மின்னணு இயல்

ஓர் அறிமுகம்

(ELECTRODICS – AN INTRODUCTION)

சு. விவேகானந்தன்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவன

மின்முனை இயல் – ஓர் அறிமுகம்

(பட்டப்படிப்பிற்குரியது)

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது)

ஆசிரியர்
சு. விவேகானந்தன், எம்.எஸ்ஸி.,
துணைப் பேராசிரியர்,
வேதியியல் துறை, பச்சையப்பன் கல்லூரி,
சென்னை

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண் — 549

மின்முனை இயல் — ஓர் அறிமுகம்

(பட்டப்படிப்பிற்குரியது)

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது)

ஆசிரியர்

சு. விவேகானந்தன், எம்.எஸ்ஸி.,

துணைப் பேராசிரியர்,

வேதியியல் துறை, பச்சையப்பன் கல்லூரி,

சென்னை

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—December, 1973

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 549

© TAMIL NADU TEXT BOOK SOCIETY

ELECTRODICS – AN INTRODUCTION

S. VIVEKANANDAN

Price Rs. 9-75

'Published by the Tamil Nadu Text Book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.'

Printed by
BHAGAT PRINTERS
407, M. K. N. ROAD,
ALANDUR, MADRAS-600016

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதின்மூன்றாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்து வரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான, 'மின்முனை இயல் — ஓர் அறிமுகம்' என்ற இந்நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 549 ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 584 நூல்கள் வெளி வந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக் கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

உள்ளடக்கம்

		பக்கம்
1.	அறிமுகம் ...	1
2.	மின்கலங்களும் மின்முனைகளும் ...	26
3.	மின்வேதியியலும் வெப்ப இயக்கவியலும் ...	63
4.	மின்வேதியியல் மரபுகள் ...	81
5.	நடைமுறைப் பயன்பாடுகள் ...	98
6.	சோதனைச் செய்முறைகள் ...	124
7.	வேதி மின்கலங்களும் செறிவு மின்கலங்களும்...	137
8.	திரவச்சந்திகள் ...	164
9.	அயனிச் சமநிலைகள் ...	181
10.	மீட்சியிலா மின்முனைச் செயல்முறைகள் ...	364
11.	இணைப்புகள் ...	439
	உதவிய புத்தகங்கள் ...	457
	கலைச்சொற்கள் ...	459

PERIODIC CLASSIFICATION OF THE ELEMENTS

(ATOMIC NUMBER, SYMBOL AND WEIGHT)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	O
1 H 1·01																	2 He 4·00
3 Li 6·94	4 Be 9·01											5 B 10·81	6 C 12·01	7 N 14·01	8 O 16·00	9 F 19·00	10 Ne 20·18
11 Na 22·99	12 Mg 24·31											13 Al 26·98	14 Si 28·09	15 P 30·97	16 S 32·06	17 Cl 35·45	18 Ar 39·95
19 K 39·10	20 Ca 40·08	21 Sc 44·96	22 Ti 47·90	23 V 50·94	24 Cr 52·00	25 Mn 54·94	26 Fe 55·85	27 Co 58·93	28 Ni 58·71	29 Cu 63·54	30 Zn 65·37	31 Ga 69·72	32 Ge 72·59	33 As 74·92	34 Se 78·96	35 Br 79·91	36 Kr 83·80
37 Rb 85·47	38 Sr 87·62	39 Y 88·91	40 Zr 91·22	41 Nb 92·91	42 Mo 95·94	43 Tc (97)	44 Ru 101·07	45 Rh 102·91	46 Pd 106·4	47 Ag 107·87	48 Cd 112·40	49 In 114·82	50 Sn 118·69	51 Sb 121·75	52 Te 127·60	53 I 126·90	54 Xe 131·30
55 Cs 132·91	56 Ba 137·34	57* La 138·91	72 Hf 178·49	73 Ta 180·95	74 W 183·85	75 Re 186·2	76 Os 190·2	77 Ir 192·2	78 Pt 195·09	79 Au 196·97	80 Hg 200·59	81 Tl 204·37	82 Pb 207·19	83 Bi 208·98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89** Ac (227)															

*	58 Ce 140·12	59 Pr 140·91	60 Nd 144·24	61 Pm (145)	62 Sm 150·35	63 Eu 151·96	64 Gd 157·25	65 Tb 158·92	66 Dy 162·50	67 Ho 164·93	68 Er 167·26	69 Tm 168·93	70 Yb 173·04	71 Lu 174·97
**	90 Th 232·04	91 Pa (231)	92 U 238·03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No? (253)	103 Lw (257)

* LANTHANIDE SERIES 4f
** ACTINIDE SERIES 5f

தனிமங்களின் மீள்வரம்பு வகையீடு (அட்டவணை) *(அணு எண், குறியீடு, அணு எடைகள்)*

1. அறிமுகம்

[தோற்றுவாய் (சில அடிப்படைகள், வரையறைகள், வகையீடு களின் உருவாக்கம்)– வரலாறு — பிற ஒழுங்குகளுடன் தொடர்பு – தற்காலத்தில் மின் வேதியியலின் பங்கு.]

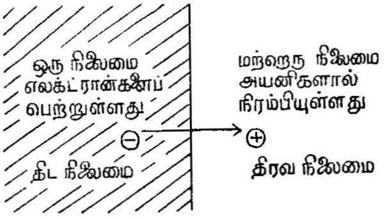
தோற்றுவாய்

ஒரு மின்னாற்றல் புலத்தில் (field of electricity) வேதியியல் வினைகள் எவ்விதம் நிகழ்கின்றன என ஆயும் பிரிவே மின்வேதியியல் (Electrochemistry) ஆகும். திண்மம், திரவம், வாயு ஆகிய மூன்று நிலை(state)களிலும் வேதியியல் வினைகள் நிகழுமென்றாலும், நாம் இங்குப் பயிலும் வேதியியல் வினைகளில் பெரும்பாலானவை திரவ நிலையில், அதாவது கரைசல்களிலேயே நடக்கின்றன.

மின்னாற்றல், நிலை (static) மின்னாற்றல், இயங்கு (dynamic) மின்னாற்றல் என இரு வகைப்படும். ஓர் அரக்குத் தண்டை (rod) கம்பளித் துணியால் வேகமாக அழுத்தித் தேய்த்தவுடன் அது காகிதத் துண்டுகளை ஈர்க்கின்றது. இதன் காரணம் அரக்குத் தண்டு தற்போது நிலை மின்னாற்றல் பெற்றுவிட்டதேயாகும். அதாவது அரக்குத் தண்டின்மீது மின்னேற்ற (மின்சுமை)ப் படிவு (layer of charges) ஒன்று உருவாகியுள்ளது. அது நேர் (positive) மின்னேற்றமாகவோ, அன்றி எதிர் (negative) மின்னேற்ற மாகவோ இருக்கலாம். ஆனால் இம்மின்னேற்றங்கள் அரக்குத் தண்டின் மேற்பரப்பின்மீது இடம் பெயராமல் நிலையாக அமைந் துள்ளன. எனவே இதனை நிலை மின்னாற்றல் என்கிறோம். மாறாக இயங்கு மின்னாற்றல், இத்தகைய மின்னேற்றங்கள் இடம் விட்டு இடம் பெயர்ந்து நகர்வதனால் விளைகின்றது. எனவே இதனை மின்னோட்டம் (electric current) என்கிறோம். மின் வேதியியலில் நாம் பயன்படுத்துவது இந்த இரண்டாம் வகை மின்னாற்றலே ஆகும்.

எனவே மின் வேதியியலில் நாம் பயிலுவது, ஓர் இயங்கு மின்னாற்றல் புலத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள திரவக் கரைசலில் — குறிப்பாக நீரிய (aqueous)க் கரைசலில் — வேதியியல் வினைகள் எவ்வாறு நிகழ்கின்றன என்பதேயாகும்.

எலக்ட்ரான்கள் அடங்கியுள்ள ஒரு (திண்ம) நிலைமை (phase) யிலிருந்து அயனிகள் (ions) நிரம்பியுள்ள மற்றொரு (கரைசல் அல்லது) திரவ நிலைமைக்கு எலக்ட்ரான்கள் பெயர்ந்து செல்லுதலே மின் வேதியியலின் அடிப்படை வினை.

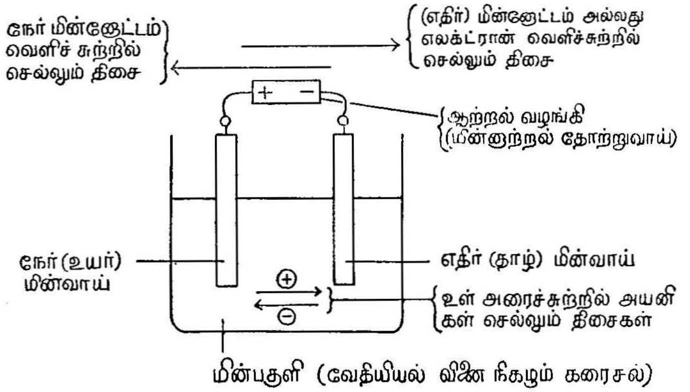


படம் 1.1

இவ்வாறு பயில, நாம், வேதியியல் வினைகள் நிகழும் நீரியக் கரைசல் ஊடகத்தை (medium) இயங்கு மின்னாற்றல் புலத்தில் வைக்க வேண்டும். அதாவது மின்னோட்டம் கரைசலின் வழியாகச் செல்ல வேண்டும். இதற்காக ஒரு நுழைவாயிலும் வெளியேறு வாயிலும் தேவை. அவை மின்முனைகள் அல்லது மின்வாய்கள் (electrodes) எனப்படுகின்றன. உலோகம், கரி இவற்றாலான தகடுகள் அல்லது தண்டுகள் இவ்வாறு மின்முனைகளாகப் பயன் படுகின்றன. இவை ஒரு வகை மின் கடத்திகள் (electric conductors). பொதுவாக மின் கடத்திகள் இரு வகைப்படும். முதல் வகைக் கடத்திகள் எலக்ட்ரான் (electronic) கடத்திகள் எனப் படுகின்றன. இவற்றில் மின்னோட்டம் எலக்ட்ரான்களின் நகர்வினால் (transport) மட்டுமே நிகழ்கிறது. பொருள் (material) நகர்வு ஏற்படுவதில்லை.

படத்தில் (1.2) அத்தகைய இரண்டு எலக்ட்ரான் கடத்திகள் வேதியியல் வினை நிகழும் நீரியக் கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கின்றன. இக்கரைசல் ஒரு மின்பகுளி(electrolytic)க் கடத்தியாகும். இதில் மின்னோட்டம் அயனி நகர்வினால் விளைகிறது. அயனிகள் என்பவை மின்னேற்றம் பெற்ற துகள்கள் (particles). ஒழுங்கற்ற இயக்கம் (random motion) கொண்டிருக்கும் அயனிகள் மின்னோட்டப்

புலத்தில் ஒழுங்குபட்டு, தத்தம் மின்சுமைக்கொப்ப நகருகின்றன. இதனுல் பொருள் நகர்வும் ஏற்படுகிறது. இதுவே இரண்டாம் வகைக் கடத்தி.



படம் 1.2

படத்தில் (1.2) எலக்ட்ரான் கடத்திகளின் வெளி முனைகள் ஒரு மின்னுற்றல் தோற்றுவாயுடன் (source of electricity) இணைக்கப் பட்டுள்ளன. அவை இணைக்கப்பட்டிருக்கும் துருவங்களின் (poles) முனைவு(polarity)களுக்கேற்ப அவை மின்னேற்றம் பெறுகின்றன. அந்த ஆற்றல் வழங்கி(energiser)யின் நேர்(மின்) துருவத்துடன் (positive pole) இணைக்கப்பட்ட மின் கடத்தி நேர் (உயர்) மின்வாய் (anode) எனவும், எதிர் (மின்) துருவத்துடன் (negative pole) இணைக்கப்பட்ட மற்ருெரு மின் கடத்தி எதிர் (தாழ்) மின்வாய் (cathode) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

இப்போது இரு மின்முனைகளும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டு (potential difference)க்குட்படுகின்றன. எனவே மின்னேட்டம் நிகழ்கிறது. மின்னேட்டத்தை நீரோட்டத்திற்கு ஒப்பிடலாம். நீர், அழுத்தம் அதிகமான இடத்திலிருந்து அழுத்தம் குறைவான இடத்திற்குச் செல்வதைப்போலவே, மின்னேட்டம் மின்(முனை) அழுத்தம் (potential) அதிகமான மின்வாயிலிருந்து, மின்(முனை) அழுத்தம் குறைவான மின்வாய்க்குச் செல்கிறது. இந்த மின் இயக்கத்திற்கு (உந்தத்திற்கு) விசையூட்டுவது, இரு மின்வாய் களுக்குமுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடாதலால்தான் இதனை மின் இயக்கு விசை (மின் உந்து விசை) (electromotive force) என்கிருேம்.

ஆற்றல் வழங்கி, மின்வாய்கள், மின்பகுளி ஆகியவை அடங்கிய இவ்வமைவில் (system), வெளி அரைச்சுற்று (external half-circuit) உள் அரைச்சுற்று (internal half-circuit) என இரண்டு அரைச்சுற்றுக்கள் உள்ளன. வெளி அரைச்சுற்றில் மின்னோட்டம் ஆற்றல் வழங்கியின் எதிர் மின்துருவத்திலிருந்து தொடங்குகிறது. இம் மின்துருவம் எலக்ட்ரான் வளம் பொருந்தியது எனலாம். எனவே மின்னோட்டம் என்று சொல்லப்படும் எதிர் மின்னோட்டம் செல்லும் திசையும், எலக்ட்ரான்கள் செல்லும் திசையும் வெளி அரைச்சுற்றில் ஒன்றே ஆகும். இது படத்தில் இடமிருந்து வலமாகும். எனவே நேர் மின்னோட்டத்தின் திசை, இதன் எதிர்த் திசையான வலமிருந்து இடமாகும்.

இதேபோல உள் அரைச்சுற்றில், இவ்விரு வகை மின்னோட்டங்களும் நிகழ்ந்து ஒரு முழுச் சுற்று முற்றுப்பெற வேண்டும். இவற்றை நிகழ்த்துபவை அயனிகள். இவை நேரயனி (cation) எதிரயனி (anion) என அவை பெற்றுள்ள மின்சுமைக்கொப்ப இரு வகைப்படும். நேரயனிகள் நேர்மின் சுமையேற்று உள் அரைச் சுற்றில் இடமிருந்து வலமாக எதிர்மின்வாயை நோக்கியும், எதிர்மின் சுமையேற்ற எதிரயனிகள் நேர்மின் முனையை நோக்கி வலமிருந்து இடமாகவும் செல்கின்றன. எனவே மின்னோட்டம் முற்றுப் பெறுகிறது.

இத்தகைய மின்னோட்டத்தால் விளையும் மின்சுமை நகர்வினால் எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சி (electron transfer) நிகழ வேண்டும். ஆற்றல் வழங்கியின் எதிர்த் துருவத்திலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் நீங்கி, எதிர் மின் முனை வழியாக மின் பகுளிக்குச் சென்று, பின்னர் எதிரயனிகளால் சுமந்து செல்லப்பட்டு நேர் மின்முனையை அடைந்து, அதனால் வெளிக் கடத்தப்பட்டு ஆற்றல் வழங்கியின் நேர் துருவத்துக்கு வந்து சேர்கின்றன. இதுவே எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சியின் பாதை. அப்போது உள் அரைச் சுற்றில் எலக்ட்ரான்கள் (எதிர்) மின்முனையைவிட்டு நீங்கும் பகுதியிலும், (நேர்) மின் முனைக்கு வந்து சேரும் பகுதியிலும் வேதியியல் மாற்றங்கள் நிகழத் தொடங்குகின்றன. ஏனெனில் வேதியியல் மாற்றங்களில் பங்கேற்பவை எலக்ட்ரான்களே.

படத்தில் (1.2) உள்ளது போன்ற அமைவில் நிகழும் வேதியியல் மாற்றங்களைப் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தி எழுதலாம்.

நேர் (உயர்) மின்வாயில் :

நேர் (உயர்) மின்வாய் மூலப் பொருள்	→	நேர் அயனிகள் [நேர் (உயர்) மின்வாயினுடையவை]	+	எலக்ட்ரான்கள் [இவை வெளி அரைச் சுற்றுக்கு சென்றுவிடும்]

மேற்கண்ட வினை எலக்ட்ரான் நீக்கம் (de-electronation) எனப் படும்.

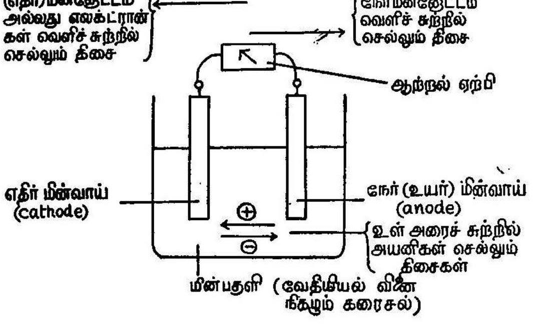
எதிர் (தாழ்) மின்வாயில் :

நேரயனிகள்	+	எலக்ட்ரான்கள்	→	எதிர் (தாழ்) மின்வாய்
[எதிர் (தாழ்) மின்வாயி னுடையவை]		[இவை வெளி அரைச் சுற்றி லிருந்து வந்தவை]		மூலப் பொருள்

இவ்வினை எலக்ட்ரானேற்றம் (electronation) எனப்படுகிறது.

இவ்விரு வகை வினைகளும், இரண்டு மின்முனைகளிலும் ஒரே நேரத்தில் நிகழ்கின்றன. இவை அரை வினைகளே (half-reactions) இவ்விரண்டின் மொத்தம், மேற்கண்ட அமைவில் நிகழும் மொத்த வினை (total reaction) யாகும். எனவே, இவ்வமைவுக்கு வெளியி லிருந்து ஆற்றல் வழங்கியால் தரப்பட்ட மின்னாற்றல் ஒரு வேதி யியல் வினையை நிகழ்த்தியுள்ளது. அதாவது மின்னாற்றல் வேதி யாற்றலாக மாற்றப்பட்டுள்ளது. அப்போது இவ்வமைவு ஒரு பொருள் உருவாக்கி (matter producer) யாகச் செயல்படுகிறது. இவ்வமைவை (வேதியியல்) மின்கலம் (electrochemical cell or cell) எனவும் இதில் நிகழும் மாற்றத்தை மின்னாற் பகுத்தல் (electrolysis) எனவும் அழைப்பர்.

இவ்வமைவில் ஒரு சிறு மாற்றம் செய்யலாம். மின் சுற்றினின் றும் ஆற்றல் வழங்கியை அகற்றிவிட்டு, பதிலாக ஓர் ஆற்றல் ஏற்பி (load) யை இணைத்தால் மின்னோட்டத்தின் திசை மாறிவிடும். (படம் 1 . 3) ஏனெனில், இங்கு எடுத்துக்கொண்ட அமைவி



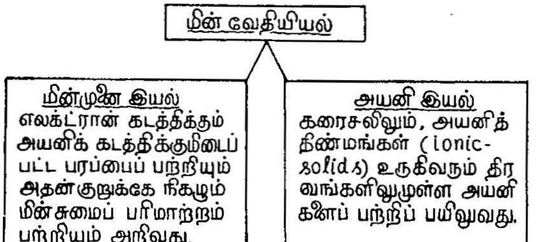
படம் 1,3

லிருந்து மின்னாற்றல் பெறப்படுகிறது. அதாவது, அமைவு வேதி வினை நிகழ்த்தி வேதிஆற்றலை மின்னாற்றலாக மாற்றுகிறது. இப்போது அமைவு ஆற்றல் உருவாக்கி (energy producer) யாகச் செயல்படுகிறது. இத்தகைய அமைவும் மின்கலம் எனப்படும்.

எனவே, மின்கலம் என்பது, வேதியியல் ஆற்றலை மின்னாற்றலாகவோ, அன்றி மின்னாற்றலை வேதியியல் ஆற்றலாகவோ மாற்றும் மின்வேதியியல் அமைவு ஆகும். இது தனிமம் (element) எனவும் அழைக்கப்படும். இது இரண்டு அரைத் தனிமங்களால் (half-elements) (மின்முனைகளால்) ஆனது.

இத்தகைய மின் கலங்களின் ஆய்வை இரண்டு பெரும் பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம். முதலாவது மின்வாய்களைப்பற்றியது; இப்பிரிவை மின்முனை இயல் (electrodics) எனலாம். மின்முனை இயலில் மின்வாய்களின் மேற்பரப்பிலும் அதனைச் சார்ந்த இடை நிலைமை* (interphase) களிலும் ஏற்படும் பல சிறு மின் சுமைப் பரிமாற்ற வினை (charge-transfer reactions) கள் பயிலப்படுகின்றன. இவற்றின் விளைவுகளே மின்முனை அழுத்தங்களும், மின்கலங்களின் மின்னழுத்த வேறுபாடுகளும் ஆகும்.

மின்பகுளியைப்பற்றிய இரண்டாவது பிரிவு, திரவ நிலைமையில், மின்கலத்தில் இரண்டு மின்வாய்களும் நீங்கிய மற்ற இடங்களில் நிகழும் அயனி நகர்வு, அவற்றைக் கட்டுப்படுத்தும் அயனிச்



* இடை நிலைமை, இடைத்தளம் (இடை முகம்) இரண்டும் வெவ்வேறானவை. இடைத் தளம் என்பது மின் முனையின் மேற்பரப்புக்கும் கரைசலின் தொடு பரப்புக்கு (contact surface) மிடையிலுள்ள இரு பரிமாண (two dimensional) இடைப் பகுதி. இடை நிலைமை என்பது மின் முனையும் கரைசலும் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும் எல்லாப் பகுதியையும் குறிக்கும் ஒரு முப்பரிமாண (three dimensional) இடைப் பகுதி. இது, ஒரு நிலைமையின் பண்பு, சிறுகச்சிறுகவும், தொடர்ந்தும், மற்றொரு நிலைமையின் பண்பாகத் திரியும் (change) எல்லையை (boundary) க் குறிக்கும்.

செறிவு (concentration), அயனி வேகம், திரவம் கரைசல் எனில் கரைசல் செறிவு, கரைப்பான் பண்புகள், கரைபொருள் தன்மைகள் ஆகியவைபற்றி ஆயும். இது அயனி இயல் (ionics) எனப்படும்.

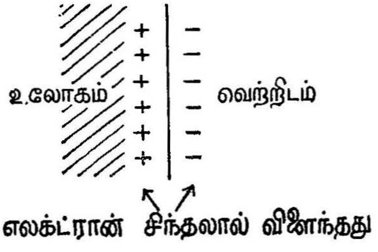
இப்புத்தகத்தில் நாம் முதல் பிரிவிலடங்கும் சில முக்கியமான அடிப்படைகளையே ஆய்ந்து பயிலுகிறோம். மின்கலங்கள் மின்முனைகளாலானவை யாதலால் முதலில் மின்முனைகளின் பண்புகளைப் பயிலுவோம்.

