கூடிய இயக்கச் சக்தியுடைய மூலக்கூறுகள் மட்டும் திரவ அவத்தையிலிருந்து தப்பி ஆவியவத்தைக்குள் நுழைய முடியும், அத்துடன் $KE > E_{evap}$ உடைய மூலக்கூறுகளின் விகிதமானது உயர்வெப்பநிலையில் உயர்வாகும்.

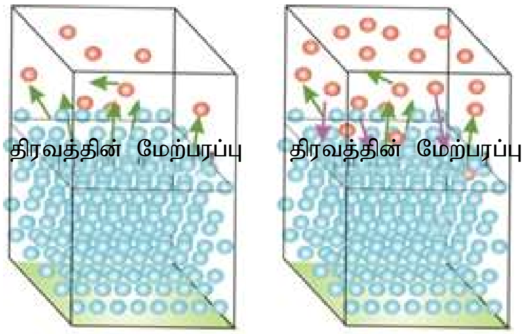
உதாரணமாகத் திறந்த கொள்கலமொன்றிலுள்ள ஒரு திரவத்தை (நீர் அல்லது அற்ககோல்) நாம் கருத்தில்கொள்ளும்போது, தரப்பட்ட எந்நிலையிலும் திரவ அவத்தையிலுள்ள ஒரு சிறிய பின்னமான மூலக்கூறுகள் விரைவாக இயங்கமுடியும். இவற்றிலொன்று மேற்பரப்புக்கு அருகாகவும் மேல்நோக்கியும் பயணிக்கும் போது அதற்கு அருகிலுள்ள மூலக்கூறுகளினுடனான இடைக்கவர்ச்சிகளிலிருந்து முழுமையாகத் தப்பி வாயு அவத்தைக்குள் நுழைய முடியும். உயர்சக்தியுடைய மூலக்கூறுகள் இவ்வாறு வெளிச்செல்லும்போது திரவத்திலுள்ள மூலக்கூறுகளின் சராசரிச் சக்தியில் குறைவு ஏற்படுகிறது. அத்துடன் சூழலிருந்து சக்தியானது வெப்பசக்தியாக உறிஞ்சப்படுவதால் திரவத்தில் வெப்பநிலை குறைவு ஏற்படுகிறது, இதன் விளைவாக உமது தோலிலிருந்து நீர் அல்லது அற்ககோல் ஆவியாகும்போது உம்மால் உணரமுடியும். வெப்ப உறிஞ்சப்படலானது திரவ மூலக்கூறுகள் சராசரி கதியைப் பேண உதவுவதால், திரவம் முழுமையாக ஆவியாவதற்குப் போதிய நேரம் வழங்கப்படுகிறது. முழுமையாக இச்செயற்பாட்டிற்கு, உறிஞ்சப்படும் இவ்வெப்பமானது ஆவியாதலின் வெப்ப உள்குறையாகும். ஆவியாதலானது திரவ மேற்பரப்பில் மட்டும் நிகழ்கின்றது. சூரிய ஒளியில் நீர் ஆவியாவதை நாம் அவதானிக்கும்போது குமிழ்களை நாம் அவதானிக்க முடியாது. நீர் மூலக்கூறுகள் மேற்பரப்பினை எளிமையாக உடைத்து தப்பிச் செல்லும் செயன்முறையானது கொதித்தலிலிருந்து குமிழ்கள் வெளிப்படுவதனை நாம் அவதானிப்பதிலிருந்து வேறுபட்டதாகும். இது உரு 12.5.2 இல் வெளிக்காட்டப்படுகின்றது.



உரு 2.30 தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் திறந்தகொள்கலன் ஒன்றிலிருந்து ஒரு திரவத்தில் ஆவியாதல் செயற்பாடு. உயர் சக்தியுடைய மூலக்கூறுகளில் பெரும்பாலானவை ஆவியவத்தைகுள் தப்பிச் சென்றபின் மீண்டும் திரவ மேற்பரப்பில் மோதுவதில்லை என்பதுடன் திரவ அவத்தைக்கு மீள்வதும் இல்லை. உடனடியாக அவை வாயு அவத்தைக்குள் அவை பரவி கொள்கலத்திலிருந்து விலகிவிடுகின்றன.

2.5.1 ஒரு மூடிய கொள்கலத்திலுள்ள திரவத்தின் ஆவியாதல்

மூடிய கொள்கலன் ஒன்றிலுள்ள ஒரு திரவத்தை முதலில் நோக்குவோமானால், அதன் ஆவியாதலைப் பார்க்க முடிவதில்லை அத்துடன் நேரத்துடன் மறைந்துவிடுவதுமில்லை. ஆனால் ஒரு மாறாத ஆவியாதல் மேற்பரப்பில் நிகழ்கின்றது. திரவ மேற்பரப்பில் இருந்து துணிக்கைகள் தொடர்ச்சியாக வெளியேறும். ஆனால் இதே சமயம் திரவ மேற்பரப்பால் அவை கைப்பற்றவும்படும்.

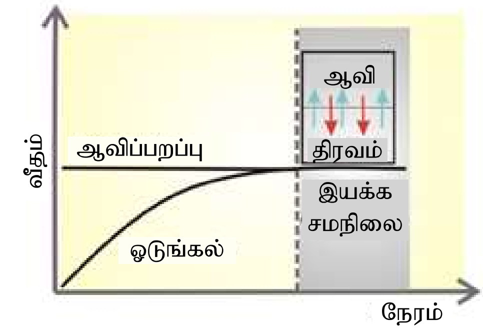


உரு 2.31 ஆவியாக்கத்தில் மூலக்கூறுகளின் பெரும்பார்வைக்குரிய விளக்கமாகும். தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில் ஒரு திரவம் மூடிய கொள்கலத்தில் வைக்கப்படும்போது சில மூலக்கூறுகள் ஆவியாகத் தொடங்குகின்றன. அத்துடன் அவற்றில் எதுவும் திரவத்திற்குள் மீள்நுழைவதில்லை. சிறிது நேரத்தில் ஆவி அவத்தையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் அடர்த்தி கூடுவதுடன் சில மூலக்கூறுகள் ஒடுங்கவும் ஆரம்பிக்கின்றன.

பெரும்பார்வைக்குரிய மட்டத்தில், திரவமேற்பரப்பிலிருந்து மூலக்கூறுகள் மேலேயுள்ள ஆவிக்குள் தப்பிச் செல்கின்றபோதும் ஆவியும் கொள்கலத்தினுள்ளே தொடர்ந்தும் அமைகின்றது, மற்றைய வாயுக்களைப் போன்றே ஆவி மூலக்கூறுகளும் நடந்துக்கொள்வதால், அவை சூழவுள்ள தமக்குள்ளும் கொள்கலத்தின் சுவர்களுடனும் மோதி அதைப்பதனால் திரவ மேற்பரப்பின்மீது ஓர் அமுக்கத்தை உஞற்றுகின்றன. இவ்வகையில் இச் சுவர்களில் திரவமேற்பரப்பும் ஒன்றாகும். ஒரு முறை ஒரு மூலக்கூறானது திரவ மேற்பரப்பில் மோதும்போது அத்திரவத்திற்குள் அம்மூலக்கூறு மீள்நுழையும் ஒரு போக்கு அமைகின்றது.

திரவத்தினை முதலில் கொள்கலத்திற்குள் சேர்க்கும்போது ஆவிமூலக்கூறுகள் சிலவே அங்கு காணப்படுவதால் மீள்கைப்பற்றல் / ஒடுக்கல்வீதம் மிகவும் குறைவாகும். ஆனால் மேலும் மூலக்கூறுகள் ஆவியாகும்போது மீள்கைப்பற்றுவதற்கான சந்தர்ப்பங்களும் நேர்விகிதசமமாக அதிகரிக்கின்றது. இறுதியில் ஆவியாக்கம் அடையும்போது மீள்கைப்பற்றல் வீதமானது தப்பல் வீதத்தைச் சமநிலைப்படுத்தும். அதன் பின் தேறிய விளைவாகத் திரவத்தின் ஆவியாதலோ அல்லது வாயுவின் ஒடுக்கமோ இல்லை அதாவது ஆவி அதே அளவாக அமையும் ஏனெனில் திரவத்துக்குள் மீள்நுழையும் அதே விரைவில் அதிலிருந்து தப்புதலும் அமையும்.

இந்நிலையை ஆவி - திரவத் தொகுதி அடையும்போது திரவம் மற்றும் ஆவி இரண்டிற்கும் உரிய பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளான தொகை, கனவளவு, அமுக்கம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி போன்றன யாவும் நேரத்துடன் மாறாது அமையும். ஆகவே தொகுதியானது ஒரு சமநிலை அடையும். ஆவியாதல் மற்றும் ஒடுங்கல் ஆகிய இரு எதிரெதிர் நுண்பார்வைக்குரிய இயல்புகளும் சமவீதத்தில் நிகழ்வதால் தொகுதியின் பெரும்பார்வைக்குரிய மட்டத்தில் எதுவித மாற்றமும் இல்லை. தொகுதியின் இந்நுண்பார்வைக்குரிய நிகழ்வுக்கும் தொடர்ந்தும் இயக்கத்தில் அமைவதால் தொகுதியானது இயக்கச் சமநிலையில் அமையும். இத்துணிக்கைகள் கொள்கலத்தில் சுவர்களை மோதுவதால் அவை ஒரு அமுக்கத்தை உஞற்றும். திரவத்துடன் இயக்கச் சமநிலையில் அமையும்போது ஆவியானது உஞற்றும் அமுக்கம் அத்திரவத்தின் சமநிலை ஆவியமுக்கம் என வரையறுக்கப்படும். (திரவத்தின் நிரம்பலாவியமுக்கம் எனவும் சிலசமயம் அழைக்கப்படும்.) உரு 2.5.1 இல் இச் செயற்பாடு காட்டப்படுவதுடன் இங்கு ஆவியாதல் வீதம் நேரத்துடன் மாறாது அமையும் அத்துடன் ஒடுங்கல்வீதம் நேரத்துடன் அதிகரித்துச் சமநிலையை அடையும் என்பதனை நாம் குறித்துக்கொள்ளல் வேண்டும்.

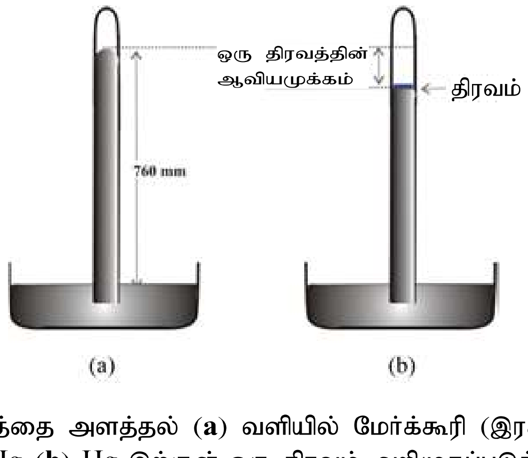


உரு 2.32 தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில், மூடிய கொள்கலனொன்றிலுள்ள ஒரு திரவத்தின் ஆவியாதல் மற்றும் ஒடுங்கல் வீதத்தின் நேரத்துடனான மாறுகை தரப்பட்டுள்ளது. ஆவியாதல் வீதம் மாறாதிருக்கும் அதே சமயத்தில் ஆவியவத்தையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதனால் இருவீதங்களும் சமமாகும் வரை ஒடுக்கல்வீதமும் அதிகரிக்கின்றது. இப்புள்ளியில் தொகுதியானது ஒரு இயக்கச் சமநிலையை அடைவதால் மாறா வெப்பநிலையில் திரவமானது சமநிலை ஆவியமுக்கத்தைக் கொண்டமையும்.

ஒரு திரவத்தில் ஆவியமுக்கத்தின் பருமன் பிரதானமாக இருகாரணிகளில் தங்கியுள்ளது. அவை மூலக்கூறுகளை ஒன்றாக இணைத்துவைத்துள்ள விசைகளின் வலிமை மற்றும் வெப்பநிலையும் ஆகும். அதனை இலகுவாகக் காணலாம், இங்கு மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் நலிந்தன எனில் ஆவியமுக்கம் உயர்வு. இதேபோன்று மறுதலையும் அமையும். ஒப்பீட்டு அளவில் திரவத்திலிருந்து மூலக்கூறுகள் இலகுவாகத் தப்புவதனை நலிந்த மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அனுமதிக்கும். ஆகவே மூலக்கூறுகள் இலகுவாகத் தப்புவதனை நலிந்த மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அனுமதிக்கும். ஆகவே மூலக்கூறுகள் தப்புவீதம் உயர்வாகும். மீள்நுழையும் வீதமானது தப்பல்வீதத்தைச் சமநிலைபடுத்த முன்பு வாயு அவத்தையில் மூலக்கூறுகளின் செறிவு உயர்வாக்கக்கப்படும். அதன் விளைவாக ஆவியமுக்கம் அதிகரிக்கும்.

2.5.2 சமநிலை ஆவியமுக்கத்தினை அளத்தல்

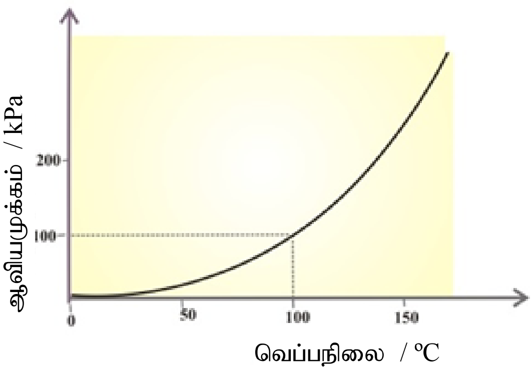
கீழே விபரிக்கப்பட்டவாறு எளிய இரசப் - பாரமானியைப் பயன்படுத்திச் சமநிலை ஆவியமுக்கத்தை அளக்கமுடியும். வளிமண்டல அமுக்கத்தில் Hg நிரலின் உயரம் 760 mm ஆகும். [100 kPa = 760 mmHg (‘இரசத்தின் மில்லி மீற்றர்‘)]. இது உரு 2.33 (a) இல் விபரிக்கப்பட்டுள்ளது. குழாய்க்குள் சில துளிகள் திரவம் சேர்க்கப்பட்டபோது, மேர்க்கூரிமீது மிதக்கும் மெல்லிய படலத்தைத் தோற்றுவித்துச் சிறிது திரவம் ஆவியாவதுடன் சமநிலை அடையப் பெறுகின்றது. இந்நிலையில் மேர்க்கூரிமீது சிறிய எஞ்சியிருக்கும். திரவத்தின் ஆவியமுக்கம் திரவமட்டத்தில் ஒரு இறக்கத்தைப் பிரயோகிக்கும் மேர்க்கூரி மட்டத்தில் ஏற்படும் இறக்கம் திரவத்தின் நிரம்பாவியமுக்கத்தின் பெறுமானத்தை, அவ்வெப்பநிலையில் தருகின்றது.



உரு 2.33 நிரம்பலாவியமுக்கத்தை அளத்தல் (**a**) வளியில் மேர்க்கூரி (இரசம்) பாரமானி அமையும்போது, வாசிப்பு 760 mmHg. (**b**) Hg இற்குள் ஒரு திரவம் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டபோது, பாரமானியினுள் உள்ள மேர்க்கூரி மீது செல்கின்றது. அத்துடன் Hg இன் மட்டத்தில் வீழ்ச்சி ஏற்படுகிறது. இவ்வேறுபாடு திரவத்தின் நிரம்பலாவியமுக்கமாகும்.

2.5.3 வெப்பநிலையுடன் நிரம்பலாவியமுக்க மாறுகை

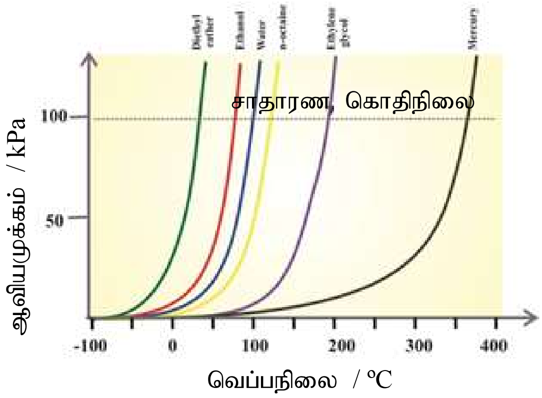
வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது பிரசன்னமாகவுள்ள மூலக்கூறுகளின் சராசரிச் சக்தி அதிகரிக்கின்றது. இதன் கருத்து, அவற்றில் பெருமளவு திரவமேற்பரப்பிலிருந்து தப்புவதற்குப் போதுமான சக்தியைக் கொண்டுள்ளன என்பதாகும். இப்போக்கானது நிரம்பலாவியமுக்கத்தில் அதிகரிப்பைத் தருகிறது.



உரு 2.34 வெப்பநிலையுடன் நீரின் நிரம்பலாவியமுக்க மாறுகை

உதாரணமாக $25°C$ யில் நீர்மாதிரியின் எவ்வொரு அளவாயினும் மூடியதொகுதியில் ஒரு நிரம்பலாவியமுக்கம் 23.8 $mmHg$ (3.168 kPa) உருவாக்குகின்றது. இதிலிருந்து தரப்படுவது யாதெனில் நீர் முழுமையாக ஆவியாவதில்லை.

திறந்த கொள்கலத்தில் ஒரு திரவம் இருக்குமானால் ஆவியவத்தைக்குள் தப்பிச் சென்ற மூலக்கூறுகளில் பெருமளவு திரவமேற்பரப்பை மோதுவதில்லை என்பதுடன் திரவ அவத்தைக்கும் திரும்புவதில்லை. பதிலாக, கொள்கலத்திலிருந்து விலகி வாயு அவத்தைக்குள் அவை பரவிச்செல்கின்றன. அத்துடன் சமநிலை ஒருபோதும் உருவாக்கப்படுவதில்லை. இவ் நிபந்தனைகளின் கீழ் முற்றாக மறையும்வரை திரவ மூலக்கூறுகள் தொடர்ந்தும் ஆவியாகின்றன. இது நிகழும்போது கதியானது திரவத்தின் ஆவியமுக்கத்திலும் வெப்பநிலையிலும் தங்கியுள்ளது. ஆவிப்பறப்புடைய திரவங்கள் சார்பளவில் உயர் ஆவியமுக்கமும் விரைவாக ஆவிப்பறப்படையும் போக்குமுடையன. ஆவிப்பறப்பற்ற திரவங்கள் குறைந்த ஆவியமுக்கமும் ஆவிப்பறப்பும் மெதுவானதுமாகும். பொதுவான வழிகாட்டுதல்களாக, நாம் கருதக்கூடியது நீரைவிட ஆவியமுக்கம் கூடிய பதார்த்தங்கள் (3.168 kPa) சார்பளவில் ஆவிபறப்புடையன, அதே சமயம் நீரிலும் ஆவியமுக்கம் குறைந்தன, சார்பளவில் ஆவிப்பறப்பற்றன. மேலும் ஈரெதயில் ஈதர் அசற்றோலுடன் அத்துடன் பெற்றோல் (gasoline) ஆகியன ஆவிபறப்புடையன ஆனால் மேர்க்கூரி, எதலீன்கிளைக்கோல் போன்றன ஆவிபறப்பற்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு பார்த்தத்தின் சமநிலை ஆவியமுக்கமானது ஒரு பதார்த்தத்தில் மூலக்கூற்றுத் திணிவு, உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை போன்றவற்றில் தொடர்புடைய இயல்பாகும். இது திரவத்தின் அளவு, அது எவ்வளவு மிகச்சிறிதளவாயினும் அதன் ஆவியுடன் சமநிலையிலுள்ளது என்பதில் தங்கியிருப்பதில்லை. எவ்வாறு இருப்பினும் சமநிலையாவியமுக்கம் மிக உறுதியாக வெப்பநிலையிலும் அத்துடன் பிரசன்னத்திலுள்ள மூலக்கூற்று இடைவிசைகளிலும் தங்கியுள்ளது என்பதனை 2.5.7 உருவிலுள்ள பலபதார்தங்களுக்குக் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஐதரசன் பிணைப்புகளுடைய எதலீன்கிளைக்கோல் போன்றன ஐதரசன் பிணைப்பு ஆக்கமுடியாத ஒக்ரேன் போன்றவற்றிலும் மிகக் குறைந்தளவு சமநிலை ஆவியமுக்கமுடையன. வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் ஆவியமுக்கத்தில் அதிகரிப்பு நேர்கோடற்றதாயினும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை வீச்சில் இலட்சிய வாயுவொன்றிற்கு எதிர்பார்க்கப்படுவதனை விட, அமுக்கத்தில் கூடிய செங்குத்தான அதிகரிப்பு அமையும். இது பிரதானமாக, திரவ அவத்தையிலிருந்து ஆவியாவதற்குத் தேவையான இயக்கசக்தியிலும் கூடிய சக்தியுடைய பின்னமுடைய மூலக்கூறுகளின் ஆவியமுக்கத்தில் தங்கியுள்ளது. அத்துடன் இம்மூலக்கூற்றுப் பின்னமானது வெப்பநிலையுடன் அதிவேகமாக அதிகரிக்கின்றது.



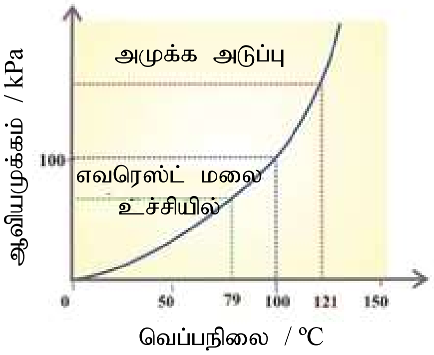
உரு 2.35 வெப்பநிலை சார்பாகப் பல்வேறு திரவங்களின் ஆவியமுக்கங்கள். இங்கு குறிப்பிடத்தக்கது யாதெனில் P = 100 kPa க்குரிய கோடு (புள்ளிக்கோடானது) ஆவியமுக்கவரைபினைக் குறுக்கிடும் புள்ளி ஒரு திரவத்தின் சாதாரண கொதிநிலையாகும்.

2.5.4 கொதிநிலை

ஒரு திறந்த கொள்கலத்தில், திரவமொன்றின் வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது அதன் ஆவியமுக்கமும் வெளியமுக்கத்திற்கு அல்லது வளிமண்டல அமுக்கத்தில் சமமாகும் வரை அதிகரிக்கும். திரவம் முழுவதும் ஆவியின் குமிழ்கள் உருவாவதுடன் திரவம் கொதிக்கவும் ஆரம்பிக்கும். திட்டமாக 100 kPa (1atm) அமுக்கத்தில் அத்திரவம் கொதிக்கின்ற வெப்பநிலையானது அதன் சாதாரண கொதிநிலை எனப்படும். கடல்மட்டத்தில் நீருக்கு அதன் சாதாரண கொதிநிலை 100 °C யாகும். உரு 2.5.7 இல் (1atm) தொடர்பான கோட்டினை ஆவியமுக்க வரைபுகள் குறுக்கிடுகின்ற புள்ளிகள் மற்றைய திரவங்களின் சாதாரண கொதிநிலைகள் ஆகும்.

இருந்தபோதும், வழமையாக நாம், ஒரு திரவத்தில் கொதிநிலை என்பது, திருத்தமாக அமுக்கத்தில் தங்கியுள்ளது என எடுத்துரைக்கின்றோம். 100 kPa இது (1 atm), பார்க்க அமுக்கம் அதிகரிக்கும்போது, நீரானது 100 °C யிலும் கூடிய வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றது. ஏனெனில் மேற்பரப்பு மீது ஆவிமூலக்கூறுகள் ஒடுங்குவதற்கான அமுக்கவிசைகள் அதிகரிக்கப்படுகின்றன. ஆகவே, மேற்பரப்பிலிருந்து மூலக்கூறுகள் தப்புவதற்கு உயர்ந்த இயக்கச் சக்தியை கொண்டிருத்தல் கட்டாயமானதாகும். எதிர்மாறாக 100 kPa இது (1 atm) இல் குறைந்த அமுக்கத்தில் நீரானது 100 °C இலும் குறைவான வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றது. கடல்மட்டத்தில் அமுக்கம் தொடர்பான வெளிப்படையான மாற்றங்கள் சிறியதாகையால் நீரின் கொதிநிலையிலும் சிறிய மாற்றங்களாகவே அமைகின்றன. மற்றொரு புறத்தில் மிக உயரமான இடங்களில், நீரின் கொதிநிலையானது அமுக்கத்தில் குறிப்பிடத்தக்களவு தங்கியுள்ளது. உதாரணமாக எவரெஸ்ட் மலைச்சரிவுகளில் நீரின் கொதிநிலை 70 °C வரை அமையும். எவ்வாறு இருப்பினும் அமுக்க (பிரஷர்) அடுப்புகளில் (pressure cookers) இறுக்கமாக மூடியிருப்பதால் உள்ளமுக்கமானது 100 kPa இலும் (சுமார் 200 kPa /2 atm வரை) அதிகரிப்பதனால் நீரின் கொதிநிலை சுமார் 120°C வரை விரைவாக உயர்த்தப்படுவதால், இவ்வெப்பநிலையில் விரைவாக உணவுகளைச் சமைக்கமுடியும்.

அமுக்கம் அதிகரிக்கையில், ஒரு திரவத்தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கின்றது என்பதுடன் இதன் மறுதலையும் உண்மை. மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் குறைவதனால் ஆவிப்பறப்புள்ள பதார்த்தங்களின் கொதிநிலைகள் குறைவாகும். வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அமைவதன் தொடர்பாக ஆவிப்பறப்பற்ற பதார்த்தங்கள் உயர் கொதிநிலை உடையன.



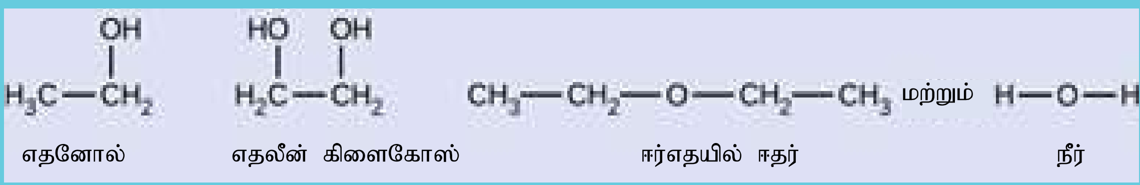
உரு 2.36 அமுக்கத்துடன் நீரின் கொதிநிலை மாற்றம் 100 kPa அமுக்கத்தில் சாதாரணமாக 100 °C நீர் கொதிக்கின்றது. மலையுச்சிகளில் நீரின் கொதித்தல் 79°C ற்கு அணித்தாக நிகழ்கின்றது. அத்துடன் அமுக்க அடுப்புகளில் 121 °C க்கு அணித்ததாகக் கொதிநிலை அமைகின்றது.

உதாரணம் : 2.42

எதனோல், எதலீன்கிளைக்கோல், ஈர்தெயில் ஈதர் மற்றும் நீரின் கொதிநிலைகளை 100 kPa அமுக்கத்திலும் அறைவெப்பநிலையிலும் ஒப்பிடுக.

விடை

முதலில் இச்சேர்வைகளில் கட்டமைப்புகளை நாம் அறிந்திருப்போம்.



ஈரெதயில் ஈதர் இது பருமனில் பெரியது ஆயினும் சிறிதளவு இருமுனைவுடையது. அத்துடன் இதன் மூலக்கூறுகள் திரவத்திலிருந்து விரைவாக தப்பிச் செல்கின்றன. மேலும் இது உயர்ந்த ஆவியமுக்கமுடையது.

எதனோல் குறைந்த பருமன் காரணமாக, எதனோலானது ஈர்ரெதயில் ஈதரிலும் பார்க்க நலிந்த கலைவுவிசைகளையுடையது. இது ஐதரசன் பிணைப்புக்களை ஆக்கக் கூடிய தகவுடையது, ஆகவே மொத்தத்தில் வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசையுடையது என்பது தரப்பட்ட எவ்வெப்பநிலையிலும் சிறிதளவு மூலக்கூறுகளே ஆவியாகும் என்பது இதன் கருத்தாகும். ஆகவே ஈர்ரெதயில் ஈதரிலும் பார்க்க எதனோலானது குறைந்த ஆவியமுக்கம் உடையது.

நீர், முற்கூறிய இரண்டு பதார்த்தங்களையும் விடச் சிறியது என்பதுடன் நலிந்த கலைவுவிசைகளையும் வெளிக்காட்டுகின்றது. ஆனால் விரிந்துபட்ட ஐதரசன் பிணைப்புகள் அதற்கு வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகளை வழங்குகின்றது. திரவத்திலிருந்து குறைந்தளவு மூலக்கூறுகளே தப்பிச்செல்கின்றன, அத்துடன் ஈர்ரெதயில் ஈதர் அல்லது எதனோல் இரண்டையும் விடவும் குறைந்த ஆவியமுக்கமுடையது.

எதலீன்கிளைக்கோல் நீரைப்போன்று இரண்டு OH கூட்டமுடையது, இதனால் இது விரிந்துபட்ட ஐதரசன் பிணைப்புக்களை வெளிக்காட்டுகின்றது. இது நீரிலும் மிகப்பெரியது, என்பதால் கூடியளவு லண்டன்விசைகளைக் கொண்டமைகிறது. இதன் காரணமாக ஆவிப்பறப்புவீதம் மிகவும் குறைந்தது அத்துடன் இதன் விளைவாக இதன் ஆவியமுக்கமும் மிகக் குறைந்ததாகும்.

ஆகவே ஆவியமுக்க மாறுகையின் இறங்குவரிசை

ஈர்ரெதயில் ஈதர் , எதனோல், நீர் , எதலீன்கிளைக்கோல்

உதாரணம் : 2.43

20 °C யில் மெதனோல், எதனோல், புறப்பனோல் மற்றும் பியூட்டனோல் ஆவியமுக்கங்கள் முறையே 12.0 kPa, 6.0 kPa, 2.7 kPa , 0.60 kPa ஆகும். இவ்வேறுபாட்டை விளக்குக.

விடை

இவையாவும் அற்றகோல்கள் அத்துடன் ஐதரசன் பிணைப்புகளை காட்டுவனவாகும். மெதனோல் முதல் பியுட்டனோல்வரை மூலக்கூற்றுபருமன்கள் அதிகரிப்பதனால் கலைவுவிசைவுகளும் அதிகரிக்கின்றன. இதன் காரணமாக ஆவியமுக்கத்தில் இறக்கத்தை அவதானிக்கலாம்.

$P_{methanol} > P_{ethanol} > P_{propanol} > P_{butanol}$

2.5.5 ஆவியாதலின் வெப்பவுள்ளுறை

ஆவியாதல் ஓர் அகவெப்பநிகழ்வாகும். இதனை விளங்கிக்கொள்ளக்கூடிய ஒரு எளிய சுயசெயற்பாடு நீரானது தோலிலிருந்து ஆவியாகும்போது அது தோலிலிருந்து வெப்பத்தை அகற்றுவதால் குளிர்வதனை உணரலாம். ஆவியாதல் செயற்பாட்டுடன் இணைந்த வெப்பமாறுகையானது ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறை ஆகும். ΔH_{vap}

உதாரணமாக, நியம வெப்பநிலையில் நீரின் ஆவியாதலை வெளிப்படுத்துவது,

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \Delta H_{vap} = 44.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

வெப்ப இரசாயனப் பகுதியில் விபரிக்கப்பட்டவாறு, ஒரு அகவெப்பச்செயற்பாட்டின் எதிர்மறைப் புறவெப்பமாகும்.ஆகவே அத்துடன், வாயு ஒடுங்கும்போது வெப்பத்தை இழக்கின்றது.

$$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_{con} = -44.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

உதாரணம்: 2.44

1.5 dm^3 நீர் (வியர்வை) உடலில்லிருந்து பொது உடல் வெப்பநிலையில் ஆவியாவதற்குத் தேவையான வெப்பம் யாது? ΔHvap = 43.46 kJ mol^{-1} at 37 °C.

விடை

1.5 dm^3 நீரின் திணிவு = 1.5 dm^3 x 1000 g dm^{-3} = 1.5 x 10^3 g

ஆவியாகும் நீரின் மூல் அளவு = 1.5 x 10^3 g / 18 g mol^{-1} = 83.333 mol

தேவையான வெப்ப சக்தி = 43.46 kJ mol^{-1} x 83.333 mol = 3621.65 kJ

இது போன்ற இரசாயனச் செயன்முறையின் சக்தி / எந்தல்பி மாற்றம் தொடர்பான விளக்கம் தனித்த தொகுதி ஒன்றின் அவத்தை மாற்றதின் நடத்தையை விளங்கிக் கொள்ள உதவும்.

உருகுதலும் உறைதலும்

சூடாக்கும் போது அணுக்கள், மூலக்கூறுகள், அயன்களின் சராசரி சக்தி கூடும். திண்மம் இயக்கச் சக்தியைப் பெறும். துணிக்கைகளை இணைத்துள்ள சக்தியை மீறும்போது திண்மம், திரவநிலைக்கு நிலைமாறும் (உருகும்). நிலைமாற்றம் முடியும்வரை வெப்பநிலை மாறாது. பின்னர் திரவத்தின் வெப்பநிலை கூடும்.

உதாரணமாக, பரிசோதனை ரீதியாக இதனை நோக்குவதற்கு உருகிக்கொண்டிருக்கும்போது வெப்பமாக்கலை நிறுத்தி முழுமையாக வெப்பகாவலிடப்பட்ட கொள்கலத்தில் வைக்கும்போது திண்மம் மற்றும் திரவ அவத்தை ஒரு சமநிலையில் அமையும். பனிக்கட்டி மற்றும் நீர் கொண்ட கலவை ஒரு வெப்பக்குடுவையில் வைக்கப்படும்போது திண்மப் பனிக்கட்டியும் திரவ நீரும் தொடர்ந்தும் சிலமணிநேரத்திற்கு இருந்ததை நாம் அவதானிக்க முடியும். இந்நிலையில் திண்மமும் திரவமும் ஒரு சமநிலையை அடைவதுடன் பனிக்கட்டியில் உருகல், நீரின் உறைதல் போன்ற பரஸ்பர செயற்பாடுகள் சமவீதத்தில் நிகழ்வதுடன் திண்மத்தினதும் திரவத்தினதும் அளவுகள் தொடர்ந்தம் மாறாது அமையும். தரப்பட்ட பதார்த்தத்தின் திண்ம மற்றும் திரவ அவத்தைகள் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலையானது திண்மத்தின் உருகுநிலை அல்லது உறைநிலை என அழைப்பர். இச்சமநிலையை இவ்வாறு வெளிப்படுத்தப்படலாம்.

$$\text{திண்மம்} \underset{\text{உறைதல்}}{\overset{\text{உருகல்}}{\leftrightharpoons}} \text{திரவம்}$$

ஒரு மூல் பதார்த்தத்தைத் திண்ம அவத்தையிலிருந்து திரவ அவத்தைக்கு மாற்றுவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவானது அப்பதார்த்தத்தின் உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை ΔH_{fus} எனப்படும்.0 °C யில் பனிக்கட்டியின் உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை (உருகுதல்) 6.0 kJmol^{-1} ஆகும். இது அகவெப்பச் செயற்பாடாகும்.

$$H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O(l) \quad \Delta H_{fus} = 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

இதற்கெதிரான செயற்பாடு, உறைதல், ஒரு புறவெப்பச் செயற்பாடு, 0°C யில் இதன் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றமானது −6.0 kJ mol^{-1} ஆகும்.

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O_{(s)} \quad \Delta H_{fus} = -\ 6.0\ kJ\ mol^{-1}$$

ஒரு பளிங்குத் திண்மத்தில் உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை மற்றும் உருகுநிலை என்பன அப்பளிங்கிலுள்ள மீள் அலகுகட்கு இடையில் அமைகிற கவர்ச்சி விசைகளின் வலிமையில் தங்கியுள்ளது. வலிமை குறைந்த கவர்ச்சி விசைகள் உடைய மூலக் கூறுகள் உருவாக்கும் பளிங்குகள் குறைந்த உருகுநிலையும் அதே சமயம் வலிமையான இடைவிசை உடைய துணிக்கைகளைக் கொண்ட பளிங்குகள் உயர்வெப்ப நிலையிலும் உருகும்.

பதங்கமாதலும் படிதலும்

சில திண்மங்கள் திரவநிலையைக் கடந்து நேரடியாக வாயு நிலைக்குள் தாண்டும் செய்முறை பதங்கமாதலாகும். உதாரணத்திற்கு, அறைவெப்பநிலையிலும் நியம அமுக்கத்திலும் ஒரு உலர்பனிக்கட்டி (திண்ம CO_2) துண்டானது தீயணை கருவிகளில் பயன்படும்போது எத்திரவத்தையும் உருவாக்காது பதங்கமாகிறது. நீரின் உருகுநிலையிலும் குறைவான வெப்பநிலைகளில் உறைபனியும் பனிக்கட்டியும் பதங்கமாகின்றன. திண்ம அயடின் வெப்பமாக்கப்படும்போது பதங்கமாகும் இதன்போது பிரகாசமான ஊதா ஆவியாக அமையும். வாயுநிலைப் பதார்த்தமொன்று நேரடியாகத் திண்ம நிலைக்கு மாறும் செயற்பாடு படிவாதல் என அழைக்கப்படுகிறது. இது பதங்கமாதலின் மீள்செயற்பாடாகும். உறைபனி உருவாதல் படிவாதலுக்கு ஒரு உதாரணமாகும்.