பொருள்களின் பண்புகள், புறப்பரப்பு(surface)ப் பண்புகள் உள் நிலைமை (bulk)ப் பண்புகள் என இரு வகையாகப் பயிலப்படுகின்றன. எனவே அறிவியலை புறப்பரப்பியல் (Surface Science), உள் நிலைமையியல் (Materials Science) (மூலப் பொருளியல்) எனவும் வகைப்படுத்திப் பயிலுதல் சௌகரியமானது. மூலப் பொருள்களைப் பற்றிய அநேக பண்புகள் அவற்றின் புறப்பரப்புகளின்மீது நடக்கும் பலவகை நிகழ்வுகளைப் பொறுத்தே அமைகின்றன. மேலும் மின்வேதியியல், மின்னூட்டம் பெற்ற (electrified) பரப்புகளில் உருவாகும் நிகழ்ச்சிகளைப் பற்றியதேயாகும். எல்லா இடைமுகங்களும் மின்னூட்டம் பெற்றவையே.

ஒரு திண்மத்தை—உதாரணமாக ஒரு உலோகத்தைக் கவனிப்போம். இதனை ஒரு மின்முனையாகப் பயன்படுத்தலாம். இது தொடக்கத்தில் நடுநிலைப் பண்புடையது எனக்கொள்வோம். ஏனெனில் உலோகத்தில் அடங்கியுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எதிர் மின் சுமையும், நேரயனிகளின் நேர் மின் சுமையும் சமமானது. அவ்வுலோக மின்வாயை வெற்றிடத்தில் வைத்து, ஓர் இலேசர் கற்றை(laser beam)யால் அதனை இரண்டு மென்துண்டுகளாகப் பிளப்பதாகக் கற்பனை செய்வோம். இதனால் இரண்டு புதிய புறப்பரப்புகள் தோன்றுகின்றன. இவ்வாறு விளைந்த புதிய உலோக-வெற்றிட இடைப்பரப்பில், தொடக்கத்தில் கண்ட நடுநிலைத் தன்மை இருக்க ஏதுவில்லை. ஏனெனில் பிளக்கும்போது சிறிதளவு எலக்ட்ரான்கள், உலோகத்திலிருந்து வெற்றிடத்திற்கு வழிந்து (spill) சென்றிருக்கலாம் (சிந்தியிருக்கலாம்). எனவே, உலோகம் நேர் மின்னேற்றமும், இடைப்பரப்பின் வெற்றிடப்பக்கம் எதிர் மின்னேற்றமும் பெற்றுவிடுகின்றன. இவ்வாறு ஓர் உலோக-வெற்றிட இடைமுகம் மின்னேற்றம் பெற்றுவிட்டது. *[படம் 1.4 (1)]*

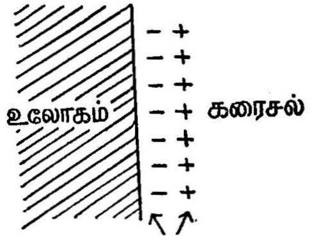
வெற்றிடத்திற்குப் பதிலாக ஈரக்காற்றோ அல்லது ஏதேனும் திரவக்கரைசலோ இருப்பின், வேறுவகை நிலைகள் உருவாகின்றன. உலோக-ஈரக்காற்று இடைமுகம் ஓர் எலக்ட்ரான் கடத்தி-

அயனிக்கடத்தி இடைமுகத்திற்கு ஒப்பானது. அப்போது நீர் மின் இருமுனைகள் (electric dipoles), உலோகப் பரப்பின்மீது ஒரு



படம் 1.4 (1)

குறிப்பிட்ட வகையில் ஆற்று(நெறி)ப்படுத்தப் (oriented) படுவதால், மின்னேற்றம் பெற்ற இரு தகடுகள், உலோகப் பரப்பு ஒன்றின்மீது, ஒன்றுக வைக்கப்பட்டாற்போன்ற நிலை உருவாகும் [படம் 1.4 (2)].



நெறிப்படுத்தப்பட்ட இரு முனைகளால் விளைந்த இரண்டு மின்னேற்றத் தளங்கள்

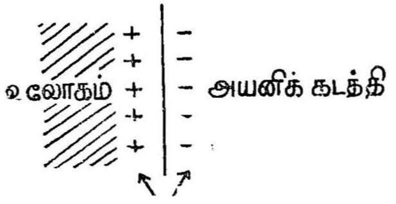
படம் 1.4 (2)

ஈரக்காற்றில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளுமிருக்கலாம். எனவே, இதே சூழலில் மற்றொரு வகையான மின் சுமைப் பங்கீடும் (distribution) ஏற்படலாம். உதாரணமாக,

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$

ஆகிய இரண்டு வினைகள் வழியாகவும் எலக்ட்ரான் பரிமாற்றம் நிகழக்கூடும். இது இரு திசைகளிலும் நடைபெறுகிறது. இது சமநிலை (equilibrium) அடைவதற்குள், ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் நிகர (net) எலக்ட்ரான் பாய்ச்சல் நிகழும். அப்போது பின்வருமாறு மின்சுமைப்படிவு நிகழ்கிறது [படம் 1.4(3)].



மின்வேதியியல் வினைகளில் நிகழும் நிகர எலக்ட்ரான் பாய்வினால் விளைந்தவை

படம் 1.4 (3)

இம்மூன்று வகை நிலைமைகளில் எது உருவாயினும் சரி, இவற்றால் ஏற்படும் விளைவுகள் இரண்டு வகைப்படுகின்றன. முதலாவதாக, இடைமுகத்தின் இரு பக்கங்களிலும் மின்னேற்றப்படிவுகள் உருவாகின்றன. இரண்டாவதாக இடைமுகத்துக்குக் குறுக்கே மின்னழுத்த வேறுபாடு உண்டாகிறது. இந்த மின்னேற்றம், இரண்டு நிலைமைகளிலும் விளைந்த மின்னேற்றங்கள், அளவில் (magnitude) சமமாகவும், ஆனால் குறியில் (sign) எதிராகவும் ஆகும் வரை நடைபெறுகிறது. எனவே பொதுவாகக் கூறுமிடத்து எல்லா இடைமுகங்களும் மின்னூட்டம் பெற்றவையே; மேலும் எல்லாப்பரப்புகளும் தேவைக்கதிகமான மின்னேற்றம் பெற்றவை. இந்த அதிகமான மின்சுமைகள் தான், பொருள்களின் புறப்பரப்புப் பண்புகளைப் பாதித்து, அவை அவற்றின் உள்நிலைமைப் பண்புகளிலிருந்து விலகிச் செல்லச் செய்கின்றன.

இவ்வாறு புறப்பரப்புகளின்மீது பரவி, மின் இரட்டைப் படிவின் (electrical double layer) ஒரு பக்கமாகப் பணிபுரியும் மின்சுமைகள், இடைநிலைமைகளின் மின்னியற்(electrical)பண்புகளுக்குக் காரணமாகின்றன. பரப்புகளின்மீது நிகழும் நிகழ்ச்சிகளால் நிர்ணயிக்கப்படும் திண்மப் பண்புகள், இடை நிலைமைகளின் குறுக்கே விளையும் மின்சுமைப் பிரித்தல் (charge separation), மின்புல வலிமை (electric field strength) இவற்றைப் பொறுத்தே அமைகின்றன. சுருங்கக்கூறின், பரப்புகளின் பலதிறப்பட்ட ஒழுக்கங்கள் (behaviour) மின் வேதியியல் கருத்துகளை (concepts) ஆதாரமாகக் கொண்டவையே.

இதுவரை ஒரு தனித்த உலோகத் தண்டைப் பற்றியே கருதி வந்தோம். அதனை ஓர் எலக்ட்ரான் தோற்றுவாயுடனோ அல்லது ஓர் எலக்ட்ரான் வடிகாலுடனோ (sink) இணைக்கவில்லை. இப்போது அந்த எலக்ட்ரான் கடத்தியை ஓர் ஆற்றல் வழங்கியுடன் இணைப்ப

தாகக் கொள்வோம். வழங்கி 10^{10} முதல் 10^{19} வரை எலக்ட்ரான்களைக் கடத்திக்குத் தரும் தன்மையுடையது. உதாரணமாக ஒரு பிளாட்டினத் தகட்டை நீரிய HI கரைசலில் வைப்பதாகக் கொள்வோம்.

ஆற்றல் வழங்கியை உலோகத் தகட்டுடன் இணைத்தவுடன், எலக்ட்ரான்கள், தோற்றுவாயிலிருந்து பிளாட்டினத் தகட்டின் புறப்பரப்பிற்கு இயல்பாகச் (on their own accord) செல்கின்றன. இது நிகழ்வதற்கு முன், மின்னூட்டம் பெற்ற பிளாட்டினம்-கரைசல் இடைமுகம் ஒரு சமநிலையிலிருந்திருக்கும். இச்சூழ் நிலையில் பிளாட்டினத் தகட்டின்மீது, நிகர புறப்பரப்பு மின்சுமை (net surface charge) சிறிதளவு இருக்கும். மேலும் அதற்குச் சமமான ஆனால் எதிரான 'மின்சுமை அதிகம்' (charge excess) அயனிக் கடத்தும் திரவத்திலுமிருக்கும். இதுமட்டுமன்றி எலக்ட்ரான், இடைமுகத்தின் குறுக்கே பாய்வதால் இரு திசைகளிலும் எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சி வினைகள் சமஅளவு நிகழ்கின்றன.

எனவே சமநிலையைக் குலைக்கு(disturb)மளவுக்கு, தோற்றுவாயிலிருந்து பாய்ந்து வரும் எலக்ட்ரான்கள், பிளாட்டினத் தகட்டுக்கு வரும்போது என்ன நிகழ்கின்றது என அறிதல் அவசியம். அத்தகைய நிகழ்ச்சிக் கோவைகள் எளிதில் விவரிக்க இயலாதவை. எனினும் அவையனைத்தின் சாரமாக இதனைச்சொல்லுதல் இயலும். அதாவது புதிதாகப் பெருகி வரும் எலக்ட்ரான்கள், உலோகத் தகட்டின் எலக்ட்ரான் கொள்திறனையும் விஞ்சி (exceed), புறப் பரப்பைக் கடந்து, அருகிலிருக்கும் அயனிகளை நடு நிலையாக்கு கின்றன. அதாவது HI- யிலிருக்கும் H^+ அயனிகள் H_2 வாயுவாக மின் தகட்டையொட்டி வெளியேறுகின்றன. இது தொடர்ந்து நடக்கிறது. ஏனெனில் ஆற்றல் வழங்கியின் திறன், ஒப்பிட்டு நோக்கும்போது அளவிடற்கரியது; மேலும், பெருகி வரும் அவ்வளவு எலக்ட்ரான்களையும் ஏற்றுக்கொள்ளுமளவிற்கு அதிக மான அயனிகள் மறுபக்கத்திலுள்ளன. இவை மின் முனை நோக்கிப் பெயர்ந்து சென்று, பொங்கி வரும் எலக்ட்ரான்களை ஏற்கத் தயாராக இருக்கின்றன.

இதுவரை விவரிக்கப்பட்டது ஒரு மின்வேதியியல் வினை (electro chemical reaction) அதாவது ஒரு நிகர எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சியால் விளையும் வேதியியல் மாற்றம். இதனைப் பின் வரும் பாங்கில் எழுதலாம்:

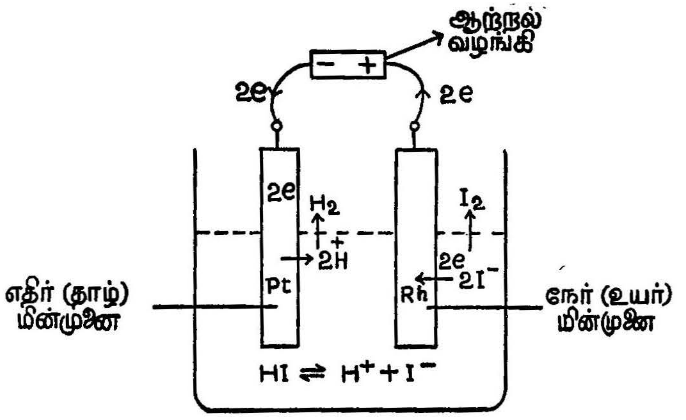
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$$

எனவே ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனையில் வெளியேறுகிறது. இந்த விளக்கம் மிக எளிதாகத் தோன்றினாலும், ஈடுபடும் நிகழ்ச்சிகள் சிக்கலானவை. எனவேதான் இந்நிகழ்ச்சிக் கோவை வேதியியலின் ஒரு தனித்த பிரிவாகவே பயிலப்படுகிறது. இப்பிரிவில், மின்னோட்டம், அதாவது கட்டுப்படுத்தப்பட்ட எலக்ட்ரான் பாய்வு (controlled electron flow), ஒரு வேதியியற் பொருளுடன் வினை புரிந்து புதியதொரு வேதிப்பொருளை உண்டுபண்ணும் நிகழ்வில் அடங்கும் செயல்கள் பயிலப்படுகின்றன. இதுவே மின் வேதியியல். வேறு வழியாகச் சொல்வதானால், இப்பிரிவு வேதியியல் மாற்றங்களை உண்டு பண்ணும் மின்னாற்றல் சார்ந்த வழி முறையை ஆய்கிறது. இது ஆய்வின் ஒரு பக்கம். மற்றொரு பக்கம் இதன் எதிர்த்திசைபற்றிப் பயிலுவதாகும். அதாவது, வேதியியல் மாற்றங்களைக் கொண்டு மின்னாற்றலை உருவாக்கல் (படம் 1.3) மற்றொரு துறை. இவ்விரண்டுமே மின் வேதியியல் நாணயத்தின் இரு பக்கங்கள்.

இதுவரை விவரித்த மின்வேதியியல் வினையில் நாம் கவனிக்காத மற்றொரு பகுதி ஒன்றுண்டு. அது ஹைட்ரஜன் அயொடைடிலிருந்து வந்த மற்றொரு அயனியான அயொடைடு அயனியைப் பற்றியது. அதுவும் கரைசலில்தான் உள்ளது. ஹைட்ரஜன் அயனி பிளாட்டினத் தகட்டை நோக்கிச் செல்லும்போது அயொடைடு அயனி என்னவாகும் என நாம் அறிய வேண்டும் (படம் 1.2). இது நிகழ்ச்சியின் மற்றொரு கூறு.

மின்னாற்றல் தோற்றுவாய்கள் எப்போதும் இரண்டு (+, −) துருவங்களைப் பெற்றுள்ளன. மின்னாற்றல் வழங்கியிலிருந்து அயனிக் கடத்தியில் வைத்துள்ள பிளாட்டினத் தகட்டுக்கு எலக்ட்ரான்களை இறைத்தல் (pumping) என்பது ஒரு சிந்தனைச் சோதனையே. இதனை நடைமுறையில் மற்றொரு மின்வாயின் உதவியின்றி நிகழ்த்த இயலாது. இதனையும் முதல் மின்வாய் அமிழ்ந்துள்ள அதே திரவத்தில் வைக்கிறோம். உதாரணமாக, ரோடியத்தை வைப்போம். அப்போதுதான் ஆற்றல் வழங்கியிலிருந்து பெருகி பிளாட்டினத்திற்கு வரும் எலக்ட்ரான்கள் இரண்டாவது எலக்ட்ரான் கடத்தி வழியாக வெளிச்செல்ல இயலும். இத்தகைய ஓர் அமைவில்தான் எலக்ட்ரான் ஓட்டம் தடையின்றி வெகு நேரம் நிகழ இயலும். இதுவே நாம் முன்பு கண்டது போல் மின் வேதியியல் கலம் அல்லது மின் வேதியியல் அமைவு எனப்படுகிறது.

படம் 1.2-ல் நாம் கண்ட ஒரு பொது விளக்கத்திற்கு, படம் 1.5 ஒரு நல்ல எடுத்துக்காட்டாக அமைகிறது.



படம் 1·5

மின்வேதியியல் வினைகலம் (மின்கலம்)

இந்த இரண்டாவது உலோகத்தில் (ரோடியத்தில்) நிகழும் வினைகளைக் கவனிப்போம். இங்கு எலக்ட்ரான்கள், கரைசலிலிருந்து பெயர்ந்து உலோகத்திற்குச் செல்கின்றன. இவ்வாறு, இரண்டு எலக்ட்ரான் கடத்தி - அயனிக்கடத்தி இடைமுகங்கள் இருக்குமானால் நிகர எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சி இராது. ஒரு எலக்ட்ரான் கடத்தியில் நிகழும் எலக்ட்ரான் வெளிப்பாய்ச்சல் மற்றொன்றில் நிகழும் உள்பாய்ச்சலுக்குச் சமமாகிவிடுகிறது. அதாவது நிகர எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சி இல்லாத வெறும் வேதியியல் வினை ஒன்றை மின் வேதியியல் கலத்தில் நிகழ்த்த இயலும்.

இத்தகைய மின் வேதியியல் வினைகள், மூலக் கூறுகள் மோதி, பழைய பிணைப்புகள் (bonds) உடைந்து, புதிய பிணைப்புகள் உருவாகும், வெப்பத்தால் தூண்டப்பட்ட வேதியியல் வினைகளைப் போன்றதே. எனினும் சில அடிப்படை வேறுபாடுகள் உள்ளன.

மின் வேதியியல் வினைகளை, வெறும் வேதியியல் வினைகளைப் போல, அவ்வளவு எளிதில் தூண்ட இயலாது. முன்னதில் வினை(படு) பொருள்கள் (reactants) தமக்குள் மோதிக் கொள்வதில்லை. மாறுகத் தனித்தனியாக உள்ள 'மின்சுமைப் பெயர்வு வினைவேக மாற்றி' (charge-transfer catalysts) களுடன் மோதிக் கொள்கின்றன. இவற்றை எலக்ட்ரான் பரிமாற்றப் பரப்புகள் (electron exchange areas) எனவும் சொல்லலாம்.

மின்வேதியியல் வினைகளின் குறிப்பிடத்தக்க மற்றொரு பண்பு, மின்வேதியியல் கலங்களில் நிகழும் இவ்வினைகளில், வினை

வேகத்தை எளிதில் கட்டுப்படுத்தவியலுவதாகும். ஆற்றல் தோற்றுவாய் எந்த வேகத்தில் எலக்ட்ரான்களை வழங்கி, மறு படியும் திரும்ப வாங்கிக் கொள்கின்றதோ அந்த வேகமே மின் வேதியியல் வினையின் வேகமும் ஆகும்; எனவேதான் கட்டுப் படுத்த இயலுகிறது.

மின் கலத்தினுள் நிகழும் மின்வேதியியல் வினைகளைக் கீழ்க் கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.

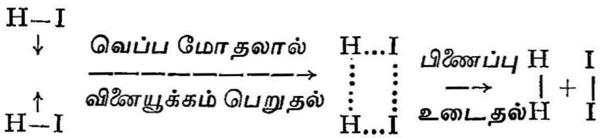
கரைசலில்: $2\,HI \longrightarrow 2H^+ + 2I^-$

பிளாட்டினத் தகட்டில்: $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow$

ரோடியத் தகட்டில்: $2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2e$

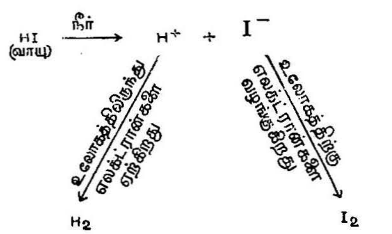
$$2HI \rightarrow H_2 \uparrow + I_2$$

மொத்தமாகப் பார்க்கும்போது, நிகர மின்கலவினை சாதாரணமான வெப்ப வேதியியல் வினையில், ஹைட்ரஜன் அயொடைடை சூடாக்கி ஹைட்ரஜனையும் அயொடினையும் பெறுவதைப் போன்றதே.



(thermal collisional activation)

வேதியியல் (வெப்ப) வினை



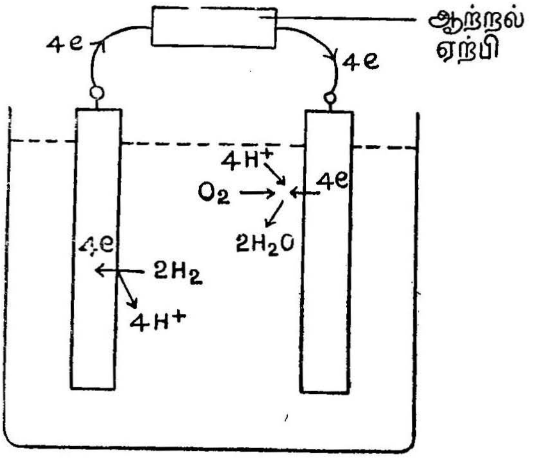
மின் வேதியியல் (மின்னியல்) [electric (al)] வினை

படம் 1.6

ஒரு வேதியியல் வினையை மின்னாற்றல் முறையில் நிகழ்த்துவது, அதனை வெப்பம், ஒளி, கதிர்வீச்சு போன்ற பிற முறைகளிலும் நிகழ்த்துவதனின்று வேறு ஒரு வகையிலும் மாறுபடுகின்றது (படம் 1·6).

மின்னாற்றல் முறையில், மொத்த மின் வேதியியல் கலவினை, நன்கு இடைவெளிவிட்டு தனித்தனியாகப் பிரிக்கப்பட்ட இரண்டு மின்வாய்-மின்பகுளி இடைமுகங்களில் நிகழும் எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சி வினைகளால் ஆனது; மேலும் இது மின்கட்டுப் பாடுடையது.

இவ்வாறு, மின்னாற்றல் வேதியியல் வினைகளைத் தூண்டவும் கட்டுப்படுத்தவும் இயலுமெனில், வேதியியல் வினைகள் மின்னாற்றலைத் தருவதும் சாத்தியமாயிருக்க வேண்டும். இம்முறையில், இரண்டு வினைபடு பொருள்களை, ஒன்றிலிருந்து ஒன்று பிரித்து வைக்கப்பட்ட இரண்டு மின்வாய்த் தளங்களில் (electrode sites) எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சியில் ஈடுபடும்படி செய்து, அவ்வாறு பெயர்ந்த எலக்ட்ரான்களை வெளிச்சுற்றுக்குக் கொண்டுவரும் போது, வேதியியல் வினை மின்னாற்றலைத் தருகிறது (படம் 1·7).



படம் 1·7

படம் 1·3-ல் விளக்கப்பட்ட ஒரு பொது மின்கலத்திற்கு படம் 1·7-ல் தரப்பட்டுள்ள விவரங்கள் நல்ல எடுத்துக் காட்டு ஆகும். இம்முறையில் க்ரோவ் (Grove) முதன் முதலில்

ஒரு வேதியியல் வினையிலிருந்து நேரடியாக மின்னாற்றலைப் பெற்றார்.

இந்த எதிர்நிகழ்வை, இதற்கியைந்த, வெப்பத்தால் தூண்டப்பட்ட, வேதியியல் வினையுடன் ஒப்பிடும்போது ஒரு தனி பண்புக் கூறு (unique aspect) நமக்குத் தெரிய வருகிறது. அதாவது, 'இயந்திர ஆற்றலாக மாற்றப்படக்கூடிய, வேதியியல் வினையின் மொத்த ஆற்றலின் ஒரு சிறு பின்னம், மின்னாற்றலை உண்டுபண்ணும் வேதியியல் முறையைக் காட்டிலும், மின்னாற்றலை உருவாக்கும் மின் முறையில் மிக அதிகம்' என்பதே. இது மிகப் பயனுள்ள ஒரு முடிவு.

வரலாறு

மின் வேதியியலின் வரலாற்றைக் கூர்ந்து நோக்கின் அது நான்கு பெரும் பிரிவுக்குள் அடங்கும் எனக் கூறலாம். முதலாவது 1791-க்கும் 1890-க்கும் இடைப்பட்ட தொடக்க காலம். 1891 முதல் 1947 வரை உள்ள காலப்பகுதி இடைக்காலம். மின் வேதியியல் வரலாற்றில் இது மந்தமான காலப்பகுதி. மூன்றாவது காலப்பகுதியை மறுமலர்ச்சிக் காலம் எனலாம். இது 1948 முதல் 1960 வரையுள்ள காலவரம்பு. இறுதியாக 1960-க்குப் பிற்பட்ட தற்காலம்.

ஒவ்வொரு காலப்பகுதியிலும் நிகழ்ந்த முக்கியமான கண்டு பிடிப்புகளையும், அவை மின் வேதியியல் வளர்ச்சியைப் பாதித்த விதங்களையும் சுருக்கமாகக் காணலாம்.

எல். கால்வானி (Luigi Galvani), 1791-ல் இத்துறை சார்ந்த முதல் கண்டுபிடிப்பை வெளியிட்டார். தசை இயக்கங்களும் மின்னோட்டமும் நெருங்கிய தொடர்புடையன என்பது அவர் கண்ட உண்மை.

1800-ல் வோல்டா (Volta) 'செயற்கை மின் உறுப்பை' (artificial electric organ) உருவாக்கினார். இவரது சோதனைகளும் தசைகளின்மீது மின்னோட்டத்தின் விளைவுகள் பற்றியதே.

பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டின் தொடக்கத்தில் நிகழ்ந்த இவ்விரு கண்டுபிடிப்புகளும், மின்னாற்றல் உற்பத்தியில் மின் வேதியியலின் பங்கை வலியுறுத்தியது மட்டுமன்றி, உயிரியலில் மின் வேதியியல் நிகழ்வுகளின் முக்கியத்தையும் செய்முறைச் சோதனைகளால் விளக்கிக் காட்டின.

1834-ல் ஃபாரடே (Faraday) மின்னாற் பகுத்தலின் விதிகளை வெளியிட்டார். இவை மின்பகுளியின் வழியாகச் செல்லும் மின்னோட்டத்தையும், அதனால் விளையும் பொருள்களின் அளவையும் தொடர்புபடுத்துகின்றன. அறிவியலில் மிகத் துல்லியமாகச் சரிபார்க்கப்பட்டு ஒப்புக்கொள்ளப்பட்ட விதிகளுள் இவையும் அடங்கும். ஸ்டோனி (Stoney) ஐம்பத்தேழு ஆண்டு களுக்குப் பின்னர், மின்னாற்றலின் சிறு அலகு எலக்ட்ரான் என நிறுவ இவ்விதிகளே அடிப்படைகளாய் அமைந்தன.

அதே ஆண்டு க்ரோவ், மின்வேதியியல் கலத்தில் நிகழும் வினையைக்கொண்டு மின்னாற்றலைப் பெறலாம் எனக் கண்டார். இது மின்வேதியியலில் விளைந்த நான்காவது பெரிய முன்னேற்ற மாகும். இதன் அடிப்படையிலேயே அறுபது ஆண்டுகளுக்குப் பின்னர் ஆஸ்வால்ட் (Ostwald), வேதி ஆற்றலை மின்னாற்றலாக மாற்ற, மின் வேதியியல் முறைகளைப் பின்பற்றின் மாற்று வினைத் திறன் (conversion efficiency) 90% இருக்கும் எனக் காட்டினார். ஆனால் வெப்பவினைகளிலிருந்து வேதியியல் முறையில் மின்னாற்றல் உருவாகும்போது மாற்று வினைத்திறன் 40 சதவிகிதமே.

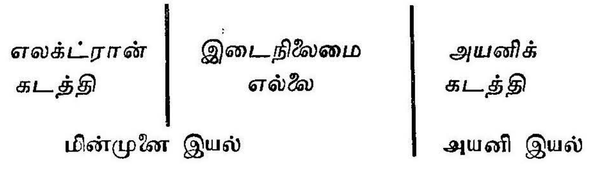
1905-ல் டேஃபல் (Tafel) விதி வெளியிடப்பட்டது. இது மின்னழுத்த வேறுபாட்டையும், மின்னோட்ட அடர்வையும் (current density) தொடர்பு படுத்துகிறது.

இக் கண்டுபிடிப்புகள் அனைத்தும் மின்கலத்தில் நிகழும் வினை களின் வேகங்களை, அதன் மின்னழுத்த வேறுபாடுகளைக் கொண்டு புரிந்துகொள்ளும் முயற்சியில் பெரும் தூண்டுகோல்களாய் அமைந்தன.

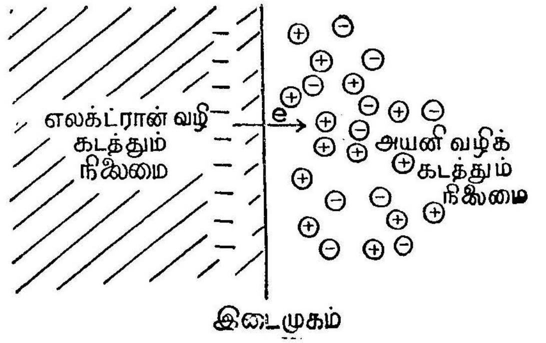
1891-ல் நெர்ன்ஸ்ட் (Nernst), இதனைச் சுலபமாக்க ஒரு புதிய அணுகுமுறை(approach)யை உருவாக்கினார்; வெப்பவியக்க வியலை(thermodynamics)யும் மின் வேதியியலையும் தொடர்பு படுத்தி, வேதி வினைகளின் பயனுறு(கிட்டும்) ஆற்றல் மாற்றங்களை (free energy changes), மின்னழுத்த வேறுபாடுகளிலிருந்து பெறும் விதத்தைத் தெளிவாக்கினார். இந்த அணுகு முறைக்குத் தொடக்க நிலையில் கிடைத்த வெற்றி பின்வந்த வேதியியலார் அனைவரையும், புதிய பாதை ஒன்றை உருவாக்குவதினின்றும் பெரிதும் தடுத்தது. கிட்டத்தட்ட ஐம்பது ஆண்டுகளுக்கு, மின் வேதியியலின் வினை வேகவியல் [reaction (kinetics)] அணுகுமுறையைப்பற்றி எவரும் அதிகமாகக் கவலைப்படவில்லை. இந்த காலப்பகுதியை 'நெர்ன்ஸ்ட்-ன் பேரிடைக் குறை' (the great Nernstian hiatus) எனக் கூறலாம்.

1891 முதல் *1947* வரைப்பட்ட இப்பகுதியில் டிபை - ஹ்யுக்கல் (Debye-Hiickel) கொள்கை, பட்லர்-வோல்மர் (Butler-Volmer) சமன்பாடு போன்ற சில முன்னேறிய கொள்கை அடிப்படைகளும் உருவாயின.

1949-க்குப் பின்னர் மின்வேதியியல் மறுமலர்ச்சி பெற ஆரம்பித்தது. மின்வேதியியலார் மின்னழுத்தமைய (potential-centric) அணுகுமுறையிலிருந்து விலகி, மின்னோட்டமைய (current-centric) அணுகுமுறையைப் பின்பற்றத் தொடங்கினர். 'மின் கலங்களில் மீட்சியிலா(irreversible)த் தன்மை கொண்ட நிகழ்வுகளும் ஏற்படலாம். இவை வழக்கமான வெப்ப இயக்க இயல் விதிகளுக்குப் புறம்பானவை. இவை நடக்கும்போது, கண்டறியும் மின்னழுத்தங்கள் சமநிலை மின்னழுத்தங்களினின்றும் (equilibrium potential) பெரிதும் பிறழ்ந்து விடுகின்றன. இவ்விலகல் நிகழும் அளவை மிகைமின்னழுத்தங்கள் (overpotentials) தருகின்றன' என்பன போன்ற கருத்துக்கள் மேலும் தெளிவடைய ஆரம்பித்தன; (படங்கள் 1.8, 1.9)



படம் 1.8



படம் 1.9

அப்போது மின் வேதியியலார்கள் ஒரு நீண்ட மயக்கத்திலிருந்து மீண்டு, புதிய விழிப்புணர்ச்சி பெற்றனர் எனலாம். எனவேதான் இக்காலம் மின்வேதியியலின் மறுமலர்ச்சிக் காலம் அல்லது மறுபிறப்பு எனப்படுகிறது.

1960-க்குப் பிற்பட்ட தற்காலம் பெரும்பாலும் திவலைக் கொள்கைகள் (quantum theories) சார்ந்த மின் வேதியியலை வளர்த்தது. எலக்ட்ரான் பெயர்ச்சிகள், மிகைமின்னழுத்தம் பற்றிய கொள்கைகள் திவலை இயக்கவியல் (quantum mechanics) மூலம் விளக்கப் பெற்றன. நாற்பது ஆண்டுகளுக்கு முன் கர்னி (Gurney) புகுத்திய புதுமுறைக் கருத்துகளின் முக்கியத்துவமும் பயனும் பெரிதும் உணரப்பட ஆரம்பித்தன. தற்காலக் கருத்துக் கள்படி மின்முனை இயல் அயனி இயலை விட, மின் வேதியியலுடன் நெருங்கிய தொடர்புடையதாகிறது. அயனி இயலை ஒரு தனி ஒழுங்காக, கரைசல்களின் இயற்பியல் வேதியியலாக (physical chemistry of solutions)ப் பயிலுதல் சிறந்தது என்ற கொள்கை நிலவத் தொடங்கியுள்ளது.

பின்வரும் அட்டவணைகள் (படங்கள் 1.10, 1.11), மின் வேதியியலின் வரலாற்றை சில குறிப்பிட்ட தொலைவுகளிலிருந்து படம் பிடித்துக் காட்டுமாறு அமைக்கப்பட்டுள்ளன.

1791–1890	தொடக்க காலம்	அடிப்படைக் கண்டு பிடிப்புகள் நிகழ்ந்தன. அடிப்படை விதிகள் உருவாக்கப்பட்டன.
1891–1947	நெர்ன்ஸ்ட்-ன் பேரிடைக் குறை காலம்	வெப்ப இயக்க வியலின் மிகை வலியுறுத்தல், இடைமுகங்களின் மின்சுமைப்பெயர் வினுடைய வேக இயல் பற்றிய ஆய்வைத் தடைப்படுத்தியது. எனினும் 1920 முதல் 1940 வரை அயனி இயல் ஒரு தனிப் பிரிவாக முகிழ்த்தது.
1950–1960	மறுமலர்ச்சிக் காலம்	இடைமுகங்களின் மின்வினைகள் பற்றிய வேகவியல், அதன் அடிப்படைகள், விதிகள் ஆகியவை ஆயப்பட்டன. மின்முனை வழி முறைகள் (mechanisms) பற்றியும் பயிலப்பட்டன.
1960 முதல்	தற்காலம்	மின் வேதியியல் ஓர் இடை ஒழுங்கு அறிவியல் (interdisciplinary science) என உணரப்பட்டது. கிட்டத்தட்ட அறிவியலின் எல்லாப் பிரிவுகளிலும், மின் வேதியியலின் பங்கும், ஆதிக்கமும், தெளிவாக உணரப்பட்டது. மனித இனத்தின் எதிர்கால நல்வாழ்விற்கான அடிப்படைக் கருவூலம் இது.

படம் 1.10

மின்வேதியியலின் வரலாறு: சற்றுத் தொலைவிலிருந்து

1791-1830	முக்கியமான பரிசோதனைக் கண்டு பிடிப்புகள் நிகழ்ந்த தொடக்க காலம்: முன்கண்ட நான்கு முக்கியக் கண்டுபிடிப்புகளும் இதில் அடங்கும்.
1890-1905	மின்முனை வினைவேக இயல் மெதுவாகத் தொடங்கிய காலம்; ஆனால் இது மின்முனை அழுத்தமையமுடையது. டாஃபெல் சமன்பாடு உருவாக்கப்பட்டது.
1891-1947	நெர்ன்ஸ்ட்-ன் பேரிடைக்குறை. மின்முனை வினைவேக இயல் தவறான வெப்ப இயக்க அடிப்படையில் பயிலப்பட்டது.
1920-1940	அயனியியல் தனிப்பிரிவாக எழுந்தது. விளாவிய (dilute) கரைசல்களுக்கு மட்டும், குறிப்பிட்ட செறிவுவரை பொருந்தும் டிபை-ஹ்யுக்கல் கொள்கையின் வெற்றி.
1924-1941	மின்வேதியியலார் விழிப்புணர்வு பெற ஆரம்பித்தனர்; நெர்ன்ஸ்ட் மின்னழுத்தங்களை, பட்லர் வினைவேகவியல் மூலம் விளக்கினார். மின்னோட்ட-மின்னழுத்தத் தொடர்புக்கு வோல்மர், கோட்பாட்டு உருவம் தந்தார். மின் சுமைப் பெயர்ச்சிக்கு கர்னி திவலைக்கொள்கை அணுகு முறையைப் புகுத்தினார். மின்னோட்டம், இரட்டைப் படிவு அமைப்புக்கு ஃப்ரம்கின்(Frumkin)-ஆல் தொடர்பு படுத்தப்பட்டது. ஹோரிடி (Horiuti) இடைமுகத் தொடர்புகளுக்கு புள்ளி விவர இயக்க வியலை (statistical mechanics) உருவாக்கினார். ஐரிங் (Eyring) தனி வினைவேகக் கொள்கை (Absolute reaction rate theory)யின் அடிப்படையில் மின்னோட்ட-மின்னழுத்தத் தொடர்பைச் சமைத்தார்.
1940-1950	செறிந்த கரைசலுக்குகந்த அயனி இயல் கொள்கைகள் இல்லாமை பரவலாக உணரப்பட்டது.

படம் 1.11

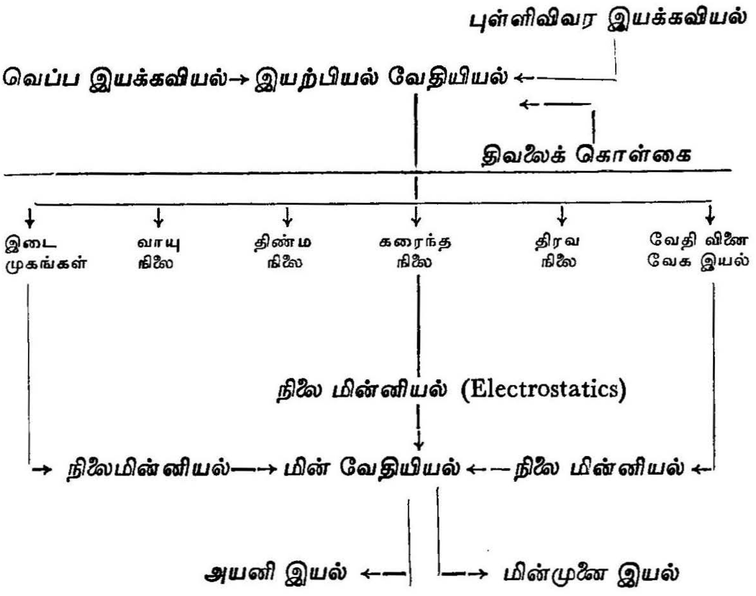
படம் 1.11 (தொடர்ச்சி)

1949-1960	மின் வேதியியல் மறுபிறப்பெடுத்தது. அடிப் படை ஆய்வுகள் இடைமுகங்களில் நடக்கும் வினை களின் வினைவேகவியலை நோக்கித் திசை திருப்பி விடப்பட்டது. மிகை மின்னழுத்தம், பரிமாற்ற மின்னோட்ட அடர்வு (exchange current density) ஆகியவற்றின் உட்பொருள் விளங்கலாயிற்று. மின்வேதியியல் வினைகளின் வழி முறைகள் ஆயப் பட்டன. மின்முனை வினைவேகஇயல் பற்றிய உண் மைகள் புத்தக வடிவில் தொகுக்கப்பட்டன. ஆற்றல், மின்வேதியியல் வழியாக நேரடியாக உருவாக்கப்பட்டது.
1960 முதல்	மின் வேதியியல் ஓர் இடை ஒழுங்கு அறிவி யல் என உணரப்பட்டது. திவலை இயக்க வியல் ஊன்றிக் கவனிக்கப்பட்டது. கர்னியின் கொள் கை மெருகேற்றப்பட்டது. விண்வெளிக் கலங் களில் (space ships) எரிபொருள் மின்கலங்கள் (fuel cells) பணியாற்றின. உயிரியல் நுண்ணறை (biological cell)யின் மின் வேதியியல் கொள்கை டெல் ட்யூகா (Del Duca)-வால் தரப்பட்டது. நைலான் (nylon) மின் வேதியியல் முறையில் தொகுக்கப்பட்டது. வழக்கமான, சுற்றுப்புறத் தூய்மைக்குக்கேடு விளைவிக்கும் கரிம எரிபொருள் களுக்குப்பதில், மின்னாற்றல் கொண்டு ஊர்திகளை (automobiles) இயக்குவதின் அவசியம், அவசரம், முக்கியத்துவம், இயலுந் தன்மை முதலியவை ஆயப்பட்டு வருகின்றன.

மின்வேதியியல் - சற்று அருகில் சென்று பார்க்கும்போது

பிற ஒழுங்குகளுடன் மின்வேதியியலின் தொடர்பு :

மின் வேதியியல் இயற்பியல் வேதியியலுடன் பெற்றுள்ள தொடர்பை பின்வருமாறு தொகுத்துக் காட்டலாம். (படம் 1,12)



படம் 1.12

இடை முகங்களில் நிகழும் மின்னேற்ற மாற்றமே மின் வேதியியலின் அடிப்படையாதலால், புறப்பரப்பில் மின்னேற்றம் பெறும் எந்த அறிவியல் ஒழுங்கும் மின்வேதியியலுக்கு அப்பாற்பட்டதல்ல. அத்தகைய ஒழுங்குகளில் முக்கியமான சிலவற்றை மட்டும் குறிப்பிடலாம். அவையாவன: எலக்ட்ரான் இயல், (Electronics) புறப்பரப்பியல், உலோகவியல் (Metallurgy), படிகவியல் (Crystallography), கண்ணியல் (ஒளியியல்) (Optics) நிரலியல், (Spectroscopy) நீரியக்கவியல், (Hydrodynamics) போன்றவை.

மின்வேதியியல், மற்ற அறிவியல் துறைகளில் எத்துணை அளவு ஈடுபட்டுள்ளது என்பதைப் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தி அறியலாம்:

வேதியியல்: வேதியியலின் அடிப்படைக் கருத்துகளில் பல மின் வேதியியல் மூலம் தோன்றியவையே; மின்கல வினைகளின் வெப்ப உள்ளுறை, (heat content) பயனுறு ஆற்றல் இவற்றின் மாற்றங்கள் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து எவ்விதம் மாறுகின்றன என ஆய்ந்ததின் விளைவு வெப்பவியக்கவியலின் மூன்றாவது விதியாகும். pH, பிரிகை மாறிலி(dissociation constant)க் கொள்கை

கள் மின் வேதியியலின் ஒரு பகுதியே. கரைசலின் அயனி வினை வேக இயலும், ப்ரான்ஸ்டட்-பெர்ரம் (Bronsted-Bjerrum) தொடர்பும் மின் வேதியியலின் டிபை-ஹ்யுக்கல் கொள்கையால் வெளிப் படுத்தப் படுகின்றன. மின்னாற்பகுத்தல், உலோகப்படிவு (metal deposition), மின் முனைகளில் சேர்மங்களின் தொகுப்பு, தற்கால பகுப்பு (analytical) வேதியியலில் பாதிக்கு மேற்பட்ட பகுதி ஆகிய அனைத்தும் மின்முனை வினைவேக இயலைப் பொறுத்தவையே. கூழ்மநிலை (colloidal) வேதியியல் முழுதும் மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகங்களின் இயற்பியல் வேதியியல் சார்ந்ததே.

உலோகவியல்: தாதுக்களிலிருந்து (ores) (சோடியம், அலுமினியம், மக்னீஷியம் முதலிய) உலோகங்களைப் பிரித்தல், அவற்றைத் தூய்மையாக்கல், கரைசலிலிருந்து ஒற்றைப் படிகங்களை (single crystals) உருவாக்கல் போன்றவற்றில் மின் வேதியியல் பங்கேற்கிறது.

பொறியியல்: ஊர்திகளை மின்னாற்றலால் இயக்குதல் இப்பிரிவில் அதிக ஆர்வத்தைத் தூண்டுவது. சுற்றியுள்ள வாயுச்சூழலை, கரிம எரிபொருள்களிலிருந்து வரும் வேண்டாத வாயுக்களால் கெடுப் பதை விட, மின் வேதியியல் ஆற்றல் மாற்றிகளால் (energy converters) வாகனங்களை இயக்குவது வரவேற்கத்தக்கது.

உயிரியல்: நாம் உண்ணும் உணவு, நாம் வேலை செய்யத் தேவையான ஆற்றலாக மாறும் மாற்றத்தின் வினைத்திறன் வியக்கும் வண்ணம் அதிகமாயுள்ளது. இம்மாற்றத்தில் ஈடுபடுபவை மின் வேதியியல் வினைகளே. உணர்வுகளைத் தூண்டும் நரம்புகளின் பணி மின் வேதியியல் வழிமுறையில் நிகழ்கிறது. இரத்தத்தின் நிலைப்புத்தன்மை (stability), உயிரியல் செயல்முறைகளில் ஈடுபடும் பேரளவு (macro) மூலக்கூறுகள் ஆகியவை, மின்னேற்றப்பெயர்ச்சி, இரட்டைப்படிவு இடையீடு ஆகியவை சம்பந்தப்பட்ட மின்வேதியியல் அம்சங்களைச் சார்ந்தவையே.

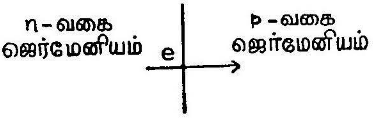
புவியியல்: மண் இயக்கங்களின் (soil movements) வகைகள் மின் வேதியியலுடன் தொடர்புடையவை. மண்ணில் சில அயனிக் கரைசல்களைச் சேர்த்தவுடன், அவற்றின் பாய்திறனில் (fluidity) குறிப்பிடத்தக்க உயர்வு ஏற்படுகிறது.

இவற்றையெல்லாம் ஆயும்போது மின் வேதியியல் பயன் படாத அறிவியல் துறைகளே இல்லை எனக் கூறி விடலாம்.

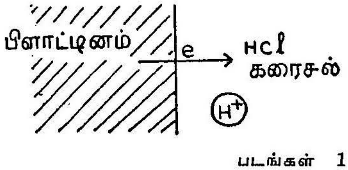
இதுவரை நாம் அறிந்த விளக்கங்களில், மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகங்கள் பெரிதும் பங்கேற்றன. மின்னூட்டத்தில் இடம் பெறுபவை நேர் மின்னேற்றங்களும் எலக்ட்ரான்களும் ஆகும். இவ்வெலக்ட்ரான்கள் பற்றிய ஆய்வு எலக்ட்ரான் இயல் எனப் படும். இந்த இடத்தில் மின்முனை இயலுக்கும், எலக்ட்ரான் இயலுக்குமுள்ள தொடர்பை விளக்கமாக அறிதல் சாலப் பொருந்தும்.

மின் வேதியியல் அமைவுகள், எலக்ட்ரான் அமைவுகளைப் போன்றதே. ஆனால் மின்முனை அமைவுகள் என்பவை நாம் முன்பு கண்டது போல, எலக்ட்ரான் கடத்தி, அயனிக் கடத்தி ஆகிய இரு அமைவுகளால் ஆனது. இவ்விரு நிலைமைகளும் ஒரு மின்புலத்தால் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். இதன் குறுக்கே சில சமயங்களில் எலக்ட்ரான்கள் பெயர்ந்து செல்லும்.