ஆவியாதலைப் போன்றே பதங்கமாதலுக்கும், மூலக்கூற்று இடை கவர்ச்சிகளை மீறுவதற்கு ஒரு சக்தி உள்ளீடு தேவையானதாகும். ஒரு மூல் பதார்த்தமானது திண்ம நிலையிலிருந்து வாயநிலைக்கு மாற்றுவதற்குத் தேவைப்படும் சக்தியானது பதங்கமாதல் வெப்பவுள்ளுறை ΔH_{sub} எனப்படும். உதாரணமாகக் காபனீரொட்சைட்டின் பதங்கமாதல் பின்வருமாறு தரப்படும்.

$$CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)\ \Delta H_{sub} = 26.1 kJ\ mol^{-1}$$

இதேபோன்று, மீள்செயற்பாடான படிவமாதலின் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றமானது பருமனில் சமமானது, ஆனால் பதங்கமாதலின் எதிர் குறியீடாகும்.

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(s)}\ \Delta H_{sub} = -26.1 kJ\ mol^{-1}$$

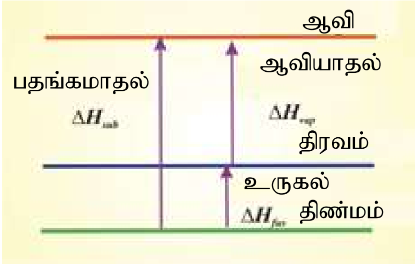
தரப்பட்ட அவத்தை மாற்றத்தை அடைவதற்கு மூலக்கூற்று இடைக்கவர்ச்சிகள் எந்தளவிற்கு மீறப்பட வேண்டும் எனக் கருதுக. ஒரு திண்மத்தைத் திரவமாக மாற்றுவதற்கு இக் கவர்ச்சிகள் பகுதியாக மீறப்படல் மட்டும் தேவையாகிறது. வாயுநிலைக்கு மாற்றுவதற்கு அவை முழுமையாக மீறப்படல் தேவைப்படுகிறது. இதன் விளைவாக, ஒரு பதார்த்திற்குரிய உருகலில் வெப்பவுள்ளுறையானது ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறையிலும் பார்க்கக் குறைவானதாகும் எனலாம். இதே போன்ற ஒரு தர்க்கமே தரப்பட்ட பதார்த்தத்தின் எல்லா அவத்தை மாற்றங்களிதும் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களிற்கும் இடைப்பட்ட அண்ணளவாக தொடர்புகளைப் பெறுவதற்குப் பயன்படுத்த முடியும். முழுமையான திருத்தமான விபரிப்பாக இல்லாதிருந்தபோதும், எசுவின் விதியைப் பிரயோகிக்கப்படுவதற்கு வசதியான ஒரு மாதிரியுருவாகக் காட்டலாம். பதங்கமாதல், உருகலைத் தொடர்ந்து ஆவிபறப்பு என்ற ஒழுங்கில் அமையும் தொடர்சியான இருபடிச் செய்முறையாக கொள்ளலாம்.

திண்மம் → திரவம் ΔH_{fus} அத்துடன் திரவம் → வாயு ΔH_{vap}

ஆகவே எசுவின் விதியை பிரயோகிப்பதற்கு நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.

திண்மம் → வாயு $\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$

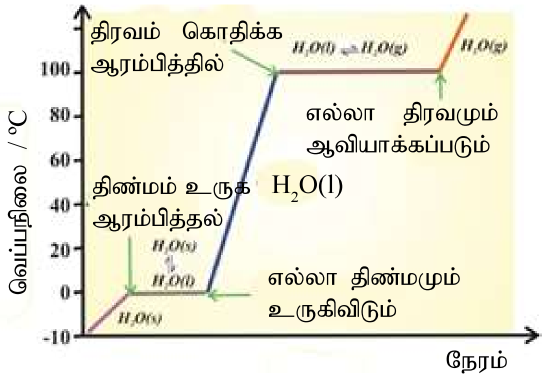
இவ்வகையில் பார்க்கும்போது, ஒரு பதார்த்தத்தின் பதங்கமாதல் வெப்பவுள்ளுறையானது அண்ணளவாக உருகல் மற்றும் ஆவியாதல் வெப்பவுள்ளுறைகளின் கூட்டுத்தொகையாக உரு 2.37 இல் வெளிப்படுத்தப்படுகிறது.



உரு 2.37 தரப்பட்ட ஒரு பதார்த்தத்திற்கு, உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை மற்றும் ஆவியாதலின் வெப்ப வுள்ளுறைகளின் கூட்டுத்தொகை அண்ணளவாகப் பதங்கமாதலின் வெப்பவுள்ளுறைக்குச் சமமாகக் கொள்ளப்படும்.

மேலே விபரிக்கப்பட்ட அவத்தை மாற்றச் செயல்முறைகள், வெப்பமாக்கல் அல்லது குளிரல் வளையிகள் கட்டமைக்கப்படுவதனைப் பரிசோதனை வாயிலாக அவதானிக்கப்படக் கூடியனவாகும்.

ஒரு பதார்த்தம், உதாரணமாகப் பனிக்கட்டி ($H_2O_{(s)}$) ஆனது வெப்பமாக்கப்படல் அல்லது குளிராக்கப்படலில் அதன் ஒரு அவத்தை மாற்றம் தொடர்பான ஒரு வெப்பநிலை அடைவதுடன் மேலும் வெப்பமாக்கலின் விளைவாக ஆவியாகும். இச்செயல்முறையில் வெப்பநிலை வளையியானது உரு 2.38 இல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.



உரு 2.38 நீருக்குரிய, ஒரு தெளிவான வெப்பநிலை வளையியானது, வெப்பநிலைமாற்றத்துடன் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் விளைவாக, அதிகரிக்கின்ற வெப்ப அளவானது பதார்த் தத்தினால் உறிஞ்சப்படுகிறது. வரைபின் கிடைப்பகுதி (மாறாவெப்பநிலைக்குரிய பகுதி) காட்டப்படுகின்றமை இங்கு நீரானது அவத்தை மாற்றத்திற்கு உட்படுவதனைக் குறிக்கிறது. $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$ சமநிலைக்குரிய பகுதியானது $H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ உடன் ஒப்பிடும்போது நீண்ட கிடைப்பகுதியாகும். இது $\Delta H_{fus} < \Delta H_{vap}$ இலிருந்து அமைவதாகும்.

உதாரணம் : 2.45

180 g பனிக்கட்டியினை −15 °C யிலிருந்து 0 °C யிலுள்ள நீருக்கு மாற்றத் தேவையான வெப்பம் எவ்வளவாகும்?

விடை

முதலில், 180 g (10 மூல்கள்) 0 °C உள்ள பனிக்கட்டியாகும்போது தேவைப்படும் வெப்பமானது $q_1 = ms(\Delta t)$, இனை பயன்படுத்தி கணிக்கப்பட்டதாகும். இங்கு s ஆனது பனிக்கட்டியின் தன்வெப்பக் கொள்ளளவாகும். 2.09 J g^{-1} °C^{-1}

$\therefore q_1 = ms(\Delta t) = 180\text{ g} \times 2.09\text{ J g}^{-1}\,°\text{C}^{-1} \times 15\,°\text{C} = 5643\text{ J} = 5.6\text{ kJ}$

அதன்பின் பனிக்கட்டியிலிருந்து திரவ நீராகத் தூண்டப்படும் அவத்தை மாற்றத்திற்குத் தேவையான வெப்பமானது $q_2 = n \times \Delta H_{fus}$ ஆல் தரப்படுகிறது.

$\therefore q_2 = 10\text{ mol} \times 6.0\text{ kJ mol}^{-1} = 60\text{ kJ}$

$\therefore$ தேவையான மொத்த வெப்பம் $= q_1 + q_2 = 65.6\text{ kJ}$

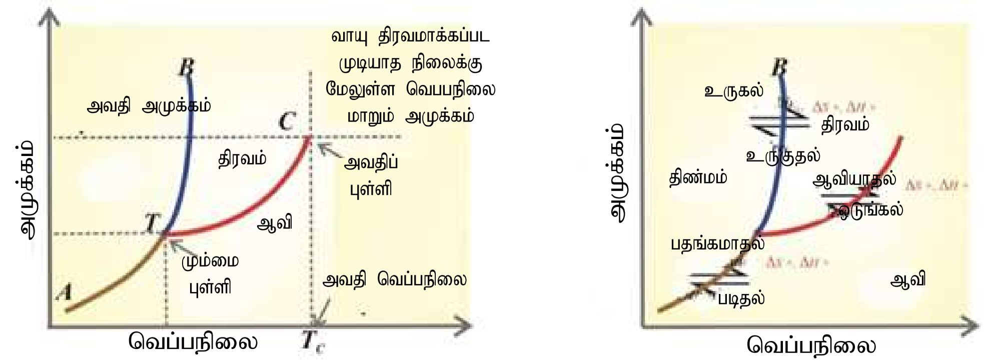
2.5.6 தூய பதார்த்தங்களுக்கான அவத்தை வரைபடங்கள்

தரப்பட்ட வெப்பநிலை, அமுக்கம் போன்ற நிபந்தனைகளில் பதார்த்தமொன்றின் பொதிகநிலையை அவத்தை எனக் கூறுவோம். இவை திண்மம், திரவம், வாயு நிலைகளாகும். நீரின் மேல் பனிக்கட்டி மிதக்கின்றது. இவை இரு அவத்தைகளாகும். வளிப்படை இன்னோர் அவத்தையாகும். நீரின்மேல் எண்ணைப்படை மிதக்கின்றது. இவை இரு திரவ அவத்தைகளாகும். முகவையொன்றில் நீரும் எண்ணையும் காணப்படின் முகவை இன்னேரு அவத்தையாகும். வேறுபட்ட அவத்தைகள் அவற்றிடையே எல்லையால் வேறுபடுத்தப்பட்டுக் காணப்படும்.

அவத்தை வரைபுகள்

ஒரு அவத்தை வரைபானது, தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையிலும் அமுக்கத்திலும் காணப்படுகின்ற அவத்தைகளைத் திருத்தமாக சித்தரித்துக்காட்டுகின்றது. அத்துடன் அவை, கோடுகளால் அவற்றிற்கு இடையிலான எல்லைகள் என அழைக்கப்படுவதால் பிரித்துவைக்கப்பட்டுள்ளன. தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலை அமுக்கத்தில், இரு அவத்தைகட்கு இடையிலான கோடானது அவ்விரு அவத்தைகளின் சமநிலைக்குரியதாகும். எளிமையாக விளங்கிக்கொள்வதற்கு முதலில் தூய பதார்த்தங்களின் அவத்தை வரைபுகளை நாம் கருத்தில் கொள்ளலாம் அல்லது ஒரு கூறுடைய தொகுதியின் அவத்தை வரைபுகள் என நாம் வரையறுத்துக்கொள்ளலாம். உதாரணமாக, பின்வரும் உரு 2.39 ஆனது ஒரு கூறுடைய தொகுதியின் அவத்தை வரைபடத்தை பருமட்டாகக் காட்டுகிறது.

இவ்வரைபில், நாம் மூன்று கோடுகளைப் பார்க்க முடியும், மூன்று பரப்புகள் “திண்மம்”, “திரவம்” அத்துடன் “ஆவி” ஆகியன குறிக்கப்பட்டுள்ளன. அத்துடன் "C" மற்றும் "T" என இரு விசேட புள்ளிகள் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. மூன்று வெவ்வேறு வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்க நிபந்தனைகளில் வீச்சுகளில் தூ ய பதார்த்தங்கள் திண்மம், திரவம் மற்றும் ஆவி அவத்தைகளை நாம் அடையாளப்படுத்த முடிவதனை இவை காட்டுகின்றன.



(a) (b)

உரு 2.39 ஒரு கூறுடைய தொகுதியில் வரைபு (**a**) இல் வரைபு TB யானது தரப்பட்ட திண்மமொன்றில் கூறுக்கூறுகளிற்கும் அதே சேர்வையின் திரவ நிலையிலுள்ள மூலக் கூறுகளிற்கும் இடையே உள்ள சமநிலையினைப் பிரதிநிதித்துவப்படுவதாக வெளிக்காட்டப்படுகிறது. கருத்தில் கொள்ளப்படும் திண்மமொன்றின் உருகுநிலையில் இந்நிலை அமைகிறது. ஆகவே வரைபு TB யானது வெவ்வேறு அமுக்கல்கட்டு உருகுநிலையைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகிறது. கோடு TC யானது ஆவியவத்தையிலும் அதன் திரவ அவத்தைக்கும் இடையில் மூலக் கூறுகளில் சமநிலையைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துவதாக அமையும் அதாவது, கருதப்படும் சேர்வையின் கொதிநிலையில் இச் சமநிலை காணப்படுகிறது. கோடு TC யானது அமுக்கத்துடன் கொதிநிலையின் சேர்வையில் முன்மைப்புள்ளி T யிலும் குறைந்த நிலையில் உள்ள வெளியமுக்கத்தில் மட்டும் சாத்தியமாகின்ற ஒரு சமநிலையில், பதங்கமாதல் வெப்பநிலைக்கும் அமுக்கத்திற்கும் இடையிலான தொடர்பைக் காட்டுவது பதங்கமாதல் வரைபாகும். (**b**) குறியீடுகள் $\Delta S, \Delta H$ என்பன சமநிலைகள் வெளிப்படுத்தப்படுகின்ற பிரதேசங்கட்குரியவையாகும்.

புள்ளி T: மும்மைப்புள்ளி

2.39 எனும் உருவில் காட்டப்படும் அவத்தை வரைபில், திண்மம் - ஆவிச்சமநிலை, (வரைபு AT, திண்மம் - திரவச் சமநிலை (வரைபு TB) மற்றும் திரவம் - ஆவிச் சமநிலை (வரைபு) என்பவற்றைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும் மூன்று வரைபுகளும் சந்திக்கும் புள்ளியாகும்.

எல்லா மூன்று வரைபுகளும் எங்கே சந்திக்கின்றனவோ அங்கு எல்லா மூன்று அவத்தைகளும் ஒன்றிணைந்து ஒரு சமநிலையினை, தனித்துவமான வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்கத்தில் கொண்டிருக்கும் புள்ளியாவது மும்மைப்புள்ளியென அழைக்கப்படுகிறது.

வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்கங்களால் கட்டுப்படுத்தப்பட்டு ஓர் ஒழுங்கில் அடையப்படுகின்றது இப்புள்ளியில், திண்மம் உருகுதல் மற்றும் பதங்கமாதல் அத்துடன் கொதிக்கும் திரவமானது அதன் ஆவியுடன் தொடுகையில் இருத்தல் ஆகியன உள்ளடங்கலான ஒரு சமநிலை இங்கு அமையப்பெறும்.

புள்ளி C: அவதிப்புள்ளி

உரு 2.39 இல் வெளிப்படுத்தப்பட்ட அவத்தை வரைபில் C எனப் பெயரிடப்பட்ட ஒரு உச்சியினைத் திரவ - ஆவி சமநிலை வரைபு TC கொண்டுள்ளது. இது அவதிப்புள்ளி என அறியப்படுகின்றது. இதன் தொடர்பான வெப்பநிலை, மற்றும் அமுக்கம் என்பன அவதிவெப்பநிலை TC மற்றும் அவதியமுக்கம் என அறியப்படும்.

அவதிவெப்பநிலையிலும் குறைந்த ஒரு வெப்பநிலையில், ஒரு வாயுவின் அமுக்கத்தில் அதிகரிப்பு ஏற்படுகையில் தொகுதியானது திரவ - ஆவிச் சமநிலை வரைபைக் குறுக்கிடும் நிலைமையில் ஆவி ஒடுங்கி ஒரு திரவமாகின்றது. எவ்வாறு இருப்பினும் அவதி வெப்பநிலைக்கு மேலுள்ள வெப்பநிலைகளில் எவ்வொரு கோடும் குறுக்கிடுவதில்லை. ஏனெனில் அவதி வெப்பநிலைக்கு மேல் ஒருவாயுவானது ஒடுக்கப்படல்/திரவமாக்கப்படல் மூலம் திரவகரைசல் அமுக்கத்தை அதிகரிப்பினும் சாத்தியமாக இதனைக் காட்டுகிறது. உயர்வாக அமுக்கப்பட்ட ஒரு வாயுவை மட்டும் நாம் பெற்றுக்கொள்ளலாம்.

உதாரணமாக, உயர்வான வெளியமுக்கத்தைப் பயன்படுத்தி வாயு மூலக்கூறுகள் ஒன்றாக அமுக்கப்படுமானால், ஒடுக்கல் நிகழ்வதனை அனுமதிக்காத, போதுமான உயர்வெப்பநிலை எனில் திரவம் அதேபோன்று வாயு நிலைகள் இரண்டும் ஒத்த இயல்புகளைக் கொண்டிருக்கும். ஆனால் இந்நிலையில் ஒரு திரவத்திற்குரிய அடர்த்தியானது மிகை அவதிக்குரிய பாயிநிலையில் சேர்வையின் நடத்தையாக வாயுவுக்குரிய நடத்தையாகவும் அமையும்.

இவ் அவதி வெப்பநிலையானது பதார்த்தத்திலிருந்து வெளிப்படையாக மாறுவதுடன் மூலக்கூற்று இடைப்பட்டக் கவர்ச்சிகளின் வலிமையிலும் தங்கியுள்ளது. வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் இருப்பின் உயர் அவதிவெப்பநிலையாகும். ஒரு பதார்த்தத்தின் நடத்தையை விளங்கிக் கொள்வதற்குக் கீழ்தரப்பட்ட உரு 2.40 உதவியுடன் அவத்தை மாற்றங்களுக்கூடாக விளக்கப்பட முடியும்.

புள்ளி P: திண்ம அவத்தை

உரு 2.40 (a) இல் புள்ளி **P** இல் வெப்பநிலை (T_1) அமுக்கம் (P_1) நீரானது ஒரு திண்மமாகக் காட்டப்படுகிறது. தொகுதியின் வெப்பநிலை மெதுவாக (T_2) இற்கு அதிகரிக்கப்பட்டது என எடுத்துக்கொண்டால், மாறா அமுக்கம் (P_1) இல் வைக்கப்பட்டிருக்கும்போது அதாவது வெப்பநிலையானது PQ வழியே நகரும். வரைபு TB திண்மம் மற்றும் திரவத்திற்கு இடையிலான சமநிலைக்குரிய புள்ளி X இல் குறுக்கிடும். கொதிநிலை $\mathbf{T_1'}$ (கோட்டில் எந்த இடத்திலும் திண்மத்திற்கும் திரவத்திற்கும் இடையில் ஒரு சமநிலையமையும்) அத்துடன் பின்பு வெப்பநிலை (T_2) இல் புள்ளி **Q** இல் ஒரு தூய திரவத்திற்கு மாறும் அல்லது வேறுவிதமாகக் கூறினால் அது உருகுகிறது.

இதனை நாம் நிலையான உயர் அமுக்கம் ($\mathbf{P_2}$) இல் திரும்பவும் நோக்கின் உருகலின் வெப்பநிலை உயர்வாகும். ($\mathbf{T_2'}$) உரு 2.40 (a) வெளிக்காட்டப்படும் புள்ளி **I'** ஐ நோக்குக. இதிலிருந்து திண்மம் மற்றும் திரவம் அவத்தைகளினைப் பிரித்துக்காட்டும் வரைபு TB மூலம் ஒரு திண்மத்தில் உருகுநிலையில் அமுக்கத்தின் விளைவை எளிமையாகக் காட்டுவதன் மூலமும் நாம் விளங்கிக்கொள்ள முடியும். உருகுநிலை நடத்தை மாற்றங்களை மேலும் விளங்கிக்கொள்வதற்குப் பின்வருமாறு செயற்படலாம். இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் பற்றிய உங்கள் அறிவின் மூலம், அமுக்கத்தில் ஏற்படும் அதிகரிப்பானது அதன் மூல் சமநிலையிலே ஒரு மாற்றத்தை ஏற்படுத்தும் என அறியலாம்.

திண்மம் $\rightleftharpoons$ திரவம் சமநிலையை நாம் கருதினால், திண்மம் மற்றும் திரவ சமநிலை அமுக்கத்தில் ஏற்படும் அதிகரிப்பானது உண்மையான உருகுநிலையானது தொகுதியினைப் பின்புறமாகச் செலுத்தி மீண்டும் திண்மத்தை ஆக்கும் வேறுவிதமாகக் கூறினால் இவ்வெப்பநிலையில் இது உருகுவதில்லை ஆகவே இதனை இவ்வுயர் அமுக்கத்தில் (P_2) உருகவேண்டிய வெப்பநிலையில் ($\mathbf{T_2'}$)அதிகரிப்பு வேண்டும். அதனால் அமுக்கத்தின் அதிகரிப்புகளுடன் பெரும்பாலான திண்மங்களில் உருகுநிலை அதிகரிப்புகள் அமையும்

புள்ளி Q

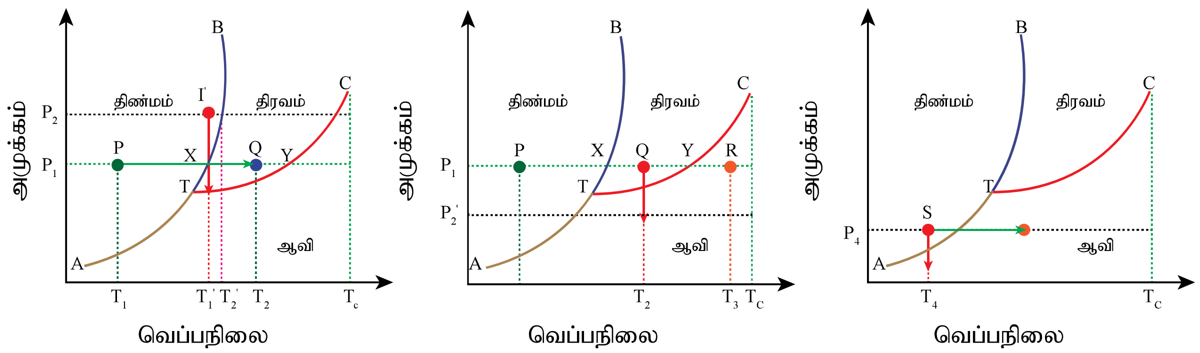
அதே அமுக்கம் (P_1) இல் நாம் தொடர்ந்தும் வெப்பப்படுத்துவதினால் PR கோட்டின் வழியே திரவமானது கோடு TC இனைப் புள்ளி Y இல் சந்திக்கும் இப்புள்ளியில் திரவத்தில் ஆவிக்கும் இடையே சமநிலையடைவதுடன் வெப்பநிலை T_3 யில் (புள்ளி R) ஒரு தூய ஆவிநிலைக்கு மீண்டும் திரும்பும் அல்லது வேறுவிதமாகக் கூறின் இது ஆவியாகும். அதாவது உரு 2.40 (b) யில் காட்டியவாறு இவ்விரு அவத்தையில் எல்லைக் கோட்டிற்கு (TC வளையி) குறுக்காக, கொதித்தல் மூலம் திரவமானது ஆவியாக மாற்றமடையும். ஆகவே, மாறா அமுக்கத்தில் வெப்பநிலை மாறுகிறபோது, அவற்றை வரைபடத்தின் மூலம் அவ்வமுக்கத்திலுள்ள கொதிநிலை வெப்பநிலையை இலகுவாக வாசிக்க முடியும். இக்கோட்டின் வழியே எவ்விடத்திலும், திரவ மற்றும் ஆவிக்கு இடையே ஒரு சமநிலை அமையும் என நாம் அறிந்து கொள்ளலாம்.

மேலும், வெப்பநிலை T_2 ஐ மாறாது வைத்த வண்ணம் தொகுதியில் அமுக்கம் குறைக்கப்பட்டால், (புள்ளி Q இலிருந்து கீழ்நோக்கிய அம்புக்குறி), P_2` வளையி TC இனை நாம் சந்திக்கலாம். அத்துடன் அமுக்கம் $\mathbf{P_2'}$ இற்கு மேலும் குறைக்கப்பட்டால் திரவம் மீண்டும் ஆவியாகும். ஒரு திரவத்தில் கொதிநிலைப்புள்ளியில் அமுக்கத்தின் விளைவை வளையி TC யானது வெளிப்படுத்துகிறது. அமுக்கத்தில் அதிகரிப்பு ஏற்படக் கொதிநிலையில் அதிகரிப்பு ஏற்படுவதுடன் இதன் மறுதலையும் உண்மையாகும்.

புள்ளி S: திண்மத்திலிருந்து ஆவிக்கான நகர்வு

உரு 2.40 (c) இல் S எனப் பெயரிடப்பட்ட, அவத்தை மாற்ற வரைபின் புள்ளியை கருத்திற் கொள்க. தரப்பட்ட வெப்பநிலையிலும் (T_4) அமுக்கத்திலும் (P_4) திண்ம அவத்தை காட்டப் பட்டுள்ளது. வளையி TC யானது, திண்மம் மற்றும் ஆவிகட்கு இடையே காணப்படுகிற திண்ம - ஆவிச் சமநிலையினைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகின்றது. வெப்பநிலையில் அதிகரிப்புடன் அல்லது அமுக்கத்தின் குறைவுடன் வளையி AT யில் குறுக்கிடப்படும் புள்ளிகள் P மற்றும் Q இனை எம்மால் கலந்துரையாடப்படுகிறது.

மாறா அமுக்கத்தில் (சாத்தியமான அளவு குறைந்த) திண்ம அவத்தை ஒன்றில் வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் ஏற்படும் விளைவை வரைபடத்திலுள்ள அம்புக்குறி காட்டுகின்றது. திரவம் உருவாக முடியாத அளவுக்கு அமுக்கமானது மிகக் குறைவாக்கப்பட்டுள்ளதால் தெளிவானதாகும். வேறுவிதமாகக் கூறினால் இது T எனப் பெயரிடப்பட்ட புள்ளிக்குக் கீழாகவே நடைபெறும். வளையி AT ஐ கோடு சந்திக்கும்போது திண்மம் மற்றும் பதங்கமாக ஆரம்பிக்கிறது. புள்ளி T க்குக் கீழேயுள்ள வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்கங்களில், தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்கங்களில், திண்மம் மட்டும் அல்லது ஆவிமட்டும் காட்டப்படுகின்றமையை நாம் பார்க்கலாம். புள்ளி T யினை ஒரு தரம் கடக்கும்போது, மாறாவெப்பநிலையில் அமுக்கத்தை அதிகரிக்கும்போது ஆவியானது திரவமாக மாற்றப்படல் (திரவமாக்கப்படல்) நிகழ்வானது விளங்கிக்கொள்ள கூடியதாகும்.



(a) (b) (c)

உரு 2.40 அவத்தை மாற்றங்களின் கீழான பதார்த்தங்களின் நடத்தைகள்

(விளக்கங்களிற்கான உரைகளைப் பார்க்குக.)

சாதாரண உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைப் புள்ளிகள்

சாதாரண உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைப் புள்ளிகள் என்பது அமுக்கம் 100 kPa இல் உள்ள வெப்பநிலைகள் ஆகும். அத்துடன் 100 kPa க்கு குறுக்காக வரையப்பட்ட கோடு என்பதனை அவத்தை வரைபிலிருந்து கண்டுகொள்ளமுடியும்.

நீரின் விபரமான அவத்தை வரைபடம்

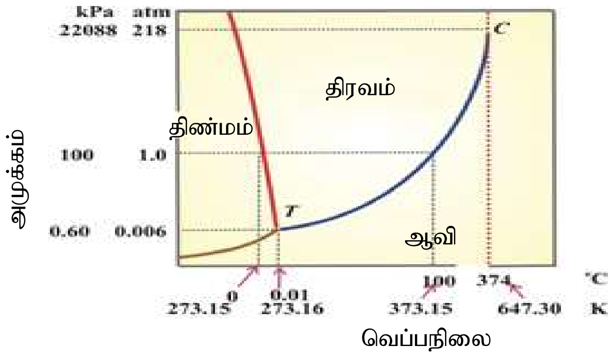
நீரின் மும்மைப் புள்ளியானது தாழ் அமுக்கம் 611 Pa மற்றும் வெப்பநிலை 0.01 °C யில் நிகழ்வதனைக் கவனத்திற் கொள்ளவேண்டும். உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைகள் முறையே 0.00 °C யிலும் 100 °C யிலும் ஆகும். இங்கு அமுக்கம் 100 kPa ஆகும். அவதிவெப்பநிலை 374°C மற்றும் அவதிஅமுக்கம் 22088 kPa உம் ஆகும். மேற்கூறப்பட்ட தகவல்களில் முடிவுகளுக்கமைய நீரின் அவத்தை வரைபானது உரு 2.41 இல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.

குறிப்பு: நீரைப் பொறுத்த வரையில் “உயர்ந்த அமுக்கங்களில் தாழ்ந்த உருகுநிலைப்புள்ளி பெறப்படும்”

உருகுநிலைக்கு, நாம் பின்வரும் சமநிலையைக் கொள்ளலாம்.

$$\text{பனிக்கட்டி} \rightleftharpoons \text{நீர்}$$

பனிக்கட்டியானது நீரிலும் அடர்த்தி குறைந்தது. ஆகவே பனிககட்டியானது உருகும்போது உருவாகும் நீரின் கனவளவு சிறிதாகின்றது. அமுக்கம் அதிகரிக்கும்போது இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி, அமுக்கத்தை மீண்டும் குறைக்குமுகமாகச் சமநிலை நகரும். திரவ நீர் உருவாக்கப்படும் ஆகவே இவ்வுயர் அமுக்கத்தில் திரவநீர் மீண்டும் உறைதல் அடைவதுடன் வெப்பநிலை குறைக்கப்படும், அத்துடன், உயர் அமுக்கங்களில் தாழ் உருகுநிலையை (உறைநிலை) ஆக்கும். மேலும் கோடு / வரைபின் சாய்வானது, திண்ம திரவங்களுக்கு இடையிலான நீரின் சமநிலையில் மறையானதாகும்.



உரு 2.41 நீரின் அவத்தை வரைவு

வெவ்வேறு அவத்தைகள் கருத்தில் கொள்ளப்படும்போது, அதன் அடர்த்தியில் குறிப்பிடத்தக்க வேறுபாடானது சுற்றுப்புற நிபந்தனைகளிலும் அவதிநிபந்தனைகளில் காணப்படும். உதாரணத்திற்கு

100 kPa (1 atm) அமுக்கத்தில் 0° C:

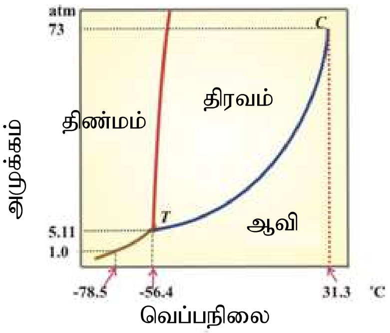
திரவ நீரின் அடர்த்தி = 1 g cm^{-3} (= 55.6 mol dm^{-3} நீரின் செறிவாகும்)

வாயுநிலை நீரின் அடர்த்தி = 2.7×10^{-4} mol dm^{-3}

218 atm இல் 374° C யிலும்

வாயுநிலை நீரின் அடர்த்தி = திரவ நீரின் அடர்த்தி = 4.1 mol dm^{-3}

CO_2 இல் அவத்தை வரைபு :



உரு 2.42 CO_2 இன் அவத்தை வரைபு

நீரின் அவத்தை வரைபுடன் ஒப்பிடும்போது, CO_2 இல் அவத்தை வரைபடம் பற்றிய ஒரு சிறப்பான விடயம், அதன் மும்மைப்புள்ளியானது வளிமண்டல அமுக்கத்திற்கு மேல் அமைவது மட்டுமாகும். எனவே 5.11atm க்கு குறைந்த அமுக்கத்தில் எவ்வொரு திரவ நிலை காபனீரொட்சைட்டையும் பெற்றுக்கொள்ள முடியாது என்பதாகும். அதாவது CO_2 ஆனது சாதாரணமாக உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைகளைக் காட்டுவதில்லை. இதன் கருத்தானது காபனீரொட்சைட்டானது 78 °C வெப்பநிலையில் பதங்கமாகும் என்பது மட்டுமேயாகும். இதன் காரணமாக திண்ம காபனீரொட்சைட்டானது “உலர் பனிக்கட்டி” என அறியப்படுகிறது. நீர் ஒருபோதும் திரவ காபனீரொட்சைட்டைச் சாதாரண நிபந்தனையில் பெற்றுக்கொள்ள முடியாது. திண்மம் அல்லது ஆவியாக மட்டுமே பெறலாம்.

2.6 துவித திரவ தொகுதியொன்றின் திரவ ஆவிச் சமநிலை

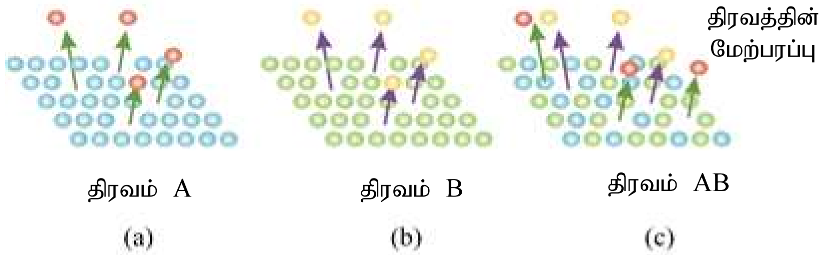
இப்பகுதியில் முதலில் ஒரு கொள்கையளவிலான எண்ணக்கருவின் உதவியுடன் ஆவிபறப்புள்ள இரு திரவங்களின் கலவையொன்றின் இயல்புகள் கலந்தாராயப்படும். இக்கலந்துரையாடலில் முற்பகுதியில் எல்லா விகிதங்களிலும் முற்றாகக் கலந்து ஒரு தனித்திரவத்தைக் கொடுக்கிற இரு திரவ வகைகள் அமைகின்றன. இத்திரவங்களில் நடத்தையை விளங்கிக்கொள்வதற்காக இலட்சியக்கலவை என்ற எணணக்கரு அறிமுகப்படுத்தப்படுவதுடன் இவ் இலட்சியக் கரைசல்களின் அவத்தை வரைபுகள் ஊடாக அவற்றின் இயல்புகளும் நோக்கப்படும். பின்னர் இலட்சிய மற்றும் இலட்சியமற்ற கலவைகளிற்கு இடையிலான ஒப்பீடும் அமையும்.

2.6.1 இலட்சியக் கரைசல்களின் இயல்புகள்

மிக நெருக்கமான ஒத்த திரவங்களை வைக்கும்போது முற்றாகக் கலக்கும் தகவுள்ள திரவக் கலவை ஆக்கப்படும், அவை இலட்சியத் தன்மையைப் பெருமளவு நெருங்கி அமையுமென நாம் எடுத்துக் கொள்ளலாம். எட்சேன் மற்றும் எப்ரேன், பென்சீன் மற்றும் தொலுயீன், நீர் மற்றும் மெதனோல் போன்றன இதற்கு உதாரணங்களாகும்.

மூலக்கூற்று இடைவிசைகள்

ஆவியமுக்கத்தில் கலந்துரையாடியது போன்று ஒரு தூய திரவத்தில் சக்தி கூடிய மூலக்கூறுகளில் சில திரவ மேற்பரப்பிலிருந்து தப்பிச்சென்று ஆவியாக்கப்படுவதுடன் அப்பதார்த்தம் சிறிய மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் உடையதெனின் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் கூடிய மூலக்கூறுகள் தப்பவும் கூடியனவாகும். பிறிதொரு திரவத்திற்கு இது உண்மையாகும் என்பதுடன் உரு 2.43 இல் இது காட்டப்படுகிறது.



உரு 2.43 A, B யும் அவை 1:1 விகிதத்தில் ஆக்கப்பட்ட திரவ கலவை AB யும்

இவ்விரு திரவங்களும் முற்றாகக் கலக்கப்படும்போது முற்றாகக் கலத்தல் நடைபெறும் எனக்கொண்டு இதன் விளைவுக் கலவையானது ஒரு இலட்சிய (சில விகிதமுறைக்கு அமைய) கலவை எனக் கூறப்படுவதுடன் உரு 2.43 (C) இல் விபரிக்கப்பட்டதுபோல் திரவங்களின் இருவேறு மூலக்கூறுகளும் தப்பிச் செல்வதில் மாற்றமும் அற்றன.