எலக்ட்ரான் அமைவுகளும் இரண்டு நிலைமைகள் கொண்டதே. ஆயின் இரண்டும் எலக்ட்ரான் கடத்திகள். இவற்றின் குறுக்கே எலக்ட்ரான்கள் கடந்து செல்கின்றன. (படங்கள் 1.13, 1.14)



எலக்ட்ரான் இயல்: இரண்டு எலக்ட்ரான் கடத்திகளுக் கிடைப்பட்ட இடைமுக மின்னேற்ற மாற்றம்.



மின்முனை இயல்: ஓர் எலக்ட்ரான் கடத்திக்கும், ஓர் அயனிக்கடத்திக்கு மிடைப் பட்ட, இடைமுக மின்னேற்றப் பெயர்வு.

படங்கள் 1.13, 1.14

இரண்டு பிரிவுகளிலும், எலக்ட்ரான் பெயர்வே முக்கிய நிகழ்ச்சியாகும். மின்முனையியலில் இது, எலக்ட்ரான்களே தலையாய மின்சுமை ஏந்திகளாக உள்ள நிலைமையிலிருந்து, அயனிகளே முக்கிய மின்சுமை ஏந்திகளாக உள்ள மற்றொரு நிலைமைக்கு நிகழ்கிறது. ஆனால் எலக்ட்ரான் இயலில் மின்சுமைப் பெயர்வு, எலக்ட்ரான் ஒரு துகளினுள் அடங்கியிராமல், புதிய நிலைமையில் தொடர்ந்து நகரும் வண்ணம் கட்டற்றிருக்கும் ஒரு நிலைமைக்கு நிகழ்கிறது.

இத்தகைய வேறுபாடு இருப்பினும் இரண்டும் அண்டை அறிவியல்களே.

தற்காலத்தில் மின்வேதியியலின் பங்கு

மின்வேதியியல் மற்ற அறிவியல் துறைகளில் ஊடுருவிப் பரந்திருப்பதோடன்றி, நமது அன்றாட வாழ்விலும் பின்னிப் பிணைந்திருக்கிறது: 'மின்கலத் தொகுதி (battery) களால் ஊர்தியின் இயந்திரம் செயல்படத் துவங்குகிறது; வானொலிப் பெட்டி இயங்குகிறது; விண்வெளிக்கலங்கள் சந்திரனின் நிழற் படங்களை தொலை நோக்கி (television) யில் அஞ்சல் செய்கின்றன. மின்வேதியியல் முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட அலுமினியம், அலுவலகங்களிலும், சமையலறையிலும், ஆகாய விமானங்களிலும் இடம் பெறுகின்றது. நாம் பருகும் தூயநீர் மின்வேதியியல் அயனிப் பரிமாற்ற முறையால் தூய்மையாக்கப்பட்டது. நாம் உடுத்தும் நைலான், மின்வேதியியல் தொகுப்பு முறையில் பெறப்பட்டது. சில நேரங்களில் நாம் அமைதியாகத் தூங்குவதற்கு உட்கொள்ளும் மருந்துகள் ஒரு மின்வேதியியல் வழிமுறையாலேயே தம் பணியைச் செவ்வனே நிகழ்த்துகின்றன. இதுவரை நாம் இங்கு படித்த உண்மைகளைப் புரிந்து கொள்வதும், அவை சரியா தவறா என ஆய்வதும் மின்வேதியியல் வழிமுறைகளே. முக்கியமாக நாம் உயிர்வாழ்வதும், நமது இரத்தம் தன் பணியை ஒழுங்காகச் செய்வதும், இரத்த அணுக்களுக்கும் சுற்றியுள்ள அயனிகளுக்கு மிடைப்பட்ட இடைமுக மின்னழுத்தங்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட எல்லைக்குள் இருப்பதால்தான்.

இவ்வாறு நமது உள்ளும் புறமும், வீட்டிலும் வெளியிலும், புவியிலும் விண்ணிலும், எல்லா இடங்களிலும் அங்கிங்கெனாதபடி பரந்து ஆட்சி செய்வது மின்வேதியியல். நாகரிக வாழ்விலும், அறிவியல் முன்னேற்றத்திலும் பெரும்பங்கேற்றுள்ள மின்வேதியியல், மனித இனத்தின் தற்போதைய பெருஞ்சிக்கலான, சுற்றுப்புறத்தூய்மைக் கேட்டை (environmental pollution) நீக்கும் வழியையும் தரும் என்பதில் ஐயமில்லை. இதுமட்டுமின்றி இனி தோன்ற இருக்கும் பிரச்சினைகளையும் தீர்த்துவிடும் திறனும் ஆற்றல் வளமும் இத்துறைக்கு உண்டு. மின்வேதியியல், சுருங்கக்கூறின், உயிரினத்திற்கு ஒரு வரப் பிரசாதம்.

2. மின்கலங்களும் மின்முனைகளும்

[வோல்டா மின்கலம், கால்வானி மின்கலம், டேனியல் மின்கலம்—மீள், மீட்சியிலா மின்கலங்கள்—முதல்நிலை இரண்டாம் நிலை மின் கலங்கள்—வேதி மின்கலங்களும் செறிவு மின்கலங்களும்—நியம மின்கலங்கள்—மின்முனைகளின் வகைகள்: "உலோக-உலோக அயனி மின்முனைகள்—இரசக் கலவை மின்முனைகள்—வாயு மின் முனைகள்—உலோக-கரையா உப்பு மின்முனைகள்—ஏற்றநீக்க மின் முனைகள்"—மின்முனை அழுத்தங்களின் தோற்றுவாய்—மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகங்கள்—இடைநிலைமைத் தளங்கள்—மின்னழுத்த வகைகள்: புறமின்னழுத்தம்—அக மின்னழுத்தம்—மேற்பரப்பு மின்னழுத்தம், சமநிலை மின்னழுத்தம், மின்வேதி மின்னழுத்தம், லிப்மன் மின்னழுத்தம், பில்லிட்டெர் மின்னழுத்தம், திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம்.]

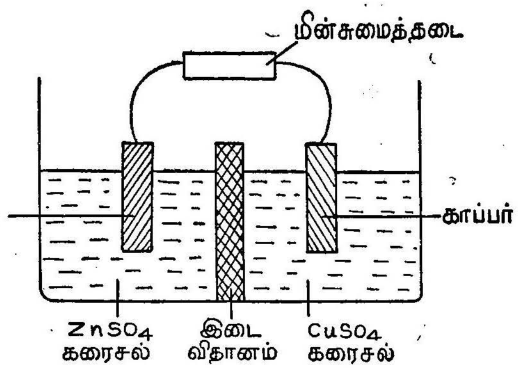
மின்கலங்கள் எனும் மின்வேதியியல் அமைவுகளைக் கொண்டு, வேதியியல் வினைகளை ஒரு சமநிலையில் ஆய்ந்து பயில இயலுகிறது. இதன்மூலம், அவ்வினைகள் மீளும் வகையில் நிகழும்போது, மின் கலங்கள் ஆற்றும் பணியை நம்மால் நிர்ணயிக்க முடிகிறது. இந்த நிர்ணயம், வேதியியல் வினைகளின் பயனுறு ஆற்றலை துல்லிய மாகப் பெற உதவுகிறது. சுருங்கச் சொல்லின், இச்சாதனங் களால் ஒரு வினையை மின் வேதியியல் முறையில் நிகழச் செய்து, அவ்வினை ஆற்றும் பணியை மின்முறையால் அளவிடுகிறோம்.

இம்மின்கலங்கள் ஆற்றும் பணி, இவற்றில் நிகழும் மின்னோட் டத்தின் திசை, இவை பெற்றுள்ள பொருள்களின் தன்மை, செறிவு முதலிய அடிப்படைகளைக் கொண்டு இவற்றை பலவகை களாகப் பிரிக்கலாம்.

வோல்டா மின்கலம், கால்வானி மின்கலம்,
டேனியல் (Daniel) மின்கலம்:

மின்வாய்கள், (நேர்மின்முனை, எதிர்மின்முனை) மின்பகுளி ஆகிய அடங்கிய ஓர் அமைவிலிருந்து மின்னோட்டம் பெறப்படு

மாயின் அவ்வமைவை வோல்டா கலம் அல்லது கால்வானி கலம் என அழைப்பர். இத்தகைய மின்கலங்கள் பலவற்றின் தொகுப்பு மின்கலத் தொகுதி எனப்படும். இதனை வோல்டா தொகுதி எனவும் சொல்வர். இவற்றில் மின்கலங்கள் ஒன்றுடனொன்று வரிசை முறை (in series) யில் இணைக்கப்பட்டிருக்கும்.



படம் 2.1

காப்பர், காப்பர் சல்ஃபேட், ஸிங்க், ஸிங்க் சல்ஃபேட் ஆகியவை அடங்கிய மின்கலம் டேனியல் மின்கலம் எனப்படும் (படம் 2 . 1)

மீள், (reversible) மீட்சியிலா மின்கலங்கள்:

மின்கலங்களின் ஆற்றல் தொடர்புகளைப் பற்றிக் கருதும் போது வெப்பவியக்கவியல் அடிப்படைகள் பெரிதும் பயன்படு கின்றன. எனினும் இவற்றை மின்வேதியியல் கலங்களுக்குப் பொருத்துவதானல் ஒரு முக்கியமான நிபந்தனை பூர்த்தியாகி யிருக்க வேண்டும். அதாவது மின்கல நிகழ்வுகள் மீள் தன்மை யுடையனவாயிருக்கவேண்டும். இத்தகைய வெப்ப இயக்கவியல் மீள்தன்மைக்கான நிபந்தனைகளாவன :

(1) ஒரு வினையின் உந்து விசையும், அதனை எதிர்க்கும் விசையும், ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று நுண்ணளவே (only infinitesimally) வேறுபட்டிருக்க வேண்டும்.

(2) மேலும், நடைபெறும் எந்த ஒரு மாற்றத்திற்கும், அதில் செயல்படும் வினையைவிட நுண்ணளவே அதிகமான ஒரு விசையைத் தந்தவுடன், அம்மாற்றத்தின் திசை மாறிவிட வேண்டும்.

ஒரு மின்கலம் இந்த இரண்டு தேவைகளையும் பூர்த்தி செய்யின், அது மீள்மின்கலம் எனப்படும். மேலும் தக்க சூழல்களில் அளவிடப்பட்ட இதன் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை, இயைந்த வெப்பவியக்கத் தொடர்புகளில் பொருத்த இயலும். ஆனால் மேற்கண்ட நிபந்தனைகளுக்குட்படாத மின்கலம், மீட்சியிலாத தன்மையுடையதாகும்; இதற்கு வெப்ப இயக்கவியல் சமன்பாடுகள் பொருந்தா.

இவ்விருவகை மின்கலங்களுக்குமிடையிலுள்ள வேறுபாடுகளை பின்வரும் மேற்கோள்கள் கொண்டு விளக்கலாம். ஸிங்க் க்ளோரைடு கரைசலில் ஸிங்க், சில்வர்-சில்வர்க்ளோரைடு மின்முனைகள்,* அமிழ்ந்து உருவான ஒரு மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். மின்முனைகளை, வெளி அரைச் சுற்றில் ஒரு கடத்தியால் இணைத்தவுடன், ஸிங்க்-இலிருந்து சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனைக்கு எலக்ட்ரான் பாய்வு நிகழ்கிறது. இந்த மின்னோட்டத்தின்போது, ஸிங்க், ஸிங்க் அயனிகளாகக் கரைகிறது. இது எலக்ட்ரான் நீக்கம்.

ஸிங்க் மின்முனை வினை :

$$\underset{(\text{திண்})\dagger}{Zn} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$$

மற்றொரு மின்முனையில் இவ்விரு எலக்ட்ரான்களும் ஏற்றுக் கொள்ளப்படுகின்றன. இது எலக்ட்ரான் ஏற்றம்.

சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{2\,AgCl} + 2e \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{2\,Ag} + 2Cl^{-}$$

இவ்விரு அரை வினைகளையும் சேர்த்துக் கூட்டினால், மின்கலத்தில் நிகழும் மொத்த வினை கிடைக்கிறது.

$$\underset{(\text{திண்})}{Zn} + \underset{(\text{திண்})}{2\,AgCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{2\,Ag} + Zn^{2+} + 2Cl^{-}$$

மின்கலத்தின் வெளியிலிருந்து தரப்படும் மின்னழுத்தம் மின்கலத்தின் மின்னழுத்தத்தைவிட நுண்ணளவே குறைவாக

*மின்கலங்கள் போன்றே, மின்முனைகள் பலவகைப்படும். அவை அடுத்த பகுதியில் விளக்கப்பட்டுள்ளன.

†(திண்)—திண்மம்.

இருக்கும்வரை இச் செயல்முறை (மின்கலவினை) நிகழும். ஆனால் வெளியிலிருந்து தரப்படும் மின்னழுத்தம். மின்கலத்தினுடையதைவிட ஒரு சிறிதே அதிகமானாலும், மின்னோட்டத்தின் திசை மாறிவிடும். அதாவது இப்போது எலக்ட்ரான்கள் வெளி அரைச் சுற்றில் சில்வர்–சில்வர் க்ளோரைடு மின் முனையிலிருந்து ஸிங்க் மின் முனைக்குச் செல்லும். மேலும் மின்கலவினையும் எதிர்த் திசையில் நிகழும். அதாவது ஸிங்க் அயனிகளிலிருந்து ஸிங்க் உலோகம் உருவாகும்; இது எலக்ட்ரான் ஏற்றம்.

ஸிங்க் மின்முனையில்:

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

மற்ற மின் முனையில் சில்வர் க்ளோரைடு உண்டாகிறது. இது எலக்ட்ரான் நீக்கம்.

சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனையில் :

$$\underset{\text{(திண்)}}{2\,Ag} + 2Cl^{-} \rightarrow \underset{\text{(திண்)}}{2\,AgCl} + 2e$$

எனவே மொத்த மின்கலவினை :

$$\underset{\text{(திண்)}}{2\,Ag} + Zn^{2+} + 2\,Cl^{-} \rightleftharpoons \underset{\text{(திண்)}}{Zn} + \underset{\text{(திண்)}}{2\,AgCl}$$

எனவே நாம் விவரித்த மின்கலம், மேற்சொன்ன இரண்டாவது நிபந்தனையைப் பூர்த்தி செய்கிறது. அதாவது மின்னோட்டத்தின் திசை மாறியவுடன் மின்கலவினையின் திசையும் மாறுகிறது (மின்கலவினை மாறுவதில்லை).

இம் மின்கலத்தினின்றும் சிற்றளவு மின்னோட்டத்தை வெளிக்கொணரவும், அல்லது உட் செலுத்தவும் இயலும். எனவே முதல் தேவையும் பூர்த்தி செய்யப்படுகிறது.

ஆக நாம் எடுத்துக் கொண்ட மின்கலம் உண்மையான மீள் மின்கலம். இதற்கு வேதியியல் மீள்தன்மையும் உண்டு; இது வெப்ப இயக்கவியல் மீள்தன்மையும் பெற்றுள்ளது. எவ்வித ஐயப்பாடுமின்றி இம்மின்கலத்தை வெப்பவியக்க இயல்முறை கொண்டு பயிலலாம்.

இதற்கு மாறாக, வேறொரு வகை மின்கலத்தைக் கருத்தில் கொள்வோம். இதில் ஸிங்க், சில்வர் மின்முனைகள், சல்ஃப்யூரிக்

அமிலக் கரைசலில் அமிழ்ந்துள்ளன. இரு மின்முனைகளையும் குறுக்குச்சுற்றில் இணைக்கும்போது ஸிங்க் கரைந்து, ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுகிறது. இவ்வினை பின்வருமாறு விளக்கப் படலாம்.

ஸிங்க் மின்முனையில்: எலக்ட்ரான் நீக்கம்

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$
(திண்)

$$Zn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow ZnSO_4$$
(கரைசல்)

சில்வர் மின்முனையில்: எலக்ட்ரானேற்றம்

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
(கரைசல்)

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$$
(வாயு)

மொத்த மின்கல வினை ;

$$Zn + H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$
(திண்) (கரை) (கரை) (வாயு)

இதற்கு மாருக, மின்கலத்தை, அதன் மின்னழுத்தத்தைவிட சிறிதளவே அதிகமான ஒரு வெளி மின்னழுத்தத்துடன் இணைத்தால், பின்கண்டவாறு வினைகள் நிகழும் :

சில்வர் மின்முனையில் : எலக்ட்ரான் நீக்கம்

$$2\,Ag \rightarrow 2\,Ag^+ + 2e$$
(திண்)

$$2\,Ag^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4$$

ஸிங்க் மின்முனையில் : எலக்ட்ரான் ஏற்றம்

$$H_2SO_4 \rightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}$$
(கரை)

$$2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$$
(வாயு)

மொத்த மின்கல வினை:

$$2\,Ag + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + H_2 \uparrow$$
(திண்) (வாயு)

ஆக, இந்த மின்கலத்தில், மின்னேட்டத்தின் திசையை நுண்ணளவு மின்னழுத்தமாறுபாடு கொண்டு மாற்ற இயன்ருலும் (அதாவது இந்த மின்கலம் முதல் நிபந்தனையைப் பூர்த்தி செய்து விட்டாலும்) அதனுல் மின்கலவினையே மாறி விடுகிறது (அதாவது இரண்டாவது தேவை இதனுல் பூர்த்தி செய்யப்படவில்லை); எனவே இது ஓர் உண்மையான மீள்மின்கலமாகாது. இத்தகைய மின்கலத்தின் மின் அழுத்த வேறுபாடு ஒரு திட்டமான வெப்ப இயக்க இயல் உட்பொருளைப் (significance) பெற்றிருக்காது. எனவே இவ்வகை மின்கலங்களை மீட்சியிலா மின்கலங்கள் என்கிறேம்.

முதல்நிலை (primary) இரண்டாம் நிலை (secondary) மின்கலங்கள் :

மின்கலங்களில் நிகழும் மின்னேட்டங்களின் திசைகளைப் பொறுத்து, அவை பொருள் உருவாக்கியாகவோ அன்றி ஆற்றல் உருவாக்கியாகவோ பணியாற்றும் எனக்கண்டோம். பின்னது மின்கலத் தொகுதியாகவும், சேமக்கலமாகவும் (accumulator) பயன்படுகிறது. மின்னுற்றலின் தோற்றுவாயாகவும் ஆற்றல் வழங்கியாகவும் பயன்படும் இவ்வகை மின்கலங்களை மேலும் இரு பிரிவாகப் பிரிக்கலாம். அவை : முதல் நிலை, இரண்டாம் நிலை மின்கலங்கள் எனப்படுகின்றன.

முதல் நிலை மின்கலங்களில், வினைவலிவுமிக்க பொருள்கள் முற்றிலும் மாருமல், இன்னும் வினை புரிந்து கொண்டிருக்கும் வரைதான் அவற்றின் வேதி வினைபுரிதன்மை மின்னுற்றலைத் தந்து கொண்டிருக்கும்; அவை முற்றிலும் தீர்ந்துவிட்டது எனின், அம்மின்கலத்தின் இழந்த பொருள்களை, இலாபகரமாகவோ, உடனுக்குடனே மீட்க வியலாது.

இரண்டாவது வகை மின்கலங்கள் இவ்வாறன்றி, மின்னுற்றல் தரும் பண்பு குறைந்தவுடன், மறுமுறை மின்னேற்றம் (charging) செய்து கொள்ளப்பட இயலும். வெளியிலிருந்து மின்னேட்டத்தை அதனுள் செலுத்தும்போது, அது மின்னுற்றலைத்தரும் போது நிகழ்ந்த வினைகளுக்கு எதிரான வினைகள் நடப்பதால், அப்போது இழந்த பொருள்கள் திரும்பக்கிடைக்கின்றன. எனவே அச்சேர்மங்கள் முன்போல வினை புரிந்து மின்னுற்றலைத் தருகின்றன. இதனை மின்னிறக்கம் (discharging) எனலாம். இந்த மின்னேற்றமும், மின்னிறக்கமும் மாறி மாறி பலமுறை நிகழ்த்தப்பட முடியும். உலர் (dry) மின்கலம், அமில லெட் (lead) மின்கலம் முதலியவை இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை. இவையே இரண்டாம் நிலை மின்கலங்களாகும்.

இரண்டாம்நிலை மின்கலங்களில், வேதிப்பொருள்கள் வினை புரிந்து மின்னாற்றல் தருவதால் அவற்றை எரிபொருள்கள் (fuels) எனவும் சொல்லுவர். இப்பெயர் முக்கியமாக, வினைபொருள்களுள் ஏதேனும் ஒன்று ஆக்ஸிஜனாக இருக்கும்போது முற்றிலும் பொருந்தும். இப்பொருள்கள் மின்கலங்களில் அமைந்துள்ள இடங்களைப் பொறுத்து இவற்றை மேலும் இரண்டாக வகைப் படுத்தலாம்.

வினை பொருள்களை, மின்கல அமைவுக்கு வெளியில் வைத்தால், அவற்றை மின்முனை-மின்பகுளி இடைமுகங்களுக்குக் கொண்டுவர வசதிகளிருக்க வேண்டும். இதனை ஒரு திறந்த அமைவு (open system) எனலாம். இவற்றை எரிபொருள் மின் கலங்கள் எனலாம்.

அவ்வாறன்றி சிலசமயம் இவ்வினைபொருள்கள் மின்கல அமைவுக்குள்ளேயே கச்சிதமாக அமைக்கப்பட்டிருக்கும். அவை முதல்நிலை மின்கலம் அல்லது மின்வேதியியல் ஆற்றல் மாற்றி என அழைக்கப்படும்.

இத்தகைய மின் வேதியியல் வினைகலங்களின் மரபு வழி (conventional)ப் பெயர்களை மட்டுமின்றி விளக்க (descriptive)ப் பெயர்களையும் தெரிந்து கொள்ளுதல், அவற்றின் அடிப்படை வினைகளைப் புரிந்து கொள்ளவும், அவற்றின் பலவகைகளுக்கிடையிலுள்ள வேறுபாடுகளை விளக்கமாக அறிந்து கொள்ளவும் உதவும். அவை கீழே தரப்பட்டுள்ளன. (படம் 2 . 2)

மரபு வழிப் பெயர்கள்	விளக்கப் பெயர்கள்	எளிய மாதிரி அமைப்பு (simple model)
எரிபொருள் மின்கலம்	மின்வேதியியல் ஆற்றல் உருவாக்கி (producer)	எரி பொருள் → [எரி பொருள் மின்கலம்] → மின்னாற்றல்
முதல்நிலை மின்கலத் தொகுதி	மின்வேதியியல் ஆற்றல் மாற்றி (வினைபொருள்களை உள்ளேயே பெற்றிருக்கும்)	[மின்கலத் தொகுதி (உள்ளடங்கிய எரிபொருள்)] → மின்னாற்றல்
இரண்டாம் நிலை மின்கலத் தொகுதி (சேமக்கலம்)	மின்னாற்றல் தேக்கி (storer)	மின்னாற்றல் —மின்னேற்றம்→ [இரண்டாம் நிலை மின்கலத் தொகுதி] ↓ மின்னிறக்கம் மின்னாற்றல்
மின்னாற்பகு மின்கலம்	மின்வேதியியல் பொருள் உருவாக்கி	மின்னாற்றல் → [மின்னாற்பகு மின்கலம்] ↓ பொருள்

படம் 2.2

இறுதியாக, மின்கலங்களின் அமைப்பில் ஈடுபடும் மின்முனைகளின் தன்மைகளையும், மின்பகுளிகளின் செறிவுகளையும் அடிப்படையாகக் கொண்டு அவற்றை மேலும் இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கலாம்.

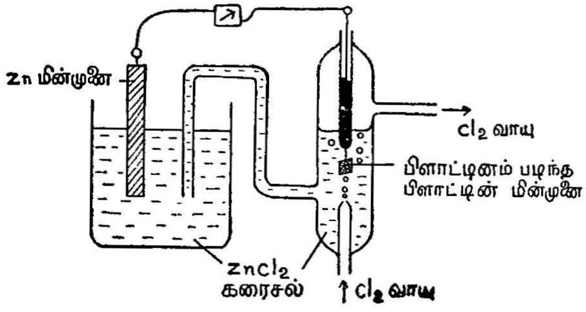
வேதி (chemical) மின்கலங்களும் செறிவு (concentration) மின்கலங்களும்

சில மின்கலங்களில் ஈடுபட்டுள்ள மின்முனைகள் வெவ்வேறு வகைப்பட்டனவாக இருக்கும். அப்போது அம் மின்கலம் பெறும் மின் உந்து விசை, அம் மின்கலத்தில் நிகழும் வேதியியல் வினையாலேயாகும். அவை வேதி மின்கலங்கள் எனப்படும். சில மேற்கோள்களைக் கொண்டு இதனை விளக்கலாம்.

படத்திலுள்ளது (படம் 2·3) ஒரு வேதியியல் மின்கலம். இதனை ஸிங்க்-குளோரின் கலம் எனலாம். ஒரு மின்கலத்தை பட

வடிவிலன்றி, எழுத்து வடிவிலும் தரலாம். மேற்கண்ட மின் கலத்தை பின்வருமாறு எழுதலாம்.*

$$\underset{(\text{திண்})}{Zn} \mid \underset{(\text{கரைசல்})}{ZnCl_2} \mid \underset{(\text{வாயு})}{Cl_2; Pt}$$



படம் 2.3

ஒரு நேர்க்கோடு (செங்குத்துக் கோடு) இரண்டு வெவ்வேறு நிலைமைகள் இணைந்திருப்பதைக் குறிக்கிறது. இங்கு திண்ம ஸிங்க், ஸிங்க் க்ளோரைடு கரைசல் இரண்டிற்குமுள்ள இடை நிலைமையை அக்கோடு குறிக்கிறது. அதேபோல $ZnCl_2$ கரைச லுக்கும், Cl_2 வாயுக்குமுள்ள இடைநிலைமையை மற்றொரு கோடு குறிக்கிறது.

ஆனால் Cl_2 வாயு பிளாட்டினத் தகட்டின் மீது பட்டு Cl அணுக்களாக மாறி, அவை கரைசலிலுள்ள Cl^- அயனிகளுடன் எலக்ட்ரான் பரிமாற்றம் நிகழ்த்துவதை ஒரு முக்காற்புள்ளி குறிக்கிறது.

இந்த மின்கலத்தில், ஸிங்க் மின்முனையில் எலக்ட்ரான் நீக்கம் நடப்பதாகக் கொள்வோம். மேலும், வெளி அரைச்சுற்றில் ஓர் ஆற்றல் ஏற்பி இணைந்திருப்பதாகவும் வைத்துக் கொள்வோம். மின்முனை வினைகளையும், மொத்த மின்கல வினையையும் பின் வருமாறு எழுதலாம்.

---

*இதற்கான ஒரு மின்வேதியியல் மரபு உண்டு. அம்மரபே இங்கு பின்பற்றப் பட்டிருக்கிறது. இதுவும் இதனுடன் தொடர்புற்ற பிற மரபுகளும் பின்னர் விவரிக்கப்படும்.

ஸிங்க் மின்முனையில் : எலக்ட்ரான் நீக்கம்

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

குளோரின் மின்முனையில் : எலக்ட்ரான் ஏற்றம்

$$\underset{(\text{வாயு})}{Cl_2} + 2e \rightarrow 2Cl^-$$

மொத்த மின்கல வினை:

$$Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$$

இம் மின்கல வேதிவினையே இம் மின்கலத்தின் மின் உந்து விசைக்குக் காரணம். எனவே இதனை வேதி மின்கலம் என்கிறோம்.

இது ஆற்றல் வழங்கியாக மட்டுமின்றி ஆற்றல் ஏற்பியாகவு மிருக்கலாம். மேலும், இது மீள் மின்கலமாகவோ அன்றி மீட்சியிலா மின்கலமாகவோ இருக்கலாம்.

சில மின்கலங்களில் அமைந்த மின்முனைகள், ஒரே தன்மை யனவாயிருக்கும்; ஆயின் அவை அமிழ்ந்துள்ள மின் பகுளிகள் வெவ்வேறு செறிவு கொண்டனவாயிருக்கும். அத்தகையவற்றில், மின்கலம் பெறும் மின் உந்து விசை, மின்முனைகளுடன் இணைந்த மின்பகுளிகளின் செறிவு வேறுபாட்டால் விளைந்ததாகும். இவை செறிவு மின்கலங்கள் எனப்படும்.

அத்தகைய ஒரு மின்கலத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம் :

$$Ag \mid \underset{(O.1M)}{AgNO_3} \;\vdots\; \underset{(O.2M)}{AgNO_3} \mid Ag$$

இதில் புள்ளிக்கோடு இரண்டு திரவங்களுக் கிடைப்பட்ட இடைநிலைமையைக் குறிக்கிறது. இதனை திரவச் சந்தி (liquid junction) என்பர். இங்கு திரவங்கள் நேரிடையாக இணைக்கப் பட்டுள்ளன. எனவே, அயனிகள் ஒரு மின்முனை அறையிலிருந்து மறு மின்முனை அறைக்குப் பெயர்ந்து செல்ல இயலும். இதனால் செறிவு மாறுபாடு நீங்கி, இரண்டு அறைகளும் சற்று நேரத்திற்குப் பின் ஒரே செறிவைப் பெற இயலும். இத்தகைய செறிவு மாற்றத் தால்தான் மின் உந்து விசை ஏற்படுகிறது.

இவ்வகை மின்கலத்தில் மற்றுமொரு மாற்றம் செய்யலாம். செறிவு வேறுபட்ட கரைசல்கள் நேரடியாக இணைவதைத்தவிர்த்து

ஒரு பாலம் (படம் 2.4) வழியாக இணைவதாக மாற்றியமைக்க லாம். அத்தகைய அமைவை பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$\begin{array}{lll} Ag \mid AgNO_3 & \| & AgNO_3 \mid Ag \\ \quad (0.1M) & & (0{\cdot}2M) \end{array}$$

இரண்டு அடுத்தடுத்த நேர்க்கோடுகள் நேரடி திரவச் சந்தி தவிர்க்கப்படுவதைக் குறிக்கின்றன. இங்கு அயனிப் பெயர்ச்சி நிகழ ஏதுவில்லை; மின்பெயர்ச்சி மட்டுமே உண்டு.

மேற் சொன்ன இரண்டு மின்கலங்களிலும், மின்பகுளிச் செறிவு மாறுபாடே மின்உந்து விசைக்குக் காரணமாகின்றது. எனவே இவ்விரண்டையும் மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலங்கள் (electrolyte concentration cells) என்பர். இவை இருவகைப்படு கின்றன. முதல் மேற்கோள் பெயர்ச்சியுடை (with transport) மின் பகுளி செறிவு மின்கலம் எனவும், இரண்டாம் வகை பெயர்ச்சியில் (without transport) மின்பகுளி செறிவு மின்கலம் எனவும் அழைக்கப் படுகின்றன. இங்கு பெயர்ச்சி என்பது அயனிப் பெயர்ச்சியையே குறிக்கும்; மின்பெயர்ச்சியையல்ல.

இதே போல, மின்முனைகளின் செறிவு அல்லது வினைவலிவு (activity) மாறுபட்டாலும் ஒரு மின்கலம் மின்உந்து விசை பெற லாம். அப்போது அவை மின்முனை செறிவு மின்கலங்கள் (electrode concentration cells) எனப்படும்.

மேற்கோள் :

$$\begin{array}{lll} H_2 ; Pt \mid & H\,Cl \mid & Pt ; H_2 \\ (\text{வாயு}) & (\text{கரைசல்}) & (\text{வாயு}) \\ (1\ \text{வ.ம.}) & & (1.1\ \text{வ.ம.}) \end{array}$$

(வ.ம. : வளி மண்டலம் : atmosphere)

இங்கு ஒரே மின்பகுளிதான் உண்டு. இரண்டு H_2 மின்முனை களும்* அதில் அமிழ்ந்துள்ளன. அவற்றின் அழுத்தங்கள் மாறு படுவதால் அவற்றின் வினைவலிவுகள் மாறுபடுகின்றன. எனவே மின்உந்து விசை உருவாகிறது. இவ்வகைக்கு வேறு ஒரு மேற் கோளையும் தரலாம்.

$$\begin{array}{lll} Cd\,(Hg) & \mid\ Cd\,SO_4 & \mid\ Cd\,(Hg) \\ (Cd\ \text{வினைவலிவு}:\ 1) & \mid\ (\text{கரைசல்}) & \mid\ (Cd\ \text{வினைவலிவு}:\ 2) \end{array}$$

இங்கு கேட்மியம் அமால்கம் (இரசக் கலவை) மின்முனைகள்* $CdSO_4$ கரைசலில் அமிழ்ந்துள்ளன. அமால்கங்களின் செறிவுகள்

*இவை மின்முனைகளில் சில வகைகள். இவைபற்றி பின்னர் விவரிக்கப்படும்.

மாறுபடுவதால், வினைவலிவு மாறுபட்டு மின்உந்துவிசை ஏற்படுகிறது.

செறிவு மின்கலங்கள், அயனிப் பெயர்ச்சியைப் பொறுத்து இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கப்படுவது போலவே, வேதி மின்கலங்களையும் பெயர்ச்சியுடை வேதி மின்கலம், பெயர்ச்சியிலா வேதி மின்கலம் என இருவகைப்படுத்தலாம்.

மேற்கோள் :

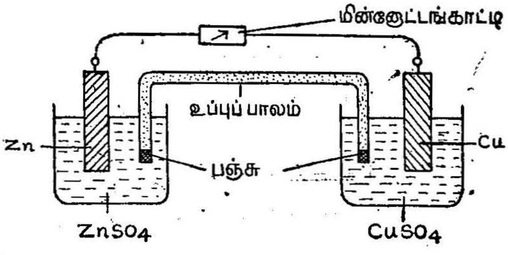
$$Zn \mid ZnSO_4 \vdots CuSO_4 \mid Cu$$

இது ஒரு டேனியல் மின்கலம்; பெயர்ச்சியுடையது (படம் 2.1)

இதிலுள்ள இரண்டு மின்முனை அறைகளையும் பிரித்து ஒரு பாலத்தால் இணைக்கும்போது பெயர்ச்சியிலா மின்கலம் கிடைக்கிறது.

மேற்கோள் :

$$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$$



படம் 2.4

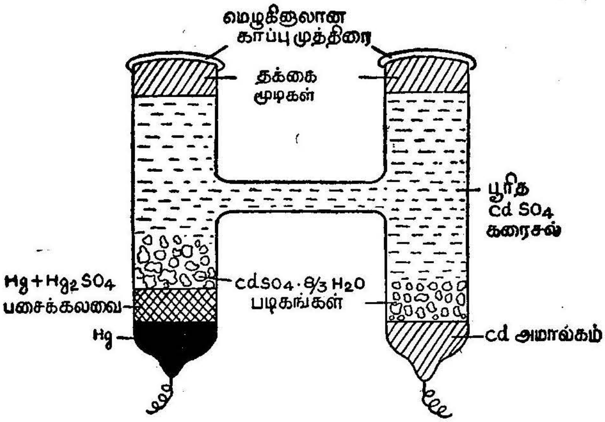
இதுவும் ஒரு டேனியல் மின்கலமே. ஆயின், இங்கு நேரடித் திரவச்சந்தி, ஓர் உப்புப் பாலத்தால் (படம் 2.4) தவிர்க்கப்பட்டிருக்கிறது. இப்பாலம் ஒரு மின்பகுளியானதால், இது மின் பெயர்ச்சி மட்டும் நிகழுமாறு செய்கிறது,

நியம (standard) மின்கலங்கள்

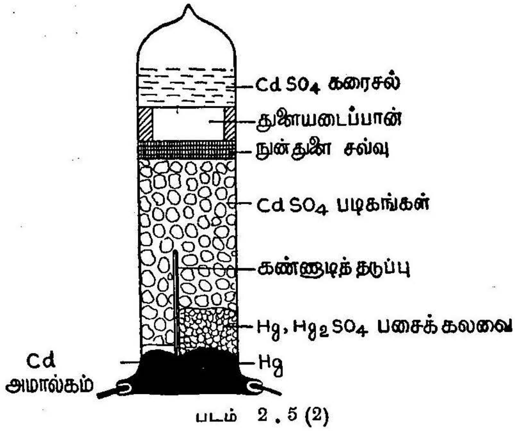
மின்கலங்களின் இன்னொரு வகை, நியம மின்கலங்கள். இவை மின்உந்து விசை அளவீடுகளில் பயன்படுகின்றன. இவற்றின் மின்னழுத்த வேறுபாடுகள், துல்லியமாகத் திரும்பப் பெறத்தக்கனவாகவும், பல நாட்களாயினும் மாறாத் தன்மையுடையனவாயுமிருக்கவேண்டும். அதுமட்டுமன்றி, இவை மீள்தன்மையுடையனவாயும், எளிதில் கெட்டுவிடாத தன்மையுடையனவாயும், மிகக் குறைந்த வெப்பநிலைக் குணகம் (temperature coefficient) பெற்றுமிருக்கவேண்டும். இப்பண்புகளெல்லாம் ஒருங்கே அமைந்துள்ள

மின்கலங்கள், வெஸ்டன் (Weston) அபூரித (unsaturated), பூரித (saturated) நியம மின்கலங்களாகும்.

இதன் அமைப்பு படங்களில் [2.5(1), 2.5(2)] காட்டப் பட்டுள்ளது.



படம் 2.5 (1)



படம் 2.5 (2)

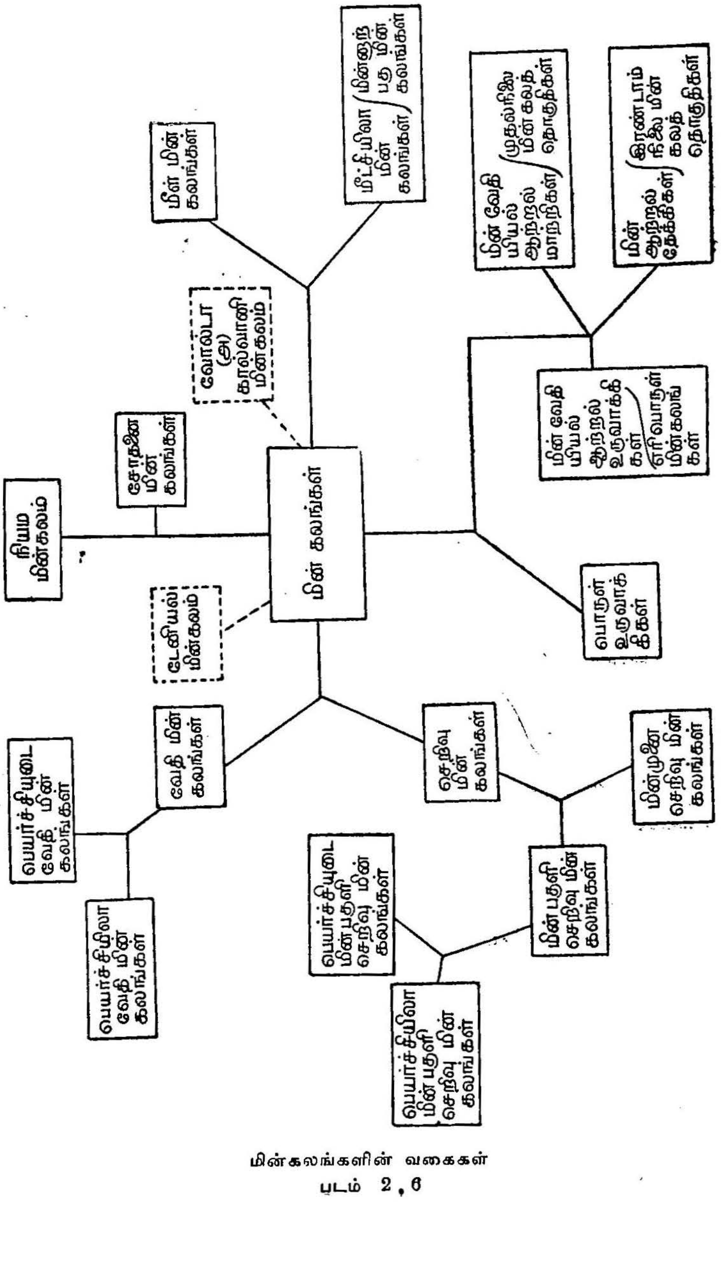
வெஸ்டன் பூரித நியம மின்கலங்கள்

இதில் நடக்கும் மீள்வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Cd} + \underset{(\text{திண்})}{Hg_2SO_4} + \underset{\text{நீர்}}{\tfrac{8}{3}H_2O} = \underset{(\text{திண்})}{CdSO4.\ \tfrac{8}{3}H_2O} + \underset{(\text{திரவ})}{2\ Hg}$$

அபூரித நியம மின்கலத்தில், பூரிதக் கரைசலுக்குப் பதில் அபூரிதக் கரைசல் இருக்கும்.

இதுவரை நாம் பயின்ற மின்கலங்களின் வகைகளைப் (படம் 2.6)-ல் கண்டவாறு அட்டவணைப் படுத்தலாம்.



மின்கலங்களின் வகைகள்
படம் 2.6

மின்முனைகளின் வகைகள்

இதுவரை மின்கலங்கள், அவற்றின் வகைகள் ஆகியவை பற்றி விரிவாகப் பயின்றோம். அவற்றுள் ஒரு வகையான மீள் மின்கலங்கள் பற்றியும், அவற்றுள் நிகழும் மீள் வேதியியல் வினைகள் பற்றியுமே பின்வரும் பல அத்தியாயங்களில் விரிவாக ஆய்கிறோம். ஒரு மீள் மின்கலம் மீள் மின்முனைகளால் ஆக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே மீள் மின்முனைகள் பற்றியும், அவற்றின் வகைகள், அவற்றின் மின்முனை வினைகள் பற்றியும் முதலில் விரிவாகக் கவனிப்போம்.

தெரிந்துள்ள மின்முனை அமைவுகளை கீழ்க்கண்டவாறு பெரும் பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம் :

1. உலோக–உலோக அயனி மின்முனைகள்
2. இரசக்கலவை (amalgam) மின்முனைகள்
3. வாயு மின்முனைகள்
4. உலோக–கரையா உப்பு மின்முனைகள்
5. எலக்ட்ரான் ஏற்ற–நீக்க (redox) மின்முனைகள்

இவற்றுள் எவ்வகை மின்முனையும் தனித்தியங்க இயலாது. ஒரு மின்முனையை, மற்ற ஏதாவதொரு மின்முனையுடன் இணைத்தால்தான் முதல் மின்முனையின் எந்த மின்வேதியியற் பண்பையும் பயில இயலும். எனவேதான் முதலில் மின்கலங்கள் பற்றி விரிவாகக் கூறப்பட்டது.

உலோக–உலோக அயனி மின்முனைகள்

உலோக-உலோக அயனி மின்முனைகள், ''முதல் வகை மின்முனைகள்'' (electrodes of the first kind) என அழைக்கப்படுகின்றன. இதுவே மிக எளிய மின்முனையாகும். இவ்வகையில், ஓர் உலோகத் தண்டு அல்லது தகட்டின் (ஒரு பகுதி), அதன் அயனி நிறைந்த கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும்; உலோகமும், உலோக அயனிகளும் மீள் சமநிலையில் பொருந்தியிருக்கும்.

மேற்கோள்கள் :

Zn | $ZnSO_4$ கரைசல்

Ag | $AgNO_3$ கரைசல்

பொதுவாகக் குறிக்குமிடத்து:

M | MX கரைசல்.

இவ்வகையில், மின்முனையின் பொது வினையாவது:

$$M \rightleftharpoons M^{Z+} + Ze$$

இவ்வகை மின்முனைகளின் மின்முனை அழுத்தங்கள், கரைசலிலுள்ள உலோக அயனிகளின் வினைவலிவைப் பொறுத்தவை.

இரசக்கலவை மின்முனைகள்

சில சமயங்களில், உலோக–உலோக அயனி மின்முனைகளில், உலோகத்திற்குப் பதிலாக, அவ்வுலோகமும் மெர்க்குரியும் சேர்ந்த இரசக்கலவையும் பயன்படுகின்றது. மெர்க்குரியைவிட வினை வலிவு மிக்க உலோகங்களின் இரசக்கலவை, அவ்வுலோகங்களைக் காட்டிலும் வினைவலிவு குறைந்தது. ஏனெனில் இரசக்கலவை, உலோகங்கள் மெர்க்குரியில் கரைந்த கரைசல் போல் பணியாற்று கிறது; இந்த அமால்கம் மின்முனைகள் பெரிதும் விரும்பப்படு வதற்கான காரணங்கள் பல. முதலாவதாக, தூய உலோகங்கள் உபயோகப்படும்போது ஏற்படுவதை விட விரைவில், இந்த அமால்கம் மின்முனைகளில் சமநிலை கிடைத்து விடுகிறது. ஏனெனில், பின்னவை எளிதில் மீள்தன்மை பெறும் தன்மை யுடையவை.

இரண்டாவதாக, சோடியம், பொட்டாசியம், கால்சியம் ஆகிய உலோகங்களைப் பொறுத்தவரை, நீரியக் கரைசல்களில் அவற்றின் வினைவலிவு மிக அதிகமாயிருக்கும். ஆனால், இவ் வுலோகங்களை அவற்றின் இரசக்கலவையாக மாற்றி உபயோகப் படுத்தினால், அவற்றின் வினைவலிவைச் சற்று மிதப் படுத்தி, நீர்க் கரைசல்களில் அவற்றை உபயோகப்படுத்த இயலும்.

மூன்றாவது, தூய்மை மிக்க உலோகங்களிலும், தவறான மதிப் புகளைத் தரக்காரணமான மாசுகள் மிகச்சிறிய அளவே இருப் பினும், அவ்வுலோகங்களை இரசக்கலவையாகப் பயன்படுத்தும்

போது, மாசுகள் நன்கு விரவப்பட்டு விடுவதால், திருப்தியான, திரும்பப் பெறத்தக்க முடிவுகள் கிடைப்பது மிக எளிதாகின்றது.

லெட் ரசக்கலவை மின்முனை இவ்வகைக்கு நல்ல உதாரணம்: இதனை Pb^{2+} அயனிக் கரைசலில் அமிழ்ந்துள்ள போது இதனை:

$$\underset{(\text{திண்})}{Pb\,(Hg)} \mid \underset{(\text{கரைசல்})}{Pb^{2+}}$$

என எழுதலாம்.