2.43 (C) 1:1 எனும் விகிதத்தில் இரு திரவங்களும் கலக்கப்படும்போது, தப்பிச் செல்கின்ற ஒவ்வொரு மூலக் கூறுகளின் விகிதங்களும் ஒத்தன அல்லது வேறுவிதமாகக் கூறின் ஒவ்வொரு கூறுனதும் தப்பிச் செல்கின்ற மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் ஒத்தன எனவும் நீர் பார்க்க முடியும்.

A மற்றும் B மூலக் கூறுகள் முன்பிருந்தமை போன்று தப்புவற்கான அதே போக்கினை இன்னமும் கொண்டிருக்கின்றன. (அவை தனியாகக் காணப்படும் நிலையில் போன்று) இரு A மூலக்கூறுகளின் இடைப்பட்ட கவர்ச்சிகளைப்போன்று அதேயளவு ஒரு A மூலக்கூறிற்கும் ஒரு B மூலக்கூறிற்கும் இடையில் அமையும் என நாம் விளங்கிக் கொள்ள முடியும். (விசைகளுக்கு இடையில் ஏதாவது வேறுபாடு அமையுமானால் தப்புகிற போக்கும் மாறுபடும்) இவ்வியல்புகளுடன் A மற்றும் B மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் போன்று திருத்தமாக A - A மற்றும் B - B மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயுள்ள மூலக்கூற்று இடையிலானது என நாம் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

கலவையாக்கலின் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

ஒரு திரவக் கலவை ஆக்கப்படும்போது, காணப்படும் மூலக்கூறு கவர்ச்சிகள் உடைக்கப்படும். அத்துடன் புதிய கவர்ச்சிகள் உருவாக்கப்படுவதும் நிகழும் இடைவிசைகளை உடைக்கச் சக்திதேவைப்படும் அதே சமயம் புதிய கவர்ச்சிகளின் உருவாக்கத்தில் அது வெளிப்படும். இக் கவர்ச்சி யாவும் சமமாயின் கலவையாக்கலின்போது வெப்பம் வெளிப்படலோ அன்றி உறிஞ்சப்படலோ அவசியமற்றது. இதிலிருந்து இரு திரவங்களின் இலட்சியக் கலவையாக்கம் பூச்சிய வெப்பவுள்ளுறைக்குரியது என கருதலாம்.

தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில், திரவம் A மற்றும் திரவம் B யினைக் கலப்பதன்மூலம் முற்றிலும் கலக்கும் தகவுடைய துவிதக்கலவை ஒன்றின் ஆக்கத்தின்போது, f_{A-A}, f_{B-B} , f_{A-B} ஆகிய ஒன்றுக்கு மற்றதுடன் இடையில் அமையும் இடைவிசைகள் சமமாகவும் ($f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}$) வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் இல்லாமல் இருப்பின் அத்தகைய கரைசல் இலட்சியக் கரைசல் எனவும் அழைக்கப்படும்.

இவ்வகையில் எட்சேனும் எப்ரேனும் கொண்ட கலவை இலட்சிய அவத்தைக்கு நெருக்கமாக அமையும். ஏனெனில் அவை ஒத்தபருமன் கொண்டிருப்பதனால் அவற்றின் மத்தியில் சமவலிமையுடைய வந்தர்வால்ஸ் விசைகள் அமையும்.

இரவோற்றின் விதி

தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் வெற்றிடமாகவுள்ள மூடிய கொள்கலனொன்றில் திரவங்கள் A, B யினைக் கலப்பதனால் ஆக்கப்படும் ஒரு துவிதக் கரைசலைக் கருதுக. போதுமான சக்தியுடைய A மற்றும் B யில் மூலக்கூறுகள் திரவமேற்பரப்புக்கு மேலுள்ள வெளியில் தப்புவதன் மூலம் ஒரு அமுக்கத்தைக் கட்டியெழுப்ப முடியுமென்பதனை நாம் அறிவோம். தொகுதியில் ஒரு இயக்க சமநிலையானது A மற்றும் B யில் ஆவியாதல் வீதமும் ஒடுங்கல்வீதமும் சமமாகவரும்போது அடையப்பெறும். மாறாவெப்ப நிலையில் இங்கு இசைவாகும் மொத்த ஆவியமுக்கம் மற்றும் ஆவியவத்தையில் அமைப்பு ஆகியவற்றின் மூலம் இவ்வியக்கச் சமநிலையானது சோதிக்கப்படக் கூடியதாகும். தாற்றனின் விதியிலிருந்து மொத்த அமுக்கமானது கூறுகளின் பகுதியமுககங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும். A, B யுடன் தொடர்பான ஆவிப்பறப்பு (கொதிநிலைகள்) மற்றும் கரைசலிலுள்ள A, Bயின் செறிவுகளில் ஆவியவத்தையின் அமைப்புத் தங்கியுள்ளதாகும். கூறானது, உயர் ஆவிப்பறப்பும் (தாழ்கொதிநிலை) மற்றும் கரைசலில் கூடிய செறிவும் உடையதாக அமைதல் உயர் பகுதியமுக்கத்தை ஆக்கும் போக்கினைக் காட்டும். அதாவது ஆவியவத்தையிலுள்ள ஒரு கூறின் செறிவானது அதன் பகுதியமுக்கத்தில் விகிதசமமாகவும் ($[A_{(g)}] \alpha p_A$) கலவையிலுள்ள கூறு ஒன்றில் செறிவானது அதன் மூல்பின்னத்திற்கு விகிதசமமாகவும் ($[A_{(l)}] \alpha x_A$) அமையும்.

A, B யை கூறுகளாக உடைய ஒரு இலட்சியக் கரைசலின் மேலே விபரிக்கப்பட்டவாறான ஆவி - திரவ சமநிலையைக் கருதுக. ஆவியாதல் வீதமும் ஒடுக்கவீதமும் சமமாக அமைவதால, நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.

$$A(l) \underset{r_c}{\overset{r_v}{\rightleftharpoons}} A(g) \quad ....(1) \qquad B(l) \underset{r'_c}{\overset{r'_v}{\rightleftharpoons}} B(g) \quad ....(1)$$

r_v மற்றும் r_c என்பன முறையே கூறு A யில் ஆவியாதல் ஒடுங்கல் வீதங்காளகும். r'_v மற்றும் r'_c என்பன முறையே கூறு B யின் ஆவியாதல் மற்றும் ஒடுங்கல் வீதங்காளகும். (1) இன் கருதுவதன் மூலம் நாம் பின்வருமாறு எழுதமுடியம்.

$$r_v = k\,[A(l)] = k_1\ x_A$$

x_A ஆனது கரைசலிலுள்ள A யின் மூல் பின்னமாகும்.

இதேபோன்று

$$r_c = k'\,[A_{(g)}] = k_2\ p_A$$

இங்கு p_A யானது ஆவியவத்தையில் A யின் பகுதியமுக்கமாகும்.

சமநிலையில்

$$r_v = r_c$$

$$k_2\ p_A = k_1\ x_A$$

$$\therefore p_A = \frac{k_1}{k_2}\ x_A \text{ or } \therefore\ p_A = k\, x_A$$

$x_A = 1$, ஆகும்போது $p^0_A = p_A =$ A யின் நிரம்பலாவி அமுக்கம்

$$\therefore k = p^0_A$$

$$\therefore p_A = p^0_A\ x_A$$

இதேபோன்று $\quad p_B = p^0_B\, x_B$

ஒரு இலட்சியக் கரைசலில் மாறா வெப்பநிலையில் தரப்பட்ட ஒரு கூறின் பகுதியமுக்கமானது அதன் நிரம்பலாவியமுக்கத்தினதும் திரவ அவத்தையிலுள்ள அதன் மூற்பின்னத்தினதும் பெருக்கத்திற்குச் சமமாகும். இத்தொடர்பானது இரவோற்றின் விதி என அழைக்கப்படும்.

இது $p_A < p^0{}_A$ மற்றும் $p_B < p^0{}_B$ என்பது தெளிவானதாகும்.

ஆகவே A யின் ஆவியமுக்கத்தில் ஏற்படும் இறக்கமானது

$$= p^0_A - p = p^0_A - p^0_A\, x_A = p^0_A\,(1 - x_A)$$

$$= p^0_A\, x_B$$

$$\therefore \quad \frac{p^0{}_A - p_A}{p^0{}_A} = x_B \text{ மற்றும் } \frac{p^0{}_B - p_B}{p^0{}_B} = x_A$$

ஆவியவத்தையிலுள்ள ஒரு தரப்பட்ட கூறினது ஆவியமுக்கச் சார்பிறக்கமானது கரைசலிலுள்ள மற்றைய கூறின் மூல் பின்னத்திற்குச் சமமாகும்.

இரவோற்றின் விதியுடன் தாற்றனின் பகுதியமுக்க விதியை இணைப்பதனால் ஆவியவத்தையின் அமைப்பைத் தீர்மானிக்க முடியும். p யானது மொத்த அமுக்கமாகவும் y_A மற்றும் y_B என்பன முறையே ஆகியவற்றிலுள்ள A மற்றும் B யின் மூல் பின்னங்களாகவும் அமைந்தால் தாற்றனின்

விதிப்படி

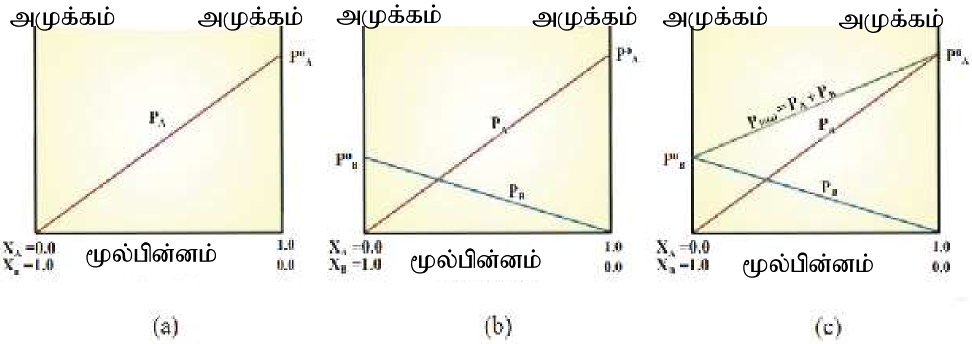
$$P_A = P_Y = (P_A + P_B)\, Y_A \qquad p_A^0\ x_A = \ (p_A^0\ x_A + \ p_B^0\ x_B)\, y_A$$

$$\therefore Y_A \quad \frac{p_A^0\, x_A}{(p_A^0\, x_A + \ p_B^0\, x_B)} \quad \text{மற்றும்} \quad Y_B \quad \frac{p_B^0\, x_B}{(p_A^0\ x_B + \ p_B{}^0 x_B)}$$

இரவோற்றின் விதி இலட்சியக் கலவைகள் மட்டும் பிரயோகிக்கப்படும் அல்லது இலட்சியக் கலவைகள் மட்டும் இரவோற்றின் விதிக்கு அமையும்.

ஆவியமுக்கம் / அமைப்பு வரைபுகள்

திரவம் A, B யின் இலட்சியக் கலவையொன்றில், மாறா வெப்பநிலையில் A யும் B யும் கலவையில் அமுக்கத்தின் தமது பங்களிப்புகளை வழங்கும். கூறு A மட்டும் தனி வெப்பத்தைக் கருதும்போது $p_A = p_A^0\, x_A$ என நாம் கொள்வோம், இங்கு p_A^0 ஒரு மாறிலி இதன் விளைவாக p_A யானது x_A தங்கியுள்ள வரைபு ஒரு நேர்கோடுமென உரு 2.44 (a) இவ் காட்டப்பட்டுள்ளது. $x_A = 0$ ஆயின் $p_A = 0$ ஆகும், p_A ஆனது x_A இன் அதிகரிப்புக்கு நேர்விகிதசமனானது. x_A ஆனது இருமடங்காக்கப்பட்டால், p_A இருமடங்காக்கப்படும். ஆகவே, நேர்கோடனது வரைபின் (0,0) புள்ளியினூடாகச் செல்லும். அதே நடத்தைக் கூறு B இனாலும் பின்பற்றப்படும். $p_A^0 > p_B^0$ என நாம் எடுத்துக்கொள்வோமாயின், அதாவது A யானது B யிலும் பார்க்க ஆவிப்பறப்புக் கூடியதாகும், உரு 2.44 (b) இல் ஆவியமுக்கமானது அதன் அமைப்புடன் x_B மாறுகைக் காட்டப்படுகிறது. கலவையின் ஒவ்வொரு அமைப்புக்குமான மொத்த ஆவியமுக்கமானது கருதப்படும் புள்ளியிலுள்ள A மற்றும் B யின் ஆவியமுக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும். உரு 2.44 (c) யில் மாறாவெப்பநிலையில் திரவங்கள் A மற்றும் B யில் இலட்சியக் கலவையின் மொத்த வரைபானது காட்டப்படுகிறது. கோடு $p_T\,(p_{AB})$ ஆனது A மற்றும் B யினை கூறுகளாகக் கொண்ட தொகுதியின் மொத்த ஆவியமுக்கமாறுகையைக் காட்டுகின்றது.



உரு 2.44 மாறா வெப்பநிலையில், இரவோற்றின் விதிக்கு அமைகின்ற ஒரு இலட்சியத் தொகுதி A, B யில் ஆவியமுக்க - அமைப்புக்கு உரிய வரைபுகளாகும். (a) கூறு A யின் ஆவியமுக்கமாறுகை கூறு (b) யின் ஆவியமுக்க மாறுகையும் உள்ளடக்கப்படுகிறது. (c) கலவையின் மொத்த ஆவியமுக்க மாறுகையைக் காட்டுகின்றது.

வெப்பநிலை (கொதிநிலைப்புள்ளி) - அமைப்பு வரைபுகள்

பின்பு கலந்துரையாடப்படுவதுபோல, மாறா அமுக்கத்தில், திரவமேற்பரப்பிலிருந்து தப்பிச்செல்லல் இலகுவானது என்பதன் கருத்தானது, ஒப்பீட்டளவில் மூலக்கூற்றின் விசைகள் நலிந்தன என்பதுடன் கொதிப்பதற்கும் ஆவியாவதற்கும் சிறிதளவு சக்தியே தேவைபடுகிறது என்பதாகும்.

ஆகவே ஒரு குறித்தவெப்பநிலையை உயர் ஆவியமுக்கத்துடன் கூடிய திரவங்கள் தாழ் கொதிநிலையுடையன. அல்லது ஆவியமுக்கத்திற்கும் கொதிநிலைப்புள்ளிக்கும் (வெப்பநிலை) உள்ள தொடர்பைப் பின்வருமாறு நாம் விளங்கிக்கொள் முடியும். தமது ஆவியமுக்கங்கள் வெளியிலுள்ள வளியமுக்கத்திற்கும் சமமாகவரும்போது திரவங்கள் கொதிக்கின்றன. ஒரு திரவமானது, தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் உயர் ஆவியமுக்கத்தைக் கொண்டமையுமானால், வெப்பநிலையில் ஒரு சிறிய அதிகரிப்பானது வெளியமுக்க மட்டத்தினை இலகுவாக அடையப்

போதுமானதாகும். மற்றொருவகையில், ஆவியமுக்கம் குறைவானால், கூடிய வெப்பம்/சக்தியானது வெளியமுக்கத்தை அடையத் தேவைப்படும்.

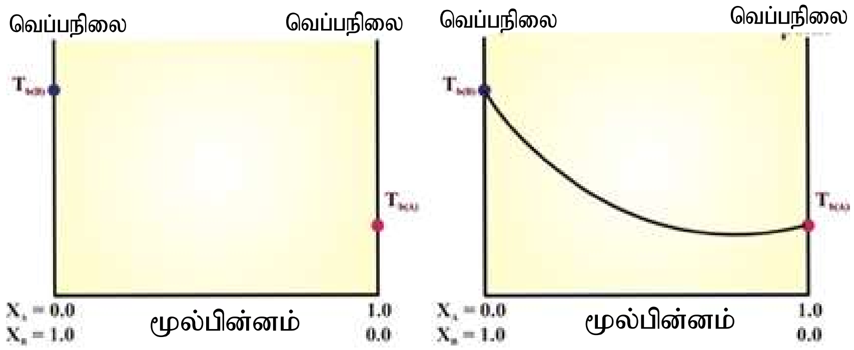
ஆகவே, தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில் உயர் ஆவியமுக்கமுடைய திரவங்கள் தாழ்ந்த கொதிநிலையுடையன. ஒரே வெப்பநிலையில் இரு திரவங்களினால் ஒரு இலட்சியக் கரைசலாக்கப்படும்போது, எதுவொன்று உயர்ந்த ஆவியமுக்கமுடையதோ அது தாழ்கொதி நிலையுடையதாகும்.

ஒரு வெப்பநிலை (கொதிநிலைப்புள்ளி) - அமைப்பு வரைபினை அமைத்தல்

முதலில், ஆவியமுக்கம் - அமைப்பு வரைபினை மாறா வெளியமுக்கத்தில் வெப்பநிலை (கொதிநிலைப்புள்ளி) - அமைப்பு வரைபுக்கு மாற்றுவோம். இச்செயற்பாட்டானது எளிமையானது. ஆவியமுக்கம் - அமைப்புவரைபுக்கு எதிர்மாறானது, ஆதலால் என இலகுவானது சிலர் எண்ணலாம். இருந்தபோதும் கீழுள்ள சில விடயங்களைக் கருதும்வரை இது சரியான வாதம் எனக் கருதலாம்.

மாறா அமுக்கத்தில் $p^0_A > p^0_B$ உடன் அமைகின்ற மேலே கருதப்பட்ட இலட்சியக் கரைசல் $T_{b(A)} < T_{(b(B)}$ அமையும் T_b என்பது கொதிநிலையாகும். (A யானது குறைந்த கொதிநிலையுடையது).

A மற்றும் B யில் கலவைகளுக்கு, இருபுள்ளிகளை இணைக்கிற ஒரு நேர்கோடாக அவற்றின் கொதிநிலைகள் அமையும் என சிலவேளை நீங்கள் எதிர்பார்தது இருக்கலாம். எவ்வாறாயினும் இது ஒரு வளையியாகும். பகுதி 2.5.3 பகுதியில் திரவத்திற்கு ஆவியமுக்கமானது வெப்பநிலையில் விரைவாக அதிகரிப்பது பற்றிக் கலந்துரையாடப்பட்டவற்றை மீளக் கருதுவதுடன் அதனை 2.34 உருவில் பார்க்குக.



உரு 2.45 மாறா அமுக்கத்தில் ஒரு இலட்சியக்கலவை AB க்குரிய கொதிநிலை (வெப்பநிலை) - அமைப்பு வரைபுகளாகும். (a) கூறுகள் A மற்றும் B இன் கொதிநிலைகள் (b) கலவையின் கொதிநிலை மாற்றம்.

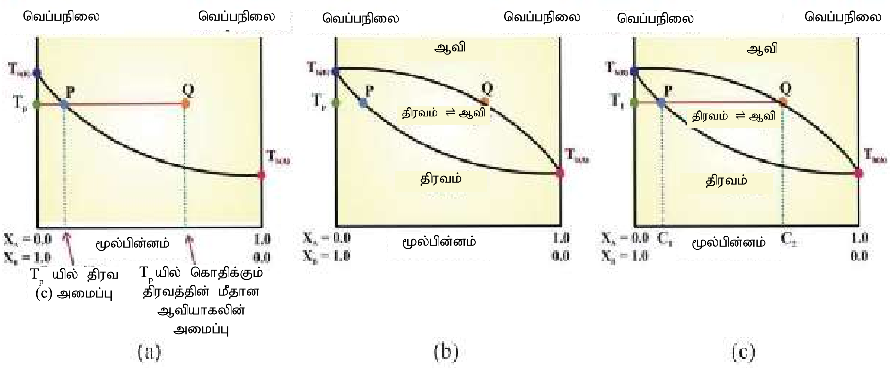
உரு 2.45 இல் காட்டப்பட்டதுபோல, முதலில் கொதிநிலைகளை உரிய அச்சுகளில் நாம் குறித்துக் கொள்ள முடியும். அத்துடன் கலவையில் ஆவியமுக்கமாறுகை என்ற எண்ணக்கருவானது உரு 2.45 (b) இல் காட்டப்பட்டது போல இருபுள்ளிகளை இணைப்பதன் மூலம் கலவையில் திரவக் கூறுகளின் அமைப்புடன் காட்டப்படலாம்.

ஆவியின் அமைப்புடன் ஆவியமுக்கமாறல் எவ்வாறு அமையுமென்பதனை நாம் இப்போது அறியவேண்டியுள்ளது. மாறா அமுக்கத்தில் ஒரு திரவக்கலவை கொதிக்கும்போது குறைந்த ஆவிப்பறப்புடையதனைக் கூடிய ஆவிப்பறப்புள்ள பதார்த்தம் கூடியளவு தப்புவதன் மூலம் ஆவியை ஆக்கும். இதன் கருத்து யாதெனில் தற்போதுள்ள தொகுதியில் ஆவியில் A (கூடிய ஆவிப்பறப்புள்ள கூறு) யானது திரவத்திலும் பார்க்க உயர்விகிதத்தில் காணப்படும்.

இப்புள்ளி உள்ள ஆவியின் அமைப்பானது முதலில் ஒடுக்கப்படும் ஆவிமூலம் மதிப்பிடலாம் / தீர்மானிக்கப்படலாம். அத்துடன் அதனைப் பகுப்பாயலாம். உரு 2.46 (a) இல் உள்ள வரைபடத்தில் குறிக்கப்பட்டுள்ள புள்ளி P யை கருதுக. புள்ளி P யில் உள்ள திரவம் வெப்பநிலை T_p யில் கொதிக்கிறது. அத்துடன் T_p யுடன் தொடர்புடைய ஆவியின் அமைப்பானது P மற்றும் T_p

ஊடாக ஒரு கிடைக்கோட்டினை வரைபுபடுத்துதன் மூலம் பெறப்படலாம். மற்றும் ஆவியில் அப்புள்ளியானது Q எனக் குறிக்கப்படும்.

திரவத்தின் வெவ்வேறு அமைப்புக்களுடன் திரவக்கலவை தொடர்பான பயிற்சியினை மீளவும் மேற்கொள்வதுடன், உரு 2.46 (b) யின் காட்டப்பட்டள்ளவாறு ஆவியின் ஆவியமுக்க மாறுகை இரண்டாவது வளையியாக வரைபுபடுத்தலாம். இரு கோடுகளுக்கும் இடைப்பட்ட பகுதியானது திரவம் மற்றும் ஆவிக்கு இடையிலான சமநிலையை உள்ளடக்கிவிருப்பதனை நாம் காணமுடியும்.



உரு 2.46 (a) மாறா அமுக்கத்தில் ஒரு இலட்சியக் கலவை AB க்குரிய கொதிநிலை (வெப்பநிலை) அமைப்பு வரைபுகளாகும். (a) அமைப்பு C_1 உடைய ஒரு தெரிந்தெடுக்கப்பட்ட கலவை அமைப்புடன் கொதிநிலை மாறுகை காட்டப்படுகிறது. இது T_p யில் கொதிக்கிறது. கோடு T_pP யின் புறநீட்டலானது புள்ளி P யிலுள்ள ஆவியின் அமைப்பைத் தருகிறது. (b) கொதிநிலையிலுள்ள ஆவியின் மாறுகையுடன் அதற்குள் அடங்கும் திரவம் - ஆவிச் சமநிலையானது இங்கு வெளிக்காட்டப்பட்டுள்ளது. (c) புள்ளி Q உடன் தொடர்புடைய திரவத்தின் அமைப்பானது C_2 இல் காணப்படுகிறது.

உரு 2.46 (b) இல் விபரிக்கப்பட்டதுபோன்று, ஒரு திரவக்கலவையானது அது கொதிக்கின்ற வெப்பநிலையை நாம் கூற முடிவதுடன் கொதிக்கிற திரவத்தின் மீதுள்ள ஆவியின் அமைப்பையம் அறியலாம். உதாரணமாக, உரு 2.46 (c) யில் வெப்பநிலை T_1 இல் கொதிக்கின்ற திரவத்தின் மீதுள்ள ஆவிகொண்டுள்ள அமைப்பு C_1 உம் ஆகும். இதேபோன்று, மீண்டும் மேற்கொள்வதன் மூலம் திரவ அமைப்பு வளையில் ஏனைய அமைப்புகளுக்குரிய கொதிநிலைகளைத் தீர்மானிக்கமுடியும் அத்துடன் இதிலிருந்து அத்திரவ அமைப்புடன் உள்ள ஆவி அமைப்புகளையும் மதிப்பிட முடியும்.

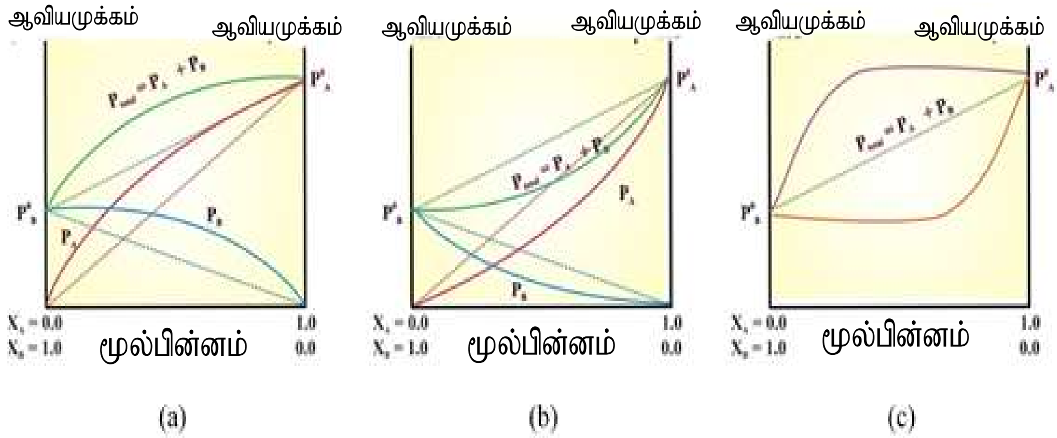
இந்நடத்தையானது கலவையொன்றிலுள்ள திரவங்களைக் காய்ச்சி வடித்தல்/பகுதிபடக் காய்ச்சி வடித்ததால் பிரித்தறிய உதவியாகும். இதனைப் பற்றிய விபரங்களை பிறிதோர் பகுதியில் கலந்துரையாடலாம். இதன் பிரயோகத்தைக் கலந்துரையாட முன்பு இரவோற்றின் விதியிலிருந்து விலகல்களைக் காட்டுகின்ற சில தொகுதிகளின் இயல்புகளைப் பார்க்கலாம்.

திரவங்களின் இலட்சிய மற்ற கலவைகள்

இரவோற்றின் விதிக்கமைய ஒழுகாத திரவ கலவையானது இலட்சியமற்ற திரவக் கலவை என அழைக்கப்படும். உதாரணமாக A மற்றும் B கூறுகளாக உள்ள கலவையொன்றை ஆக்குமெனில்

இத்தொகுதியின் மூலக்கூற்று இவ்விசைகள் சமமற்றதெனின் இலட்சியக் கலவையொன்றின் அவதானிப்புக்களிலிருந்து இத்தொகுதி முரண்படும். ஆகவே ஒரு இலட்சிமற்ற கலவையொன்றின் கூறுகள் A மற்றும் B, அத்துடன் $f_{A\text{-}A} \neq f_{B\text{-}B} \neq f_{A\text{-}B}$ ஆகும். அத்துடன் கலவைக்கு ஒரு வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் உண்டு. ஆகவே கலவையின் மூலக்கூறுகள் தப்பிச்செல்லும் போக்கானது தூய திரவங்களைப் போன்றதாகும்.

இலட்சியமற்ற கலவைகளின் ஆவியமுக்கம் - அமுக்க வரைபுகள் நாம் அறிந்த வகையில் ஒரு இலட்சியக் கரைசல்கள் இரவோற்றின் விதிக்கு அமைவதுடன் அமைப்பானது (திரவநிலை) மாறா வெப்பநிலையில் ஆவியமுக்கத்தில் தங்கியுள்ளதுடன் இதன் விளைவாக உரு 12.6.2 (a) இல் காட்டியவாறு நேர்கோடாக அமையும், இங்கு $p^0_A > p^0_B$,A யானது ஆவிப்பறப்புக் கூடியவொன்றாகும்.



உரு 2.47 மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு இலட்சியக்கலவை A, B க்குரிய ஆவியமுக்க - அமைப்பு வரைபுகள் (a) இரவோற்றின் விதிக்கு நேர்விலகல் அத்துடன் (b) இரவோற்றின் எதிர்விலகல் உடையது. (c) கூடியளவு நேர் மற்றும் எதிர்விலகல் உடைய கலவைக்குரியது.((c) வரைபு பாடத்திட்டத்தில் இல்லை, மேலதிக அறிவிற்காக)

இரவோற்றின் விதியின் நேர் விலகல்கள்

மாறா வெப்பநிலையில் $f_{A\text{-}B} < f_{A\text{-}A}$ அத்துடன் $f_{B\text{-}B}$, உடைய இரு கூறுகள் A மற்றும் B ஆக்கப்படும் சிலகலவைகள் தூய திரவங்களில் இருப்பதனைவிட A, B க்கு இடையிலான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் குறைவாகும். ஆகவே, இலட்சியக் கலவையை விட இவ்வகையில் மூலக்கூறுகள் தப்பும் போக்கானது உயர்வாகும். ஆகவே $p_A > p_A^0\, x_A$ மற்றும்

இவ்விளைவாக $p_{AB} > p_A^0\, x_A$ அத்துடன் $p_B > p_B^0\, x_B$)

இவ்விளைவாக $p_{AB} > p_A^0\, x_A + p_B^0\, x_B$)

இதிலிருந்து கருதக்கூடிய கலவையின் மொத்த ஆவியமுக்கமானது இலட்சியக் கலவையை விட உயர்வானதாகும். $p_{AB} > P_{AB}$ (இலட்சிய)

இவ்வகையான கலவைகள் அல்லது கரைசல்கள் இரவோற்றின் விதிக்கு நேர்விலகல்களை வெளிப்படுத்துவன எனப்படும். இரவோற்றின் விதியிலிருந்து நேர்விலகல்களைக் காட்டுகின்ற கலவைகளின் ஆவியமுக்கமானது எதிர்பார்க்கப்படும் இலட்சியக் கலவையினை விட எப்போதும் உயர்வாகும். ஆகவே உரு 2.47 (a) இல் காட்டப்படுவதனைபோல், இலட்சியக் கோட்டினை விட மேன்முகமாக வளைந்த ஆவியமுக்க - அமுக்க வளையி ஆகும். இக்கலவைகளின் ஆவியமுக்கமானது இலட்சியக் கரைசலிலும் உயர்வாகும், இதனால் தூயதிரவங்களில் அவை அமைவதனைவிட இலகுவாக மூலக்கூறுகள் இங்கு உள்ளடக்கப்பட்டு மிக இலகுவாக வெளிப்படுத்தப்படுகிறது எனக் கருதப்படுகிறது. மூலக்கூறுகள் A மற்றும் B க்கு இடையிலான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் தூய திரவங்களை விடக் குறைவானது இதனால் திரவங்களை கலக்கும்போது A-A மற்றும் B-B க்கு இடையிலான உண்மையான இடைவிசைகள் உடைக்கப்படுவதற்கு உறிஞ்சப்படுவதனைவிடக் குறைந்த வெப்பமே வெளிப்படும். ஆகவே, இத்திரவங்கள் கலக்கப்படும்போது வெப்பமானது உறிஞ்சப்படுகிறது. இதனால் கலக்கப்படும்போது வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் அகவெப்பத்திற்குரியது. இவ்வளையியின் வழியே தூய A யில் ஆவி அமுக்கம் $p_A^0 > p_B^0$ ஆகும்வரை எல்லா இடங்களிலும் ஆவியமுக்கம் உயர்வாக இருப்பதனை நாம் பார்க்க முடியும். இதுபோன்ற சிறிதளவு விலகல் அமையும் வகைகளில் இலட்சியக் கலவைகளை போன்று அமையும் நடத்தைகள் ஒத்தனவாக, காய்ச்சிவடித்தல்களைப் பொறுத்தவரை கருதப்படும், ஆனால் சில திரவங்களில் கலவைகள் இரவோற்றின் விதிக்குக் கூடியளவு நேர்விலகல்களைக் காட்டும்போது இவ்வகையான கலவைகளில் உரு 2.47 (c) காட்டப்பட்டுள்ளது போன்று சிதைத்துவிடும். உதாரணமாக இவ்வகையான ஒரு கலவையே எதனோல் மற்றும் நீருக்குரியது, இது உயர்ந்த சிதைவடையும் வளையியினை உருவாக்குவதுடன் 95.6 % திணிவுப்படி எதனோலைக் கலக்கும்போது மிக உயர்ந்த ஆவியமுக்கத்தையும் கொண்டிருக்கும்.

இரவோற்றின் விதியிலிருந்தான எதிர்விலகல்கள்

மாறா வெப்பநிலையில் $f_{A-B} > f_{A-A}$ மற்றும் f_{B-B} ஆக உள்ள கூறுகள் A மற்றும் B யினால் உருவாக்கப்படும் சில கலவைகள் இலட்சிய வகையினை விட மூலக்கூறுகள் தப்பும் போக்கு குறைந்தளவு காணப்படுபவையாகும். நாம் உருவாக்கக் கூடிய ஒரு இலட்சியக் கரைசல் வரைபை விட மூலக்கூறுகள் கலவையிலிருந்து உடைந்து விலகும். தகவு குறைந்தளவில் இலகுவாகும். அதாவது மூலக்கூறுகள் கலவையிலிருந்து உடைந்து விலகல் தூய திரவத்திலிருந்து நாம் செய்வதனை விடக் குறைந்தளவு இலகுவாகும். மூலாதாரமான திரவங்களை விட வலிமையான புதுவிசைகள் கலவையில் உருவாக்கப்படுகின்றன.

ஆகவே $p_A < p^0_A\, x_A$ அத்துடன் $p_B > p^0_B\, x_B$ இதன் விளைவால் $p_{AB} < (p^0_A\, x_A + p^0_B\, x_B)$

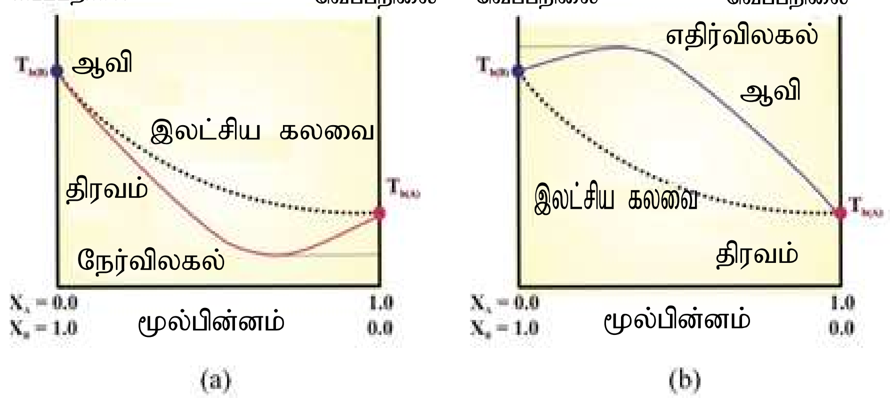
இதனால் கருதப்படுவது ஒரு இலட்சியக் கலவையினை விட மொத்த ஆவியமுக்கம் குறைவானதாகும். $p_{AB} < p_{AB(\text{இலட்சிய})}$

இவ்வகைக் கலவைகள் அல்லது கரைசல்கள் இரவோற்றின் விதியிலிருந்து எதிர்விலகல்களை வெளிப்படுத்துவன எனப்படும்.

இரவோற்றின் விதியிலிருந்து எதிர் விலகல் காட்டுகின்ற கலவைகளில், கலவையின் ஆவியமுக்கம் எப்போதும் இலட்சியக் கலவையினைவிடக் குறைந்தது என எதிர்பார்க்கப்படும். ஆகவே ஆவியமுக்கம் - அமைப்பு வளையிகளில் இலட்சியக் கோட்டிலிருந்து கீழ்நோக்கிய வளைந்த வரைபாக உரு 2.47 (b) இல் காட்டப்படுகிறது A யின் தூயஆவியமுக்கம் $p^0_A > p^0_B$ ஆகும் வரை எல்லா இடங்களிலும் இவ்வளையி வழியே உயர்ந்த ஆவியமுக்கத்தை நாம் காணமுடியும். இவ்வகைக் கலவைகளை உருவாக்கக் கூடிய திரவங்களைக் கலக்கும்போது வெப்பம் வெளிப்படும். ஏனென்றால் மூலாதாரத்தைவிட வலிமை குறைந்தன உடைக்கப்பட்ட புதிய வலிமையான பிணைப்புகள் ஆக்கப்படுவதால் வெப்பம் வெளிப்படும். உதாரணத்திற்கு நீரும் நைத்திரிக்கமிலமும் கலக்கப்படும்போது கூடியளவு வெப்பம் வெளிப்படுத்தப்படும். ஏனெனில் NO_3^- மற்றும் H_3O^+ அயன் இனங்கள் உருவாகின்றன. (உரு 2.47 (c))

[மேலதிக அறிவிற்காக] **இலட்சியமற்ற கலவைகளுக்கான கொதிநிலை-அமைப்பு வரைபு**

இரவோற்றின் விதியிலிருந்து மிகையான நேர்விலகலுக்குரிய ஒரு கலவையானது ஓர் உயர் ஆவியமுக்கம் உடையது. இதன் காரணமாக இது ஒரு தாழ்கொதிநிலையுடையது இதன் மூலக்கூறுகள் இலகுவாகத் தப்பிச் செல்கின்றன அத்துடன் மூலக்கூற்றுவிசைகளை முற்றாக மீறுவதற்கு கலவையைப் பெருமளவு வெப்பமாக்க வேண்டியதில்லை. ஆகவே உரு 2.48 (a) இல் காட்டியவாறு A அல்லது B அல்லது இரண்டினதும் கொதிநிலைகளை விடத் தாழ்ந்த பெறுமதியை விடக் குறைந்த கொதிநிலையுடைய ஒரு கலவையைக் கொதிநிலை அமைப்புவரைபில் கொண்டிருக்கும். உதாரணத்திற்கு, எதனோல் மற்றும் நீர் கலவையில், திணிவுப்படி 95.6 % எதனோலைக் கொண்ட இழிவுக்கொதிநிலைக் கலவையைக் கொண்டுள்ளது. இக்கலவையின் கொதிநிலை 78.2°C இத்துடன் ஒப்பிடுகையில் ஒரு எதனோலின் கொதிநிலை 78.5°C மற்றும் நீருக்கு 100°C ஆகும்.



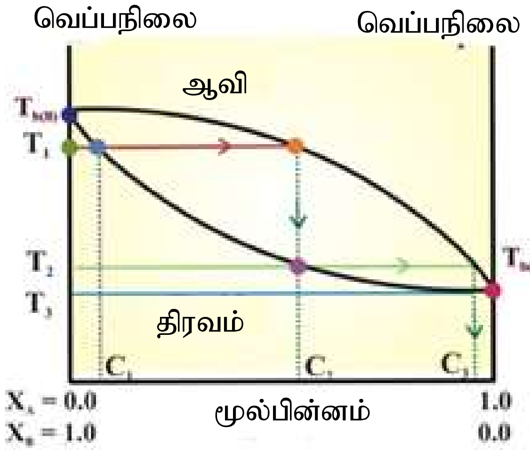
(a) (b)

உரு 2.48 மாறா வெப்பநிலையை இலட்சியமற்ற கலவை A , B யின் கொதிநிலை அமைப்பு வரைபுகள் (a) இரவோற்றின் விதியிலிருந்து நேர்விலகல் அத்துடன் (b) இரவோற்றின் விதியிலிருந்து எதிர்விலகல்.

இரவோற்றின் விதியிலிருந்து மிகையான மறை விலகல்களைக் காட்டும்கலவை வகைகளில், தூய திரவங்களையும் விட, ஆவியை ஆக்குவதற்கு மூலக்கூறுகள் உடைந்து செல்வதானது கடினமானதாகும். ஆகவே மேலேயுள்ள கலவைகளின் கொதிநிலைகள் தூயதிரவங்கள் இரண்டினையும் விடக் கூடிய கொதிநிலையினைக் கொண்டமையும். ஏனெனில் கலவையிலுள்ள வலிமையான கவர்ச்சிகளை உடைப்பதற்கு மேலதிக வெப்பம் தேவைப்படுகிறது. ஆகவே அமைப்புடன் கொதிநிலையின் மாறுகையில் தூய A மற்றும் B யின் கொதிநிலைகளை விட ஒப்படும்போது உயர்வான ஒரு புள்ளியூடாகச் செல்வதனை உரு 2.48 (b) இல் காட்டப்படுகிறது. உதாரணத்திற்கு நைத்திரிக்கமில மற்றும் நீரின் கலவையானது ஒரு உயர்வுக் கொதிப்புள்ளி 120.5°Cன் உடையது, இங்கு இக்கலவை 68% நைத்திரிக் அமிலத்தைத் திணிவுப்படி கொண்டது. இதனைத் தூய நைத்திரிக் அமிலத்தில் கொதிநிலை (86°C) மற்றும் நீருக்கு (100°C) உடன் ஒப்பிடலாம். முன்பு விபரிக்கப்பட்டது போல, புதிய அயன் இடைக்கவர்ச்சிகளின் பிரசன்னத்தால் கொதிநிலைப்புள்ளியில் பெருவேறுபாட்டினைக் காட்டுவதனை காணலாம். [**இவ்விடயம் க.பொ.த.(உ/த) பாடத்திட்டத்தில் இல்லை**]

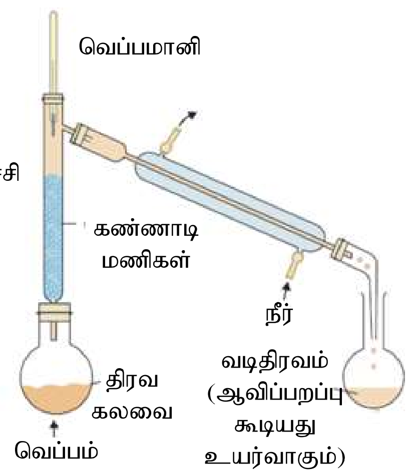
பகுதிபடக் காய்ச்சி வடிப்பு

உரு 2.44 (c) இனைக்கருதுக, திரவத்தின் அமைப்பு C_1 உடன் தொடர்பான ஆவி சேகரிக்கப்பட்டதென எடுத்துக்கொள்க. அத்துடன் இதனை ஒடுக்குவதன் மூலம் ஒரு புதிய திரவக்கலவை C_2 பெறப்படும் எனவும் இதனை மீண்டும் கொதிக்கவைப்பதாகவும் கருதுக. இத்திரவத்தின் புதிய கொதிநிலை T_2 அத்துடன் உரு 2.49 இல் காட்டியவாறு இதன்மீதுள்ள ஆவியில் அமைப்பு C_3 உம் ஆகும். அமைப்பு C_3 உடைய ஆவியானது தூயதிரவத்திற்கு நெருங்கியமைவதனை நாம் காணலாம். எனவே, இச்செயற்பாடு ஆவியினை ஒடுங்குதல் பெறப்படும் விளைவான திரவத்தைக் கொதிக்கவிடல் என்பதனை மீள மீள செய்வதன் மூலம் இறுதியில் தூய A யினைப் பெறமுடியும். இச்செயற்பாட்டின் அடிப்படையான தொழில்நுட்பம் பகுதிபடக் காய்ச்சிவடித்தல் என அழைக்கப்படுவதுடன் திரவக்கலவைகளில் தூய கூறுகளை பிரித்தெடுப்பதற்கு இது மிகப் பயனுடையதாகும்.



உரு 2.49 பகுதிபடக்காய்ச்சிவடித்தல் எண்ணக்கரு

உரு 2.49 இல் விபரிக்கப்பட்ட ஒடுங்குதல் அத்துடன் மீள் கொதிக்க வைத்தல் செயற்பாட்டை நாம் தொடர்வோமானால் திரவம் C_3 இன் மீள்கொதித்தலானது ஆவிப்பறப்புக் கூடுதலாக அமைகிற கூறு A யின் அளவு அதிகளவுடைய ஆவியைத் தருவதுடன் மாறாக தூய B யினைக் கூடுதலாகக் கொண்டமையும் திரவத்தையும் இங்கு பெறமுடியும். ஆகவே அடுத்தடுத்த கொதித்தல் - ஒடுங்கல் - மீள்கொதித்தல் செயற்பாடுகள் மூலம் **ஆவிப்பறப்பு கூடிய கூறினை திரவக்கலவையிலிருந்து வேறுப்படுத்திப்** பெறமுடியுமென்பதை நாம் கவனத்திற் கொள்ள முடியும். எவ்வாறாயினும், இச்செயற்பாட்டினை மீள மேற்கொள்வது உண்மையில் நேரத்தைக் கூடுதலாக நுகர்வதாகவும் அதாவது நேரம் தேவைப்படுவதாகவும் அமைவதுடன் உயர் கொதிநிலையடையக் கூறினை எவ்வாறு பெறலாம் என்பதில் தெளிவற்றதொன்றாக மாறவும் உள்ளது. இத்தடையினைத் தாண்டி ஆவியாதல் மற்றும் மீள்கொதித்தல் தன்னிச்சையாக நடைபெறுவதற்குப் பகுதிபடக் காய்ச்சிவடிப்பு நிரல்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.



உரு 2.50 பகுதிபடக் காய்ச்சி வடிக்கும் நிரலை உடைய பகுதிபடக்காய்ச்சி வடித்தலுக்கான முழு உபகரண அமைப்புக்கான ஒரு வரைபடம்

இப்பகுதிபடச்காய்ச்சி வடிப்பானது, ஆவிஒடுங்குவதற்கு வசதியாக, கூர்முனைகள் இணைந்த நிரலின் சுவர்கள் அல்லது கண்ணாடி மணிகளால் நிரப்பப்பட்டதாக அமைந்துள்ளது. இக்கண்ணாடி மணிகள் அல்லது கூர்முனைச் சுவர்கள் உட்புறத்தில் பரப்பை அதிகரித்து, நிரலின் உட்பகுதியில் இயன்றளவு கூடிய தொடர்பைக் கொடுப்பதன் மூலம் திரவம் கீழ்நோக்கி வருவதற்கும் சூடான ஆவிமேலுயர்ந்து பெறுவதற்கும் வழிவகுப்பதனால் வினைத்திறன் கூடிய கொதித்தல் - ஒடுங்கற் சக்கரங்கள் அமைகின்றன. பகுதிபடவடிப்பு நிரலின் வெளிச்செல்லற் பகுதியில் ஒரு வெப்பமாக்கிக் குமிழ் மிகச்சரியாக வைக்கப்பட்டிருப்பதுடன் திரவமானது நீர் - குளிர்ச்சியாக்கி ஒடுக்கியுடனும் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். அமைப்பு C_1 உடைய ஒரு கலவையில் கொதிப்பைக் கருதுக.

ஆவியைப் பகுப்பாய்தல்

நாம் அறிந்தது போன்று கொதிக்கும் திரவத்தின்மீதுள்ள ஆவியானது குறைந்த கொதிநிலையுடைய, ஆவிப்பறப்புக் கூடிய கூறினைக் கூடுதலாக உடையதும் (உரு 12.6.7) அமைப்பு C_2 உம் உடையதுமாகும். கொதிக்கும் திரவத்தின் மீது உருவாக்கப்படும் ஆவியானது தனித்து நிரலின் வழியே மேல்நோக்கிச் செல்ல ஆரம்பிப்பதுடன், அது ஒடுங்கப்போதுமான குறைந்த வெப்பநிலையுடைய ஒரு உயரத்தையும் முடிவில் அடையும். இது கண்ணாடி மணிகள்மீது அல்லது கூர்முனைகள் மீது அல்லது உள்ளே ஒரு திரவத்தையும் அளிக்கும். இத்திரவத்தின் அமைப்புத் தொடர்ந்து C_2 ஆகும். ஒருதரம் ஆவிஒடுக்கப்படும்போது, அது நிரலின் வழியே தனித்து திரவாக வீழ்ச்சியுறத் தொடங்குவதுடன் மேலெடுத்துச் செல்கிற புதிய சூடான ஆவியுடனும் தொடர்புறும் தற்போது வீழ்கின்ற திரவமானது மேலெழும் சூடான ஆவியுடன் கலப்படுன் அது மீள்கொதித்தலுக்கு இது காரணமாகிறது.

ஆவியின் அமைப்புத் தற்போது C_3 எனக் கொள்க. மேலே விபரிக்கப்பட்டதுபோன்று, மீண்டும் புதிய ஆவியானது மேலேநோக்கி, நிரலில் ஒடுங்குவதற்குப் போதுமான வெப்பநிலையைப் பெறும்வரை நகரும். தன்னிச்சையாக மீளவும் இச்செயற்பாடு முழுமையாக நடைபெறும். ஆவி திரவமாக ஒடுங்குன்ற ஒவ்வொரு நேரமும், இத்திரவமானது நிரலில் கீழ்நோக்கி வீழ்வதற்கு ஆரம்பிப்பதனை நாம்பார்க்க முடிவதுடன் உருவாக்கப்படும் ஆவிப்பறப்பு கூடிய கூறு A யினைக் கூடியதாகக் கொண்ட சூடான ஆவியினால் மீண்டும் இத்திரவம் கொதிக்கும் என்பதனையும் நோக்கலாம். இருதிரவங்களின் கொதிநிலைகள் மிகவும் நெருங்கியன எனின் எமக்கு நீண்ட பகுதிபடல் நிரல் தேவைப்படும்.

திரவத்தினைப் பகுத்தாய்தல்

ஆவியின் கொதிநிலை குறைந்த கூறு A செறிந்து செல்வது போன்று குடுவையில் எஞ்சிய திரவத்தில் மற்றைய கூறு B யானது கூடுதலாகப் பெறப்படும். கொதித்தல் மற்றும் ஒடுங்கற் செற்பாடுகள் மீள மீள நடைபெறுவதன் மூலம் ஒடுங்கலும் ஒடுக்கப்பட்ட திரவமானது தொடர்ச்சியாக நிரலின்வழியே ஒடுங்குவதும், மேலெழும் ஆவியினால் மீள் கொதித்தலும் ஒவ்வொரு மீள்கொதித்தல் மூலமும் ஆவிப்பறப்புக் கூடிய கூறினால் அது செறிவடைவதும் அமையும்.

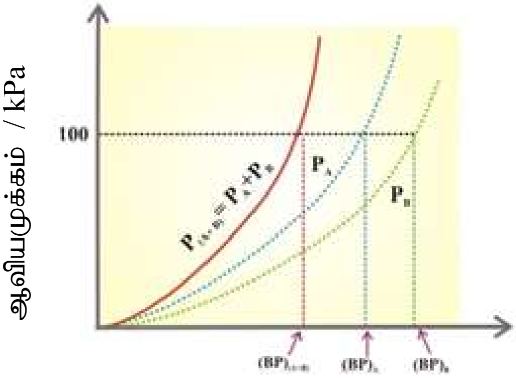
ஆகவே, நிரலின் மேற்பகுதியினால் கூறு A யானது வெளிப்படும் ஒடுக்கியூடாகச் செல்கின்ற நேரங்களில் குடுவையிலுள்ள திரவமானது B யினால் செறிவடையும். வெப்பநிலையை கவனமாக கட்டுப்படுத்துவதன் மூலம், கூறு A (கொதிநிலை குறைந்தது) சேகரிக்கப்படுகின்ற குடுவையிலும் B யானது ஆரம்பக் குடுவையிலும் கொண்டதாக ஒரு துவிதக் கரைசல் வேறாக்கப்படும்.

2.6.2 கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவத் தொகுதிகள்

தரப்பட்ட ஒரு வெப்ப அமுக்க நிலையில் கலக்கும் தகவற்ற திரவங்கள் எனப்படுவன தமக்குள் கலந்து ஒரு தனி அவத்தையைக் கொண்ட கலவையைக் கொடுப்பதில்லை. எண்ணெய் மற்றும் நீர் என்பன இதற்கு ஒரு உதாரணம், தவிர எண்ணெய் ஆனது நீரின்மீது மிதக்கும். ஆகவே, முற்றிலும் கலக்கும் தகவற்ற இருதிரவங்களை ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும்போது அவை இரு படைகளாகப் பிரிந்து அடர்த்தி கூடியது கீழேயும் அதன் மீது அடர்த்தி குறைந்ததும் மிதக்கும் எனவும் நாம் விளங்கிக்கொள்ள முடியும். இத்தகைய வகைகளில், திரவங்கள் ஒரு மூடியகொள்கலத்தில் நிலையான நிபந்தனையில் அமையும்போது, அத்திரவ மூலக்கூறுகள் இடையே எதுவிதமான இடைத்தாக்கங்களும் இல்லை என்பதுடன் எளிமையான கூறின் தொகுதியின் ஆவியமுக்கமானது மேலே மிதப்பதன் ஆவியமுக்கமாக அமையும் ஏனென்றால் அடியில் உள்ள திரவமானது மேற்செல்வதற்கு ஒரு வழியும் இல்லையெனவும் நாம் யோசிக்கலாம்.

ஆகவே, கலவையானது கலக்கப்படுகின்றது அல்லது நிலைத்த நிலையானது குழப்பப்படுகின்றபோது, இரு திரவங்களும் துளிகளாக உடைக்கப்படும். ஆகவே மேலேயுள்ள திரவப்படையானது கீழே அமைவதற்கு மாற்றாக ஆவிப்பறப்பு அடைவதில்லை. இருந்தபோதும் அது சமநிலையை அடைவதும் மெதுவாக்கப்படும். ஆகவே, எவ்வொரு நேரத்திலும் மேற்பரப்பில் இரு திரவங்களினதும் துளிகள் காணப்படுவதால் கலவையில் முழுமையான ஆவியமுக்கத்திற்கு இருதிரவங்களும் பங்களிப்புச் செய்வனவாகும். இவ்வகையில் திரவங்கள் இரண்டினதும் மூலக்கூறுகள் வாயுநிலையுள்ள அவற்றின் மூலக் கூறுகளுடன் முறையே சமநிலையில் அமையும் என எடுத்துக்கொள்ளல் விரும்பத்தக்கது என்பதுடன் அவை இரண்டும் தொகுதியில் மொத்த ஆவியமுக்கத்திற்குப் பங்களிப்புச் செய்கின்றதெனவும் கொள்ளலாம். கூறுகள் A மற்றும் B எனக் கருதும்போது கூறுகள் இரண்டினதும் தொகுதியின் மீதான மொத்த ஆவியமுக்கத்திற்குப் பங்களிப்புச் செய்யும் என்க. ஆகவே கூறுகளின் பகுதியமுக்கங்களில் கூட்டுதொகையானது தொகுதியின் கொள்ள அமுக்கத்திற்குமாகும்.

என்பதுடன் தொகுதியில் கூறுகள் A , B யும் ஆகக் கொள்ளப்படும். ($P_T = P_A^0 + P_B^0$)



உரு 2.51 முற்றிலும் கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவ தொகுதியில் ஆவியமுக்க மாறல்

இரு திரவங்களும் கலக்காதுவிடின் 2.51 இல் காட்டப்பட்டபோது வெப்பநிலையுடன் அவை இரண்டினதும் ஆவியமுக்கங்களில் மாற்றமானது ஒன்றுடன் ஒன்று தங்காது சுயமானதாக அமையும். நாம் அவற்றின் பகுதியமுக்கப் பெறுமானங்களைக் கூட்டிப் பெறப்படும் 100 kPa இல், வெட்டும்போது பெறப்படும் புள்ளியானது, தூய மற்றும் தூய A, B ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடும்போது குறைந்த கொதிநிலையைக் காட்டுகிறது. ஆகவே இத்தகைய கலக்கும் தகவற்திரவங்களின் கலவைகட்குரிய வகைகளில் முக்கியமாகக் கவனிக்கவேண்டியது யாதெனின் கலவையில் கொதிநிலையானது தூய கூறுகள் இரண்டினதும் கொதிநிலைகளை விடக் குறைவானதென்பதாகும்.

இத்தத்துவமானது வெப்பத்திற்கு உணர்திறனுடைய சேர்வைகளின் தூய்மையாக்கலிற்கு மிகவும் பயனுடையது, குறிப்பாகத் தமது கொதிநிலை வெப்பநிலைகளில் பிரிகை அடைவதற்காகும். தாழ்வெப்பநிலையில் கொதிக்கிற கலவைகளின் உயர் கொதிநிலையுடைய சேர்வைகளின் கூறுகளைக் கொதிநீராவி காய்ச்சிவடிப்பதன் மூலம் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பயன்படுத்தல் இலகுவானதாகும். உதாரணமாக பீனைல் அமைன் தனது சாதாரண கொதிநிலை (184 ^oC) யில் விரைவாக ஒட்சியேற்றப்படும். எவ்வாறாயினும் பீனைல் அமைன் - நீர்க் கலவையானது 100 ^oC யிலும் குறைந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றது. உரு 12.7 இன் மூலம் பின்வருமாறு கலவையினைப் பிரிக்கலாம் என விளங்கிக்கொள்ளலாம், 98 ^oC தூய திரவங்களில் நிரம்பலாவி யமுக்கங்களும் பின்வருமாறு :

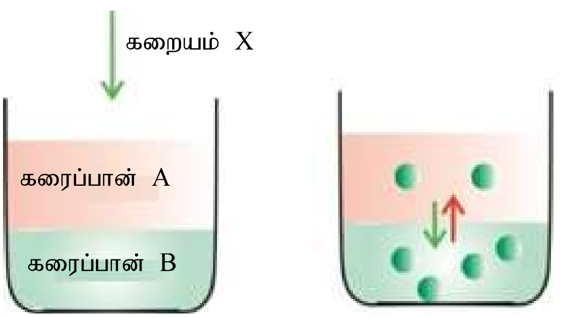
பீனைல் அமைகள்	7.07 kPa
நீர்	94.30 kPa

கலவையின் மொத்த ஆவியமுக்கமானது இவ்விரண்டினதும் கூட்டுத்தொகை 101.37 kPa ஆகும். இது சாதாரண வெளியமுக்கத்திலும் சிறிது உயர்வாகும். ஆகவே இத்தொகுதியானது 98 °C சிறிது குறைவான வெப்பநிலையில் கொதிக்கும், இது தூய நீரின் கொதிநிலையிலும் (100°C)குறைவானது அத்துடன் தூய பீனைல் அமைனின் கொதிநிலை (184 ^oC) யிலும் மிகக் குறைவானதாகும்.

ஆகவே கலவையிலிருந்து இச்சேர்வையைக் கொதிநீராவிக் காய்ச்சிவடித்தலினால் தனியாக்கல் மிகச் சுலபமாக மேற்கொள்ளக் கூடியதாகும். அத்துடன் உரு 12.7.2 இல் இத்தொழில்நுட்பத்திற்கான அமைப்பின் வரைபடங்கள் காட்டப்பட்டுள்ளது. இச்செயல்முறையில் கொதிநீராவியானது தொடர்ச்சியாகச் சூடாக்கப்பட்ட கலவையூடாகச் செலுத்தப்படுவதுடன் வெளிப்படும் ஆவியானது நீர் - குளிர்ச்சியாக்கல் ஒடுக்கி மூலம் ஒடுக்கப்படும், ஆதலால் தூயகூறின் ஒடுக்கப்பட்ட ஆவியானது ஒரு கொள்கலத்தில் சேகரிக்கப்படும். கொதிநீராவி காய்ச்சிவடிப்பு நுட்பம் ஒரு பதார்த்தம் வேறாக்கப்படல் / தூய்மையாக்கலுக்குப் பயனுடையது என்றபோதும் அப்பதார்த்தமானது நீருடன் கலக்கும் தகவற்றது அல்லது நீரில் கரையாதது, உயர் மூலக்கூற்றுத் திணிவுடையது, சுமார் 100°C யில் உயர் ஆவி அமுக்கமுடையது அத்துடன் பயன்படுத்தப்படும் நிபந்தனைகளின் கீழ் அதனுடன் உள்ள மாசுக்கள் ஆவிப்பறப்பனவாகவும் அமைய வேண்டும்.

2.7. பங்கீட்டு / பரம்பற் குணகம்

கலக்கும் தகவற்ற இரு கரைபான்கள் A மற்றும் B யினை ஒரு முகவையில் வைக்கப்படும்போது அவை கலக்கமாட்டாதன அத்துடன் உடனடியாக இரு படைகளாகப் பிரித்துவிடுமென நாம் அறிவோம். ஒரு மாறா வெப்பநிலையில், அவ்விருகரைப்பான்களில் ஒரே மூலக்கூற்று அமைப்புடன் கரையத்தக்கதும் அவற்றுடன் தாக்கமுற்றதுமான ஒரு கரையம் x சேர்க்கப்படும் பின் தொகுதி நன்கு குலுக்கப்பட்டு ஒவ்வொன்றிலும் அதன் கரைதிறனுக்கு ஏற்ப x ஆனது அவ்விரு கரைப்பானிலும் கரைக்கப்பட்டது. மேலும் இதனைக் கரையமானது அவ்விரு கரைப்பான்களுக்கும் இடையே பங்கிடப்பட்டது அல்லது பரம்பப்பட்டது என அழைக்கலாம். தொகுதியை அடையவிட்டபோதும் கரைப்பான்கள் படைகளாக வேறாக்கப்படுவதுடன் கரையம் x இன் மூலக்கூற்றுகள் இரு கரைப்பான்களுக்கும் இடைப்பட்ட எல்லையூடாகப் பின்னடைந்து அத்துடன் முன்செல்லும் இறுதியாக ஒவ்வொரு படையிலும் x இன் செறிவுகள் மாறாது அமையும் ஒரு இயக்கச் சமநிலையை அடையும்.



உரு 2.52 கரைப்பான்கள் A, B என்பவற்றின் கறையம் X யின் பரம்பலுக்கான வரைபடம்

அதே வெப்பநிலையில், மேலும் கரையம் X சேர்க்கப்படுமானால், மாறாவெப்பநிலையில் தானாகவே அக்கரையமானது அவ்விரு படைகளுக்குமிடையே கரையத்தின் செறிவை அதே விகிதத்திலும் வைத்துக்கொள்ளும்.

ஆகவே மாறாவெப்பநிலையில் இத்தொகுதியின் சமநிலை மாறிலி பின்வருமாறு எழுதப்பட முடியும்.

$$\frac{\text{X இன் செறிவு A யில்}}{\text{X இன் செறிவு A யில்}} = \text{மாறிலி}$$

மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு X ஆனது தானாகவே கலக்கும் தகவற் கரைப்பான்கள் A , B யிடையே பரப்பும்போது அத்துடன் இரு கரைப்பான்களிலும் ஒரே மூலக்கூற்று நிபந்தனையிலும் இருக்கும்போது,

$$\frac{[X_A]}{[X_B]} = K_D$$

இம்மாறிலி K_D யானது பரம்பற்குணகம் அல்லது பங்கீட்டுக் குணகம் அல்லது பரம்பல் விகிதம் என அழைக்கப்படும்.

மாறாவெப்பநிலையில், ஒரு கரையமானது கலக்கும் தகவற்ற இரு கரைப்பான்களுடன் குலுக்கப்படும்போது, சமநிலையில் இரு திரவங்களும் அக் கரையத்தில் நிரம்பலடையும். கரைதிறன் ஆனது செறிவால் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தப்பட முடியுமாதலால் பங்கீட்டு விதியை நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.

$$\frac{[X_A]}{[X_B]} = \frac{S(X)_A}{S(X)_B} = K_D$$

$S(X)_A$ மற்றும் $S(X)_B$ என்பன இரு கரைப்பான்களில் கரையத்தின் கரைதிறன் ஆகும். ஆகவே பரம்பற்குணகம் K_D யும் ஒரு கரைப்பானில் அக்கரையத்தின் கரைதிறனும் அறியப்பட்டதாக இருப்பின் இரண்டாவது கரைப்பானில் கரையத்தில் கரைதிறனைக் கணிக்கமுடியும்.

உதாரணம் 2.46

ஒரு திண்மம் X ஆனது பென்சீன் மற்றும் நீருடன் 25°C யில் சேர்க்கப்பட்டது. நன்கு குலுக்கி அடையவிட்டபின்பு, 20.00 cm^3 பென்சீன் படையானது 0.20 g X கொண்டிருப்பதுடன் 100.00 cm^3 நீர்ப்படையானது 0.40 g X ஐயும் கொண்டிருந்தது. இவ்விரு கரைப்பான்களில் X ஆனது அதன் சாதாரண மூலக்கூற்று நிறையுடன் உள்ளது. எனின் K_D ஐ கணிக்குக.

விடை

பென்சீனில் X இன் செறிவு $C_b = \frac{0.20\ g}{20.00\ cm^3} = 1.0 \times 10^{-2}\ g\ cm^{-3}$

நீரில் X இன் செறிவு $C_w = \frac{0.40\ g}{100.00\ cm^3} = 4.0 \times 10^{-3}\ g\ cm^{-3}$

$$\therefore K_D = \frac{C_b}{C_w} = \frac{1.0 \times 10^{-2}\ g\ cm^{-3}}{4.0 \times 1^{0-3}\ g\ cm^{-3}} = 2.5$$

குறிப்பு : செறிவினை எப்போதும் mol dm^{-3} இல் அறிய வேண்டியதில்லை K_D யானது ஒரு பரிமாணமற்ற கரையமாகும். அலகுகள் நீக்கப்பட்டுவிடும். இரு செறிவு அலகுகளும் ஒரே மாதிரியாக அமைதல் முக்கியமானது என்பதனை ஞாபகப்படுத்திக் கொள்க.

உதாரணம் 2.47

25 °C யில் சமநிலையில், நீர்க்கரைசல் கொண்டுள்ள அயடின் 0.05 g dm^{-3} உம் அதனுடன் சமநிலையில் உள்ள காபன்நாற்குளோரைட்டு (CCl_4) 4.00 g dm^{-3} உம் கொண்டமைகிறது. 25 °C நீரில் அயடினின் கரைதிறன் 0.40 g dm^{-3} எனின் காபன்நாற்குளோரைட்டில் அயடினின் கரைதிறனைக் காண்க. (K_D=80)

விடை

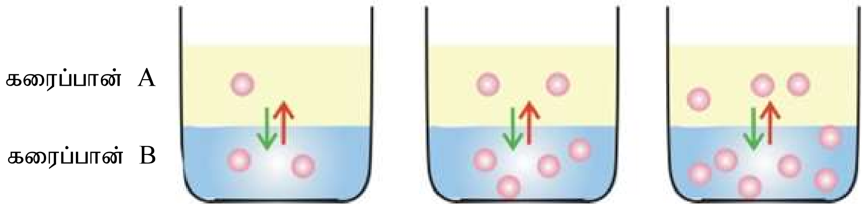
$$K_D = \frac{C_{CCl_4}}{C_{H_2O}} = \frac{4.00 \text{ g dm}^{-3}}{0.05 \text{g dm}^{-3}} = 80$$

$$\therefore \frac{\text{கரைதிறன் } C_{CCl_4}}{\text{கரைதிறன் } H_2O} = \frac{\text{கரைதிறன் } CCl_4}{0.40 \text{ g dm}^{-3}} = 80$$

$\therefore$ கரைதிறன் C_{CCl_4} = 32.00 g dm^{-3}

மாறாவெப்பநிலையில் K_D யானது ஒரு மாறிலி என விளங்கிக்கொள்ளல்.

நாம் கருத்திற்கொண்டமையும் ஒரு தொகுதியானது கரையம் X இன் பரம்பலில் ஒரு இயக்க சமநிலைக்கு உரியது என்க. கரைப்பான் A யிலிருந்து B க்கு X இன் மூலக்கூறுகள் செல்லும் வீதம் r_1 A யிலுள்ள அதன் செறிவுக்கு (C_1) விகித சமமாகும். B யிலிருந்து A க்கு X இன் மூலக்கூறுகள் செல்லும் வீதம் r_2 B யிலுள்ள அதன் செறிவுக்கு (C_2) விகித சமமாகும். மாறா வெப்பநிலையில், ஒரு கரைப்பானிலிருந்து மற்றைய கரைப்பானிற்குக் கரையம் குடிபெயரும் வீதம் சமமாகும்.



உரு 2.53 மாறா வெப்பநிலையில் K_D யை மாறாமல் வைத்திருப்பதற்குக் கறையம் X இன் பரம்பல் அதிகரித்தல்

ஆகவே நாம் பின்வருமாறு கொள்ளலாம். $r_1 \alpha C_1$, $r_2 \alpha C_2$

$$r_1 = k_1 C_1 , \; r_2 = k_2 C_2$$

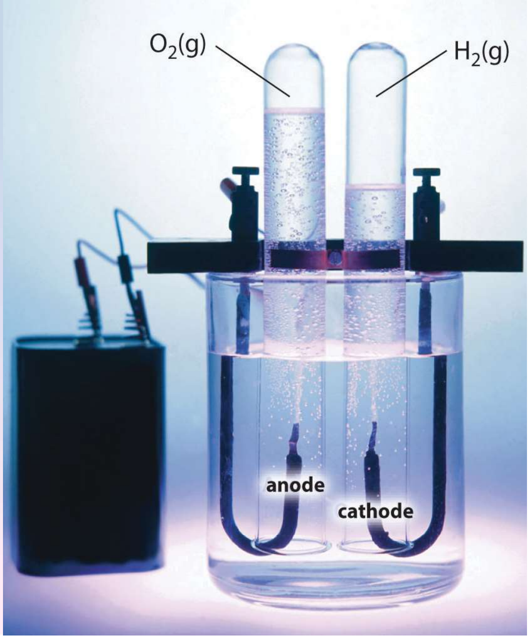
k_1 , k_2 தாக்கமாறிலிகள்

சமநிலையில் $r_1 = r_2$ ஆகவே, $k_1 C_1 = k_2 C_2$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{k_2}{k_1} = K_D$$

வழமையாக, பரம்பல் விதிக்குப் பின்வரும் நிபந்தனைகள் அவசியமானதாகும்.

1. மாறா வெப்பநிலை : பரிசோதனை முழுவதிலும் வெப்பநிலை மாறாதிருத்தல் வேண்டும்.
2. ஒரே மூலக்கூற்றுநிலை : இரு கரைப்பான்களிலும் கரையத்தில் மூலக்கூற்று ஒத்தமைதல் வேண்டும்.
3. சமநிலைச் செறிவுகள் : சமநிலையானது அமைந்தபின் கரையத்தில் செறிவுகள் அளக்கப்படும் அல்லது மதிப்பிடப்படும்.
4. ஐதான கரைசல்கள் : இரு கரைப்பான்களிலும் கரையத்தில் செறிவுகள் குறைந்ததாக இருத்தல் வேண்டும்.
5. கலக்கும் தகவற்ற திரவங்கள்



3. மின் இரசாயனவியல்

உள்ளடக்கம்

3.1 கடத்துதிறன்

3.1.1 கரைசலொன்றின் கடத்துதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

3.2 சமநிலையில் மின்வாய்கள்

3.2.1 உலோக - உலோக அயன் மின்வாய்

3.2.2 உலோக - நீரில் கரையாத உப்புக்களின் மின்வாய்

3.2.3 வாயு மின்வாய்கள்

3.2.4 தாழ்த்தேற்ற மின்வாய்கள்

3.3 மின் இரசாயனக் கலங்கள்

3.3.1 மின்னிரசாயனக் கலங்களை அமைத்தல்

3.3.2 மின்வாய் அழுத்தத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

3.3.3 வெவ்வேறு வகையான மின்னிர சாயனக் கலங்கள்

3.4 மின் பகுப்பு

3.4.1 நீரை மின்பகுத்தல்

3.4.2 செம்பு மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி $CuSO_4$ நீரக் கரைசலை மின்பகுத்தல்

3.4.3 சடத்துவ மின்வாய்களைக் கொண்டு $CuSO_4$ கரைசலை மின்பகுத்தல

3.4.4 சடத்துவ மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி NaCl நீர்க்கரைசலை மின்பகுத்தல்

3.4.5 சடத்துவ மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி NaCl திரவம் (உருகிய NaCl) மின்பகுத்தல்

3.4.6 மின்பகுப்பின் அளவறிமுறைப் பகுப்பு

3.4.7 கல்வானிக்கலத்தினையும் மின்பகுப்புக் கலத்தினையும் ஒப்பிடுதல்

அறிமுகம்

சுயாதீன இரசாயனத்தாக்கங்கள் மூலம் உருவாக்கப்படுகின்ற சக்தியானது மின்சக்தியாக மாற்றப் படுவது அல்லது ஓர் சுயாதீனமாக நிகழாத தாக்கத்தை நிகழச் செய்ய மின் சக்தியைப் பயன்படுத் துவதுடன் தொடர்புபட்டதான மின் மற்றும் இரசாயனச் சக்திகளின் பரிமாற்றங்கள் பற்றிய கற்றல் மின் இரசாயனவியல் ஆகும். குறித்த தொகுதிகளில் நிகழுகின்ற தாக்கங்கள் இலத்திரன் பரிமாற்றங்கள் பிரதானமாக ஒட்சியேற்றம்-தாழ்த்தல் என்ற இணைத் தாக்கங்களாக நிகழு கின்றன. குறித்த ஓர் இரசாயன இனத்திலிருந்து ஒன்று அல்லது பல இலத்திரன்கள் இழக்கப்படுவது ஒட்சியேற்றம் எனவும், ஒரு இரசாயன இனத்தினால் ஒன்று அல்லது பல இலத்திரன்கள் பெற்றுக்கொள்ளப்படுவது தாழ்த்தல் என அழைக்கப்படும்.