இதன் மின்முனை வினை:

$$Pb\,(Hg) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$$

வாயு மின்முனைகள்: H_2, Cl_2 போன்ற ஒரு வாயுவை, அந்த வாயுவுடன் மீள்தன்மை பெற்ற அயனிக் கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும் ஒரு மந்த உலோகக் கம்பி அல்லது தகட்டின் மேல் குமிழியாகப் படுமாறு செய்து, இந்த மின்முனை அமைக்கப்படுகிறது. அவ்வுலோகம் பெரும்பாலும் பிளாட்டினப் படிவுபெற்ற பிளாட்டினத்தகடு அல்லது கம்பியாக இருக்கும். வாயுவுக்கும் அதன் அயனிக்குமிடையில் எலக்ட்ரான் மாற்றச் சமநிலையை உருவாக்குதலும், மின்முனைக்கு மின்தொடர்பு தருதலும் இவ்வுலோகத்தின் பணியாகும்.

ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் மீள்தன்மை பெற்ற ஹைட்ரஜன் வாயு படியும் பிளாட்டின மின்முனை, க்ளோரைடு அயனிகளுடன் மீள்தன்மை பெற்ற குளோரின் மின்முனை, ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் வினை வலிவைப் பொறுத்து மின்னழுத்தம் பெற்ற ஆக்ஸிஜன் மின்முனை ஆகியவை சில வாயு மின்முனைகளாகும்.

முதலிரண்டு மின்முனைகளும் உண்மையான மீள்தன்மை பெற்றவை. ஆனால், ஆக்ஸிஜனுக்கும் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிக்கும் இடைப்படும் சமநிலையை சரியான முறையில் விளக்கக்கூடிய மின்முனைப் பொருள்கள், இதுவரை அறியப்படவில்லை.

ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனையில் நிகழும் அடிப்படை வினை:

$$\underset{(\text{வாயு})}{\tfrac{1}{2}H_2} \rightleftharpoons \underset{(\text{கரைசலில்})}{H^+ + e}$$

இம்மின்முனை அழுத்தம், கரைசலின்—அதாவது H^+ அயனிகளின்—வினை வலிவைப் பொறுத்திருப்பதால் pH மதிப்புகளை

(அல்லது H^+ அயனிச் செறிவுகளை) அறிய, இது ஒரு சிறந்த மின் முனையாகும்.

மற்ற வாயு மின்முனை வினைகளாவன :

$$\tfrac{1}{2}Cl_2 \text{ (வாயு)} + e \rightleftharpoons Cl^- \text{ (கரைசல்)}$$

$$\tfrac{1}{2}O_2 \text{ (வாயு)} + H_2O \text{ நீர்} + 2e \rightleftharpoons 2OH^- \text{ (கரைசல்)}$$

உலோக - கரையா உப்பு மின்முனைகள்

இவ்வகை மின்முனைகள் அதிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. இவை மின்வேதியியலில் அடிக்கடி உபயோகப்படுத்தப்படுகின்றன. இவற்றை ''இரண்டாம் வகைமின்முனைகள்'' எனவும் அழைப்பர். பலவகை காலமல் மின்முனைகள், சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின் முனைகள், சில்வர்-சில்வர் ப்ரோமைடு மின்முனை, லெட்-லெட் சல்ஃபேட் மின்முனை போன்றவைகள் இப்பிரிவினுள் அடங்கும்.

இவ்வகை மின்முனையில், ஓர் உலோகமும் அதன் மீது படிந்துள்ள அவ்வுலோகக் கரையா உப்பும், குறிப்பிட்ட செறிவு கொண்ட, உலோக உப்பின் எதிரயனி நிறைந்த கரைசலில் அமிழ்ந் திருக்கும். உதாரணமாக, ஒரு சில்வர் கம்பியின் மீது சில்வர் க்ளோரைடை படியச்செய்து, அதனை குறிப்பிட்ட செறிவு கொண்ட க்ளோரைடு அயனிக் கரைசலில் அமிழ்த்திவைக்கும் போது, சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை கிடைக்கிறது :

$$Ag; AgCl \mid KCl \text{ (கரைசல்)}$$

இதே போல, லெட்-லெட் சல்ஃபேட் மின்முனையையும் தயாரிக்கலாம். இதற்கு, லெட் அல்லது அதன் இரசக் கலவை ஆகிய இரண்டில் ஏதேனும் ஒன்றைப் பயன்படுத்தலாம். இதன் மீது லெட் சல்ஃபேட் படிகங்களைப் பரப்பி, அதனைப் பின்னர் குறிப் பிட்ட செறிவுள்ள சல்ஃபேட் கரைசலில் அமிழ்த்துவைப்பின் இம்மின்முனை உருவாகும்.

$$Pb(Hg); PbSO_4 \mid H_2SO_4 \text{ (கரைசல்)}$$

இவை எல்லாவற்றிலும், மின்முனைகள், கரையா உப்பில் அடங்கியுள்ள எதிரயனிகளுடன் மீள்தன்மை பெற்றிருக்கும்.

காலமல், சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனைகள் க்ளோரைடு, அயனிகளுடனும், லெட்-லெட் சல்ஃபேட் மின்முனை சல்ஃபேட் அயனிகளுடனும், சில்வர்-சில்வர் ப்ரோமைடு மின்முனை ப்ரோமைடு அயனிகளுடனும் மீள்தன்மை பெற்றுள்ளன. இம்மின்முனை வினைகளை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை

இதில், முதலில் சில்வர் மின்முனை ஓர் உலோக-உலோக அயனி மின்முனையாகப் பணியாற்றுவதாகக் கொள்வோம். எனவே மின்முனை வினை, முதலில் :

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag} \rightleftharpoons Ag^{+} + e$$

இந்த Ag^{+} அயனிகள் கரைசலில் உள்ள Cl^{-} அயனிகளுடன் சேர்ந்து AgCl-ஐத் தரும் :

(திண்)

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{AgCl}$$

எனவே மொத்த மின்முனை வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag} + Cl^{-} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{AgCl} + e$$

இதேபோல மற்ற மின்முனை வினைகளையும் விவரிக்கலாம்:

காலமல் மின்முனை :

$$\underset{(\text{திரவம்})}{2Hg} + 2Cl^{-} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Hg_2Cl_2} + 2e$$

லெட்-லெட் சல்ஃபேட் மின்முனை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Pb} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{PbSO_4} + 2e$$

சில்வர்-சில்வர் ப்ரோமைடு மின்முனை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag} + Br^{-} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{AgBr} + e$$

இதே மாதிரியான, ஆனால் மேலும் சற்று சிக்கல் வாய்ந்த மின்முனைகளும் உண்டு. அவை "மூன்றும் வகை" மின்முனைகள் எனப்படும். இதில், ஓர் உலோகம், அதன்மீது அதன் கரையா உப்பு

ஒன்று, அவ்வுப்பின் எதிரயனி கொண்ட மற்றொரு கரையா உப்பு, இரண்டாவது உப்பின் நேரயனி கொண்ட ஒரு மூன்றாவது உப்பின் கரைசல் ஆகியன அடங்கும்.

மேற்கோள் :

$$Pb \,;\, PbC_2O_4 \,;\, CaC_2O_4 \mid CaCl_2 .$$
(திண்) (திண்) (கரைசல்)

இதில் நிகழும் மின்முனை வினையைப் பின்வரும் படிகளாக எழுதலாம்.

$$\underset{(\text{திண்})}{Pb} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$$

$$Pb^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{PbC_2O_4}$$

$$\underset{(\text{திண்})}{CaC_2O_4} \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

மொத்த வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Pb} + \underset{(\text{திண்})}{CaC_2O_4} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{PbC_2O_4} + Ca^{2+} + 2e$$

இவ்வமைவு, கால்சியம் அயனிகளுடன் மீள்தன்மையுறும் ஒரு மின்முனையைத் தருகிறது. இவ்வமைவை நாம் மற்றொரு உலோகத்தினால் எதிரிடையாகப் பெறுகிறோம். Ca^{2+} அயனிகளுடன் நேரடியாகத் தொடர்பு கொண்டுள்ள உலோக கால்சியம் மின்முனை அமைவைப் பெறுவது மிகக் கடினம். ஏனெனில், கால்சியம் வினைவலிவு மிக்கது. இக்காரணத்தால் மேற்சொன்ன லெட்-லெட் ஆக்ஸலேட்-கால்சியம் ஆக்ஸலேட் மின்முனை பரிசோதனை முக்கியத்துவமும், அறிமுறை முக்கியத்துவமும் வாய்ந்ததாகிறது.

இவ்வகையில் மற்றொரு மேற்கோள் :

$$Zn \,;\, ZnC_2O_4 \,;\, CaC_2O_4 \mid CaCl_2$$
(திண்) (திண்) (கரைசல்)

மின்முனை வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Zn} + \underset{(\text{திண்})}{CaC_2O_4} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{ZnC_2O_4} + Ca^{2+} + 2e$$

ஏற்ற-நீக்க மின்முனை

மின் முனை வகைகளில் மிக முக்கியமானது எலக்ட்ரான் ஏற்ற—நீக்க மின்முனை. மற்ற எல்லா மின்முனைகளிலும் நிகழும் வினை இத்தகைய நீக்க-ஏற்ற வினையே. எனினும், அவற்றிலெல்லாம்

மின்முனைப் பொருளே மின்முனை வினையில் நேரடிப் பங்கேற்கிறது. ஆனால் இவ்வகை மின்முனைகளில், ஏற்ற-நீக்க வினைகள் மின்முனை உலோகத்துடன் தொடர்புறாமல், அவ்வுலோகம் அமிழ்ந்துள்ள கரைசலிலேயே நிகழ்கின்றன. மின்முனைகள் அவ்வினைகளில் ஈடுபடும் எலக்ட்ரான்களை வெளி அரைச்சுற்றுக்கோ, உள் அரைச்சுற்றுக்கோ கடத்தமட்டுமே செய்கின்றன; அதாவது இவை எலக்ட்ரான்கள் செல்லும் திசையைக் காட்டுகின்றன. எனவே இவை காட்டி (indicator) மின்முனைகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன.

இத்தகைய மின்முனையில் நிகழும் வினையைப் பொதுவாக பின்வருமாறு எழுதலாம் :

$$\text{எலக்ட்ரான் வழங்கி} \rightleftharpoons \text{எலக்ட்ரான் ஏற்பி} + n\ \text{எலக்ட்ரான்கள்}$$

இதனை ஒரு மேற்கோள் தந்து விளக்கலாம் :

ஃபெர்ரஸ், ஃபெர்ரிக் அயனிகள் இரண்டும் ஒரு குறிப்பிட்ட விகிதத்தில் அடங்கிய ஒரு கரைசலில், ஒரு பிளாட்டினத் தகட்டை அமிழ்த்தும்போது இத்தகைய ஏற்ற-நீக்க மின்முனை ஒன்று கிடைக்கிறது. இம்மின்முனை வினை :

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

இவ்வினைக்கேற்ப இம் மின்முனை

$$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+}$$

எனக் குறிப்பிடப்படும். நீங்கும் எலக்ட்ரான் பிளாட்டினத் தகட்டால் ஏற்கப்படும்போது, மின்முனை அதற்கியைந்த மின்னழுத்தம் பெறுகிறது.

கரைசலிலடங்கியுள்ள வேதியினங்களின் பண்புக்கியைந்தவாறு, பலவகை மீள் ஏற்ற-நீக்க மின்முனைகளை அமைக்கலாம். மேற்கண்ட வினையில் ஈடுபட்டுள்ள வேதியினங்கள் இரண்டும் நேரயனிகளே. அவை தம் ஏற்ற-நீக்க நிலைகளில் வேறுபடுகின்றன.

இதேபோல, வெவ்வேறு மின்சுமைகள் பெற்ற எதிரயனிகளாலும் இவ்வகை மின்முனையை அமைக்கலாம் :

மேற்கோள் : $Pt \mid Fe(CN)^{4-}, Fe(CN)^{3-}$

மின்முனை வினை :

$$Fe(CN)_6{}^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6{}^{3-} + e$$

வேறு சில முக்கியமான ஏற்ற-நீக்க மின்முனைகளில் ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட திண்மங்கள் ஈடுபட்டிருக்கும்.

மேற்கோள் : Pt ; MnO_2 | Mn^{2+}, H^+
(Mn^{4+})

மின்முனை வினை :

$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{MnO_2} + 4H^+ + 2e$$

இவ்வினையில் ஒரு திண்மம் ஈடுபட்டுள்ளது; மேலும் இவ்வினையில் H^+ அயனிகளும் ஈடுபடுவதால் இத்தகைய மின்முனையின் மின்னழுத்தம் கரைசலின் pH மதிப்பைப் பொறுத்திருக்கும்.

இவ்வகைக்கான மற்றொரு மேற்கோள் :

Pt ; $PbSO_4$; PbO_2 | H_2SO_4
(Pb^{2+}), (Pb^{4+})

இதன் மின்முனை வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{PbSO_4} + 2H_2O = \underset{(\text{திண்})}{PbO_2} + 4H^+ + SO_2^{-} + 2e$$

இதில் இரண்டு திண்மங்கள் ஈடுபட்டுள்ளன. இதன் மின்முனை அழுத்தமும் கரைசலின் pH மதிப்பைப் பொறுத்ததே.

சில சமயம், மின்முனை வினைகளில் ஈடுபட்டுள்ள அயனிகள் ஒரே வகை மின்சுமைகளைப் பெற்றிரா. ஓர் உலோகத்தின் நேரயனிகளும், அவ்வுலோகம் சார்ந்த எதிரயனிகளும் வினையில் பங்கேற்கும்.

மேற்கோள் : Pt | Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+

மின்முனை வினை:

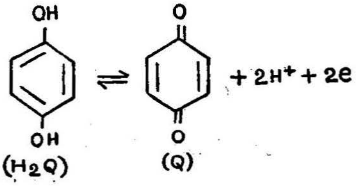
$$Mn^{2+} + 4H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$$

இங்கு அயனிகளின் மின்சுமைத் தன்மை வேறுபட்டிருப்பினும் கூர்ந்து நோக்கும்போது, அவை Mn^{2+}, Mn^{7+} என அறியலாம். இதன் மின்முனை அழுத்தமும் H^+ அயனிச்செறிவைப் பொறுத்தது.

இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட வகைகள் கனிம அயனிகள் சம்பந்தப்பட்டவையே. கரிமச் சேர்மங்கள் தொடர்புற்ற மீள் ஏற்ற-

நீக்க வினைகளும் நிறைய உள்ளன. இதில் குறிப்பிடத்தக்கது க்வினோன் - ஹைட்ரோக்வினோன் மாதிரியான ஓர் அமைவாகும். இவ்வமைவையே மேற்கோளாகக் கொள்ளலாம்.

மின்முனை வினை :



இம்மின்முனையை

Pt | H_2Q, Q, H^+
(கரைசல்)

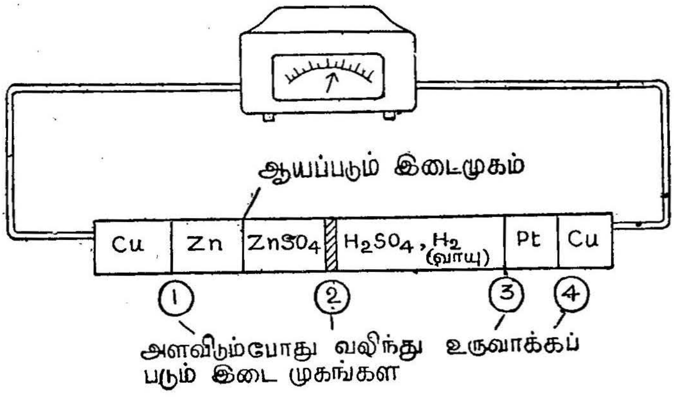
என்று குறிப்பிடலாம், இதுவும் ஒரு pH சார்புற்ற மின்முனையே. இதுவரை விளக்கப்பட்ட எல்லாவகை ஏற்ற-நீக்க மின்முனைகளிலும் Pt மின்முனையே காட்டப்பட்டிருக்கிறது, எனினும் Pt தவிர, Au போன்ற உயர் (noble) உலோகங்களையும் பயன்படுத்தலாம். இதற்கான முக்கியமான நிபந்தனையாவது: உபயோகப் படுத்தும் உலோகம் எடுத்துக் கொண்ட அமைவில் எளிதில் வேதி மாற்றத்தில் ஈடுபடாத் தன்மையுள்ளதாயிருக்க வேண்டும். தற்காலத்தில், பெல்லேடியம், ஃப்ளோரோ கார்பன், போரன் கார்பைடு போன்ற பொருள்களையும், ஆயும் வினைக்குத் தக்கவாறு பயன்படுத்துகின்றனர்.

மின்முனை அழுத்தங்களின் தோற்றுவாய் :

இதுவரை, மின்முனைகளின் வகைகள் பற்றியும், அவற்றின் மின்வினைகள் பற்றியும் பயின்றோம். இனி, மின்முனை அழுத்தங்கள், அவற்றின் தோற்றுவாய் ஆகியன பற்றி ஆய்வோம்.

வெறும் உலோகம் அல்லது கரித்தண்டு (எலக்ட்ரான் கடத்தி) ஒரு மின்முனையாகாது. அது ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட அயனிகள் நிறைந்த கரைசலில், நேரடியாகவோ, அல்லது ஏதேனும் உப்புப் படிவு(களு)டனே அமிழ்ந்திருந்தால்தான், அது ஒரு மின்முனையாகும். போதுமான அளவு கடத்து திறன் (conductivity) பெற்ற இரண்டு வேவ்வேறு நிலைமைகள் இணைந்திருக்கும்போது, இடைநிலைமையில் (நிலைமை எல்லையில்) ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு உருவாகும். இதனை நிலைமை எல்லை மின்னழுத்தம் (phase boundary

potential) என்பர். ஓர் உலோக - மின்பகுளி எல்லையில் உருவாகும் இத்தகைய மின்னழுத்தம் மின்முனை அழுத்தம் எனப்படும். மேலும் இம்மின்னழுத்தத்தை, எந்த ஒரு கருவி கொண்டும் நேரடியாகப் பெற இயலாது; அம்மின்முனை ஒரு கடத்தியுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும். அது மற்றொரு மின்முனையுடன் இணைக்கப்பட்டு உருவாகும் ஒரு மின்கலத்தைக் கொண்டே முதல் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைப்பெற இயலும். இதற்கு இரண்டாவது மின்முனையின் மின்னழுத்தம் தெரிந்திருக்க வேண்டும். அதனை நியம மின்முனை என்பர். இவ்வாறு அளவிடும் மின்முனையழுத்தத்தின் சரியான உட்பொருள் என்ன என்பதை நாம் நுணுகி ஆயவேண்டும். ஏனெனில் அந்த அளவு, வெறும் உலோகத்தை மட்டும் பொறுத்ததல்ல; மின்முனை உலோகம், அது



படம் 2.7

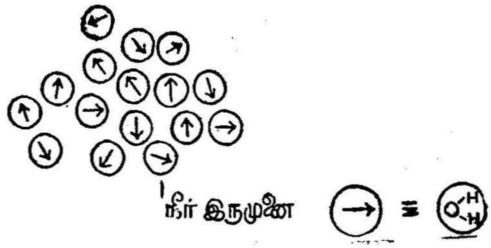
அமிழ்ந்துள்ள மின்பகுளி, அதனுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் இன்னொரு மின்முனை, இணைப்புகளில் ஈடுபடும் பொருள்கள் ஆகிய எல்லா நிலைமைகளுக்குமிடையில் ஏற்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடுகளின் ஒப்பளவேயாகும். ஏதேனும் இரண்டு வெவ்வேறு நிலைமைகளிணைந்திருந்தாலே அங்கு மின்னழுத்த வேறுபாடு உருவாகி விடுகிறது. இங்கு பல்வேறு நிலைமையிணைப்புகளிருப்பதால் இவையனைத்தின் நிகர மதிப்பே நாம் பரிசோதனைமூலம் பெறுவது. எனவே இரண்டு வெவ்வேறு நிலைமைகள் இணைந்திருக்கும்போது உருவாகும் நிலையை முதலில் ஆய்வோம்.

மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகங்கள்

இரண்டு நிலைமைகள் இணைந்து ஓர் இடைமுகம் உருவாகும் போது, இடைநிலைமை எல்லையில் உள்ள விசைகள், இடைமுகத்

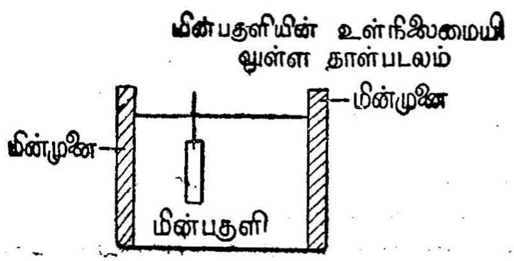
துக்குச் செங்குத்தான திசையில், தூரத்தைப் பொறுத்து மாறு படுகின்றன. இவ்விசைகள் திசை ஒவ்வா(anisotropic)ப் பண்புடையவை. அதாவது அவை வெவ்வேறு திசைகளில் வெவ்வேறு பண்புகளைப் பெற்றிருக்கும்.

நிலைமைகள் மின்னேற்றம் பெற்ற இனங்களைப் பெற்றிருக்குமானால், இடைநிலைமையிலுள்ள இந்தத் திசை ஒவ்வா விசைகள், இடைமுகத்துக்கிணையான தாள் படலங்களின் (lamina) மீது, சாதாரணமாக உருவாகும் பூஜ்ய மின்னேற்ற அடர்வு மிகைபாட்டை (zero charge density excess) நிலை குலையச் செய்கின்றன. மின்னேற்றங்களின் விநியோகம் இவ்வாறு குலைக்கப்படுவதின் விளைவாக, இடைத்தளங்களின் இரு பக்கங்களும், எதிர்க்குறி பெற்ற மின்னேற்ற அடர்வு மிகைபாடுகளைப் பெறுகின்றன. ஆனால், மின்னேற்றப் பிரிவு நிகழும்போது, எதிர் மின்னேற்றம் பெற்ற எல்லைகளுக்கிடையே எப்போதும் ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு உருவாகும். எனவே இடைநிலைமைப் பரப்பெல்லைக்குக் குறுக்கே ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு உருவாகிறது. இந்நிலைமையைப் பின்வரும் படங்கள் (படம் 2.8, படத்தொகுப்பு 2.9) படிப்படியாக விவரிக்கின்றன.

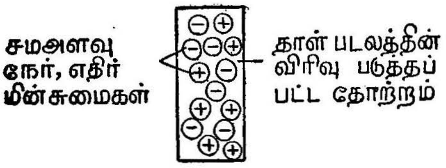


படம் 2.8

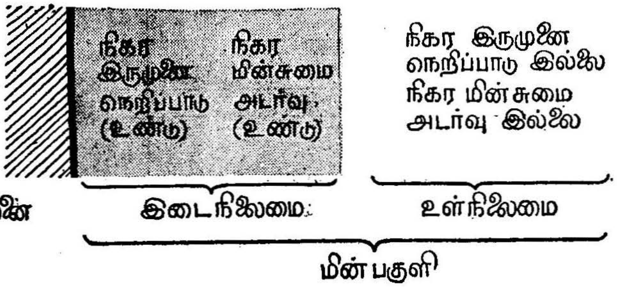
படத்தொகுப்பு 2.9



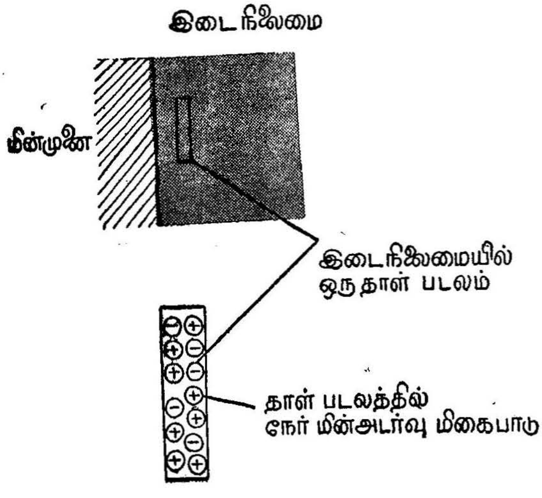
ஒரு மின்பகுளியின் உள் நிலைமையில் நீர் இருமுனைகள் ஒழுங்கற்ற முறையில் நெறிப்பாடு கொண்டிருக்கின்றன.