ஒட்சியேற்றமும் தாழ்த்தலும் இணைத்தாக்கங்களாக நிகழுகின்றன. இவை ஒட்சியேற்றத் தாழ்த்தல் தாக்கங்கள் அல்லது தாழ்த்தேற்றும் தாக்கங்கள் எனப்படுகின்றன. இலத்திரன்கள் ஒட்சியேற்றப்பட்ட பதார்த்தங்களிலிருந்து (தாழ்த்தும் கருவி அல்லது தாழ்த்தி) தாழ்த்தப்பட்ட பதார்த்தங்களிற்குச் (ஒட்சியேற்றும் கருவி அல்லது ஒட்சியேற்றி) செல்கின்றன. கல்வானியின் கலத்தில் உள்ளதைப் போன்று தாக்கமொன்றினால் இலத்திரன்கள் பாய்ச்சலானது சுயாதீனமாக (தானாகவே) உருவாக்கப்பட்டு மின்னோட்டமாக மாற்றப்படலாம். அல்லத மின்பகுப்புக் கலத்தில் உள்ளதைப் போன்று வெளியேயுள்ள மின்முதல் ஒன்றினால் சுயாதீனமாக நிகழாத தாக்க மொன்று தொடர்ச்சியாக நிகழச் செய்யப்பட்டு இலத்திரன் பாய்ச்சல் நிகழ முடியும்.

கல்வானியின் கலம், மின்பகுப்புக் கலங்கள் மற்றும் மின்பகுப்பின் பிரயோகங்கள் போன்ற மின்னிரசாயனச் செயற்பாடுகளில் தாழ்த்தலேற்றத் தாக்கத்தின் அடிப்படை விடயங்களைக் காணலாம்.

3.1 கடத்துதிறன் (Conductivity)

எமது அன்றாட வாழ்க்கையில் காகிதம், மரம், கண்ணாடி, பிளாத்திக்கு, இறப்பர், உலோகங்கள், கலப்புப் பதார்த்தங்கள் போன்ற வேறுபட்ட வகையான பொருட்களை நாம் சந்திக்கின்றோம். இப்பொருட்கள் வேறுபட்ட இயல்புகளைக் கொண்டிருப்பதனால் வேறுபட்ட தேவைகளுக்காகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. தம்மூடு மின்னைப் பாயவிடக்கூடிய இயல்பு அத்தகைய இயல்புகளுள் ஒன்றாகவுள்ளது. மின்பகுப்புக் கரைசல்களினூடாக மின் கடத்தப் படுகின்ற விடயத்தைக் கருத்திற் கொள்வதற்கு முன்பாக, நாம் சில சொற்பதங்களை வரையறுத்தல் அவசியமாகின்றது. மின்தடையானது “ R ” எனும் குறியீட்டினால் குறிப்பிடப்படும். இது “ Ω ” எனும் அலகில் அளவிடப்படும். இது $kg\,m^2$ என்ற SI அலகிற்குச் சமனானது. தடை யானது உவீஸ்டனின் பாலத்தின் (Wheatstone Bridge) உதவியுடன் அளவிடப்பட முடியும். எந்தவொரு பொருளின் தடையும் அப்பொருளின் நீளம் “ l ” ற்கு நேர் விகிதசமனாகவும் அதன் குறுக்கு வெட்டு முகப்பரப்பு “ A ” ற்கு நேர்மாறு விகிதசமனாகவும் உள்ளது.

அதாவது,

$R \,\alpha$ மற்றும், $R \;\alpha\; 1/A$

ஆகவே $R \,\alpha\, \ell /A$

$$R = \rho \;\; \ell/A$$

மேற்படி விகித மாறிலி “ ρ” (rho) ஆனது தடைத்திறன் (resistivity - தற்றடை) என அழைக்கப்படும். இதன் SI அலகு Ω m ஆகும். பொதுவாக Ω cm உம் பயன்படுத்தப்படும். அந்தவகையில், பௌதீக ரீதியில் ஒரு மீற்றர் நீளமும் ஒரு சதுர மீற்றர் குறுக்குமுகப்பரப்பும் கொண்ட பதார்த்தமொன்றின் தடையானது அதன் தடைத்திறன் எனப்படும். Ω m = 100 Ω m

தடையின் நேர்மாறு விகிதம் (நிகர் மாற்று) கடத்துவலு (Conductance) “ G ” எனப்படுகின்றது. தடையுடன் இதனை நாம் தொடர்புபடுத்தினால்,

$$\text{கடத்துவலு (G)} = \frac{1}{R}$$

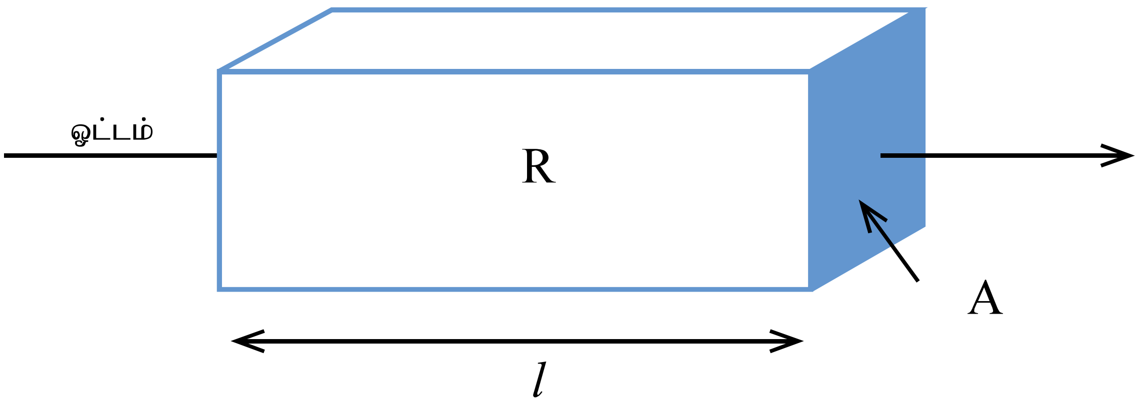
கடத்து வலுவின் SI அலகு சைமன்ஸ் (siemens) ஆகும். இது “S” இனால் குறிப் பிடப்படும். இது ohm^{-1} (Ω^{-1})ற்குச் சமனாகும். அத்துடன் “mho” எனவும் அறியப்படுகின்றது.

$$\text{கடத்துவலு (G)} = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho\ell} = k\,\frac{A}{\ell}$$

தடைத்திறனின் நேர்மாறுவிகிதசமன் (நிகர் மாற்று) ஓர் மாறிலி. $\frac{1}{\rho} = \kappa$ இது கடத்துதிறன் (conductivity) எனப்படும்.

இது “ κ ” (kappa) இனால் குறியிடப்படும். கடத்துதிறனின் SI அலகு Sm^{-1} இனால் தரப்படும். இது பொதுவாக Scm^{-1} இனால் அளவிடப்படுகின்றது. ஒரு மீற்றர் நீளமும் ஒரு சதுர மீற்றர் குறுக்கு முகப்பரப்பும் கொண்ட பொருளொன்றின் கடத்துதிறனனானது 1 Sm^{-1} ஆக இருக்கும். $1S\ cm^{-1} = 100S\ m^{-1}$

இவ்வரைவிலக்கணத்தை உரு 3.1 இனால் பின்வருமாறு விளங்கப்படுத்த முடியும்.



உரு 3.1 தடை மற்றும் தடைத்திறன்

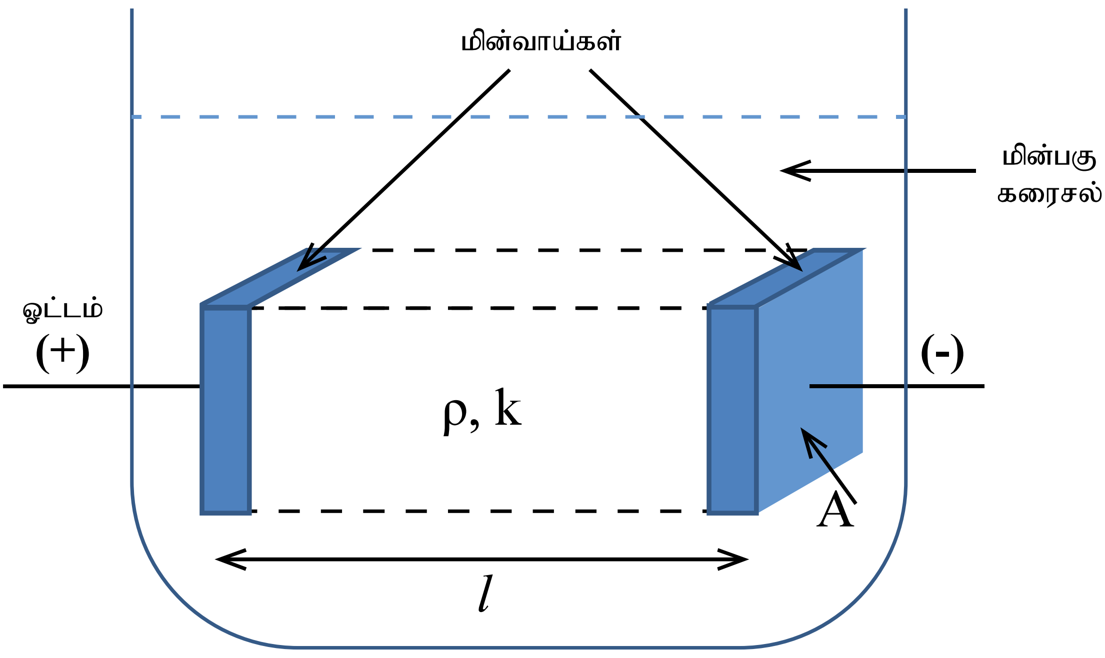
குறித்த ஒரு பதார்த்தத்திற்கு (உலோகம் அல்லது தெரிந்த செறிவுடைய அயன் கரைசல்) தடைத்திறனும் கடத்துதிறனும் மாறிலிகளாக உள்ளன. ஆயினும், இவை வெப்பநிலையுடன் மாறும்தன்மை கொண்டிருப்பதனால் தடைத்திறன், கடத்துதிறன் அளவிடப்படும்போது வெப்ப நிலை குறிப்பிடப்படவேண்டியது முக்கியமானதாக உள்ளது. பொதுவாக கரைசல்களில் 1^0C வெப்பநிலை மாற்றத்தின்போது கடத்துதிறனில் 2% மாற்றம் அவதானிக்கப்படுகின்றது.

உலோகங்கள் போன்ற பதார்த்தங்களினூடாக இலத்திரன்கள் பாய்வதனால், அவை தம்மூடு மின்னைக் கடத்தக் கூடியவையாகவுள்ளன. அத்தகைய பொருட்கள் மின்கடத்திகள் எனப் படுகின்றன. அத்துடன் உருகிய அயன் சேர்வைகள் அல்லாத அயன் கரைசல்கள் ஊடாக அயன்கள் பாய்வதன் மூலம் மின் கடத்தப்பட முடியும். இவை அயன் கடத்திகள் எனப்படு கின்றன. ஆகவே, ஒரு மின்புலமானது தொழிற்படும்போது பதார்த்தங்களினூடாக மின் கடத்தப்படுவதற்கு அங்கு அசையத்தக்க இலத்திரன்கள் (அல்லது துளைகள்) அல்லது திண்ம, திரவ நிலைகளில் அசையத் தக்க அயன்கள் இருப்பது அவசியம் ஆகும்.

கரைசல்களை வன்மின்பகுபொருட்கள், மென்மின்பகுபொருட்கள், மின்பகாப் பொருட்கள் (காவலிகள்) என வகைப்படுத்த முடியும்.திண்ம அயன்சேர்வைகள், வன் அமிலங்கள், வன் காரங்கள் போன்ற நீர்க்கரைசலில் முற்றாக அயனாக்கமடையக்கூடிய பதார்த்தங்கள் வன் மின்பகுபொருட்கள் எனப்படுகின்றன. இக்கரைசல்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்ற வன் மின்பகு பொருளின் செறிவிற்கேற்ப அயன்களின் செறிவைக் கொண்டிருக்கும். $NaCl$, KNO_3, HCl போன்றவற்றின் நீர்க்கரைசல்கள் வன் மின்பகு பொருட்களுக்கு உதாரணங்களாகும். நீர்க் கரைசலில் பகுதியாக அயனாக்கமடையும் மின்பகு பொருட்கள் மென் மின்பகுபொருட்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. புரண்ஸ்ரெட்டின் மென் அமிலங்கள் மென்மூலங்கள் CH_3COOH, NH_3, H_2O போன்றவை மென்மின்பகுபொருட்களுக்கு உதாரணங்களாகும்.

நீர்க்கரைசலில் அயன்களைத்தராத பதார்த்தங்கள் வேறோர் வகையிலடங்கும். இவை மின் பகாப் பொருட்கள் அல்லது காவலிகள் எனப்படுகின்றன. இவை மின்னைக் கடத்துவதில்லை. பென்சீன் (C_6H_6) மண்ணெய் போன்ற முனைவற்ற சேதனச் சேர்வைகள் மின்பகாப் பொருட்களுக்கு உதாரணங்களாகும்.

உரு 3.2 இல் காட்டப்பட்டவாறான நீளம் (ℓ) உம், குறுக்குமுகப்பரப்பு (A) யு முடைய ஓர் கற்பனை வடிவிலமைந்த கரைசலில் வைக்கப்பட்ட இரு எதிரெதிர் ஏற்றங்களைக் கொண்ட உலோக மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி, ஓர் மின்பகு கரைசலின் தடையையும் கடத்து திறனையும் அளவிடமுடியும்.



உரு 3.2 மின்பகு பொருட் கரைசலொன்றின் ஊடான கடத்துதிறன் மற்றும் தடைத்திறன்

3.1.1 கரைசலொன்றின் கடத்து திறனைப்பாதிக்கும் காரணிகள்.

கரைசலொன்றின் கடத்துதிறனைப் பல காரணிகள் பாதிக்கின்றன. அவையாவன, கரையத்தின் இயல்பு, கரையத்தின் செறிவு, கரைசலின் வெப்பநிலை ஏற்றங்காவிகளின் அசையுந் தகவு மேற்படி காரணிகளில் தங்கியிருப்பதனாலும் ஏற்றங்காவிகளின் அசையுந் தகவில் கடத்துதிறன் தங்கியிருப்பதனாலும் மேற்படி காரணிகள் யாவுமே கடத்தும் திறனைப்பாதிக்கின்றன. அசையுந்தகவுடைய ஏற்றங்காவிகள் அல்லது அயன்களின் இருப்பைத் தீர்மானிப்பதில் கரையத்தின் இயல்பு முக்கிய பங்கை வகிக்கின்றது.

முற்றாகக் பிரிகையடைவதன் மூலம் அயன்களை ஆக்குவதனால் KCl , NaCl போன்ற வலிமையான மின்பகுபொருட்களின் நீர்க்கரைசல்கள் மின்னைக் கடத்தக் கூடியதாக வுள்ளன. இருப்பினும் திண்ம நிலையில் இவ்வன்மின்பகுபொருட்களில் அயன்கள் அசையும் தகவு அற்றதன்மை காணப்படுவதனால் அவை மின்னைக் கடத்துவதில்லை. இத்தகைய திண்ம மின்பகு பொருட்கள் உருகிய நிலைக்குக் கொண்டுவரப்படும்போது NaCl (l) அயன்கள் அசையுந்தகவு ள்ளதாக ஆக்கப்படுவதனால் மின்னைக் கடத்துகின்றன. மற்றொரு வகையில் கூறினால், மென்ன மிலங்கள், மென்காரங்கள் நீர்க்கரைசல்களில் நீருடன் தாக்கமுற்று பகுதியாக அயனாக் கமடைந்து, அயன்களை ஆக்குவதனால் மின்னைக்கடத்தக் கூடியதாகவுள்ளன.

உதாரணம் : 3.1

பின்வரும் பதார்த்தங்களுள் எது நீரில் கரைந்தவுடன் மின்னைக்கடத்தும்?

a) மேசையுப்பு **b)** குளுக்கோசு **c)** வினாகிரி

விடை:

a) மேசையுப்பின் இரசாயனச் சூத்திரம் NaCl. இது நீரில் முற்றாகக் கரைந்து Na^+, Cl^- போன்ற அயன்களை ஆக்குகின்ற ஓர் மின்பகுபொருள் ஆகும். நீரில் கரைந்து அயன்களை ஆக்கும் தன்மை இருப்பதனால் மேசையுப்பானது மின்னைக் கடத்தக் கூடிய இயல்பைக் கொண்டுள்ளது.

b) குளுக்கோசு $C_6H_{12}O_6$ என்ற இரசாயனச் சூத்திரத்தையுடைய ஓர் சேதனச் சேர்வை.இது நீரில் கரையும்போது அயன்கள் எதையும் ஆக்குவதில்லை. அந்த வகையில் குளுக் கோசுக் கரைசல் மின்னைக்கடத்துவதில்லை.

c) வினாகிரி அதிகளவில் அசற்றிக்கமிலத்தைக் (CH_3COOH) கொண்டுள்ளது. அசற் றிக்கமிலமானது மென்னமிலமாக இருப்பதனால் பகுதியாகப்பிரிகையடைந்து நீர் கரைசலில் H_3O^+, CH_3COO^- போன்ற அயன்களைக் கொண்டுள்ளது. அந்த வகையில் வினாகிரிக்கரைசல் மின்னைக் கடத்தக் கூடியதாகவுள்ளது.

கரைசலொன்றின் கடத்துதிறனைப் பாதிக்கும் மற்றொரு முக்கிய காரணியாக இருப்பது செறிவு ஆகும். ஐதாக்கப்பட்ட நீர்க்கரைசலின் செறிவானது குறைவடையும்போது கடத்தும் திறனும் குறைவடைகின்றது. ஐதாக்கத்தினால் அயன்களின் அளவும் அயன்களிற்கிடையிலான இடைக்கவர்ச்சியும் குறைவதனால் இது ஏற்படுகின்றது.

அட்டவணை 3.1 298 K யில் வெவ்வேறு நீர் மாறிலிகள் மற்றும் கரைசல்கள் ஆகியவற்றின் கடத்துதிறன்கள்

மாதிரி	**கடத்துதிறன் / μS cm^{-1}**
காய்ச்சி வடித்த நீர்	1 – 2
0.01 mol dm^{-3} KCl கரைசல்	1,480
0.10 mol dm^{-3} KCl கரைசல்	12,400
1.0 mol dm^{-3} KCl கரைசல்	110,000
கிணற்று நீர்	100 – 200
குழாய் நீர்	50 – 150
கடல் நீர்	40,000

μS : **மைக்கிரோ சீமன்ஸ் (Micro Siemens)**

அட்டவணை 3: 1298 K இல் வேறுபட்ட நீர்மாதிரிகள் மற்றும் கரைசல்களின் கடத்துதிறன்

அளவிடப்பட்ட கடத்துதிறன் பெறுமானங்களில் கரைசலின் வெப்பநிலையும் கருத்திற்கொள்ளத் தக்க அளவிலான செல்வாக்கைச் செலுத்துகின்றது. வெப்பநிலையை அதிகரிக்கும்போது அயன்களின் கதி அதிகரிப்பதன் காரணமாகக் குறித்த செறிவுடைய கரைசலின் கடத்துதிறனும் அதிகரிக்கின்றது. இந்தப் பாதிப்பானது கீழ்க்காட்டப்படும் அட்டவணை 3.2 மூலம் தெளிவாக விளங்கப்படுத்தப்படுகின்றது.

அட்டவணை 3.2 வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் KCl (aq) கரைசல்களின் கடத்துதிறன்

செறிவு / mol dm^{-3}	**கடத்துதிறன்**/ μS cm^{-1}		
	0 °C	13 °C	25 °C
1.00 KCl கரைசல்	6.5×10^4	9.8×10^4	1.1×10^5
0.10 KCl கரைசல்	7.2×10^3	1.1×10^4	1.3×10^4
0.01 KCl கரைசல்	7.8×10^2	1.2×10^3	1.4×10^3

அட்டவணை 3.2 வேறுபட்ட வெப்பநிலைகளில் மற்றும் செறிவுகளில் KCl (aq) இன் கடத்துதிறன்

குறித்த ஒரு வெப்ப நிலையில் ஒரு மின்புலத்தில் அயன் ஒன்றினால் காவப்படும் மின்னோட்ட மானது அயன்களின் செறிவிலும் அவற்றின் கதியிலும் தங்கியிருக்கும். ஓர் அயனின் கதியானது அதன் ஏற்றம், அளவு மற்றும் பிரயோகிக்கப்படும் மின்புலத்தின் அழுத்தப்படித்திறன் என்பவற்றில் தங்கியிருக்கும். அட்டவணை 3.3 இற்கு இணங்க, H^+, OH^- அயன்கள் ஒப்பீட்டளவில் சிறிய பருமன் கொண்டவையாக இருப்பதனால் மிக உயர் கதிகளைக் கொண்டவையாக இருக் கின்றன. அந்த வகையில் நீர்க்கரைசலொன்றின் கடத்தும் வலுவிற்கு இவ்வயன்கள் பாரிய பங்களிப்பைச் செய்கின்றன.

அட்டவணை 3.3 298 K யில் **/ V cm^{-1}** அழுத்தப்படித்திறனின் கீழ் ஒரு நீர்க்கரைசலில் அயன்களின் கதிகள்

அயன்	கதி/ mm min^{-1}	அயன்	கதி/ mm min^{-1}
H^+	2.05	NO_3^-	0.40
OH^-	1.12	Cl^-	0.42
Na^+	0.29	SO_4^{2-}	0.88
K^+	0.42	Ca^{2+}	0.67

அட்டவணை 3.3 298 K யில் **/ V cm^{-1}** அழுத்தப்படித்திறனில், நீர்க்கரைசலில் அயன்களின் கதிகள்

நீர் மாதிரியிலுள்ள அயனின் அளவு பற்றி ஆராயும்போது, கரைசலின் கடத்துதிறன் முக்கிய பங்கை வகிக்கின்றது. நடைமுறையில் கரைசல்களின் கடத்துதிறனை அளவிடக் கடத்துதிறன்மானிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அத்தகைய அளவீடுகள் உவர்த்தன்மையை மதிப்பிடவும், கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கணிக்கவும் மற்றும் பல பிரயோகங்களுக்கும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

3.2 சமனிலையில் மின்வாய்கள்

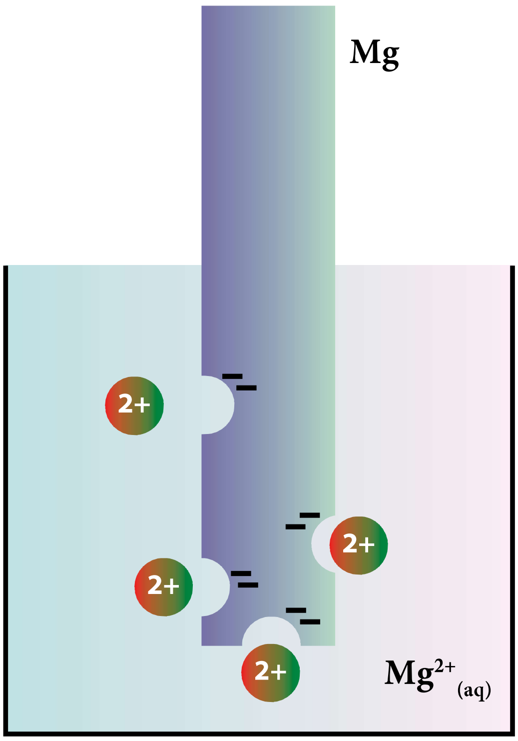
3.2.1 உலோக - உலோக அயன் மின்வாய்

மின்வாய்ச் சமனிலையின் விபரங்கள் பற்றிக் கலந்துரையாடுவதற்கு முன்பாக, ஒரு மின்வாயை உருவாக்குவதன் அடிப்படை எண்ணக்கருக்களாக இருக்கக்கூடிய கரைசல்களில் உலோகங்களின் தாக்கும் தன்மைகள் பற்றி அறிந்திருத்தல் பயனுள்ளதாக இருக்கும். உலோகங்களின் தாக்கங்களின்போது அவை இலத்திரன்களை விடுவித்து நேர் அயன்களை ஆக்கு கின்றன என்பதை நாம் அறிவோம்.

உதாரணமாக, $Mg^{2+}(aq)$, $Zn^{2+}(aq)$, $Cu^{2+}(aq)$ போன்ற அயன்கள், முறையே அவ்வுலோகங்கள் அவற்றின் அயன்களைக் கொண்ட கரைசல்களில் தாக்கமுறுவதனால் உருவாக்கபடுகின்றன. அத்துடன் பின்வரும் தாக்கத்தில் காட்டப்பட்டவாறாக நேர் மறை ஏற்றங்களையும் ஆக்கு கின்றன.

$$Mg\,(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e$$

இத்தாக்கம் பின்வருமாறு நிகழுகின்றது. முகவையொன்றிலுள்ள $Mg^{2+}(aq)$ அயன்களைக் கொண்ட கரைசலினுள் திண்ம Mg துண்டொன்றை அமிழ்த்தியவுடன் Mg அணுக்கள் இலத்திரன்களை இழந்து Mg^{2+} அயன்களாகக் கரைசலிற்குள் செல்வதற்கான நாட்டம் உருவாகும். உரு3.3 இல் காட்டப்பட்டவாறு Mg இல் இலத்திரன்கள் விடுவிக்கப்பட்ட நிலையில் காணப்படும்.

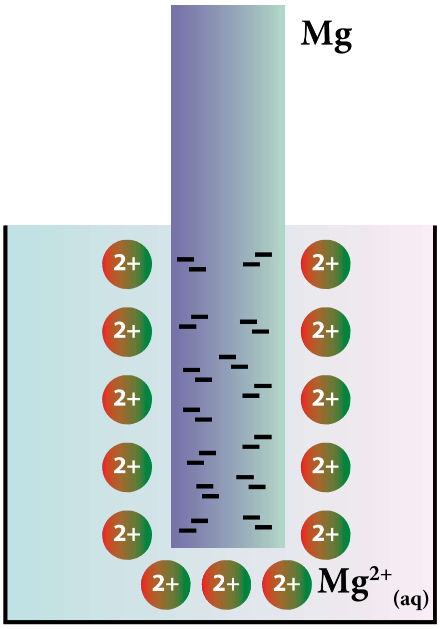


உரு 3.3 $Mg^{2+}(aq)$ அயன்களைக் கொண்ட நீர்க்கரைசலில் Mg - உலோகத்தின் நடத்தை

Mg^{2+} அயன்களைக் கொண்ட கரைசலினுள் Mg துண்டொன்றை அமிழ்த்தியவுடன், Mg இல் இலத்திரன்கள் விரைவாக உருவாக்கப்படும், இவ்விலத்திரன்கள் கரைசலில் காணப்படும் நேர் ஏற்றங்கொண்ட Mg^{2+} அயன்களின் ஓர் படலத்தால் சூழப்பட்டிருக்கும். இப்படையானது உலோகத்துண்டில் காணப்படும் எதிர் ஏற்றங்களால் கவரப்படுவதனால் உலோகத்துண்டிற்கு மிக நெருக்கமாக அமைந்திருக்கும்.

சில அயன்கள் நன்றாகக் கவரப்பட்டு தமது இலத்திரன்களை மீளப்பெற்று உலோகத் துண்டில் மீண்டும் ஒட்டிக்கொள்கின்றன. மேற்பரப்பிலிருந்து விடுவிக்கப்படுகின்ற அயன்களின் வீத மானது மேற்பரப்பில் மீள இணைகின்ற வீதத்திற்குச் சரிசமனாக அமையும் பொழுது ஓர் இயக்கச் சமனிலை எய்தப்படுகின்றது. அத்தருணத்தில் குறித்த ஓர் மாறாப் பெறுமானம் கொண்ட மறை ஏற்றங்கள் Mg துண்டிலும், மாறாப் பெறுமானம் கொண்ட Mg^{2+} அயன்கள் அத்துண்டைச் சூழவும் காணப்படும். இந்த இயக்கச்சமனிலையானது உரு 3.4 இல் காட்டப் பட்டுள்ளது. Mg துண்டில் காணப்படும் மறை ஏற்றங்கள் கரைசலில் காணப்படுகின்ற நேர் ஏற்றங்களால் சூழப்பட்டு சமப்படுத்தப்பட்டுக் காணப்படும். இவ்வாறான நிலை அடையப்படு கையில் நாம் அத்தொகுதியை ஓர் மின்வாயாக வரையறுக்க முடியும்.

"ஓர் உலோகமானது அதன் அயன்களுடன் இயக்கச் சமனிலையிலுள்ள ஓர் தொகுதியானது ஒரு மின்வாயாக வரையறுக்கப்பட முடியும்."



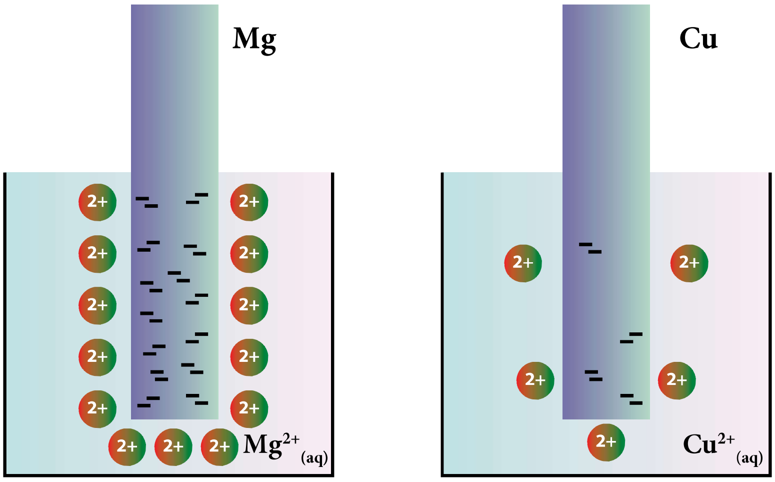
உரு 3.4 நீர்க் கரைசலில் இயக்கச் சமநிலையில் உள்ள Mg உலோகத்தின் நடத்தை

இரு வழிகள் மூலமாகச் சமனிலையானது ஏற்படுகின்றது என்பதனை மேற்படி விபரிப்புக் களிலிருந்து அவதானிக்க முடிகிறது. திண்ம Mg ஆனது Mg^{2+}(aq) அயன்களாக மாற்றப் படுவது ஒரு வழியாகும். கரைசலிலுள்ள Mg^{2+}(aq) அயன்கள் Mg உலோகமாக மாற்றப்படுவது மற்றொரு வழியாகவுள்ளது.

இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், ஒட்டுமொத்தத் தொகுதியும் ஒரு ஒட்சியேற்ற - தாழ்த்தல் தொகுதியாக இருப்பது வெளிக்காட்டப்படுகின்றது. ஒரு வழியில் Mg ஆனது ஒட்சியேற்றப் படுகின்றது. இன்னொரு வழியில் Mg^{2+}(aq) ஆனது தாழ்த்தப்படுகின்றது.

இதற்கிணங்க நீர் அல்லது கரைசலிற்கும், உலோகத்திற்குமிடையிலான இடைமுகத்தில் ஏற்றப் பிரிப்பு நிகழுகின்றது என்ற எண்ணப்பாட்டை நாம் பெற முடியும்.

ஏற்றப்பிரிப்பின் நாட்டமானது உலோகத்தின் தாக்குத்திறனில் தங்கியிருக்கும். உதாரணமாக Cu கோலைப் பயன்படுத்தும் போதுள்ள ஏற்றப்பிரிப்பானது Mg இனதை விடக் குறைவாகும். இது மின் இரசாயனவியலில் மூலகங்களின் தாக்குதிறன்களுடன் தொடர்புபடுத்தி விபரிக் கப்படுகின்றது. (இதன் விரிவான விளக்கம் வேறோர் பகுதியில் தரப்படும்)



உரு. 3.5 நீர்க்கரைசலில் இயக்கச் சமநிலையில் உள்ள Mg மற்றும் Cu உலோகங்களின் நடத்தைகள், Cu ஆனது Mg ஐக் காட்டிலும் குறைவான தாக்கம் கொண்டது Cu இல் இருந்து Cu^{2+} குறைந்த வேகத்தில் உருவாகும்.

பொதுவாக வெளியேற்றப்படுகின்ற எந்தவொரு அயனிலும் பெரும்பாலானவை தமது இலத்திரன்களைப் பெற்று மீண்டும் உலோகத்துடன் சேர்ந்து கொள்கின்றன.

உரு 3.5 இல் உள்ளவற்றுடன் ஒப்பிடுகையில் கரைசலில் சிறிதளவு உலோக அயன்கள், உலோகத்தில் குறைந்த அளவிலான ஏற்றம் இருத்தல் போன்ற நிலைமைகளிலும் சமனிலைப் புள்ளி எட்டப்படக்கூடியதாகவுள்ளது.

தொகுதிகளானவை இயக்கச் சமனிலையில் உள்ளபோது கீழ்க்காட்டப்பட்டுள்ளவாறாக இரு தாக்கங்கள் எழுதப்பட முடியும். அத்துடன் இருதொகுதிகளினதும் சமனிலைப் புள்ளிகளை ஒப்பிடுவதும் சாத்தியமானதாக இருக்கும்.

$$Mg^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Mg(s) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cu(s) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

உரு. 3.5 இற்கு இணங்க, சமனிலை 1 இன் நிலை, சமனிலை 2 இன் நிலையை விட அதிகளவில இடப்பக்கம் நோக்கியதாக இருக்கும். இரு சமனிலைகளும் எழுதப்பட்ட முறை பற்றிக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும்.

மரபு விதிகளின்படி, தாக்கமொன்று தாழ்த்தல் வகையாக இருக்குமாறு எல்லாச் சமனிலை களிலும் சமன்பாட்டின் இடது கைப்புறத்தில் இலத்திரன்கள் எழுதப்படுகின்றன.

மேற்படி இரு சந்தர்ப்பங்களிலும் சமனிலைத் தானங்கள் வேறுபட்டு இருக்கையில், சமனிலையை அடைவதற்கான ஏதுநிலை சில எண்களைப் புகுத்துவதனூடாக வெளிப்படுத் தப்படலாம். இது மின்வாய் அழுத்தம் என்ற பதத்துடன் நேரடியாகத் தொடர்புபட்டதாகவுள்ளது.

சமனிலையின் வேறுபட்ட நிலைகளை சில இலக்கங்களுடன் தொடர்புபடுத்துவதற்கான ஓர் எளிய முயற்சியாக இது அமைகிறது. கொள்கையளவில் இது இலகுவாக மேற்கொள்ளப் படக்கூடிய ஒன்றாகவுள்ளது. Mg இன் விடயத்தில் உலோகத்தின் மறைத் தன்மைக்கும் கரைசலில் அதனைச் சூழவுள்ள நேர்த்தன்மைக்குமிடையில் பாரிய அளவிலான வேறுபாடு காணப்படுகின்றது. Cu ஐ பொறுத்தவரையில் இவ்வேறுபாடுகள் மிகக்குறைவாக உள்ளன என்பதையும் இங்கு குறித்த மின்வாயின் இடைமுகத்திலுள்ள ஏற்றப்பிரிப்பின் காரணமாக அழுத்தம் ஏற்படுகின்றது என்பதையும் விளங்கிக்கொள்ளமுடிகிறது.

அழுத்தவேறுபாடானது வோல்ற்றளவாக பதிவு செய்யப்படலாம் பெரிய அளவிலான மறைத்தன்மை, நேர்த்தன்மை என்பவற்றிற்கிடையிலான வேறுபாடானது பெரிய அளவிலான ‘‘அழுத்தம்’’ ஆக இருக்கும். துரதிஸ்டவசமாக மேற்படி வோல்ற்றளவானது மேலே குறிப்பிட்ட தொகுதியுடன் ஒரு கருவியை இணைத்து அளவிப்படக்கூடிய சாத்தியமற்றதாகவுள்ளது.

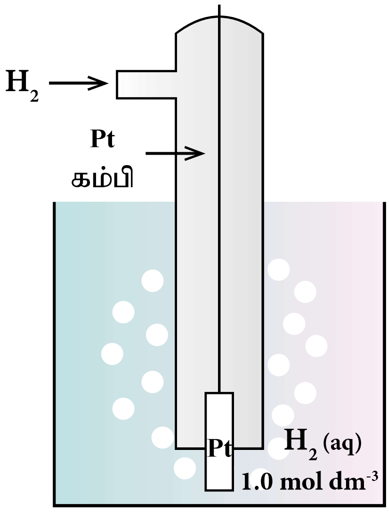
உலோகத்துண்டொன்றுடன் ஒரு வோல்ற்மானியை இலகுவாகத் தொடுக்கக்கூடியதாக இருந்த போதிலும், ஒரு கரைசலுக்கு அவ்வாறான தொடுப்பை ஏற்படுத்துவது ஓர் பிரச்சினையான விடயமாகவுள்ளது. கரைசலுக்கு ஏதாவதோர் தொடுப்பை ஏற்படுத்தினால் அதனைச் சூழ ஒத்த வகையான சமனிலை உருவாக்கப்படும்.

அந்த வகையில், பயன்படுத்தப்படுகின்ற உலோகத்துண்டினதும் தொடுப்பினதும் இணைந்த விளைவுகளால் சிறந்த அளவீடானது பெறப்படக்கூடியதாக இருக்கும். இதன் கருத்தானது கரைசலிற்கும் உலோகத்திற்குமிடையிலான தனி அழுத்தத்தை அளவிடுவது தேவையற்ற தாகவுள்ளது.