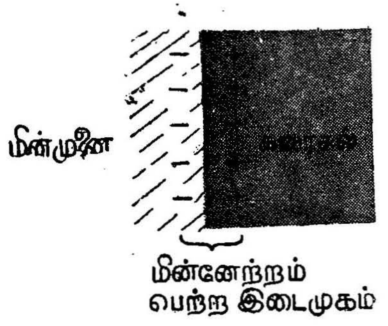
ஒரு மின்பகுளியும், மின்முனை உலோகமும் இணைந்துள்ளபோது மின்பகுளியின் உள் நிலைமையிலுள்ள தாள் படலத்தில் சம அளவு நேர், எதிர் மின் சுமைகளிருப்பதால் தாள்படலத்தின் மீதான நிகர மின் சுமை பூஜ்யம்.



உள்நிலைமையை இடைநிலைமையுடன் ஒப்பிடும் போது, பின்னதில் நிகர இருமுனை நெறிப்பாடும் நிகர மின்சுமை அடர்வும் இருக்கக் காணலாம்.



இந்த இடைமுகத்தின் கரைசல் பக்கத்தை மின்னேற்றமுறச் செய்யும்போது இடைநிலைமையிலுள்ள ஒருதாள் படலத்தில், நேர் மின்சுமை எதிர் மின் சுமையை விட அதிகரிக்கலாம். எனவே (நிகர) நேர் மின் அடர்வு மிகைபாடு தாள் படலத்தின்மீது உருவாகும்.

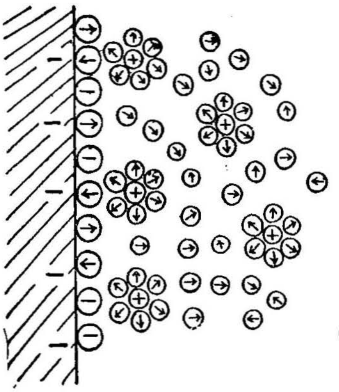


விளைவு: ஒரு மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகம்,
q_S - இடைமுகத்தின் கரைசல் பக்கத்தில் மின்சுமை அடர்வு மிகைபாடு.
q_M - இடைமுகத்தின் உலோகப் பக்கத்தில் (அளவில் சமமான, குறியில் எதிரான) மின்சுமைஅடர்வு மிகைபாடு.

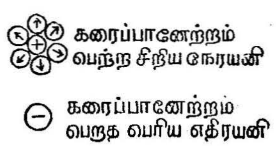
படத்தொகுப்பு 2.9

மின்முனையைக் கையாளும்போது, மின்னேற்ற அடர்வு மிகைபாடு, பரப்பின்மீதே அதிகம் செறிந்திருக்கிறது; உலோக மின்முனையின் உள்ளே (மிக ஆழத்தில்) மின்னழுத்த வீழ்ச்சி ஏதும் உருவாவதில்லை. உலோக மின்சுமை q_M, கரைசலின் மின்சுமை q_S-ஆல் சமநிலையாக்கப்படுகிறது.

உலோக மின்சுமை, மின்முனைப் பரப்பின்மீது நீர் இருமுனைகளையும் நெறிப்படுத்துகிறது (படம் 2.10).



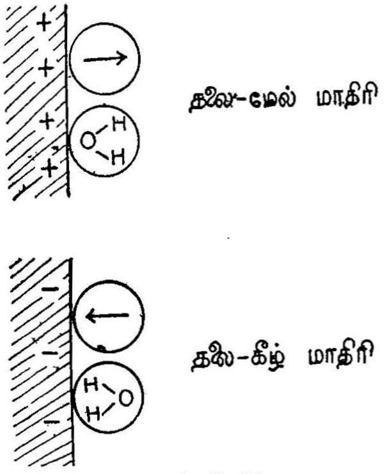
மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகத்தின் அமைப்பு: சிறிய நேர் அயனிகள் கரைப்பானேற்றம் பெறுகின்றன. பெரிய எதிரயனிகள் கரைப்பானேற்றம் பெறுவதில்லை.



படம் 2.10

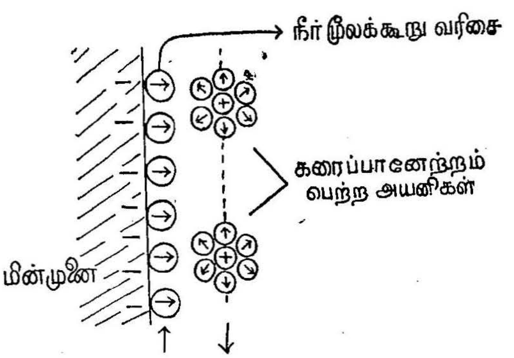
நீர் இருமுனைகள் இரண்டுவிதமாக நெறிப்படுத்தப் படலாம். ஒரு நீர் மூலக்கூறு, மின்முனையின் மின்சுமைக் கொவ்வ, எதிர் மின்

ஆக்ஸிஜனோ, அல்லது நேர்மின் ஹைட்ரஜனோ உலோகத்தின்மீது படுமாறு அமையலாம். இதனை ஒரு 'குட்டிக் கரண' (flip-flop) மாதிரியால் விளக்கலாம். ஹைட்ரஜனைக் குறிக்கும் அம்புப்



படம் 2.11

பகுதி தலை எனக் கொண்டால், 'தலை-கீழ்' அல்லது 'தலை-மேல்' என இரண்டு மாதிரிகள் உருவாகலாம் (படம் **2.11**).

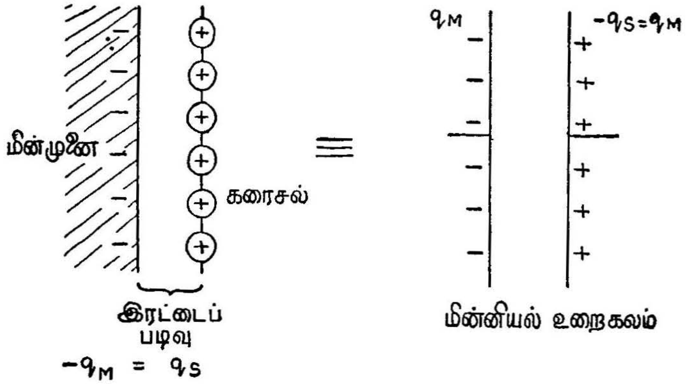


படம் 2.12

இடை நிலைமைத் தளங்கள் (Layers at the interphase)

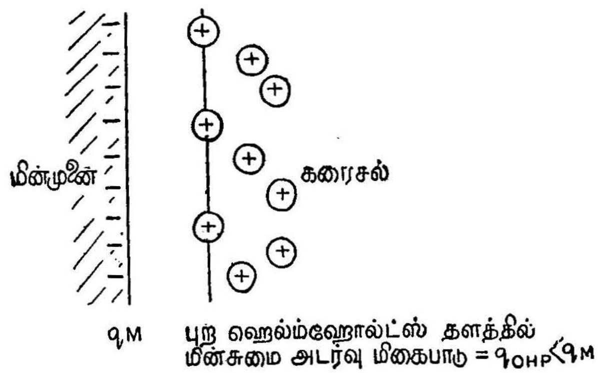
இந்த இடைநிலைமைப் பரப்பெல்லையில் இரண்டு தளங்கள் அமைந்துள்ளன. முதல் தளம் நீர் மூலக்கூறு வரிசையால்

ஆனது. இதனை அக (inner) ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் (Helmholtz) தளம் (IHP) என்பர். இதன்மீது அமைந்துள்ளது கரைப்பானேற்றப்பட்ட அயனிகளாலான ஒரு படிவு. இது புற (outer) ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் தளம் (OHP) எனப்படும் இரண்டாவது தளம் ஆகும். இந்த அயனிகளின் மையங்களின் இருப்பிடம் இரண்டாவது தளத்தின் வரம்பாகும் (படம் 2.12).



படம் 2.13

புற ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் தளத்தை மட்டும் எடுத்துக் கொள்ளின் நமக்கு ஓர் இரட்டைப் படிவு கிடைக்கிறது. இதனை 'ஒரு

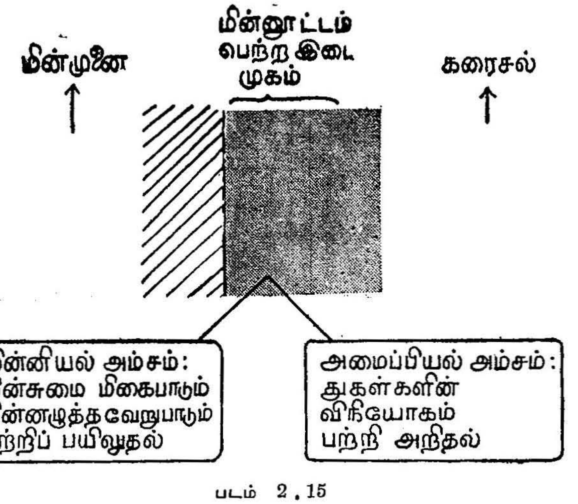


படம் 2.14

மின்னியல் உறைகலத்திற்கு (electrical condenser) ஒப்பிடலாம் (படம் 2.13). மின்சுமை அடர்வுகள் இவ்விரு தளங்கள்மீதும் வெவ்

வேறு மதிப்புகள் கொண்டிருந்தால் அவற்றினிடையே ஒரு மின்னழுத்த வீழ்வு (potential drop) உருவாகும் (படம் 2.14).

செறிவு மிகுந்த கரைசல்களில் நாம், அக ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் தளத்தையும் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். அப்போது, நமக்கு இரண்டுவிதமான இடைநிலைமை அமைப்புகள் கிடைக்கின்றன. முதலாவதாக, மின்னேற்றம் பெற்ற நீரேறிய மின்முனையைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும் நீரேற்றம் பெற்ற அயனிகளின் படிவு ஒன்று இருக்கும். இது ஓர் இரட்டைப் படிவு; இது முன்னர் கண்டது போல, ஓர் எளிய இணை தகட்டு (parallel plate) மின்னியல் உறைகலம் போன்றது. இரண்டாவதாக, முதனிலை நீரேற்றம் (primary hydration) ஏதும் இல்லாத சில அயனிகள், மின்முனையை அடுத்துள்ள நீர் மூலக்கூறுகளை இடப்பெயர்ச்சி செய்து, தொடுகைப் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி (contact adsorption) மூலம் அக ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் படிவை நிரப்பிவிடலாம். இப்போது ஒரு மும்மைப் படிவு (triple layer) கிடைக்கும். இவ்வாறு, உலோகம், அக ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் படிவு, புற ஹெல்ம்



படம் 2.15

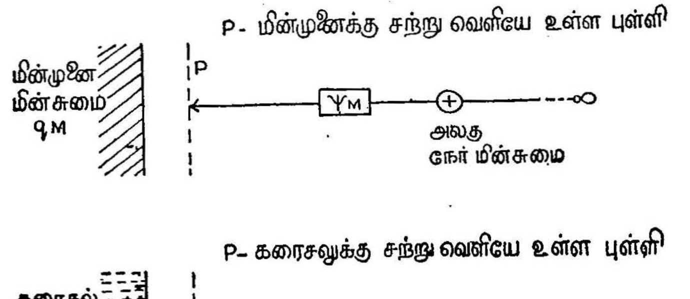
ஹோல்ட்ஸ் படிவு ஆகிய ஒவ்வொன்றின் மீதும் மின்னேற்றப் படிவுகள் உருவாகின்றன; ஆனால் இரண்டு கரைசல் படிவுகளின் மீதான மின்சுமை அடர்வு மிகைபாடுகளின் கூடுதல் உலோகத்தின் மீதான மின்சுமை மிகைபாட்டுடன் அளவில் சமமாயிருக்கும்.

இத்தகைய மூன்று மின்னேற்றப் படிவுகளைத் தவிர, கரைசலில், தளர்வான (loose) மின்னேற்றம் பெற்ற ஒரு பரப்பெல்லையும் இருக்கும். கரைசலை மேலும் மேலும் விளாவும் போது, இந்த பரப்பெல்லை மேலும் பரவிக் கொண்டே செல்கிறது. இது மின்முனையின் அயனித்திரளாக (ionic cloud) அமைகிறது; இது கரைசலின் ஓர் அயனியைச் சுற்றியுள்ள அயனி மின்னேற்றச் சூழலை மிகவும் ஒத்திருக்கும்.

இதுவரை நாம் அறிந்தவற்றைக் கொண்டு பார்க்கும்போது, மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகத்தின் ஆய்வை இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம் எனத் தெரிகிறது. அவை மின்னியல் (electrical) அம்சம், அமைப்பியல் (structural) அம்சம் என்பன (படம் 2.15). மின்முனையியலில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது முன்னதே; அதனை சற்று விரிவாகக் காண்போம்.

மின்னழுத்த வகைகள்

மின்னியல் அம்ச ஆய்வில் மூன்று முக்கியமான மின்னழுத்தங்கள் ஈடுபடுகின்றன. அவையாவன: புற (outer) மின்னழுத்தம், மேற்பரப்பு (surface) மின்னழுத்தம், அக (inner) மின்னழுத்தம்.

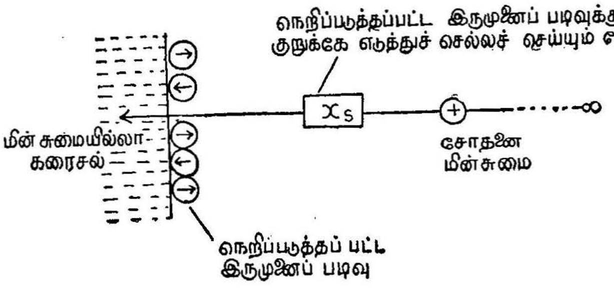


படம் 2·16

புற மின்னழுத்தம், மின்முனை, கரைசல் இரண்டிற்குமுண்டு. மின்முனையிலிருந்து முடிவற்ற (infinite) தொலைதூரத்திலிருந்து, ஓர் அலகு (unit) நேர் மின்னேற்றத்தை, மின்முனைக்குச் சற்று அடுத்த ஒரு புள்ளிக்குக் கொண்டுவருவதற்காகச் செய்யப்படும் வேலையை மின்முனையின் புற மின்னழுத்தம், வோல்டா மின்னழுத்தம்

அல்லது ψ மின்னழுத்தம் என்பர். இதேபோல கரைச லுக்கும் ψ மின்னழுத்தம் உண்டு (படங்கள் 2.16). அவற்றை முறையே ψ_M, ψ_S எனக்குறிப்பிடுவோம். இவ்விரண்டுக்குமிடை யிலுள்ள வேறுபாடு புறமின்னழுத்த வேறுபாடு $^M\Delta^S\psi$ ஆகும். எனவே $M\Delta S\psi = \psi_M - \psi_S$. இது இரண்டு நிலைமைகள் மீதிலும் உள்ள மின்சுமைகளிலிருந்து எழும், மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகத்தின் குறுக்கே உள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டைத் தருவதாகும். இது இடைநிலைமையிலுள்ள மின்சுமை அடர்வு பற்றியது. ஆயின், அங்குள்ள மற்றொரு நிலைமையான இருமுனை நெறிப்பாட்டையும் ஆய வேண்டும். அது பற்றிய சில அடிப்படைகளை இரண்டாம் வகை மின்னழுத்தம் தருகிறது.

ஒரு கரைசலின் மேற்பரப்பு மின்னழுத்தம் என்பது, முடிவற்ற தொலைதூரத்திலிருந்து ஓர் அலகு நேர் மின்னேற்றத்தைக் கொண்டு வந்து, கரைசலின் நெறிப்படுத்தப்பட்ட இருமுனைப் படிவுக்குக் குறுக்கே எடுத்துச் செல்வதற்குச் செய்யப்படும் வேலை

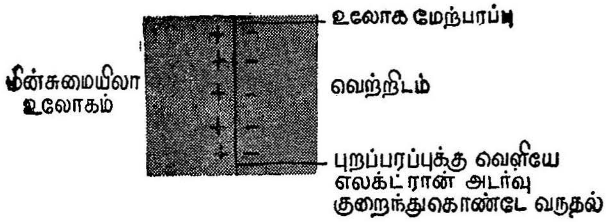


படம் 2·17

ஆகும் (படம் 2.17). இது இருமுனை (dipole) மின்னழுத்தம் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. இதனை χ_S என்று குறிக்கலாம்.

இதே போல ஓர் உலோக மேற்பரப்பின் மீதும், இத்தகைய மின்னழுத்தம் உருவாகும். ஏனெனில், உலோகப் பரப்பிற்கு வெளியிலும் உலோக எலக்ட்ரான்கள் இருப்பதற்கான நிச்சயமான காரணங்கள் உண்டு. எலக்ட்ரான் அடர்வு உலோகத்தை விட்டு மேற்பரப்பை நோக்கிச் செல்லச் செல்ல குறைந்து கொண்டே செல்கிறது. இந்நிகழ்ச்சி உலோக மேற்பரப்பின் குறுக்கே ஓர் இருமுனை உருவாவதற்கு ஒப்பானது. எனவே இங்கும் மேற்பரப்பு மின்னழுத்தம் ஏற்படும் (படம் 2.18).

இவ்விரண்டையும் இணைக்கும்போது, ஒரு சோதனை மின்முனையை இவ்விரண்டு இருமுனைவுப் படிவுகளுக்கும் குறுக்கே எடுத்துச்



படம் 2.18

செல்லச் செய்ய வேண்டிய வேலை, இவ்விரண்டின் மேற்பரப்பு மின்னழுத்தங்களின் வேறுபாடாகும் எனத்தெரிகிறது, எனவே

$$M_{\Delta}S_{\chi} = \chi_M - \chi_S$$

இதுவே இடைமுகத்தின் குறுக்கே விளையும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கு, இருமுனை அளிக்கும் பங்காகும்.

இனி மூன்றாவது மின்னழுத்தத்தைக் கவனிப்போம். மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகத்தின் குறுக்கே உருவாகும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கும் பங்களிப்பவை மேற்சொன்ன இருவகை மின்னழுத்தங்களே ஆகும் ; எனவே இவ்விரண்டின் சேர்க்கையால் ஒரு மொத்த மின்னழுத்த வேறுபாடு விளைய வேண்டும். அதாவது மின்முனை - மின்பகுளி இடைமுக மின்னழுத்தம் $= \Delta\psi + \Delta\chi$. இதனை தனி உலோக-கரைசல் மின்னழுத்த வேறுபாடு எனலாம். இது $\Delta\phi$ என்று குறிப்பிடப்படும். இதனை கால்வானி மின்னழுத்த வேறுபாடு என்றும் அழைப்பர். எனவே, மேற்கண்ட தொடரிலிருந்து

அக மின்னழுத்தம் = புற மின்னழுத்தம் + மேற்பரப்பு மின்னழுத்தம்

என எளிதில் பெறலாம.

அடுத்து, மேற்கண்ட மூன்று வகை மின்னழுத்தங்களில் எது நமக்குத் தேவையானது? அவற்றில் எவ்வெவற்றை சோதனை மூலம் அளவிட முடியும்? என்று ஆய்வோம்.

நமக்குத் தேவையானது தனி (absolute) மின்னழுத்த வேறுபாடு ஆகும். இந்த கால்வானி மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அளவிட நாம் ஏதேனும் ஒரு கருவியை உபயோகிக்கும்போது, முன்

கண்டது போல, குறைந்தது ஒரு புதிய இடைமுகமாவது, அமைவுக்குள் சேர்க்கப்படும். எனவே நாம் அளவிடுவது குறைந்தது இரண்டு இரட்டைப்படிவுகளுக்கிடையிலாவது விளையும் ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடேயன்றி, நாம் எடுத்துக்கொண்ட இடைமுகத்திற்கிடைப்பட்ட மின்னழுத்த வேறுபாடல்ல. எனவே அக மின்னழுத்தங்களோ, அவற்றின் வேறுபாடுகளோ சோதனை மூலம் அளவிடப்பட இயலாதவைகளே.

இம்முடிவை மற்றொரு விதமாகவும் உணரலாம். அக மின் அழுத்தத்தில் அடங்கும் புற மின்னழுத்தத்தைக் கவனிப்போம். மின்னழுத்த நிலைமையிலிருந்து, மின்சுமைகள் விலகித் தனித்திருக்கும் வரையில்தான், அதன் மின்னழுத்தத்தை அளவிட முடியும். அதாவது சோதனை மின்சுமைகள் மூலப்பொருள் நிலைமையிலிருந்து தூரத் தள்ளியிருக்க வேண்டும்; பின் அவற்றிலுள்ள துகள்களுடன் அவை இடையீடுறக் கூடாது. இந்த நிபந்தனையை புற மின்னழுத்தமே நிறைவுறச் செய்கிறது. எனவே ψ, $\Delta\psi$ ஆகியவைகளை பரிசோதனை மூலம் அளவிட இயலும்.

மேற்பரப்பு மின்னழுத்தத்தைக் கருதும் போது, அதனை அளவிட, ஓர் அலகு சோதனை மின்சுமை, கரைசலின் மேற்பரப்பை நோக்கிச் சென்று, தன் பிரயாணத்தின் இறுதி நிலையில் இரட்டைப் படிவின் ‘வேலி’யைக் கடந்து, நிலைமையின் உள்ளிடத்துக்குச் செல்லும் நிகழ்வைக் கவனிக்க வேண்டும். இத்தகைய இயக்கம் கற்பனைச் சோதனை (thought experiment)யே. ஏனெனில் சோதனை மின்சுமை இயக்கத்தின் இடையில் மற்ற அயனிகளுடன் இடையீடுறமலிருக்க நிச்சயம் இயலாது. எனவே மேற்பரப்பு மின்னழுத்தம் மேற்பரப்பு மின்னழுத்த வேறுபாடு எதையும் சோதனை மூலம் அளவிட இயலாது.

இந்த இருமுனை மின்னழுத்தம், கால்வானி மின்னழுத்தத்தில் பங்கேற்பதால், பின்னதையும் பரிசோதனையால் பெற இயலாது. $\Delta\phi$-யும் அவ்வாறே.