மாற்றேற்று மின்வாய் (Reference Electrode) என அழைக்கப்படுகின்ற ஒரு நியமத் தொகுதியுடன் அழுத்தத்தை ஒப்பிடுதல் போதுமானது. இங்கு பயன்படுத்தப்படும் தொகுதியானது நியம ஐதரசன் மின்வாய் என அழைக்கப்படுகின்றது. இது உரு. 3.6 இல் காட்டப் பட்டுள்ளது.

அலகு - 12 இல் (சமனிலை என்ற அலகில்) நாம் அறிந்து கொண்ட விடயம், ‘‘எந்த வொரு சமனிலையினதும் நிலையானது நிபந்தனைகளை மாற்றுவதனால் மாற்றப்படமுடியும்’’ என்பதாகும்.

நியம ஐதரசன் மின்வாயில் பின்வரும் நிபந்தனைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. 101325 Pa அல்லது 100 kPa, 1 atm அமுக்கமுடைய ஐதரசன் வாயு, 298K அல்லது 25^0C வெப்ப நிலை, 1.0 mol dm^{-3} செறிவுடைய H^+ ஐக் கொண்ட கரைசல்.



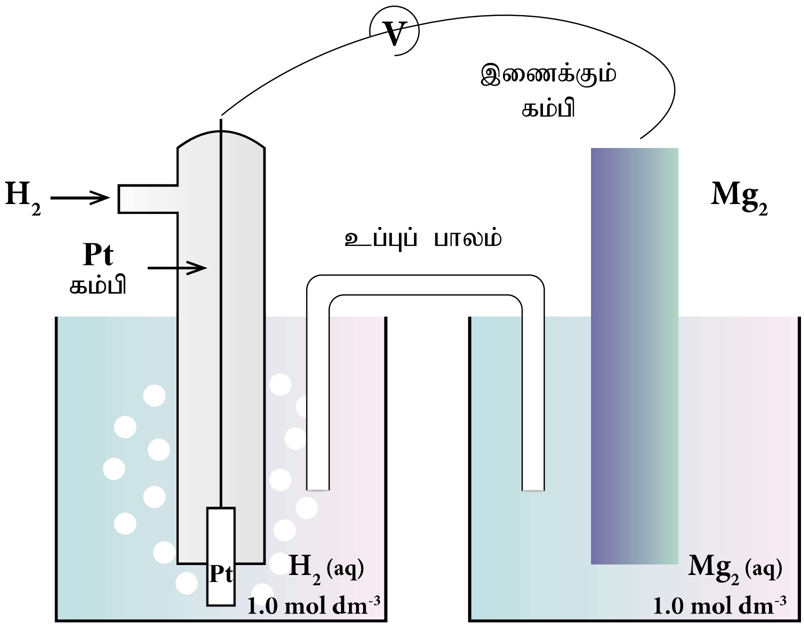
உரு. 3.6 நியம ஐதரசன் மின்வாய்

இம்மின்வாயில் ஐதரசன் வாயுவானது துளையுடைய பிளாற்றினத்தின் மேலாகவும் பாயும் போது ஐதரசன் மூலக்கூறுகளுக்கும் ஐதரசன் அயன்களுக்குமிடையில் ஓர் சமனிலை ஏற்படு கின்றது. இச்சமநிலை பிளாற்றினத்தினால் ஊக்குவிக்கப்படுகின்றது.

தரப்பட்ட ஒரு மின்வாயின் அழுத்தத்தை எவ்வாறு நாம் அளவிடலாம் என நாம் அறிவோம்.

$$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$$

இந்த அளவீட்டில், உதாரணமாக நியம ஐதரசன் மின்வாயத் தொகுதியடன் இணைக்கப் படுகின்றது. முன்னதாக, Mg^{2+} அயன்களைக் கொண்ட கரைசலில் Mg துண்டொன்றை வைத்து, பிளாற்றினம் கம்பியினால் வோல்ற்றுமானி தொடுக்கப்படுவதைக் கருத்திற் கொள்க. இங்கு உரு. 3.7 இல் காட்டப்பட்டுள்ளவாறாக உப்புப்பாலமொன்று இடைப்புகுத்தப்படுகின்றது.



உரு. 3.7 நியம ஐதரசன் மின்வாயைப் பயன்படுத்தி மின்வாய் அழுத்தங்களை அளத்தல்

இங்கு உப்புப்பாலமானது, ஓர் திரவ சந்தியை ஆக்கி மின்சுற்றைப் பூர்த்தியாக்குவதற்காக இடைப்புகுத்தப்படுகின்றது. இது KNO_3 போன்ற மின்பகுபொருட்களினால் நிரப்பப்பட்ட ஓர் கண்ணாடிக்குழாயாக உள்ளது. அதன் முனைகள் இருமுகவைகளிலுமுள்ள பதார்த்தங்கள் ஒன்றுடனொன்று கலந்துவிடாமல் தடுப்பதற்காக பருத்திப் பஞ்சினால் அல்லது ஏகார் ஜெல்லினால் அடைக்கப்பட்டதாக உள்ளது.

ஒவ்வொரு பக்கத்திலுமுள்ள தனித்தனி மின்வாய்கள் ஒவ்வொன்றும் ஓர் அரைக்கலம் என வரையறுக்கப்படும். இரு முகவைகளினுள்ளும். காணப்படுகின்ற பதார்த்தங்களுடனும் தாக்கமுறாத ஓர் மின்பகுபொருளானது உப்புப் பாலத்தை ஆக்கப் பயன்னடுத்துவதற்குத் தெரிவு செய்யப்படவேண்டியுள்ளது.

இரு மின்வாய்களும் தொடுக்கப்பட்டவுடன் இரு மின்வாய்களிலும் ஆக்கப்படுகின்ற இரு சமனிலைகளும் பின்வருமாறு அமைகின்றன.

$$Mg^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Mg(s)$$

$$2H^{+}(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$$

Mg ஆனது ஐதரசனை விட தனது அயன்களை ஆக்கும் வலு உயர்வாகக் கொண்டது. அந்த வகையில் Mg/Mg^{2+} சமனிலை நிலையானது H_2/H^+ இன் சமனிலை நிலையை விட அதிக அளவு இடது புறமாக அமையும். அதாவது Mg துண்டில் இலத்திரன் உருவாகும் அளவானது பிளாற்றினம் துண்டில் உருவாவதை விட மிக அதிகம். இந்த வகையில் இரு மின்வாய்களின் ஏற்றங்களுக்கிடையில் பெரிய அளவிலான வேறுபாடொன்று காணப்படும். இவ்வாறாக, வோல்ற்மானியால் அளவிடப்படக்கூடிய அழுத்த வேறுபாடொன்று உருவா கின்றது.

மேலே $Mg^{2+}(aq)/ Mg(s)$ க்கு குறிப்பிடப்பட்ட பெறுமானமானது உண்மையில்
$Mg^{2+}(aq)/ Mg(s)$ தொகுதியின் நியம மின்வாய் அழுத்தமாக இருக்கும்.

நியம நிபந்தனைகளின் கீழ் ஒரு உலோக-உலோக அயன் மின்வாயானது ஐதரசன் மின் வாயுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளபோது அளவிடப்படுகின்ற மின்வாய் அழுத்தமானது அவ் உலோக-உலோக அயன் சோடியின் நியம மின்வாய் அழுத்தம் எனக் கொள்ளப்படுகின்றது. அதாவது ஒவ்வொரு E^Θ பெறுமானமும் சமனிலையின் நிலையானது ஐதரசன் சமனிலையின் இடது அல்லது வலது புறத்தில் அமைந்துள்ளது என்பதனைக் காட்டுகின்றன. சமனிலை நிலைகளில் உள்ள வேறுபாடானது உலோக மின்வாயில் உருவாக்கப்படுகின்ற இலத்தி ரன்களின் எண்ணிக்கைக்கும் ஐதரசன் மின்வாயின் பிளாற்றினம் தகட்டில் உருவாக்கப்படும் இலத்திரன்களின் எண்ணிக்கைக்கம் உள்ள வெறுபாட்டினால் உருவாக்கப்படுகின்றது. இங்கு மரபு விதிகளுக்கமையப் பிளாற்றினம் மேற்பரப்பில் உருவாக்கப்படுகின்ற இலத்திரன்களின் எண்ணிக்கையானது புறக்கணிக்கத்தக்க அளவில் இருப்பதாகக் கருதப்படுகின்றது. அறை வெப்பநிலையில் நியம ஐதரசன் மின்வாயின் நியம மின்வாய் அழுத்தமானது 0.00V என எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றது. உருவாக்கப்படுகின்ற அழுத்த வேறுபாடானது “அழுத்தம்” ஆக வோல்ற்மானியால் அளவீடு செய்யப்படுகின்றது.

Mg ஆனது அதிகளவிலான எதிர்த்தன்மையை கொண்டிருப்பதனால் அதன் அழுத்தமானது 2.37V ஆகவும் அளவிடப்பட்டுள்ளதனால் Mg ஆனது எதிர் மின்வாயாகவும் ஐதரசன் நேர் மின்வாயாகவும் இருப்பதனை நாம் அறிவோம். அந்த வகையில் இன் நியம மின்வாய் அழுத்தமானது, $E^{\Theta}= -2.37V$ ஆகும்.

இதனையொத்த அளவீடுகள் $Cu^{2+}(aq)/ Cu(s)$ மின்வாயில் மேற்கொள்ளப்படும் வேளையில், Cu ஆனது ஐதரசனை விடக் குறைவாகவே தனது இலத்திரன்களை உருவாக்க முற்படு கின்றது.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cu(s)$$

$$2H^{+}(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$$

அந்த வகையில், ஐதரசன் மின்வாயின் சமனிலை நிலையானது மேலும் இடது புறமாக அமையும். ஆதனால் Cu மின்வாயில் ஐதரசன் மின்வாயின் பிளாற்றினம் தகட்டில் உருவாவதை விடக் குறைந்த எண்ணிக்கையிலான இலத்திரன்களே உருவாக்கப்படும். அந்த வகையில் இரு மின்வாய்களிலும் காணப்படும் மின் ஏற்றங்களுக்கிடையிலான வேறுபாடானது மிகக் குறைவாக இருக்கும். அது +0.34V ஆக அளவீடு செய்யப்பட்டுள்ளது.

(ஏதாவது மின்னோட்டம் பாயின், அளவிடப்படும் வோல்ற்றளவு குறையும்)

மின்வாய்க் குறியீடுகள்

ஐதரசன் மின்வாயானது கீழ்வரும் முறையில் குறியீடு செய்யப்படுகின்றது.

நிலைக்குத்துக்கோடு கரைசலுக்கும் வாயு H_2 இடையிலான எல்லையைக் காட்டுகின்றது.

$$\mathbf{Pt(s)\,|\,H_2(g)\,|\,H^+(aq)}$$

நிலைக்குத்துக்கோடு P^+ மற்றும் H_2 வாயுவிற்கிடையிலான இடைமுகத்தைக் காட்டுகின்றது.

மேற்படி விபரிப்புக்களிலிருந்து நாம் அறிந்து கொள்ளக் கூடியது யாதெனில், நியம நிபந்தனைகளின் கீழ் ஐதரசன் மின்வாயுடன், நியம நிபந்தனைகளின் கீழ் உலோக - உலோக அயன் மின்வாயானது இணைக்கப் படும்போது அளவிடப்படும் அழுத்த வேறுபாடானது, உலோக - உலோக அயன் மின்வாயின் நியம அழுத்தமாக இருக்கும்.

மின்வாய் அழுத்த அளவீடுகள் ஐதரசன் பங்கு கொள்ளும் சமனிலைக்கேற்ப உலோக - உலோக அயன் சமனிலையின் நிலை அமையுமிடத்தைத் தீர்மானிக்க உதவுகின்றது.

சில நியம மின்வாய் அழுத்தங்கள் கீழ்வரும் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

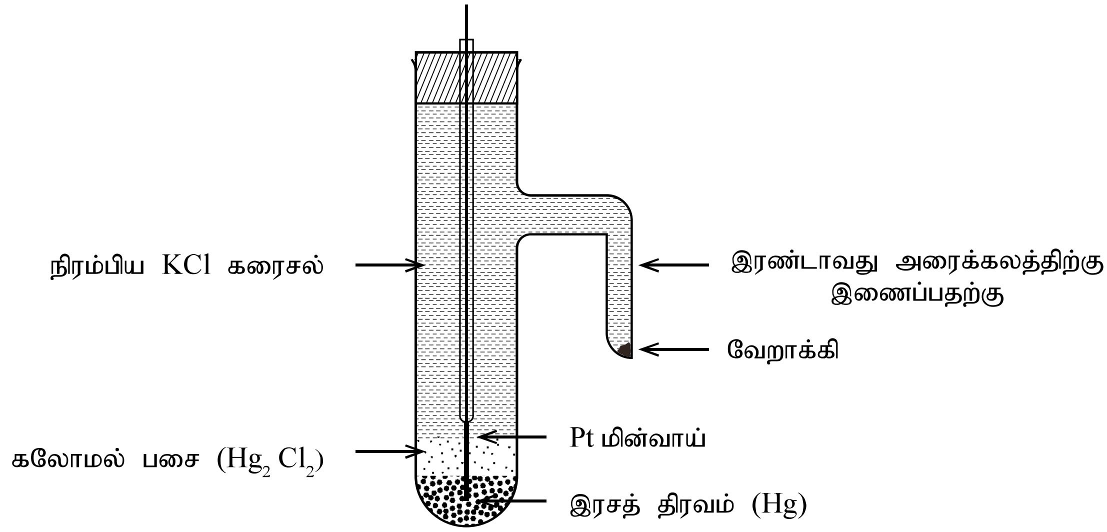
உலோக - உலோக அயன் சேர்க்கை	E^Θ / V
$Mg^{2+}(aq)/ Mg(s)$	-2.37
$Zn^{2+}(aq)/ Zn(s)$	-0.76
$Cu^{2+}(aq)/ Cu(s)$	+0.34
$Ag^{+}(aq)/ Ag(s)$	+0.80

இவ் அழுத்தங்களை E^Θ பெறுமானங்களுடன் ஒப்பிடுகையில், சமனிலை நிலைகளில், இடது புறம் அதிகமாக நகர்வை கொண்டவற்றின் E^Θ பெறுமானம் மிக உயர்வானதாக இருக்கும். ஏனெனில் அவை விரைவாகத் தாமாகவே இலத்திரன்களை விடுவித்து, அவற்றை உலோக மேற்பரப்பில் விட்டுவிடுகின்றன. தாமாகவே இலத்திரன்களை விடுவிக்காதவற்றின் சமனிலை நிலைகள் மேலும் வலப்பக்கமாக நகர்ந்திருப்பதைக் காணலாம். அவற்றின் E^Θ பெறுமா னங்கள் அதிக நேர்ப்பெறுமானம் கொண்டவையாகக் காணப்படும்.

மேற்படி உலோக - உலோக மின்வாய்களுடன் மேலதிகமாக வேறுவகையான மின்வாய்களும் உள்ளன.

3.2.2 உலோக - நீரில் கரையாத உப்புக்களின் மின்வாய்

ஒரு மின்வாயை வரையறுப்பதற்கு ஒரு மூலகத்தின் ஒட்சியேற்றப்படும், தாழ்த்தப்படும் இனங்கள் பிரசன்னமாயிருத்தல் அவசியமாகவுள்ளது. அதற்கேற்ற வகையில் உலோகத்தின் ஒத்த மூலகத்தை உப்பில் கொண்டுள்ள உப்புடன் உலோகமானது தொடர்பில் உள்ளபோது அத்தகைய மின்வாயானது உலோக-கரைதகவற்ற உப்புக்களின் மின்வாய் என அழைக்கப் படுகின்றது. கலோமல் மின்வாய், வெள்ளி- வெள்ளி குளோரைட்டு மின்வாய்கள் இத்தகைய மின்வாய்களுக்கு உதாரணங்களாக உள்ளன.



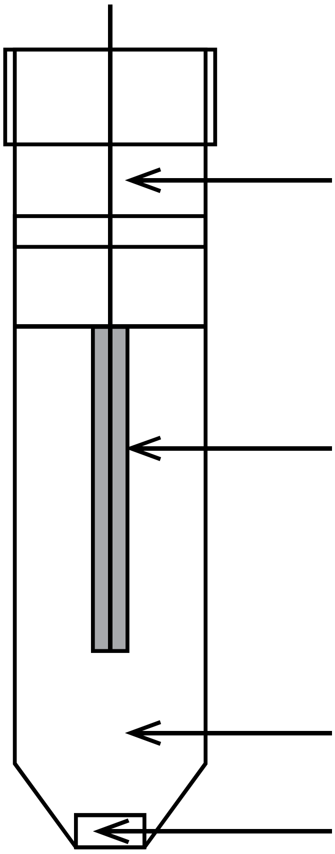
$$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$$

உரு. 3.8 கலோமல் மின்வாயை விளக்கமாகக் காட்டுகின்றது.

இங்கு ஒரு பிளாற்றினம் கம்பியானது புறச்சுற்றில் மின் இணைப்பை ஏற்படுத்தப் பயன்படுத் தப்படுகின்றது. பொற்றாசியம் குளோரைட்டுக் கரைசலின் நிரம்பிய கரைசலானது மின்கடத் தலுக்காகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றது. Ag-AgCl மின்வாயானது மற்றொரு உலோக – நீரில் கரையாத உப்புக்களின் மின்வாயிற்கு உதாரணமாகவுள்ளது. இம் மின்வாயின் முக்கிய பகுதிகளாவன,

மின்பகுபொருளான KCl உடன் தொடர்பில் காணப்படும் AgCl இனால் படலமிடப்பட்ட ஒரு வெள்ளிக் கம்பியைக் கொண்டிருப்பதாகும்.

Ag-AgCl மின்வாயின் முக்கிய பகுதியாக இருப்பது வெளிக்கரைசலுடன் மின்வாயை இணைக்கின்ற முனையாகும். (இம்முனையானது ceramic, vycor, quartz, கண்ணாடி நார்கள் என்பவற்றால் ஆக்கப்பட்டது.)



$$AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^{-}(aq)$$

உரு 3.9 ஆனது (வெள்ளி - வெள்ளிக் குளோரைட்டு) (Ag-AgCl) மின்வாயை விளங்கப்படுத் துகின்றது.

பொதுவாக கலோமல் மின்வாயினதும், Ag-AgCl மின்வாயினதும் மின்வாய் அழுத்தங்கள் பரிசோதனை வேளைகளில் தொடர்ந்தும் மாறாமல் இருப்பதனால் இவை மாற்றேற்று மின்வாய்களாக அறியப்பட்டுள்ளன.

3.2.3 வாயு மின்வாய்கள்

ஐதரசன் மின்வாய்

நியம ஐதரசன் மின்வாய், வாயு மின்வாய்களுக்கு ஒரு உதாரணமாகும். இங்கு பயன்படுத் தப்படுகின்ற நியம நிபந்தனைகளாவன, $1.0\ mol\ dm^{-3}$ செறிவுடைய H^+, 1 atm அமுக்கமுடைய ஐதரசன் வாயு, 298K அல்லது 25^0Cயிலுள்ள தொகுதியின் வெப்பநிலை. முன்னர் விபரிக்கப் பட்டதைப் போல இதன் மின்வாய் அழுத்தமானது 0.00V ஆக வரையறுக்கப்படடுள்ளது.

$$2H^+(aq) + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$$

குளோரின் மின்வாய்

குளோரின் ஓர் ஒட்சியேற்றும் கருவியாக நன்கு அறியப்பட்டுள்ளது. மின் இரசாயனத் தொடரானது பதார்த்தங்களை அவற்றின் ஒட்சியேற்றும், தாழ்த்தும் இயல்புகளுக்கு ஏற்ப வரிசைப்படுத்துவதாக அமைகின்றது. குளோரின் போன்ற சில வாயுக்களின் மின்வாய்த் தாக்கங்கள் பற்றிய சில பார்வைகளையும் இது ஏற்படுத்துகின்றது.

மேலே மேற்கொண்டதைப் போன்று நாம் சமனிலையின் நிலையை ஐதரசன் சார்பாக அள விடமுடியும்.

$$Cl_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$$

வழமைபோன்று சமனிலையொன்றில் சமன்பாட்டின் இடதுகைப்புறத்தில் இலத்திரன்கள் எழுதப் படுவது கவனிக்கத்தக்கது. அதனால்த்தான் குளோரின் வாயுவானது தாக்கத்தில் தாழ்த்தப் படுவதைக் காட்டுவதற்காக வலது பக்கத்தில் எழுதப்படுவதை விட இடது பக்கத்தில் எழுதப் படுகின்றது.

குளோரினைப் பொறுத்த வரையில், ஐதரசனைப் போன்று, ஒரு அரைக்கலமானது, $1.0\ mol\ dm^{-3}$ செறிவுடைய குளோரைட்டு அயன்களைக் கொண்ட கரைசல்களில் அமிழ்த்தப்பட்ட பிளாற்றினம் மின்வாய் மீது குளோரின் வாயுவைக் செலுத்துவதன் மூலம் உருவாக் கப்படலாம்.

குளோரைட்டு அயன்கள் இலத்திரன்களை இழப்பதையும் அந்த வகையில் கலமானது நேர் அழுத்த வேறுபாட்டைக் கொண்டிருப்பதனையும் அவதானிக்க முடியும்.

3.2.4 தாழ்த்தேற்ற மின்வாய்கள் - Redox Electrodes

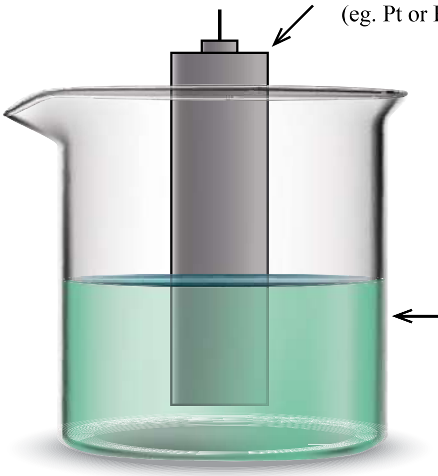
இவ்வகை மின்வாய்கள் பொதுவாகத் தாழ்த்தலேற்றத் தாக்கங்கள் நிகழும் கலங்களில் காணப்படுகின்றன. குறித்த ஒரு தாழ்த்தேற்று மின்வாயானது வரையறுக்கப்படும் போது ஒட்சியேற்றப்படும் தாழ்த்தப்படும் இனங்கள் இரண்டும் கரைசலில் இருத்தல் வேண்டும். புறச்சுற்றில் இணைப்பை ஏற்படுத்தப் பிளாற்றினம் கம்பி பயன்படுத்தப்பட முடியும். அத்தகைய ஒரு தாழ்த்தேற்ற மின்வாயானது உரு 3.10 இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

Fe^{2+}/Fe^{3+} தாழ்த்தேற்று மின்வாய்த் தொகுதி

Fe^{2+} அயன்கள் இலகுவாக Fe^{3+} அயன்களாக ஒட்சியேற்றப்பட முடியும். அத்துடன், Fe^{3+} அயன்கள் இலகுவாக Fe^{2+} அயன்களாகத் தாழ்த்தப்படவும் முடியும். சமனிலையானது பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$Fe^{3+} (aq) + e \rightleftharpoons Fe^{2+} (aq)$$

இதன் தாழ்த்தேற்ற அழுத்தத்தை அளவிட 1.0 mol dm^{-3} செறிவுடைய Fe^{2+} ,Fe^{3+} அயன்கள் கொண்ட கரைசலுள்ள முகவையினுள் ஒரு பிளாற்றினம் மின்வாய் வைக்கப்பட்டு அது ஐதரசன் மின்வாயுடன் இணைக்கப்பட வேண்டும்.



உரு 3.10 Fe^{2+}/Fe^{3+} தாழ்த்தேற்று மின்வாய்த் தொகுதி [Fe^{3+} (aq) + e $\rightleftharpoons$ Fe^{2+} (aq)]

- *நியமக் குறியீடுகளுக்கமைய மின்வாய்கள் எழுதப்படும் போது, அவத்தைகளின் எல்லைகள் ஒரு நிலைக்குத்துக் கோட்டால் வேறுபடுத்தப்பட வேண்டும். "|"*

உதாரணம் : வாயு மின்வாய்கள் : **$Pt(s)/O_2(g)/OH^-(aq)$**

- *ஒவ்வொரு இரசாயன இனங்களை அடுத்து அவற்றின் பௌதிக நிலைகள் குறிக்கப்பட வேண்டும். தேவையேற்படும் இடங்களில் அவற்றின் பௌதிக நிபந்தனைகள் (செறிவு, வெப்பநிலை போன்றவை) எழுதப்படல் வேண்டும்.*

உதாரணம் : தாழ்த்தேற்று மின்வாய் **$Pt(s)|Fe^{2+}(aq,1\ mol\ dm^{-3}), Fe^{3+}(aq,1\ mol\ dm^{-3})$**

கீழ்வரும் அட்டவணையானது வேறுபட்ட மின்வாய் வகைகளைக் காட்டுகின்றது.

மின்வாய் வகை	நியமக் குறியீடு	தாழ்தோற்றச்சோடி	தாழ்த்தல் அரை அயன் தாக்கம்
உலோக உலோக அயன்கள்	$M(s)\vert M^{n+}(aq)$	$M(s)/M^{n+}(aq)$	$M^{n+}(aq) + ne \rightarrow M(s)$
	$Zn(s)\vert Zn^{2+}(aq)$	$Zn(s)/Zn^{2+}(aq)$	$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Zn(s)$
	$M(s)\vert MXn(s)\vert X\text{-}(aq)$	$M(s)/MXn(s)$	$MXn(s) + ne^{-} \rightarrow$ $M(s) + nX^{-}(aq)$
உலோக கரையாத உப்பு	$Ag(s)\vert AgCl(s)\vert Cl\text{-}(aq)$	$Ag(s)/Ag^{+}(aq)$	$AgCl(s) + e \rightarrow$
			$Ag(s) + Ch^{-}(aq)$
	$Pt(s)\vert Hg(l)\vert Hg_2Cl_2(s)\vert Cl^{-}(aq)$	$Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)$	$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightarrow$ $2Hg(l) + 2Cl\text{-}(aq)$
வாயு	$Pt(s)\vert X_2(g)\vert X^{+}(aq)$	$X_2(g)/X^{+}(aq)$	$X^{+}(aq) + e \rightarrow ½X2(g)$
	$Pt(s)\ \vert X_2(g)\ \vert X^{-}(aq)$	$X^{-}(aq)/X_2(g)$	$½X_2(g) + e \rightarrow X^{-}(aq)$
	$Pt(s)\vert H_2(g)\vert H^{+}(aq)$	$H_2(g)/H^{+}(aq)$	$H^{+}(aq) + e \rightarrow ½H2(g)$
	$Pt(s)\vert O_2(g)\vert OH^{-}(aq)$	$OH^{-}(aq)/O_2(g)\vert$	$2O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e$ $\rightarrow 4OH^{-}(aq)$
தாழ்த்தோற்ற	$Pt(s)\vert M^{+}(aq),M^{2+}(aq)$ $Pt(s)\vert Sn^{2+}(aq),Sn^{4+}(aq)$	$M^{+}(aq)/M^{2+}(aq)$ $Sn^{2+}(aq)/Sn^{4+}(aq)$	$M^{2+}(aq) + e \rightarrow M^{+}(aq)$ $Sn^{4+}(aq) + 2e \rightarrow Sn^{2+}(aq)$

குறிப்பு :

மின்வாய்த்தாக்கமானது எழுதப்படும்போது மின்னோட்டம் கடத்தப்படுவதைக் காட்டுவதற்கு ஓர் தனித்த அம்புக்குறி பயன்படுத்தபடுகின்றது. மின்வாயானது தனியாகப் காணப்படும்போது சமனிலைக்கான அம்புக்குறி எழுதப்படும். அத்துடன் மின்வாய்த்தாக்கங்கள் எழுதப்படும்போ தெல்லாம் இரசாயனப்பதார்த்தங்களின் பௌதிக நிலைகள் குறிப்பிடப்படுதல் கட்டாய மானது. மேற்படி உதாரணங்களில் காட்டப்பட்டுள்ளவாறாக, அரைக்கலங்களின் மின்வாய் அழுத்தங்கள் தாழ்த்தல் அழுத்தங்களாகத் தரப்பட்டுள்ளதைக் கவனிக்க வேண்டியுள்ளது. (தாழ்த்தல் தாக்கத்திற்கான அழுத்தம்)

அந்த வகையில் வேறுபட்ட தாழ்த்தேற்றச் சமனிலைகளை அவற்றின் நியம மின்வாய் அழுத்தங்களுக்கேற்ப ஒழுங்குபடுத்துவதனால் ஓர் மின் இரசாயனத் தொடரை நாம் ஆக்க முடியும்.

அட்டவணை 3.5 இல் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு மிகவும் எதிரான $E^{\ominus}$ பெறுமானம் கொண்டவை மின் இரசாயனத் தொடரின் உச்சியிலும் மிகவும் நேரான $E^{\ominus}$ பெறுமானம் கொண்டவை அடியிலும் காணப்படும்.

அட்டவணை 3.5 : 298K இல் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நியமத் தாழ்த்தல் மின்னழுத்தங்கள்

தாழ்த்தல் அரை அயனாக்கம்	நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம்(E^0 / V)
$Li^+(aq) + e \rightarrow Li(s)$	-3.05
$K^{+}(aq) + e \rightarrow K(s)$	-2.93
$Ca^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Ca(s)$	-2.87
$Na^+(aq) + e \rightarrow Na(s)$	-2.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Mg(s)$	-2.36
$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Mn(s)$	-1.18
$2H_2O\ (l) + 2e \rightarrow H_2\ (g) + 2OH^-\ (aq)$	-0.83
$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Zn(s)$	-0.76
$Fe^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Ni^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Ni(s)$	-0.23
$Sn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Pb^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Pb(s)$	-0.13
$H^+(aq) + e \rightarrow 1/2H_2(g)$	0.0
$Sn^{4+}(aq) + 2e \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$AgCl(s) + e \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$	+0.27
$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$I_2(s) + 2e \rightarrow 2I^-\ (aq)$	+0.54
$Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Ag^+(aq) + e \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$Br_2(l) + 2e \rightarrow 2Br^-(aq)$	+1.09
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23
$Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Au^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Au(s)$	+1.40
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq)$	+2.05
$F_2(g) + 2e \rightarrow 2F^-(aq)$	+2.87

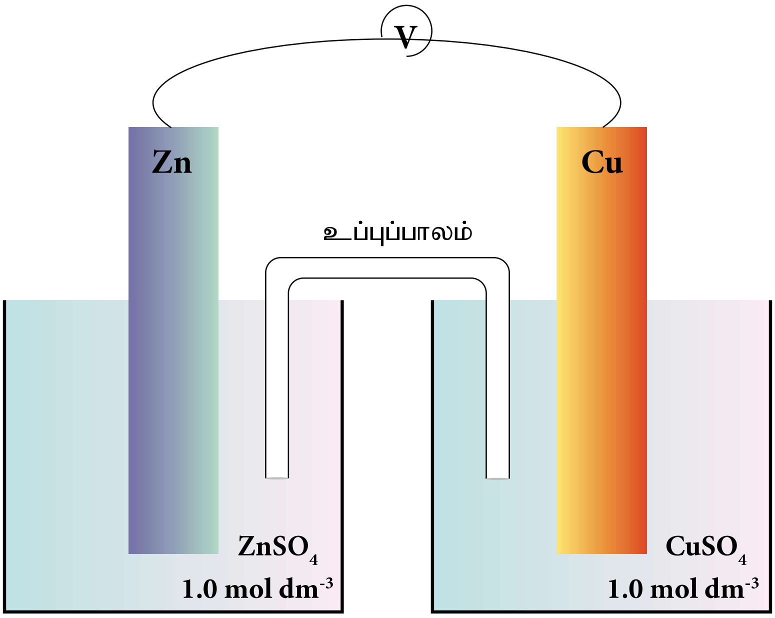
தாழ்த்தும் கருவிகள் மற்றும் ஒட்சியேற்றும் கருவிகள்:

வேறு இனங்களுக்கு இலத்திரன்களை வழங்கி அவற்றைத் தாழ்த்தும் இனங்கள் தாழ்த்தும் கருவிகள் எனப்படும். வேறு இனங்களிடம் இருந்து இலத்திரன்களை வாங்கி அவற்றைத் ஒட்சியேற்றும் இனங்கள் ஒட்சியேற்றும் கருவிகள் எனப்படும். Mg இலத்திரனை இழந்து Mg^{2+} அயனை இலகுவாக ஆக்கும். Mg சிறந்த தாழ்த்தும் கருவி ஆகும். Cu இலத்திரனை இழந்து Cu^{2+} அயனை ஆக்குவது கடினம். Cu சிறந்த தாழ்த்தும் கருவி அல்ல. Cu^{2+} இலத்திரனை ஏற்று Cu ஐ இலகுவாக ஆக்கும். Cu^{2+} சிறந்த ஒட்சியேற்றும் கருவி ஆகும். மின்-இரசாயனத் தொடரில் மேல்நோக்கிச் செல்லும் போது உலோகங்களின் தாழ்த்தும் வலிமை கூடிச்செல்லும். கீழ்நோக்கிச் செல்லும்போது உலோக அயன்களின் ஒட்சியேற்றும் வலிமை கூடிச்செல்லும். கூடிய எதிர் E^0 உடைய இனங்கள் இலத்திரன்களை இழக்கும் ஆற்றல் கொண்டவை, சமநிலை இடப்புறம் நகரும், வலிமைமிக்க தாழ்த்திகள். கூடிய நேர் E^0 உடைய இனங்கள் இலத்திரன்களை ஏற்கும் ஆற்றல் கொண்டவை, சமநிலை வலப்புறம் நகரும், வலிமைமிக்க ஒட்சியேற்றிகள். Na, Mg, Zn போன்ற உலோகங்கள் கூடிய எதிர் E^0 உடைய இனங்கள். இவை அணுக்களாக இருப்பதைக்காட்டிலும் அயன்களாக இருக்க நாட்டம் கொண்டவை. எனவே உயர் தாக்குதிறன் கொண்டவை. நியம ஐதரசன் மின்வாய்க்கு கீழே காணப்படும் உலோகங்களுக்கு இக்கருத்து எதிரானது. இரு உலோக மின்வாய்களை இணைக்கும் போது கூடிய எதிர் E^0 உடைய உலோகம் ஒட்சியேற்றமடைந்து அதன் அயன்களை ஆக்கும். இங்கு இணைக்கப்பட்டிருக்கும் மற்றைய உலோக அயன் தாழ்த்தப்படும்.

3.3 மின்னிரசாயனக் கலங்கள்

3.3.1 - மின்னிரசாயனக் கலங்களை அமைத்தல்

ஓர் அரைக்கலமானது ஐதரசன் மின்வாயுடன் இணைக்கப்பட்ட சந்தர்ப்பங்களில் நிகழ்ந்த விடயங்கள் தொடர்பான கற்றல்களில் ஈடுபட்டோம். இப்போது படம் 13.10 இல் ஓர் நாக அரைக்கலமும் செம்பு அரைக்கலமும் கரைசல்கள் உப்புப் பாலத்தினூடாகவும் மின்வாய்கள் வோல்ற்றுமானியுடனும் இணைக்கப்படும் போது என்ன நிகழும் என்பதைப் பார்ப்போம்.



உரு 3.1.1: Zn உம் Cu உம் கொண்ட இரு அரைக்கலங்கள் இணைக்கப்பட்டு ஓர் மின்னிரசாயன கலம் உருவாக்கப்பட்டது.

இவ் வகையான கலம் மின்னிரசாயனக் கலம் என வரையறுக்கப்படுகிறது. அதாவது ஓட்டம் மின்னிரசாயனமானது மின்பகு கரைசலுடன் தொடுகையில் உள்ள இரு மின்வாய்களைக் கொண்டதாகக் காணப்படும். ஓர் மின்னிரசாயனக் கலத்தில் பொதுவான ஓர் மின்பகு கரைசல் அல்லது ஓர் உப்புப் பாலத்தினால் இணைக்கப்பட்ட வித்தியாசமான மின்கரைசல்களிலும் வைக்கப்பட்ட மின்வாய்கள் கொண்டதாக அமையும். இரு வித்தியாசமான மின்கரைசல்களிலுள் மின்வாய்களைக் கொண்ட தொகுதிகளில் தோன்றும் அழுத்தம் “திரவச் சந்தி அழுத்தம்” எனப்படும். எனினும், இவ் அழுத்தமானது இரு மின்பகுகரைசல்களும் ஓர் உப்புப் பாலத்தினால் இணைக்கப்படும்போது குறைக்கப்படக் கூடியதாக இருக்கும்.

ஓர் உப்புப்பாலமானது "U" வடிவமான குழாயினுள் ஏகாரினால் ஜெலிபோல் ஆக்கிய மின்பகு கரைசல்களான KCl அல்லது KNO_3 ஐ கொண்ட ஊடகமாக இருக்கும். இதன் இரு திரவ முடிவிடங்களும் மின்வாய்த் தொகுதிகளினுள் அமிழ்ந்திருக்கக் கூடியதாக வைக்கப்பட்டிருக்கும். இத் திரவ சந்தியானது ஊடுபுகவிடும் மென்சப்பு அல்லது நெய்யரிமென்சவ்வுத் துளைகொண்ட பிரிமென்றகடு ஆகப் பயன்படுத்தும்போது அதனூடாக அயன் பரிமாற்றம் நிகழ அனுமதிக்கும்.

மேலே காட்டப்பட்டுள்ள இரு அரைக்கலங்களினதும் சமநிலைகள் பின்வறுமாறு.

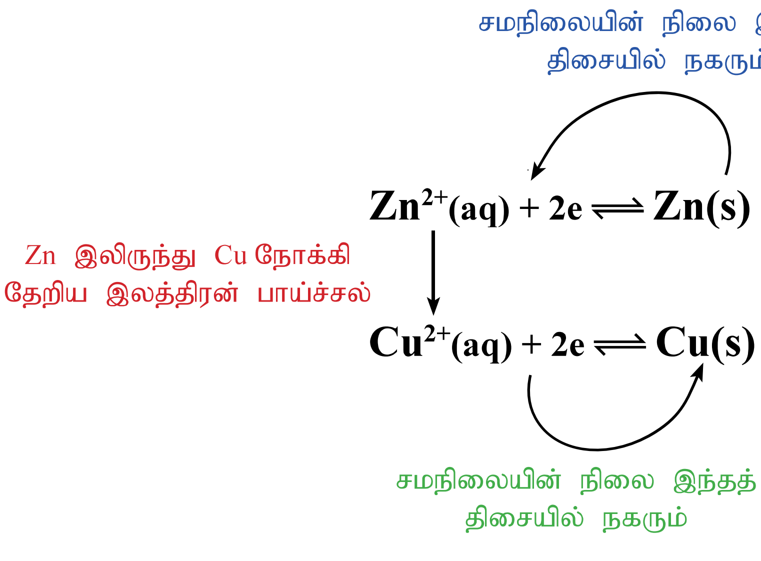
$$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Zn(s) \qquad E^{\ominus} = -0.76\ V$$
$$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^{\ominus} = +0.34\ V$$

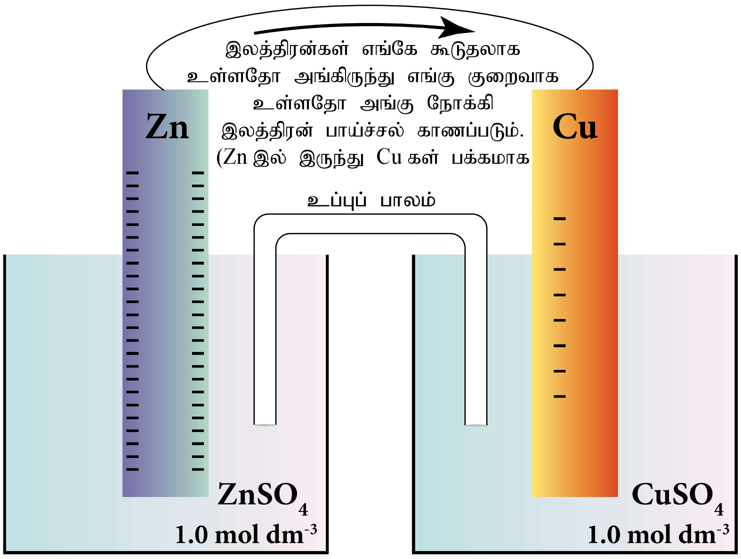
ஐதரசனைப் பார்க்கிலும் நாகமானது மிக விரைவாக இலத்திரனை இழப்பதால் அதன் E° பெறுமானம் எதிர்க்குறியைக் காட்டுகின்றது. ஐதரசனைப் பார்க்கிலும் செம்பானது மிகக்க குறைவாக இலத்திரனை இழப்பதால் அதன் E° பெறுமானம் நேர்க்குறியைக் காட்டுகின்றது.

இது இரு சமநிலைகளையும் நேரடியாக ஒப்பீடு செய்ய உதவுகிறது. உதாரணமாக, நாகமானது செம்பைக் காட்டிலும் மிக விரைவாக இரத்திரன்களை இழக்கிறது எனவும் நாகத்தின் சமனிலைத் தானமானது செம்பினது சமனிலையிலும் பார்க்கக் கூடிய அளவு இடதுபக்கம் சார்ந்திருக்கும் என்பதையும் வெளிப்படுத்தும் இதிலிருந்து வோல்ற்றுமானியானது நாகம் எதிர்மின்வாய் எனவும் செம்பு நேரானது எனவும் காட்டும். இது காட்டும் அழுத்தமானது இரண்டிற்கும் இடையேயான வித்தியாசமாகும்.

சுற்றில் மின்னோட்டத்தை நிறுத்துவதற்காக வழக்கமாக உயர்தடைத்திறன் கொண்ட வோல்ற்றுமானி பயன்படுத்தப்படும். உதாரணமாக, வோல்ற்றுமானியானது அகற்றப்பட்டு இரண்டு அரைக்கலங்களும் தொடுகையில் வைக்கப்பட்டால் இலத்திரன்கள் நாகத்தில் இருந்து அதிக அளவில் வெளியேறும்போது செம்பில் இருந்து சிறிதளவு வெளியேறும். இவ் இலத்திரன்களின் அசைவு ஓர் மின்னோட்டமாகும். இம் மின்னோட்டத்தினால் தொகுதியின் சமனிலையானது குழப்பமடையும். இவ் மின்னோட்டத்தினால் தொகுதியில் ஏற்படும் மாற்றங்களை விளக்கிக் கொள்வதற்கு லீ சற்றலேயரின் தத்துவத்தினைப் பிரயோகிக்க முடியும். இங்கு இரண்டு எதிரெதிரான விளைவுகளைக் காணமுடியும்.

ஒரு பக்கத்தில், நாகச்சமனிலைத் தொகுதியில் இருந்து இலத்திரன்கள் வெளியேறுகிறது ஆதலால் லீ சற்றலேயரின் தத்துவத்தின்படி சமனிலைத் தானமானது, இழந்த இலத்திரன்களை ஈடுசெய்யக் கூடியதாக நகருகின்றது. மற்றைய பக்கத்தில் செம்பு சமனிலை தொகுதியின் மீது இரத்திரன்கள் சேருகின்றது. எனவே லீ சற்றலேயரின் தத்துவத்தின்படி, சமனிலை தானமானது மேலதிக இரத்திரன்களை அகற்றக் கூடியதாக நகருகின்றது. விரைவாக நடைபெற்ற மாற்றங்கள் கீழே அமைப்பில் காட்டப்பட்டுள்ளது. அதனை படம் 13.11 காட்டுகிறது.





உரு 3.1.2 நாகம், செம்பு கொண்ட இரு அரைக்கலங்களைப் பயன்படுத்தி வோல்ற்றுமானி இணைக்கப்படாது. ஓர் கலவனிக்கலம் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது.

மேற்படி தொகுதியில், Zn பக்கமாக இருந்து Cu பக்கத்திற்கு இலத்திரன் ஓட்டமானது தொடர்ந்து செல்லும்போது சமனிலைதானமானது மாற்றமடைகின்றது. ஆகவே இரு சமனிலைகளும் கட்டாயமாக ஒரு பக்கத்திற்கு நிகழும் தாக்கமாக மாறுகிறது. நாகமானது தொடர்ந்து அயனாகிறது. செம்பு (II) அயன்கள் இலத்திரன்களை ஏற்றுக்கொள்கிறது. இவ் இரு தாக்கங்களும் பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e \longrightarrow Cu(s)$$

நாகமானது நாக அயன்களாகக் கரைசலினுள் செல்லும்போது வழங்கும் இலத்திரன்களால் செம்பு (II) அயன்கள் செம்பாக மாறுவதும் நிகர இரசாயனத் தாக்கமாக நடைபெறும். மேற்படி இரு அரைக்கலத் தாக்கங்களையும் இணைப்பதன் மூலம் நிகர தாக்கத்தைக் கட்டியெழுப்பலாம்.

சுயாதீனமான இரசாயனத் தாக்கம் நடைபெறுவதன், மூலம் கலத்தில் மின்னோட்டம் உருவாக்கப்படுவதைக் காணலாம். இதன் மூலம் மின்ரசாயனக் கலமானது இருவகையாகப் பிரிக்கப்படமுடியும். சுயாதீனத் தாக்கத்தின் மூலம் கலமானது மின்னோட்டத்தை உற்பத்தி செய்யுமாயின் அது “கல்வானிக்கலம்” அல்லது “வோல்ற்றாக்கலம்” எனப்படும். சுயாதீனத் தாக்கம் நடைபெறாதாயின் வெளியே இருந்து மின்னோட்டத்தைச் செலுத்துவதன் மூலம் கலத்தாக்கமானது நடாத்தப்படின் அக்கலம் **மின்பகுகலம்** என அழைக்கப்படும்.

ஓர் கல்வானிக்கலத்தில் கலத்தொழிற்பாட்டிற்குப் பொறுப்பாக அமைபவை ஒட்சியேற்றல், தாழ்த்தல் தாக்கங்களாகும். கலம் தொழிற்படும் போது ஒரு மின்வாயிலிருந்து ஒட்சியேற்றத்தின் மூலம் விடுவிக்கப்படும் இலத்திரன்கள் அடுத்துள்ள மின்வாய்க்குச் சென்று அங்குள்ள தொகுதியில் இரசாயனக் கூறுகளைத் தாழ்த்தலிற்கு உட்படுத்தும். ஒட்சியேற்றம் நடைபெறும் மின்வாய் **அனோட்டு** என்னும் தாழ்த்தல் நடைபெறும் மின்வாய் “**கதோட்டு**” எனவும் அழைக்கப்படும். ஒட்சியேற்றல், தாழ்த்தல் அரைத் தாக்கங்களில் சேர்க்கை மூலம் முழுதான கலத்தாக்கத்தைப் பெறலாம். ஓர் கலவனிக்கலமானது Zn, Cu மின்வாய்களைக் கொண்டபோது அது “**டானியல்கலம்**” எனப் பெயரிடப்படும்.

இங்கு இரு அரைத்தாக்கங்களின் கூட்டலின் மூலம் முழுதான தாக்கம் பெறப்படும்.

கதோட்டு (தாழ்த்தல் அரைத்தாக்கம்) : $Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$ (வலது கைப் பக்கமான மின்வாய் RHE)

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றல் அரைத்தாக்கம்) : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e$ (இடது கைப் பக்கமான மின்வாய் LHE)

கலத்தாக்கம்: $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

ஓர் கலவனிக்கலத்திற்கு மேலே விவரிக்கப்பட்டது போல் எதிரான மின் அழுத்தமானது பிரயோகிக்கப்பட்டு மெதுவாக அதிகரிக்கப்படும்போது எதிரான மின்னழுத்தமாது 1.1V இனை அடையும்போது தாக்கம் நிறுத்தப்படுவதுடன் கலத்தின் ஊடாக மின்னோட்டமும் நிகழாது. வெளியே இருந்து வழங்கப்படும் அழுத்தமானது மேலும் அதிகரிக்கப்படும்போது எதிர்த்திசையில் தாக்கம் நிகழ ஆரம்பிக்கும். வெளியே இருந்து பெறும் மின் சக்தி மூலம் சுயாதீனமல்லாத இரசாயனத் தாக்கத்தைக் காட்டும் மின்பகுப்புக் கலமாக இது தொழிற்படும். டானியல் கலத்தில் 1.1V மின்அழுத்தமானது எவ்வாறு உருவாக்கப்படுகிறது. என்பதில் கவனம் செலுத் துவது முக்கியமானது. இதனைப் பின்வருமாறு விளக்கிக் கொள்ளலாம்.

டானியல் கலத்தில் இருபகுதிகளிலும் ஒட்சியேற்றல், தாழ்த்தல் அரைத்தாக்கங்கள் நடை பெறுகிறது. செம்பு மின்வாயின் தாழ்த்தல் அரைத்தாக்கமும், நாகமின்வாயின் ஒட்சியேற்றல் அரைத்தாக்கமும் நிகழ்கிறது. கலத்தின் இவ் இரு பகுதிகளும் அரைக்கலங்கள் அல்லது தாழ்த்தேற்ற இணையிகள் (redox couples) என அழைக்கப்படும். செம்பு மின்வாயானது தாழ்த்தல் அரைக்கலம் எனவும் நாக மின்வாயானது ஒட்சியேற்றல் அரைக்கலம் எனவும் அழைக்கப்படும்.

கல்வானிகலத்தில் ஒட்சியேற்றல்- அனோட்டில் நிகழும் ஆதலால் அனோட்டானது எதிர் ஏற்றத்தைக் கொண்டிருக்கும். மறுபக்கத்தில் தாழ்த்தல் நிகழுவதன் மூலம் கதோட்டானது நேரேற்றத்தைக் கொண்டிருக்கும்.

கல்வானிக்கலத்தில் ஒட்சியேற்றம் நடைபெறும் அரைக்கலத்தில் (அனோட்டு) கரைசலுக்குச் சார்பாக எதிர் அழுத்தம் இருக்கும் மற்றைய தாழ்த்தல் நடைபெறும் (கதோட்டு) அரைக்கலத் தில் கரைசலுக்கு

சார்பாக நேர் அழுத்தம் இருக்கும். இதனால் இரு மின்வாய்கள் இடையேயும் அழுத்த வித்தியாசம் காணப்படும். ஆளியானது தொடுப்பில் உள்ளபோது விரைவில் இலத்திரன் பாய்ச்ச லானது எதிர் மின்வாயில் இருந்து நேர்மின்வாயிற்கு நடைபெறும். இலத்திரன் பாய்ச்சல் நிகழும் திசைக்கு எதிர்திசையில் மின்னோட்டம் நடைபெறும். கல்வானிக்கலத்தில் இருமின் வாய்கள் இடையேயான அழுத்தவித்தியாசமானது கல அழுத்தம் என அழைக்கப்பட்டு அது வோல்ற்றில் அளவிடப்படும்.

கதோட்டினதும், அனோட்டினதும் மின்வாய் அழுத்தங்களுக்கு இடையேயான வித்தியாசமானது கல அழுத்தம் ஆகும். இது கலத்தில் இருந்து மின்னோட்டமானது பெறப்படாத போது கலத்தின் மின்னியக்கவிசை (electromotive force (emf) ஆகும். இது கல்வானிக்கலத்தில் அனோட்டை இடது பக்கத்திலும் கதோட்டை வலது பக்கத்திலும் வைக்கும்போது ஏற்படும் மாற்றமாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

உலோகமும் மின்பகுகரைசலும் ஓர் நிலைத்தகோட்டினாலும் உப்புப்பாலத்தினால் இரு மின்பகு கரைசல்களும் இணைக்கப்படுவதை இரு நிலைத்த கோடுகளினாலும் கல்வனிக்கலம் மூலம் பொதுவாகக் குறிப்பிடப்படும்.

கலக்குறியீட்டினை எழுதும்போது பின்வருவன முக்கியமானவை.

- கலத்தில் ஒட்சியேற்றல் அரைத்தாக்கம் நடைபெறும் மின்வாய் எப்போதும் இடதுபக்கத்திலும் தாழ்த்தல் அரைத்தாக்கம் நடைபெறும் மின்வாய் வலது பக்கத்திலும் எழுதப்படும்.

- அவத்தை எல்லைகள் நிலைத்த சட்டத்தினால் “ | ” பிரிநிதித்துவப்படுத்தப்படும்.

- திரவச் சந்தி அழுத்தம் காணப்படின் இரண்டு மின்வாய்கள் இடையே “ ⋮ ” ஆனது பயன்படுத்தப்படும்.

- உப்புப் பாலம் காணப்படின் (திரவச் சந்தி அழுத்தம் காணப்படாவிடின்) இரண்டு மின் வாய்களும் இரட்டை நிலைக்குத்துச் சட்டத்தால் “ || ” வேறாக்கப்படும்.

- எல்லாக் கூறுகளினதும் பௌதீகநிலை கட்டாயமாகக் குறிக்கப்படல் வேண்டும். அத்துடன் செறிவு, அமுக்கம், வெப்பநிலை போன்ற நிபந்தனைகளும் தெரிந்திருப்பின் குறித்தல் வேண்டும்.

கலக்குறியீட்டிற்கு அமைவாக டானியல் கலத்தினது குறியீடானது பின்வருமாறு எழுதப்படும்.

$$Zn(s)|Zn^{2+}(aq, 1.0 \text{ mol dm}^{-3})||Cu^{2+}(aq, 1.0 \text{ mol dm}^{-3})|Cu(s)$$

வேறு உதாரணங்கள்

1) கலம் நியம ஐதரசன் மின்வாய் மற்றும் மகனீசியம் மின்வாய் என்பவற்றைக் கொண்டுள்ளபோது....

$$Mg(s)|\ Mg^{2+}(aq), 1.0 \text{ mol dm}^{-3})\ ||\ H^{+}(aq, 1.0 \text{ mol dm}^{-3})\ |\ H_2(g)\ |Pt(s)$$

2) கலம் நியம ஐதரசன் மின்வாய் மற்றும் குளோரின் மின்வாய்களைக் கொண்டுள்ளபோது

$$Pt(s)|H_2(g)\ |H^{+}(aq)\ ||\ Cl^{-}(aq)\ |Cl_2(g)\ |Pt(s)$$

3) இரண்டு மின்வாய்களிலும் பொதுவான மின்பகு பொருளாக HCl பயன்படுத்தப்படின் கலம் நியம ஐதரசன் மின்வாய் மற்றும் $Ag(s)\ |AgCl(s)\ |\ Cl^{-}(aq)$ என்பவற்றைக் கொண்டுள்ள போது $Pt(s)|H_2(g)\ |H^{+}(aq), Cl^{-}(aq)\ |AgCl(s)\ |Ag(s)$

இந்த மாற்றத்தின் கீழ் கலத்தினது மின்னியக்க விசை நேராகவும் அது வலது பக்கத் திலுள்ள அரைக்கலத்தினது அழுதத்திலிருந்த இடதுபக்கத்தில் உள்ள அரைக்கலத்தினது அழுத்தத்தினைக் கழிப்பதால் பெறப்படும்.

$$E_{\text{கலம்}} = E_{\text{வலது}} - E_{\text{இடது}}$$

அல்லது

$$E_{\text{கலம்}} = E_{\text{கதோட்டு}} - E_{\text{அனோட்டு}}$$

மேலேயுள்ள கலத்தைக் கருதும்போது

$$E_{கலம்} = E_{Cu^{2+}(aq)/Cu(s)} - E_{Zn^{2+}(aq)/Zn(s)}$$

$$E_{கலம்} = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V})$$

$$E_{கலம்} = +1.10 \text{ V}$$

மேலும் தெளிவாக விளங்கிக்கொள்ளப் பின்வரும் உதாரணம் உதவும்.

பின்வரும் கலத்தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

அரைக்கலத்தாக்கங்கள்

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$ $(2Ag^{+}(aq) + 2e \rightarrow 2Ag(s)$

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றல்) : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e$

இரு அரைத்தாக்கங்களினதும் கூட்டுத்தொகை மொத்தக் கலத்தாக்கத்தைத் தருகிறது எனவும் வெள்ளி மின்வாய் கதோட்டாகவும் செம்பு மின்வாய் அனோட்டாகவும் தொழிற்படுகிறது.

கலமானது,

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)||Ag^{+}(aq)|Ag(s)$$

இதிலிருந்து

$$E_{கலம்} = E_{வலது} - E_{இடது} = E_{Ag^{+}/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

அரைக்கலங்களினது தாழ்த்தல் அழுத்தங்களைப் பிரதியிடுவதன் மூலம் கலத்தினது மின்னியக்க விசையை மதிப்பிடலாம்.

$$E_{கலம்} = +0.80 \text{ V} - (0.34 \text{ V}) = +0.46 \text{ V}$$

இரண்டினதும் E° பெறுமானங்கள் நேரானதாயின் $E_{Ag+/Ag} = +0.80$ V மற்றும் $E_{Cu2+/Cu} = +0.34$ V செப்பு மற்றும் வெள்ளி என்பன அயன்களை உருவாக்குதல் மற்றும் இலத்திரன்களை இழத்-தல் என்பன ஐதரசனின் இவ்வியப்புடன் ஒப்பிடுகையில் இலகுவானது அல்ல.

எனினும் இரண்டிலும் குறைந்த நேரான E° பெறுமானத்தைக் கொண்ட செம்பு விரைவாக இலத்திரன்களை இழக்கும். கலத்தில் செம்பானது இலத்திரன்களைக் கூடிய அளவில் கட்டியெழுப்பும் அது எதிர் விசையாக இருக்கும். செம்பும், வெள்ளியும் சிறிய கம்பியினால் இணைக்கப்பட்டால் இலத்திரன் பாய்ச்சலானது செம்பில் இருந்து வெள்ளியிற்குச் செல்லும் இது இவ்வாறு விபரிக்கப்படும்.

காட்டப்படும் திசையில் சமநிலைத்தானமானது நகரும்.

P காட்டப்படும் திசையில் சமலைத்தானமானது நகரும்

$$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E = +0.34V$$

விளைவு இலத்திரன் பாய்ச்சாலானது Cu இலிருந்து Ag இற்குசெல்லும்.

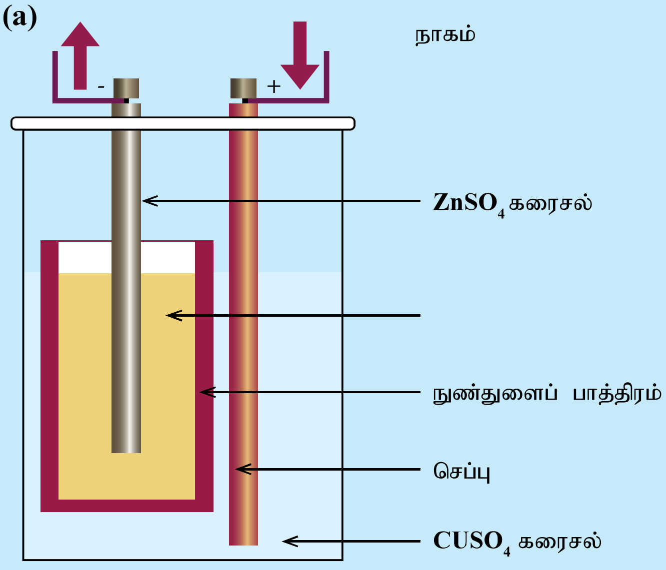
$$Ag^{2+}(aq) + e \rightleftharpoons Ag(s) \qquad E = +0.80V$$

காட்டப்படும் திசையில் சமலைத்தானமானது நகரும்

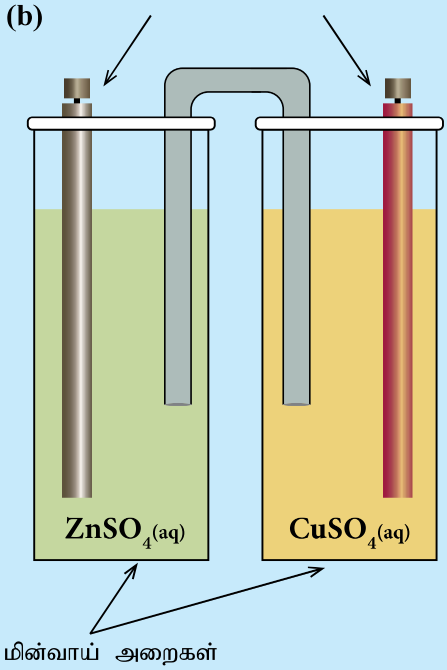
ஆதலால் கலத்தாக்கமானனது மேலே உள்ளவாறு நடைபெறுகிற்து என்பது உறுதியாகிறது.

உதாரணம் 3.2 கீழ்வரும் வரிப்படங்கள் டானியல் (Daniel) கலங்களின் வேறுபட்ட அமைப்புக் களில் காட்டப்பட்டுள்ளது. நியமக் குறியீட்டில் கலத்தை எழுதுக.

(a)



(b)



விடை

a) இந்த அமைப்பில் இரு வித்தியாசமான மின்பகுகரைசலிற்கும் இடையில் திரவசந்தி அழுத்தம் காணப்படும். ஆதலால் கலக் குறியீடானது $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)\vdots Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$ ஆகும்.

b) இந்த அமைப்பில் உப்புப்பாலம் பயன்படுத்துவதன் மூலம் தோன்றும் திரவசக்கதி அழுத்த மானது குறைக்கப்பட்டிருக்கும். ஆதலால் கலக்குறியீடு $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)||Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$. ஆகும்.

3.3.2 மின்வாய் அழுத்தத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

மின்வாய் அழுத்தம் தங்கியுள்ள பல காரணிகள் இங்கு பட்டியல் படுத்தப்பட்டுள்ளது.

- வெப்பநிலை
- மின்பகுகரைசலின் செறிவு
- மின்பகுகரைசலின் தன்மை
- வாயுவின் அமுக்கம்
- மின்வாயின் தன்மை

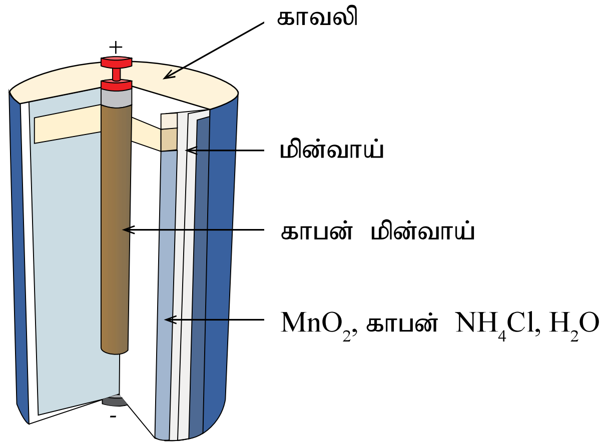
மின்னிரசாயனத்தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு மின்வாயினது மேற்பரப்பின் மீது உலோக அயன்கள் பொருத்தமான சார்புநிலையிலும் சக்தியுடனும் மோதுதல் வேண்டும். ஆதலால் வெப்பநிலையும் மின்பகுபொருளினது செறிவும் மின்வாய் அழுதத்தைத் தீர்மானிப்பதில் முக்கியமானது மின்பகுபொருளின் தன்மையானது கலம் தொழிற்படும்போது ஏற்றத்தைக் கடத்துவதில் முக்கியமானது இது பகுதி 3.1.1 இன் கீழ் ஆராயப்பட்டுள்ளது. வாயு மின் வாய்கள் பயன்படுத்தும்போது வாயுவின் அமுக்கமானது குறிப்பிடப்படுதல் முக்கியமானதாகவும் இது ஓரலகு கனவளவிலுள்ள முலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை வரையறுக்க உதவுகின்றது.

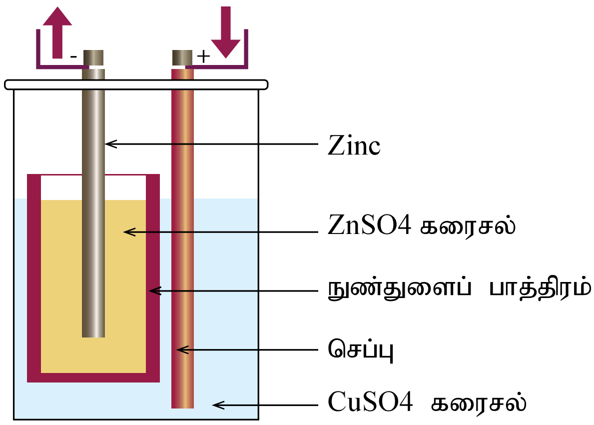
வெள்ளி வெள்ளிக்குளோரைட்டு மின் வாயின் மின்வாய் அழுத்தம் ஆனது SHE (நியம ஐதரசன் மின்வாய்) தொடர்பாக 0.220 V ஆகும். எனினும் மின் பகுபொருள் KCl இன் செறிவானது 0.10 mol dm^{-3} எனின் மின்வாய் அழுத்தமானது 0.288 V ஆகவும் KCl ன் செறிவு 1.00 mol dm^{-3} KCl போது அது 0.235 V. இற்கு மாறுகின்றது.

3.3.3. வெவ்வேறு வகையான மின்னிரசாயனக் கலங்கள்

இரசாயன சக்தியை மின்சக்தியாக மாற்றுவதற்கு மின்னிரசாயனக் கலங்கள் பயன்படுத்து கிறது. ஆதலால் நாளாந்த வாழ்க்கையில் வெவ்வேறு தேவைகளிற்காகப் பயன்படத்தப்படும் மின் சாதனங்களில் மின்னிரசாயனக் கலங்கள் கலமாக ‘batteries’ அவற்றை இயக்குவதில் பங்குபற்றுகிறது இவ் வகையாகக் கலங்களில் ஓர் கடத்தியினால் இரு மின்வாய்களையும் வெளியில் இணைக்கப்பட்டால் இரசாயனத் தாக்கம் நடைபெறும்.

வெளியல் இருந்து மின்சக்தியை வழங்குவதன் மூலம் கலத்தாக்கத்தை பின்முகமாக நிகழச் செய்ய முடியாத மின்னிரசாயனக் கலங்கள் **முதன்மைக் கலங்கள்** (primary cells) என அழைக்கப்படும். (அது மின் புதுப்பிக்க முடியாதவை) முதன்மைக் கலங்களிற்கு உதாரணமாக இலக்கிளாஞ்சி கலத்தினையும் உரு 3.11.(a) டானியல் கலத்தினையும் உரு 3.11(b) குறிப்பிடலாம்.

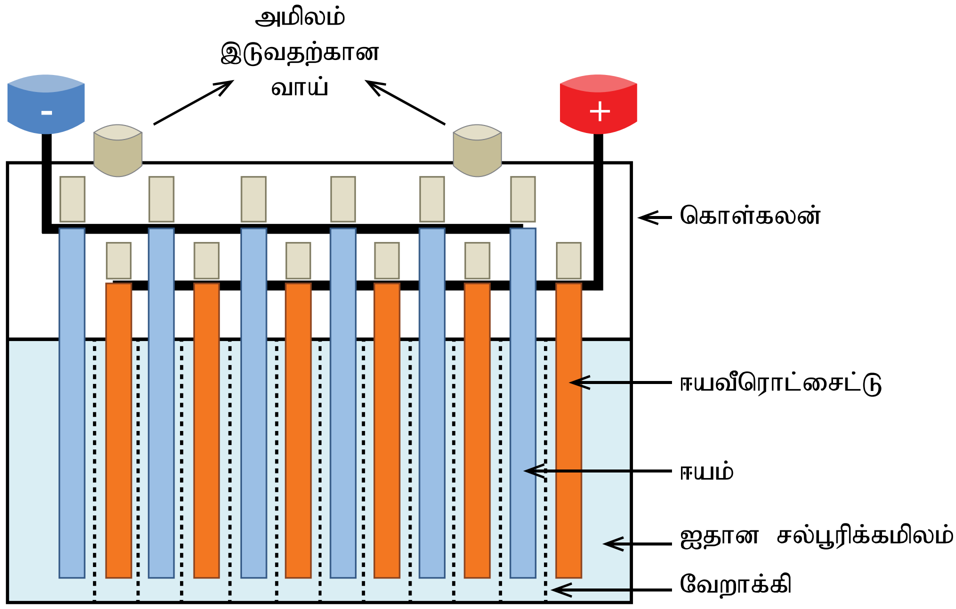




(a)
சாதாரண இலக்கிளாஞ்சிக் கலம்

(b)
டானியல் கலம்

உரு 3.11



(b)

(a) **(b)**

உரு 3.12

(a) ஈயச் சேமிப்புக்கலத்தின் பரும்படியான வரைபடம்

(b) ஈயச் சேமிப்புக் கலம்

(c) வர்த்தக ஈயச்சேமிப்புக் கலம் (கார் - மின்கல அடுக்கு)

நாளாந்த வாழ்க்கையில் பயன்படுத்தப்படும் இன்னொருவகை கலம் ஈயசேமிப்பு கலமாகும். (lead accumlator) இது பொதுவாக மோட்டார் வாகனகலம் "car battery" என அழைக்கப்பட்டது. இக் கலங்களில் கலத்தாக்கங்களை மீள்செய்வதன் மூலம் மீண்டும் மின்னேற்றலாம். இக் கலங்கள துணைக்கலங்கள் "secondary cells" என் அழைக்கப்படும். படம் 3.12 ஓர் ஈயச்சேமிப்புக் கலத்தைக் காட்டுகிறது.

அட்டவணை 3.13 வெவ்வேறு வகையான மின்னிரசாயனக் கலங்களின் தொகுப்பு

மின்னிரசாயனக்கலம்	சாதாரண இலக்கிளாஞ்சி கலம் (முதன்மையான கலம்)	டானியல் கலம் (முதன்மையான கலம்)	ஈயசீமியுகலம் (துணைகலம்)
மின் பகுபொருள்	$NH_4Cl / ZnCl_2$	$ZnSO_4 (aq) / CuSO_4 (aq)$	Dil. H_2SO_4
(+) முனைவு	C / MnO_2	Cu	PbO_2
(-) முனைவு	Zn	Zn	Pb
(+) முனைவுத் தாக்கம் (கதோட்டுத் தாக்கம்)	$2NH_4^+ (aq) + 2MnO_2(s) + 2e \rightarrow Mn_2O_3(s) + H_2O(l) + 2NH_3(g)$	$Cu^2+ (aq) + 2e \rightarrow Cu(s)$	(During discharging) $PbO_2(s) + 4H^+ (aq) + SO_4^{2-} (aq) + 2e \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_3O(l)$
(-) முனைவுத் தாக்கம் (அனோட்டுத் தாக்கம்)	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + 2e$	$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + 2e$	(During discharging) $Pb(s) + SO_4^{2-} (aq) \rightarrow PbSO_4 (aq) + 2e$
கலத்தாக்கம்	$Zn(s) \rightarrow 2NH_4+ (aq) + 2MnO_2(s) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Mn_2O_3(s) + H_2O(l) + 2NH_3(g)$	$Zn(s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu(s)$	(During discharging) $PbO_2(s) + 4H^+ (aq) + Pb(s) \rightarrow 2 PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

உரு 3.13

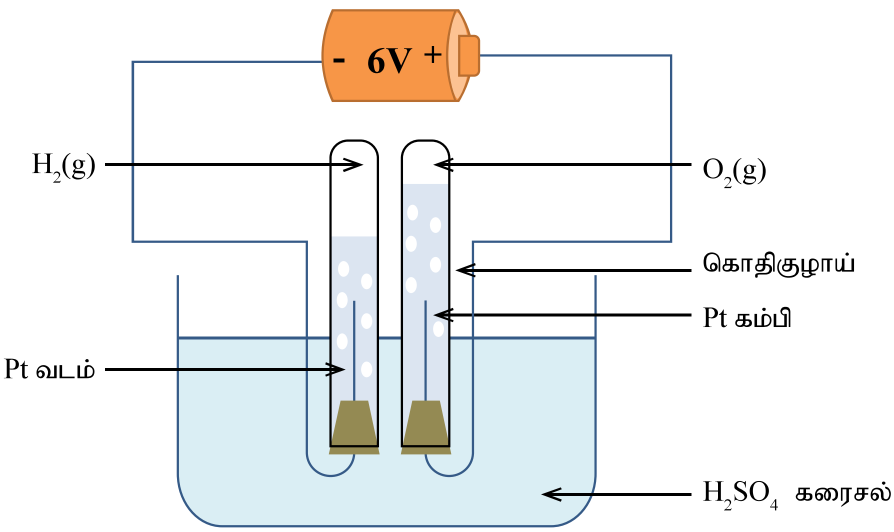
3.4 மின் பகுப்பு

சுயாதீனமாக நிகழும் இரசாயனத்தாக்கத்தின் மூலமாக இரசாயனச் சக்தியானது மின் சக்தியாக மாற்றப்படுதல் கல்வனிக்கலத்தில் நடைபெறுகிறது.எனினும் நாளாந்த வாழ்க்கையில் சுயாதீன மற்ற தாழ்த்தேற்றத் தாக்கங்களை, நடைபெறச் செய்வதன் மூலமாகப் பயனுள்ள விளைப்பொருட்கள் உற்பத்தி செய்யப்படுகிறது. உதாரணமாக மின் முலாமிடல் விலையுயர்ந்த வெள்ளி போன்ற உலோகமானது விலை குறைந்த உலோகம் ஒன்றின் மீது படிவடையச் செய்யப்படுவதன் மூலம் உலோகப் பாதுகாப்புப் படை ஒன்றினை உருவாக்க முடியும். இவ்வாறான சந்தர்ப்பங்களில் வெளியே இருந்து வழங்கப்படும் மின் சக்தியின் மூலம் தொடர்பான சுயாதீனமற்ற இரசாயனத் தாக்கமானது முன்னோக்கி நகருமாறு செய்யப்படுகின்றது. ஆகையால் வெளியே இருந்து மின்சக்தியைச் சுயாதீனமற்ற இரசாயனத் தாக்கத்திற்கு வழங்குவதன் மூலம் தாக்கத்தை நடாத்துதல் மின் பகுப்பு எனப்படும். உருகிய பதார்த்தம் அல்லது பொருத்தமான கரைப்பானில் கரைக்கப்பட்ட பதார்த்தம் ஊடாக நேர்மின்னோட்டம் ஒன்றைச் செலுத்துவதன் மூலம் மின் பகுப்பை நடாத்தலாம். மின் வாய்களில் நடைபெறும் இரசாயனத் தாக்கங்களின் மூலம் உரிய விளைவுகளைப் பெறலாம்.

மின் பகுப்பை மேற்கொள்ளும் போது வெளியிலிருந்து மின்னோட்டத்தை வழங்கும். மின் முதலின் (battery) நேர் முடிவிடத்திற்கு இணைக்கப்பட்ட **மின்வாய் நேர் மின்வாய் (அனோட்டு)** எதிர் முடிவிடத்திற்குஇணைக்கப்பட்ட மின் வாய் **எதிர் மின் வாய் (கதோட்டு)** மின் பகுப்பு நிகழும் போது கரைசலில் உள்ள நேர் அயன்கள் கதோட்டை நோக்கிக் கவரப்பட்டுத் தாழ்த்தல் அடையும். கரைசலில் உள்ள எதிர் அயன்கள் அனோட்டில் ஒட்சியேற்றத்திற்கு உட்படும்.

3.4.1 நீரை மின்பகுத்தல்

நீரானது மிக உறுதியான இரசாயனப் பதார்த்தம் ஆகையால் நீரை மின் பகுக்கும் போது சுயாதீனமற்ற இரசாயனத் தாக்கம் ஒன்றின் மூலமாக வளிமண்டல நிபந்தனைகளின் கீழ் (1 atm, 25 °C, ΔG° is 474.4 kJ mol^{-1}). ஐதரசன் வாயுவும் ஒட்சிசன் வாயுவும் உருவாகும். நீரானது மின் பகுப்பை நடாத்துவதற்கு வெளியிலிருந்து மின் சத்தியைக் கட்டாயமாக வழங்குவதன் மூலம் தாழ்த்தேற்றத் தாக்கத்தை நடத்தலாம். நீரினது மின்பகுப்பானது பின்வரும் அமைப்பின் மூலம் மேற்கொள்ளப்படலாம். உரு 3.14 உள்ளவாறு அமைப்பை உருவாக்கலாம்.



உரு 3.14 நீரின் மின்பகுப்பிற்கான பரிசோதனை ஒழுங்கமைப்பு

தூயநீரிலுள்ள பிரதான அயன் கூறுகள் $H^+(aq)$ இவை ஒவ்வொன்றும் $OH^-(aq)$ செறிவில் உள்ளன. ஆகையால் 1×10^{-7} mol dm^{-3} அயன்களின் எண்ணிக்கையைத் தூயநீரிலும் பார்க்க அதிகரிக்கச் செய்வதற்காக ஐதான H_2SO_4 (0.10 mol dm^{-3}) நீரிற்குச் சேர்க்கப்பட்டு போதிய எண்ணிக்கையான அயன்கூறுகள் முன்னிலையில் மின் கடத்தல் சுலபமாக நடைபெறும்.

மின்பகுப்பின் போது நிகழும் தாக்கமானது

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்) : $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g)$

மொத்தத் தாக்கம் : $2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

மின்பகுப்பினது மொத்தத் தாக்கத்தினை ஆராய்வதன் மூலம் ஏ2குழு4 இன் செறிவானது மின்பகுப்பில் எதுவித செல்வாக்கையும் செலுத்தாது என விளங்கிக்கொள்ளலாம்.

உதாரணம் 3.3

அட்டவனை 3.5 இல் உள்ள நியம மின்வாய் அழுத்தப் பெறுமானங்களைப் பயன்படுத்தி நீரை மின் பகுப்பதற்குத் தேவைப்படும் ஆகக்குறைந்த அழுத்தத்தைக் கணித்தல்

விடை

நீரை மின்பகுப்புச் செய்வதற்கான நியம மின்வாய் அழுத்தம் பின்வருமாறு

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்) : $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$ ($E^\ominus = 1.23$ V)

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g)$ ($E^\ominus = 0.00$ V)

மொத்தத் தாக்கம் : **$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$**

E^Θகலம் = E^Θ கதோட்டு - E^Θ அனோட்டு = 0 V – (1.23 V) = -1.23 V

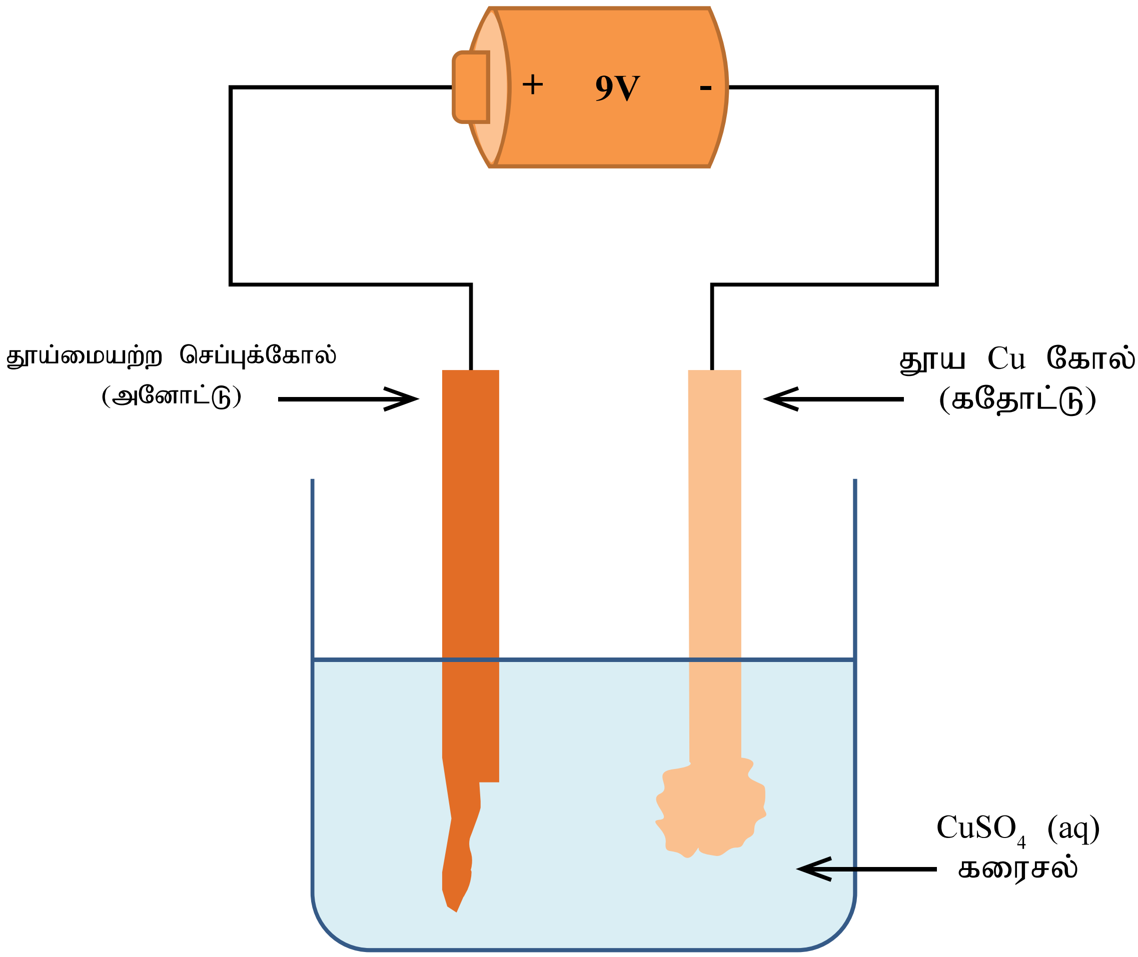
இங்கு E^Θ கலம் எதிரானதாக இருப்பதால் $\Delta G^\ominus$ நேரானதாகும் ($\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$ பாடத் திட்டத்தில் இல்லை) ஆகவே தாக்கம் சுயாதீன மற்றது. ஆகவே இத் தாக்கத்தை நடாத்துவதற்கு வெளியிலிருந்து ஆகக்குறைந்தது 1.23 V இல் மின்சக்தி வழங்கப்படல் வேண்டும்.

3.4.2 செம்பு மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி $CuSO_4$ நீர்க் கரைசலை மின்பகுத்தல்

வர்த்தக ரீதியில் தூய செம்பைப் பெறுவதற்கு $CuSO_4$ நீர்க் கரைசலைச் செம்பு மின்வாய்கள் கொண்டு மின்பகுத்தல் முறையானது பின்பற்றப்படுகிறது. பொதுவாகக் காபனைப் பயன்படுத்தித் தாதிலிருந்து செம்பானது பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றது. எனினும் இம் முறையினால் உற்பத்தியாக்கப்படும் செம்பானது பல மாசுக்களைக் கொண்டிருக்கும். ஆதலால் தூய செம்பானது , நேர் மின்வாயில் (அனோட்டு) தூய்மையற்ற செப்புக் கோலையும் எதிர் மின்வாயில் (கதோட்டு) தூய செப்புக் கோலையும் பயன்படுத்தி மின்பகுப்புச் செய்வதன் மூலம் பெறப்படும். இத்தொகுதியானது மின்முதலிற்கு (உதாரணம் 9V மின்கலம்) இணைக்கப்படும் போது தூய்மையற்ற செப்புக் கோல் (அனோட்டு) கரைந்து Cu^{2+},அயன்களைக் கரைசலினுள் விடுவிக்கும் போது கரைசலிலுள்ள Cu^{2+} அயன்கள் தூய செம்புக் கோலின் மீது (கதோட்டு) படிவாவதால் கதோட்டினது பருமன் அதிகரிக்கும்.

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்) : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$



உரு 3.15 : $CuSO_4(aq)$ இன் மின்பகுப்பிற்கான பரிசோதனை ஒழுங்கமைப்பு

3.4.3 சடத்துவ மின்வாய்களைக் கொண்டு $CuSO_4$ கரைசலை மின்பகுத்தல்

சடத்துவ மின்வாய்கள் Pt அல்லது காரியம் (graphite) த்தைப் பயன்படுத்தி $CuSO_4$ நீர்க் கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும் போது மேலேயுள்ளவாறு அல்லாமல் வித்தியாசமான நடத்தையை அவதானிக்கலாம். இதன் போது அனோட்டில் ஒட்சிசன் வாயு வெளியேறுவதையும் கதோட்டில் (Cu) படிவதையும் காணலாம். படம் 3.15 இல் உள்ளது போன்ற ஒத்த பரிசோதனை அமைப்பினைப் பயன்படுத்தலாம் எனினும் ஒரேயொரு மாற்றமாகச் சடத்துவ மின்வாயுகள் பயன்படுத்துதல் வேண்டும்.

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்) : $2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$

கதொட்டு (தாழ்த்தல்) : $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

மொத்தத் தாக்கம் : $\mathbf{2Cu^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Cu(s) + O_2(g) + 4H^+(aq)}$

இந்தப் பரிசோதனையில் கதொட்டிற்கு (எதிர் மின்வாய்) அருகில் காணப்படும் அயன்களில் அட்டவணை 3.5 யிலுள்ள நியம தாழ்த்தல் அழுத்தப் பெறுமானங்களிற்கு அமைவாக Cu^{2+} அயன்கள் Cu உலோகமாக தாழ்த்தல் (+0.34 V) அடைதலானது H^+ அயன்கள் H_2 ஆக (0.00 V) தாழ்த்தல் அடைவதிலும் பார்க்க ஒப்பீட்டளவில் இலகுவானது. இதேபோல் அனோட்டிற்கு (நேர் மின்வாய்) அருகே காணப்படும் SO_4^{2-} ,OH^- அயன்களில் நீரானது ஒட்சியேற்றம் அடைதல் (+1.23V) ஆனது SO_4^{2-} அயன்கள் ஒட்சியேற்றம் (+2.05 V) அடைவதிலும் பார்க்க மிக இலகுவானதாகும். ஆகவே அனோட்டில் ஒட்சிசன் வாயு நீரினது ஒட்சியேற்றத்தின் மூலம் விடுவிக்கப்படும்.

3.4.4 சடத்துவ மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி NaCl நீர் கரைசலை மின் பகுத்தல்

NaCl நீர்க் கரைசலை மின் பகுப்புச் செய்தல் பற்றிக் கருதும் போது ஒட்யேற்றல், தாழ்த்தல் தாக்கங்கள் நிகழும் மின் வாய்கள் தொடர்பாக முதலில் ஆராய்தல் முக்கியமானதாகும். பின்னர் தாக்கங்களின் நியமத் தாழ்த்தல் அழுத்தங்களை ஒப்பீடு செய்வதன் மூலம் இறுதி விளைவு தோன்றுவதை எதிர்வு கூற முடியும். பின்வருவன கதோட்டிற்கு அருகாமையில் நடைபெறும் ஒப்பீடு செய்ய வேண்டிய தாழ்த்தல் தாக்கங்களாகும்.

$2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g)$ $E^\theta = 0.00$ V (1)

$2H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ $E^\theta = -0.83$ V (2)

$Na^+(aq) + e \rightarrow Na(s)$ $E^\theta = -2.71$ V (3)

மின்வாய் அழுத்தங்களைக் கருதும்போது தாக்கம் (1) ஆனது மிகவும் நிகழ்தகவு கூடிய தாழ்த்தல் ஆகும். எனினும் இத் தாக்கத்திற்கு நியமநிபந்தனைகள் தேவைப்படுவதுடன் நீரிலுள்ள $H^+(aq)$ செறிவானது மிகவும் சிறியதாகவும் (10^{-7} mol dm^{-3}) உள்ளது. ஆதலால் சாதாரண ஆய்வுகூட நிபந்தனைகளின் கீழ் இத் தாக்கம் சாத்தியமானதல்ல. $Na^+(aq)$ அயனின் தாழ்த்தல் அழுத்தம் மிக உயர்வு எதிர்பெறுமானமாதலால் தாக்கம் (3) ஆனது நிகழ முடியாது. ஆகவே தாக்கம் (2) ஆனது கூடிய அளவு சாத்தியமான தாழ்த்தல் தாக்கமாகும். நீரானது தாழ்த்தல் அடைவதன் மூலம் $H_2(g)$ உம் $OH^-(aq)$ உம் அயன்களும் தோன்றும்.

இதேபோன்று அனோட்டில் நடைபெறும் மிகவும் சாத்தியமான ஒட்சியேற்றல் தாக்கல்களை அறிவதற்கு எல்லா ஒட்சியேற்றல் தாக்கங்களையும் எழுதுதல் முக்கியமானதாகும்.

$$2Cl^{-}(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e \qquad (4)$$

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e \qquad (5)$$

மிகவும் சாத்தியமான தாக்கத்தினை முதன்மைப்படுத்தி எதிர்வு கூறுவதற்கு மேற்படி தாக்கங் களிற்குரிய தாழ்த்தலிற்கான நியம தாழ்த்தல் அழுத்தங்களை எழுதுதல் வேண்டும்.

$$Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^{-}(aq) \qquad E^{o} = +1.36\ V \qquad (4')$$

$$O_2(g) + 4H^{+}(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(l) \qquad E^{o} = +1.23\ V \qquad (5')$$

மேற்படி தரவுகளிற்கு அமைவாக தாழ்த்தல் தாக்கம் (4') ஆனது (5') இலும் பார்க்க மிகவும் வசதியானதாகும். அதாவது (5) இனது ஒட்சியேற்றலானது (4) இலும் இலகுவானது. ஆகையால் நியம தாழ்த்தல் அழுத்தங்களிற்கு அமைவாக மிகவும் வசதியான ஒட்சியே ற்றல் தாக்கம் (5) ஆகும். எனினும் இந்தப் பரிசோதனையானது நிகழ்த்தப்படும் போது வெளியேறும் வாயு Cl_2 ஆகும். O_2 அல்ல. ஏனெனில் ஓர் தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு வழங்கப்பட வேண்டிய அழுத்தமானது சிலவேளைகளில் நியம மின்வாய் அழுத்தத்திலும் பார்க்க உயர்வாக இருத்தலாகும். இம் மேலதிக அழுத்தமானது ''மிகை அழுத்தம்'' எனக் குறிப்பிடப்படும். (மிகை அழுத்தம் தொடர்பான கலந்துரையாடல் க.பொ.த. (உ.த) இரசாயனவியல் பாடத் திட்டத்திற்கு மேலதிகமாகச் செய்யப்பட்டுள்ளது. இன்னுமோர் விதமாக, ஓர் தாக்கத்தை விரும்பியவாறு நடைபெற செய்வதற்கு வழங்கப்படவேண்டிய மிகக் குறைந்த அழுத்தப்பெறுமானத்தை பெற்றுக்கொள்வதற்கு நியம தாழ்த்தல் அழுத்தப் பெறுமானத்தைப் பயன்படுத்த முடியும். எனினும் மிகை அழுத்தம் காரணமாக உண்மையான அழுத்தம் உயர்வாக இருக்க முடியும்.

இங்கு Cl_2 வாயு வெளியேறுதல் அவதானிக்கப்பட்டது. ஏனெனில் தாக்கம் (5) (O_2(g) வெளியேறுதல்) இதற்கான மிகை அழுத்தமானது தாக்கம் (4) இற்கானதும் பார்க்க மிக உயர்வாக இருத்தலாகும். தாக்கம் (5) இலும் பார்க்கத் தாக்கம் (4) இற்குக் குறைந்த அழுத்தம் வழங்கப் படுதல் வேண்டும்.

இறுதியாக நீர்க்கரைசலை சடத்ததுவ மினவாய்கள் கொண்டு மின்பகுக்கும் போது கதோட்டிலும் அனோட்டிலும் நடைபெறும் தாக்கல்கள் பினவருமாறு,

அனோட்டு (ஓட்சியேற்றம்) : $2Cl^{-}(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e$

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $2H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$

மொத்ததாக்கம் : $\mathbf{2Cl^{-}(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2OH^{-}(aq)}$

3.4.5 சடத்துவ மின்வாய்களைப் பயன்படுத்தி NaCl(l) (உருகிய NaCl) மின்பகுத்தல்.

அறைவெப்பநிலையில் NaCl திண்மமாகவே காணப்படும். இது அசையக்கூடிய அயன்கூறுகளை கொண்டிருக்காமையினால் மின்னைக் கடத்தமாட்டாது. எனினும் வெப்பநிலையானது NaCl(s) இன் உருகுநிலையிலும் பார்க்க உயர்வாக அதிகரிக்கப்படும் போது (801 °C) NaCl(l) இன் உருகிய திரவம் அசையக்கூடிய Na^+, Cl^- அயன்களைக் கொண்டிருக்கும். உருகிய NaCl ஆனது மின்பகுப்பு செய்யப்படும்போது Na^+ அயன் உலோகம் Na ஆகத் தாழ்த்தப்படும். Cl^- ஆனது Cl_2 ஆக ஒட்சியேற்றப்படும்.

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்) : $2Cl^-(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2e$

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $Na^+(l) + e \rightarrow Na(l)$

மொத்தத்தாக்கம் : $\mathbf{2Cl^-(l) + 2Na^+(l) \rightarrow Cl_2(g) + 2Na(l)}$

மொத்தத் தாக்கம் நடைபெறுவதற்காகக் கட்டாயம் வழங்கப்பட வேண்டிய மிகக் குறைந்த அழுத்தம் நடைமுறையில், தேவையான அழுத்தத்திலும் மிகக்குறைவாகும்.

தொழில் முறையில் உலோகச் சோடியத்தைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு உருகிய NaCl கரைசல் மின்பகுக்கப்படும் முறையே பயன்படுத்தப்படுகிறது. தொழில்முறையில் உலோகச் சோடியத்தைப் பெற “டவுன்கலம்” (Downs cell) பயன்படுத்தப்படுகிறது.

உதாரணம் 3.4

சடத்துவ மின்வாய்கள் கொண்டு Na_2SO_4 நீர்க்கரைசலானது மின்பகுக்கப்படும் போது கதோட்டிலும் அனோட்டிலும் வெளியேறும் வாயுக்களை எதிர்வு கூறல்.

விடை

படி 1 : அனோட்டிற்கு அருகாமையில் நடைபெறச் சாத்தியமான ஒட்சியேற்றல் தாக்கல்களை இனம் காணுதல் (உதவி: அன்னயன்கள் அனோட்டில் ஒட்சியேற்ற மடைவதற்கு நாட்டமுடையதாக இருக்கும்). அட்டவணை 3.5 இலுள்ள நியம தாழ்த்தல் அழுத்தங்களை உபயோகித்து எழுதுதல்.

$2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e$ (நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம் = +2.05 V) …..(1)

$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e-$ (நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம் = +1.23 V) …..(2)

மிகை அழுத்தமானது கவனத்தில் கொள்ளப்படாத போது, குறைந்த நியம மின்வாய் அழுத்தம் (தாக்கம் (2)) உடையது கருதப்படும். திசையில் இலகுவாக ஒட்சியேற்ற மடையும். O_2 வாயுவானது அனோட்டில் விடுவிக்கப்படும்.

படி 2 : கதோட்டின் அருகாமையில் நடைபெறுவதற்குச் சாத்தியமான தாழ்த்தல் தாக்கங் களை இனம் காணுதல். (உதவி: கற்றயன்கள் கதோட்டில் தாழ்த்தல் அடை வதற்கு நாட்டமுடையதாக இருக்கும்). அட்டவணை 3.5 இலுள்ள நியம தாழ்த்தல் அழுத்த பெறுமானங்களை பயன்படுத்தி எழுதுதல்.

$2H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ (நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம்= -0.83 V) ……(3)

$Na^+(aq) + e \rightarrow Na(s)$ (நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம் = -2.71 V) …..(4)

உயர்ந்த எதிர்பெறுமானத்தை நியம தாழ்த்தல் அழுத்தமாகக் கொண்ட கூறுகள் ஒட்சி யேற்றம் அடைந்த நிலையிலேயே இருப்பதற்கு நாட்டமுடையவை. மேலே காட்டியவாறு நீரைத் தாழ்த்துவதற்குரிய பெறுமானத்திலும் பார்க்க Na^+ அயனை தாழ்த்வதற்குரிய பெறுமானம் ஒப்பீட்டளவில் உயர்ந்த எதிரப் பெறுமானமாகும். ஆதலால் Na^+ ஆனது மாற்றமின்றிக் காணப்பட நீரானது கதோட்டில் தாழ்த்தல் அடைவதன் மூலம் H_2 வாயுவை வெளிவிடும்.

OH^- அயன்கள் H^+ அயன்கள் இற்குபதிலாக இரு சந்தர்ப்பங்களிலும் நீரானது ஒட்சியேற்றல், தாழ்த்தல் எனும் இரு அரைத்தாக்கங்களிலும் பங்கு கொள்கிறது. ஏனெனில் (Na_2SO_4) ஆனது நடுநிலையான உப்பு அண்ணளவாக கரைசலின் pH =7 ஆகும். ஆகவே OH^-, H^+ அயன்களின் செறிவானது உயர்வாக இல்லாதபோது நீரானது தாக்கமடைகின்றது.

படி 3 : கதோட்டிலும், அனோட்டிலும் நடைபெறும் தாக்கங்களை ஒன்றாக இணைத்து மொத்தத் தாக்கத்தை எழுதலாம்.

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்) : $2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e$

கதோட்டு (தாழ்த்தல்) : $2\,H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq) \times 2$

மொத்தத் தாக்கம் : $\mathbf{2\,H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2H_2\,(g)}$

3.4.6 மின் பகுப்பின் அளவறிமுறைப் பகுப்பு.

மின்பகுப்பினது அளவறிமுறை தொடர்பாக முதன்முதலில் விபரித்த விஞ்ஞானி மைக்கல் பரடே ஆவார். பரடேயினால் முன்வைக்கப்பட்ட விதிகளின் தண்டு நீங்கள் முன்னர் கலந்துரையாடியதில் இருந்து தருவிக்கப்பட்டன என்பதை அறிந்து கொள்ளுங்கள்.

மின்பகுப்பு தொடர்பான பரடேயின் விதிகள் :-

முதலாவது விதி :- மின்பகுப்பின் போது ஏதாவது மினவாயில் நடைபெறும் இரசாயன தாக்கத்தின் அளவானது மின்பகு கரைசலினூடாக (கரைசல் அல்லது உருகியநிலை) செலுத்தப்பட்ட மின்கணியத்திற்கு நேர்விகித சமமானது.

இரண்டாவது விதி :- வெவ்வேறு மின்பகுபொருள் கரைசல்களினூடாக ஒரேயளவு மின்னோட்டமானது செலுத்தப்படுகையில் விடுவிக்கப்படும். பதார்த்தத்தின் அளவானது, அவற்றினது இரசாயன சமவலுவிற்கு நேர்விகித சமனாகும்.

$$\text{இரசாயன சமவலுதிணிவு} = \frac{\text{அணுத்திணிவு}}{\text{தாழ்த்தத் தேவைப்படும் இலத்திரனின் எண்ணிக்கை}}$$

செலுத்தப்படும் மின்கணியத்தின் அளவு Q ஆனது

$$\mathbf{Q = It}$$

I - அம்பியரிலும் t - செக்கனிலும் உள்ளபோது Q ஆனது கூலோமில் பெறப்படும்.

$$\mathbf{1\ C = 1\ A \times 1\ s}$$

ஒட்சியேற்றல் அல்லது தாழ்த்தலிற்காகத் தேவைப்படும் மின்னோட்டத்தின் அளவானது தங்கியிருப்பது மின்வாய் தாக்கத்தின் பீசமான குணகத்திலாகும். உதாரணமாக இத்தாக்கத்தில் $Ag+(aq) + e \rightarrow Ag(s)$ ஒரு மூல் அயன்களைத் தாழ்த்வதற்கு மூல் இலத்திரன்கள் தேவைப்பட்டது. ஒரு இலத்திரனின் ஏற்றமானது 1.6021× 10–19C லோமிற்கு சமனானது என்பதை நாங்கள் அறிவோம்.

ஆகவே 1mol இலத்திரனின் ஏற்றம் $= NA \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C$

$= 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C$

$= 96485\ C\ mol^{-1}$

இவ் மின்கணியமானது பரடே (மாறிலி) என அழைக்கப்படும். இது F இனால் குறிப்பிடப்படும். அண்ணளவான கணித்தல்களின் போது $1F \simeq 96500\ C\ mol^{-1}$. என நாங்கள் பயன்படுத்துவோம்.

மினவாய் தாங்கலிற்காக, $Mg^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Mg(s)$

$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(s)$

இதன்மூலம் ஒரு மூல் Mg^{2+} இற்கும் Al^{3+} இற்கும் முறையே 2 mol இலத்திரன்களும் (2F) 3 mol இலத்திரன்களும் (3F) தேவைப்படும்.

மின்னிரசாயனக் கணித்தல்களில் பரடே மாறிலியின் பிரயோகம்

மினபகுப்புப் பரிசோதனைகளை மேற்கொள்ளும் போது அனோட்டிலும் கதோட்டிலும் பெறப்படும் விளைவுகளின் அளவை அளவறிமுறையில் அறிந்திருத்தல் முக்கியமானது. கலத்தினூடாகக் குறித்த அளவான நேரத்தில் செலுத்தப்பட்ட மின்னோட்டத்தின் அளவுடன் தொடர்புபட்டிருக்கும். உதாரணமாக, பின்வரும் தாழ்த்தல் தாக்கத்தினை கருதும்போது,

$$Na^{+}(l) + e \rightarrow Na(s)$$

$$2H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$$

1mol Na (s) உலோகத்தை உருவாக்குவதற்கு, 1 mol இலத்திரன்கள் Na^{+} தாழ்த்துவதற்கு கட்டாயம் பயன்படுத்தல் வேண்டும்.

ஒரு மூல் இலத்திரன்களின் ஏற்றம் கூலோமில் , பரடேயின் மாறிலியால் கொடுக்கப் படும். அது 96485 C mol^{-1}. ஆதலால் கலத்தினூடாகச் செலுத்தப்பட்ட ஏற்றமானது கூலோமில் அறியப்பட்டிருப்பின் தாக்கங்களின் நுகரப்பட்ட தாக்கிகள், உருவான விளைவு களில் அளவினைக் கணித்தல் முடியும். பொதுவாக, ஒரு மின்பகு கலத்தினூடாகக் குறித்த நேரத்தில் செலுத்தப்பட்ட மின்னோட்டமானது அறியப்பட்டால் பின்வரும் தொடர்பினைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் குறித்த நேரத்தில் செலுத்தப்பட்ட ஏற்றத்தினைக் கணிக்க முடியும்.

மின்னோட்டம் (A) × நேரம் (S) → ஏற்றம் (கூலோம்கள் C) → இலத்திரன்களின் மூல்கள் → விளைவினது அல்லது தாக்கியினது அளவு (மூல்கள்).

உதாரணம் 3.5

ஓர் ஐதான H_2SO_4 நீர்க் கரைசலினது சடத்துவ மின்வாய்களை பயன்படுத்தி 25 °C வெப்பநிலையிலும் 1 atm அழுத்தத்திலும் 1.5 A மின்னோட்டமானது 5 மணித்தியாலங்களிற் செலுத்தப்பட்டு மின்பகுக்கப்பட்டால் கதோட்டிலும், அனோட்டிலும் வெளியேறும் வாயுக்களின் கனவளவுகளைக் கணித்தல்.

விடை

படி 1 - அனோட்டிற்கு அருகாமையில் நடைபெறச் சாத்தியமான ஒட்சியேற்றல் தாக்கங்களை இனம்காணுதல். (உதவி - அன்னயன்கள் அனோட்டில் ஒட்சியேற்றம் அடைவதற்கு நாட்டமுடையவை.) அட்டவணை 3.5 இலும் நியம தாழ்த்தல் அழுத்தங்களை உபயோகித்து எழுதுதல்.

$2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e$ (நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம் = +2.05 V) …..(1)

$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$ (நியம தாழ்த்தல் அழுத்தம் = +1.23 V) …..(2)

உதாரணம் 3.4 இல் விபரிக்கப்பட்டிருப்பது போல் ஊகித்தல் அனோட்டில் தாக்கம் நிகழும். ஆகவே அனோட்டில் O_2 வாயு வெளிவிடப்படும்.

படி 2 - கதோட்டிற்கு அருகாமையில் நடைபெறச் சாத்தியமான தாழ்த்தல் தாக்கங்களை இனம் காணுதல். (உதவி - கற்றயன்கள் கதோட்டில் தாழ்த்தல் அடைய விருப்பம் கொண்டவை அட்டவணை 3.5 இல் உள்ளவாறு நியமத் தாழ்த்தல் அழுத்தங்களை உபயோகித்து எழுதுதல்.)

$2H_2O(l) + 2e \rightarrow H_2(g) + 2OH\text{-}(aq)$ (Standard reduction potential = -0.83 V) …..(3)

$2H^+ (aq) + 2e \rightarrow H_2 (g)$ (Standard reduction potential = 0.00 V) …..(4)

இது ஐதான H_2SO_4 நீர்க்கரைசல் ஆதலால் போதிய அளவு H^+ அயன் செறிவு உண்டு எனவே கதோட்டில் தாக்கம் (4) நிகழ முன்னுரிமை உண்டு. ஆதலால் **கதோட்டில் H_2 வாயு வெளியேறும்.**

படி 3 -கதோட்டிலும் அனோட்டிலும் நடைபெற்ற தாக்கங்களை இணைத்து மொத்தத் தாக்கத்தை எழுதுதல்.

அனோட்டு (ஒட்சியேற்றம்)	: $2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H+(aq) + 4e$
கதோட்டு (தாழ்த்தல்)	: $4H+ (aq) + 4e \rightarrow 2H_2 (g)$
மொத்தத் தாக்கம்	: $\mathbf{2\ H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2H_2 (g)}$

படி 4 -காலப் பகுதிகளுக்கான மின் பகுப்பின்போது செலுத்தப்பட்ட ஏற்றத்தின் அளவைத் துணிதல்.

ஏற்றம் = மின்னோட்டம் (A) × நேரம் (s) $= 1.5A \times (5 \times 60 \times 60)\ s = 27000\ C$

இலத்திரன் மூலங்களின் அளவு $= 27000\ C \times (1/96485\ C\ mol^{-1})$

= **0.28mol** இலத்திரன்கள்

படி 5- அனோட்டில் வெளியேறும் O_2 வாயுவின் கனவளவைக் காணல்.

ஒட்சியேற்றல் அரைத் தாக்கத்திற்கு அமைவாக

4 mol இரத்திரன்கள் → 1 mol of $O_2(g)$

உருவாகிய O_2 வாயு மூல்கள் = 0.28 mol இலத்திரன்கள் × (1 mol O_2 (g)) / 4 mol இலத்திரன்கள்

= 0.07 mol O_2 (g)

உருவாகிய $O_2(g)$ வின் கனவளவைக்காண இலட்சிய வாயுச் சமன்பாட்டினைப் பிரயோகிக்க. $V = nRT/P$

O_2 வின் கனவளவு $= (0.07\ mol \times 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 298\ K) / 1 \times 10^5\ Pa$

$= 173.4 \times 10^{-5}\ m^{-3}$ **=1.734 dm³**

படி 6 - கதோட்டில் வெளியேறும் H_2 வாயுவின் கனவளவைத் துணிதல்.

தாழ்த்தல் அரைத்தாக்கத்திற்கு அமைவாக

2 mol இலத்திரன்கள் → 1 mol of $H_2(g)$

உருவாகிய H_2 மூலங்கள் = 0.28 mol இலத்திரன்கள்× (1 mole oH_2 (g)) / (2 mol இலத்திரன்கள்)

= 0.14 mol H_2 (g)

உருகிய H_2 (g) இன் கனவளவை துணிவதற்கு இலட்சியவாயு சமன்பாட்டை பிரயோகிக்க $V = nRT/P$

H_2 (g) இன் கனவளவு $= (0.14\ mol \times 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 298\ K) / 1 \times 10^5\ Pa$

$= 346.8 \times 10^{-5}\ m^3 =$ **3.47 dm³**

3.4.7 கல்வானிக்கலத்தினையும் மின்பகுப்புக் கலத்தினையும் ஒப்பிடுதல்

சுயாதீனமான தன்மையான கலத்தாக்கம் இருவகையான கலங்களிற்கும் இடையே காணப்படும் பிரதான வேறுபாடாகும். கல்வானிக்கலத்தின் சுயாதீனமான கலத்தாக்கம் நடைபெறும் இரசாயன சக்கதியானது மின் சக்தியாக மாற்றப்படும் கல்வானிக்கலத்தில் மின்னோட்டமானது உற்பத்தி செய்யப்படும். கல்வானிக்கலத்தில் அனோட்டானது ஒட்சியேற்றல் தாக்கத்தின்போது இலத்திரன்கள் விடப்படுவதால் எதிர் ஏற்றப்பட்டிருக்கும். கதோட்டானது தாழ்த்தல் அரைத் தாக்கத்தின் போது இலத்திரன்கள் எடுக்கப்படுவதால் நேர் ஏற்பட்டிருக்கும்.

மின்பகுகலத்தில் அல்லது மின்பகுப்பின்போது இதற்கு எதிராக நிகழும். மொத்தக் கலத்தாக் கமானது சுயாதீனமாக நடைபெறாது ஆகையால் தாக்கத்தை நடத்துவதற்காக வெளியேயிருந்து இலத்திரன்களை அனுப்புதல் கட்டாயமானதாகும். ஆகவே மின் பகுப்பில் மின்கலத்தைப் பயன்படுத்தி மின்னோட்டத்தை வழங்குவதன் மூலம் இரசாயனத் தாக்கத்தை நடை பெறச் செய்யலாம். இங்கு அனோட்டானது மின்கலத்தின் நேர் முடிவிடத் துடன் இணைக்கப் பட்டல் வேண்டும். அனோட்டில் நடைபெறும் ஒட்சியேற்றல் தாக்கம் மூலம் உருவாக்கப்படும் இலத்திரன்கள் மின்கலத்தின் நேர்முடிவிடத்தை நோக்கிக் கவரப்படும் ஆகையால் அனோட்டானது நேரேற்றம் கொண்டது. கதோட்டானது மின்கலத்தின் மறை முடிவிடத்துடன் இணைக்கப்படும். அனோட்டிற்கு எதிரானதாக கதோட்டில் நிகழும் கதோட்டு மின்கலத்தின் மறைமுடிவிடத்துடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். மின்பகுப்புக் கலத்தில் கதோட்டானது எதிர் ஏற்பட்டிருக்கும்.

Reference :

- ► Atkins, P. and Paula, J. (2000) Atkins' Physical Chemistry. Oxford, New York: Oxford University Press.
- ► Chang, R. (2010) Chemistry 10th Edition. New York: McGraw Hill.
- ► Larry R. Faulkner and Allen J. Bard (2001) "Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications", JOHN WILEY & SONS, INC.