இவ்வாறு சோதனை மூலம் அளந்தறிய இயலாத் தன்மையுடையது, ஒரே ஒரு இடைமுகத்தில் விளையும் $\Delta\phi$-யே. மாறாக ஒரு மின்கலத்தை உருவாக்கும்போது அதில் பல புதிய இடைமுகங்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன. அதன் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அளக்கும்போது பல $\Delta\phi$-மதிப்புகள் அதனுள் அடங்குகின்றன. ஆனால் ஒவ்வொரு இடைமுகத்தின் $\Delta\phi$-யும், அங்கு விளையும் $\Delta\psi$, $\Delta\chi$ மதிப்புகளைப் பொறுத்தே அமையும். மின்முனைகள் இரண்டும் ஒரே உலோகத்தால் இணைக்கப்படுவதால் இந்த அளவீட்டில்

அடங்கும் $\Delta\chi$-யின் மதிப்பு பூஜ்யமாகும். எனவே மின்கலத்தின் $\Delta\phi$ மதிப்பு அளவிடக் கூடியதாகிறது. இதனையே மின்கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாடு என்கிறோம். இவ்வாறு ஓர் இடைமுகத்தின் $\Delta\phi$ மதிப்பை அளவிட முடியாத்தன்மை, ஒரு மின்கலம் போன்ற அமைவின் (பல இடைமுகங்களிலான தொகுதியின்) மின்னழுத்த வேறுபாட்டை ($\Delta\phi$-ஐ) அளப்பதில் எந்த சிக்கலையும் விளைப்பதில்லை.

இங்கு மற்றொரு குறிப்பிடத்தக்க உண்மையையும் சுட்டிக் காட்ட வேண்டும். மேற்சொன்னவாறு அளவிடப்படும் மின்கலத்தின் $\Delta\phi$ மதிப்பும், அதனுள் அடங்கும் நாம் ஆய எடுத்துக் கொண்டிருக்கும் இடைமுகத்தின் $\Delta\phi$ மதிப்பும் வேறுவேறாயினும், முன்னது, மின்சுமைகளின் விநியோகம், இருமுனைகளின் நெறிப்பாடு ஆகியவை பற்றிய-அதாவது மின்னூட்டம் பெற்ற இடைமுகங்களின் அமைப்பு பற்றிய-தகவல்களை நமக்கு அளிக்கின்றது. அவ்வாறு நாம் பெறும் மதிப்பு தனி மதிப்பல்ல. சரியாகச் சொல்வதெனில் அது கால்வானி மின்னழுத்த வேறுபாட்டு மாற்றம் (**Change** in Galvani potential difference) ஆகும்.

எனவே இதுவரை நாம் இடைநிலைமை பற்றிப்பயின்ற முக்கியமான உண்மைகளை கீழ்க்கண்டவாறு தொகுத்தளிக்கலாம்.

1.	ஒரு நிலைமையின் ψ மின்னழுத்தம்:	அளவிடப்பட இயலும்
2.	ஒரு நிலைமை எல்லையில் உருவாகும் $\Delta\psi$:	,,
3.	χ மின்னழுத்தம்—ஒரு நிலைமைக்கு :	அளவிடப்பட இயலாது
4.	$\Delta\chi$ மின்னழுத்த வேறுபாடு-ஒரு நிலைமை எல்லையில் :	,,
5.	ஒரு நிலைமையின் ϕ மின்னழுத்தம் :	,,
6.	ஓர் இடைமுகத்தின் குறுக்கே விளையும் தனி மின்னழுத்த வேறுபாடு, $\Delta\phi$:	,,
7.	ஓர் இடை முகத்தின் குறுக்கே ஏற்படும் தனி மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் மாற்றங்கள் $= d\Delta\phi$:	அளவிடப்பட இயலும்

8. ஒரு மின் கலத்தின் குறுக்கே விளையும் மின்னழுத்த வேறுபாடு = ஒரே இயை பைப் பெற்ற இரண்டு நிலைமைகளுக் கிடைப்பட்ட $\Delta\phi$: அளவிடப்பட இயலும்

9. ஒரு மின் வேதியியல் கலத்தின் குறுக்கே ஏற்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடுகளின் கூட்டுத் தொகை : ,,

10. ஒப்பீட்டு மின்னழுத்த வேறுபாடு, அதாவது ஒரு நியம மின்முனை சேர்ந்த மின் கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாடு : ,,

இதுவரை கண்ட மூன்று மின்னழுத்தங்களைத் தவிர, நான்காவது முக்கியமான மின்னழுத்தம் ஒன்று உண்டு அது சமநிலை மின்னழுத்தம் (equilibrium potential) எனப்படும். அதனை 'E' எனக் குறிக்கலாம்.

ஒரு மின்முனையில் சமநிலை மின்னழுத்தம் உருவாக இரண்டு முக்கியமான நிபந்தனைகள் பூர்த்தியாக வேண்டும்.

(1) நிலைமை எல்லையில் எந்த வேதியியல் அல்லது மின் வேதியியல் வினையும் நிகழக் கூடாது.

(2) உயர், தாழ் மட்டங்கள் இரண்டிலிருந்தும் சமநிலை மின்னழுத்தம் பெறப்பட வேண்டும்,

முதல் நிபந்தனையின் தேவைகள் இரண்டு. முதலாவது, நிலைமை எல்லையின் ஊடே எந்த வெளி மின்னோட்டமும் நிகழக் கூடாது. ஏனெனில், ஃபாரடே விதியின்படி, அத்தகைய மின்னோட்டமும் ஒரு வினை நிகழ்வதற்குச் சமம். இரண்டாவதாக, நிலைமை எல்லையில், உலோகம் கரைதல், ஹைட்ரஜன் வெளியேறுதல் போன்ற நிகழ்ச்சிகள் நடைபெறக் கூடாது. ஏனெனில் அவை மின்வேதியியல் வினைகள்.

இரண்டாவது நிபந்தனையும் நிறைவுற வேண்டும். ஏனெனில், ஒரு மின் வேதியியல் வினையைத் தடுத்து நிறுத்துதல், மின்னழுத்தத்தை மாறாமலிருக்கும்படி செய்துவிடும். அது சமநிலை மின்னழுத்தத்தைத் தூண்டிவிடலாம். இது முதல் நிபந்தனையின் படி நிகழும் வினையின் வேகக் குறைப்பால் விளைவது. இதனால் இரண்டாவது நிபந்தனை நிறைவுறாமற் போகலாம். எனவே ஒருவினை நடவாமல் நிலையாக நிற்பது வேறு; அது சமநிலை எய்துவது வேறு.

இந்த சமநிலை மின்னழுத்தத்தை வெப்பவியக்கவியல் மூலம் கிப்ஸ் (Gibbs) பயனுறு ஆற்றலிலிருந்து கணக்கிடலாம். மேலும் இதனை ஒரு மின்கலத்தின்மூலம், நியம மின்முனையைக் கொண்டும் சோதனை மூலம் அளந்தறியலாம். அப்போது நமக்கு கிடைக்கும் மின்னழுத்தம் மின்கலத்திலுள்ள எல்லா நிலைமை எல்லைகளிலும் சமநிலை உருவாகும்போது கிடைக்கும் மின்னழுத்தமாகும். இது சோதனைச் சமநிலை மின்னழுத்தமாகும்.*

இச்சமநிலை மின்னழுத்தங்கள் பற்றியும், அவை வெப்பவியக் கவியலுடன் பெற்றுள்ள தொடர்புகள் பற்றியும் அடுத்த அத்தி யாயத்தில் விரிவாகப் பயிலுவோம்.

இந்த நான்கு மின்னழுத்தங்கள் தவிர மின்முனைகளுடன் தொடற்புற்ற வேறு பல மின்னழுத்தங்களும் உண்டு; அவை:

மின்வேதி மின்னழுத்தம்: இது வேதியியல் ஆற்றல்வளத் (chemical potential) துடன் தொடர்புடையது. இவையிரண்டும் பகுதி மோலர் அளவுகள் (partial molar quantities) ஆகும். ஏதேனும் ஒரு வேதியினம் (chemical species) j-வுக்கு இதனை

$$\eta_j = \mu_j + z_j F. \phi$$

எனக் குறிப்பிடலாம் μ_j — வேதி ஆற்றல் வளம்

z_j — எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

F—ஃபாரடே

(2) லிப்மன் (Lippmann) மின்னழுத்தம் (3) பில்லிட்டர் (Billiter) மின்னழுத்தம்: இவை மின் நுண் புழைத்தன்மையுடனும் (electrocapillarity) கரைசலின் புறப்பரப்பு (surface tension) இழுவிசையுடனும் தொடர்புடையவை.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம்: இது ஒரு சமநிலையிலா (non equilibrium)த் தன்மையுடையது. இது மின்முனையுடன் நேரடித் தொடர்புடையதல்ல.

* இச் சமநிலை மின்னழுத்தங்கள் மூன்று வகைப்படும்:

(1) உலோக - உலோக அயனி மின்னழுத்தம்

(2) ஏற்ற - நீக்க மின்னழுத்தம்

(3) சவ்வு (membrane) மின்னழுத்தம்.

3. மின்வேதியியலும் வெப்ப இயக்கவியலும்

[மின்கலம் செய்யும் வேலை—மின்கல வேலையும் பயனுறு ஆற்றலும்—மின் உந்துவிசையும் வேறு வெப்ப இயக்கப் பண்புகளும்—மின்கலத்தின் வெப்ப மாற்றம்: பெல்டியர் வெப்பம்—மின்முனை அழுத்தம்: சமநிலைக் கண்ணோட்டம்—மின்முனை அழுத்தத்திற்கு ஒரு வெளிப்பாடு-மின்கல மின் உந்து விசைக்கு ஒரு கோவை-பல்வேறு மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களுக்கான கோவைகள்—ஒப்பீட்டு, சார்பிலா ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்கள்]

மின்கலம் செய்யும் வேலை

ஒரு மின்கலம், ஒரு வேதியியல் வினையை நிகழ்த்தும் ஒரு சாதனம் (electrochemical device). வேதியியல் வினை நிகழும்போது எலக்ட்ரான்கள் பெயர்ச்சியடைகின்றன; இது வெளி அரைச் சுற்றில் மின்னோட்டமாகக் கிடைக்கிறது. மேலும் வேதியியல் மாற்றங்கள் நிகழும்போது ஆற்றல் மாற்றங்களும் நிகழ்கின்றன. இது மின்னாற்றலாகவும் கிடைக்கிறது. எனவே மின்கல வினை ஒரு மின்வேலையைச் செய்தது எனக் கூறுகிறோம். இவ்வினை நிகழ்த்திய நிகர மின்வேலை தரும் மின்னழுத்த வேறுபாடு (இதனால்தான் மின்னோட்டம் விளைகிறது) E எனவும், அது தரும் மின்னாற்றலின் அளவை Q எனவும் கொள்ளலாம். எனவே மின்கலம் புரிந்த நிகர வேலை QE ஆகும். மின்கலத்தில் நிகழும் வேதியியல் வினையில் பங்கேற்கும் வினைபொருளின் ஒவ்வொரு சமானத்திற்கும் (equivalent) கிடைக்கக்கூடிய மின்னாற்றல் அளவு Q, ஒரு ஃபாரடே ஆகும். வினையில், வினை பொருளின் n சமானங்கள் பங்கேற்பதாகக் கொள்வோம். அதாவது n எலக்ட்ரான்கள் அப்போது பெயர்ச்சியடைகின்றன. இதனால் கிடைக்கும் மின்னாற்றல் அளவு, $Q = nF$.

எனவே nF கூலும் (coulomb) மின்னூற்றலையும், E மின்னழுத்தத்தையும் தரும் எந்த ஒரு வினையும் ஒரு மின்கலத்தில் நிகழும் போது கிடைக்கும் நிகர மின் வேலை =nFE.

மின்கல வேலையும் பயனுறு ஆற்றலும்

ஆனால், மின்கலம் ஆற்றும் எந்த ஒரு வேலையும், அதனுள் விளையும் வினையின் பயனுறு ஆற்றல் குறைவினாலேயே நிகழ வேண்டும். மேலும் மின்கலம் மீள் தன்மையுடன் செயலாற்றும் போதும், மின்வேலை உச்ச அளவு இருக்கும் போதும், பயனுறு ஆற்றல் குறைவு $-\Delta G$, மின்வேலைக்குச் சமமாக இருக்க வேண்டும். ஆகவே,

$$\Delta G = -nFE \qquad (3.1)$$

இச்சமன்பாடு, வெப்ப இயக்க இயலையும் மின்வேதியியலையும் இணைக்கும் பாலமாகும். இச் சமன்பாட்டிலிருந்து, ஒரு மின் கலத்தின் மீள் மின் உந்து விசை அம்மின்கலத்தில் நிகழும் வினையின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது என அறிகிறோம். மேலும் அவ்வினையின் ΔG தவிர்த்த வேறு பல வெப்ப இயக்கவியல் பண்புகளை அறிவதற்கும் இச்சமன்பாட்டிலிருந்து வரும் வேறு பல தொடர்புகள் உதவுகின்றன.

மின்உந்து விசையும் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றமும்

ஒரு வேதியியல் வினையின் ΔG மதிப்புகளைக் கொண்டு அவ்வினை நிகழும் தன்மையை அறியலாம். இது வெப்ப இயக்கவியலின் அடிப்படைகளுள் ஒன்று, மாறு வெப்ப நிலையில், ஒரு வினையின் ΔG எதிர்மறையாயின் அவ்வினை தன்னிச்சையாக (spontaneous) நிகழும் தன்மை வாய்ந்தது. இதற்கு எதிரான தன்மையுடைய வினைகளுக்கு ΔG மதிப்பு நேர்மறையாக இருக்கும். சில சமயங்களில் ΔG மதிப்பு பூஜ்யமாகும். அப்போது வேதிவினை சமநிலையிலிருப்பதாகக் கொள்ளலாம்.

இந்த அடிப்படைகளையும், மேற்கண்ட சமன்பாட்டையும் இணைக்கும்போது, வேதிவினைகளின் தன்மையையும், அவை நிகழும் மின்கலங்களின் மின் உந்து விசைகளின் குறிகளையும்கூட இணைக்கலாம் என அறிகிறோம், இவற்றை பின்வரும் அட்டவணையில் காணலாம்.

வினையின் தன்மை:	ΔG	E
தன்னிச்சையுள்ளது	−	+
தன்னிச்சையற்றது	+	−
சமநிலையிலுள்ளது	O	O

மின் உந்து விசையும் வேறு வெப்ப இயக்கப் பண்புகளும்

மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையிலிருந்து, அம்மின் கலவினையின் ΔG மதிப்பைப் பெற்றது போன்றே, மற்ற வெப்ப இயக்கப் பண்புகளையும் பின்வருமாறு பெறலாம்.

வெப்ப இயக்கவியலின் அடிப்படைச் சமன்பாடுகளுள் ஒன்று கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு ஆகும்.

$$\Delta G - \Delta H = T\left[\frac{\Delta(\partial G)}{\partial T}\right]_P \qquad \ldots (3.2)$$

சமன்பாடு (3 · 1)-ஐ, வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து வகைக் கெழுவாக்கினால் (differentiating with respect to temperature)

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \text{ என ஆகும்} \qquad \ldots (3.3)$$

எனவே சமன்பாடுகள் (3·1), (3·3) ஆகியவற்றை, சமன்பாடு (3·2)-ல் பதிலிடும்போது

$$-nFE - \Delta H = -nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{அல்லது } \Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

$$= nF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E\right] \qquad \ldots (3.4)$$

எனக் கிடைக்கிறது. சமன்பாடு(3.4)-லிருந்து மின் கலத்தில் நிகழும் வினையின் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம், இதற்குத் தேவையானவை அடைப்புக் குறிகளுக்குள்ளிருக்கும் இரண்டு எண் கூறுகள் (terms) ஆகும். முதலாவது எண் கூறிலுள்ள $(\partial E/\partial T)_P$ என்ற மதிப்பிற்கு, வினையின் வெப்பநிலைக் குணகம் எனப் பெயர். இதனை, மின்கலவினையை பல வெப்ப நிலைகளில் நிகழ்த்தி (மின் கலத்தை அந்த பல வெப்ப நிலைகளில் இயங்கும்படி செய்து) ஒவ்வொரு வெப்ப நிலையிலும் அம்மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை அளப்பதன் மூலம் அறியலாம். இரண்டாவது எண்கூறு அந்த வெப்ப நிலை T-யில் அளவிடப்படும் மின் உந்து விசையாகும்.

சமன்பாடு (3.1)-ஐ மாற்றி

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

என எழுதலாம். மாறு (constant) அழுத்தத்தில் இச்சமன் பாட்டின் இரு பக்கங்களையும், வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வகைக் கெழுவாக மாற்றினால்,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right)_P \quad \dots \quad \dots \quad (3\cdot 5)$$

என ஆகும். இதனைச் சமன்பாடு (3.3)-லிருந்தும் பெறலாம். இது மின்கலத்தின் வெப்பநிலைக் குணகத்தை ΔG-யின் வாயிலாகத் தருகிறது. இதனை மின்கலத்தின் வெப்ப வெளியீடு (evolution) அல்லது உட்கவர்தலுடன் (absorbance) பொருள் பொதிந்த வகையில் தொடர்புபடுத்தலாம். மேலும் இதன் மதிப்பு நேர்மறையாகவோ அன்றி எதிர்மறையாகவோ இருக்கலாம்.

மின்கலத்தின் வெப்ப மாற்றம்: பெல்டியர் (Peltier) வெப்பம்

ஒரு கால்வானி மின்கலம், மீள் தன்மையுடன் பணியாற்றும் போது சிறிதளவாவது வெப்பம் வெளிவிடப்படுகிறது, அல்லது உட்கவரப்படுகிறது. இது பெல்டியர் விளைவு (Peltier effect) எனப்படுகிறது. இது ΔH, ΔG ஆகிய இரண்டிற்குமுள்ள வேறு பாட்டால் விளைகிறது. ஏனெனில் சமன்பாடு (3·4)-க்கு முன்னர் கண்டது போல

$$\Delta H = \Delta G + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \text{ ஆகும்.}$$

இச்சமன்பாட்டின் வலப்பக்கத்திலுள்ள இரண்டாவது எண் கூறிலடங்கும் வெப்பநிலைக் குணகம் எதிர் மதிப்பு பெற்றிருக்கும் போது $\Delta H < \Delta G$. அதாவது மின்கலம் தன் மின்உந்து விசையால் வெளி அறைச் சுற்றில் பணியாக மாற்றும் ஆற்றலைவிட அதிகமான ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது. எனவே $(\Delta G - \Delta H)$-ஆல் தரப்படும் அதிக ஆற்றல், மின்கலத்திலிருந்து சமவெப்ப முறையில் வெளிக் கடத்தப்பட வேண்டும். இல்லையெனில் மின் கலம் சூடாகி விடும்.

$$\text{மாறாக} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P, \text{ நேர்மதிப்பு பெற்றிருப்பின்}, \Delta H > \Delta G.$$

அதாவது, வினையால் வெளிவிடப்படுவதைவிட அதிகமான ஆற்றல் வேலையாக மாற்றப்பட்டு விடுகிறது. எனவே மின்கலம் குளிர்ந்து விடுகிறது. இதன் வெப்ப நிலையை மாறாமல் வைக்க, வெளியிலிருந்து மின்கலத்திற்கு வெப்பம் தந்தாக வேண்டும்.

இவ்வாறாக ஒரு மீள் மின்கலத்தின் வெப்ப உருவாக்கம் (generation) $W = \Delta G - \Delta H = -T\Delta S$. வெப்ப உட்கவர்தல் நிகழும்போது $W < 0$.

பலவகை வினைகளுக்கு, சமன்பாடு (3.5)-ன் மூலம் கணக்கிடப்பட்ட ΔH மதிப்புகளும், வெப்ப அளவியல் (heat measurements) சார்ந்த வேறுபட்ட முறைகளின் வழியாகப் பெற்ற ΔH மதிப்புகளும் அட்டவணை (3.1)-ல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை (3.1)

மின்கலம், வினை	n	E வோல்ட்*	dE/dT மி. வோ/ பாகை(டிக்ரி)*	ΔH கி.க. / மோல்*	ΔH கிலோகலோரி மோல்$^{-1}$ சமன்பாடு 5-லிருந்து	ΔH கிலோகலோரி மோல்$^{-1}$ வெப்ப அளவியல் முறையிலிருந்து
Ag ; AgCl | HCl | $PbCl_2$; Pb $PbCl_2 + 2Ag \rightleftharpoons Pb + 2AgCl$	2	+0·4900	−0·186	+22·61	+21·17	+24·17
Hg; Hg_2Cl_2 | HCl | AgCl; Ag $AgCl + Hg \rightleftharpoons Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2$	1	+0·0455	+0·388	+ 1·05	− 1·28	− 1·90
Pb; $PbCl_2$ | HCl | Hg_2Cl_2; Hg $Pb + Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons PbCl_2 + 2Hg$	2	−0·5356	−0·145	−24·72	−22·72	−20·10
Ag; AgCl | NaCl | TlCl; Tl $Ag + TlCl \rightleftharpoons AgCl + Tl$	1	+0·7790	−0·047	+17·98	+18·29	+18·20
Pb; PbI_2 | KI | AgI; Ag $2AgI + Pb \rightleftharpoons 2Ag + PbI_2$	2	−0·2135	+0·173	− 9.85	−12·23	−12·20
Cl_2; Pt | HCl | Ag Cl; Ag $AgCl \rightleftharpoons Ag + \frac{1}{2}Cl_2$	1	+1·1362	−0·595	+26·20	+30·28	+30·09

*மின்வேதியியல், வெப்ப இயக்கவியல் அளவுகளின் அலகுகள் பற்றி அத்தியாயம் 5-ல் விரித்துரைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

அடுத்து மின்கலவினையின் ΔH-மதிப்பையும் கணக்கிடலாம். சமன்பாடு (3.1)-லிருந்து பின்வருமாறு அதனைப் பெறலாம்.

$$\Delta S = \frac{1}{T}(\Delta H - \Delta G)$$

இதில் ΔH, ΔG ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை சமன்பாடுகள் (3.4) (3.1) ஆகியவற்றிலிருந்து பதிலிடும் போது

$$\Delta S = \frac{1}{T}\left[-nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - (-nFE)\right]$$

$$= nF\,(\partial E/\partial T)P \quad \ldots \quad \ldots \quad (3.6)$$

எனப்பெறலாம்.

இறுதியாக ஒரு மின்கல வினையின் சமநிலை மாறிலியையும் பின்வரும் சமன்பாட்டினுல் கணக்கிடலாம்.

$$\Delta G = -RT\ln K \quad \ldots \quad \ldots \quad (3.7)$$

R - வாயுமாறிலி,

K - சமநிலை மாறிலி.

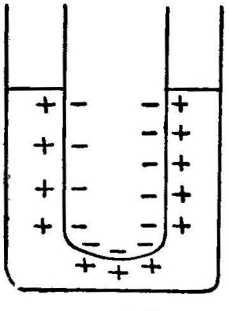
இதுவரை ஒரு மின்கலத்தின் மின்உந்து விசைக்கும், அம்மின் கலத்தில் நிகழும் மொத்த வினையின் வெப்ப இயக்கப் பண்புகளுக்கும் இடைப்பட்ட தொடர்புகளைக் கண்டோம். இதே தொடர்புகள், மின்கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாடுகளை உருவாக்கும் மின்முனை அழுத்தங்களையும், மின்கல வினையின் பாதியான மின்முனை வினை (அரை வினை)களையும் இணைக்கும். எனவே மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை பற்றி விரிவாக (அதன் வெப்பவியக்கவியல் போன்றவை பற்றி)ப் பயிலுவதற்கு, அதற்குக் காரணமான மின்முனை அழுத்தங்களின் தோற்றுவாயை ஆய்தல் அவசியம்.

மின்முனை அழுத்தம் : சமநிலைக் கண்ணேட்டம் (equilibrium approach): ஒரு மின்முனையில் - உலோக மின்பகுளி இடைநிலைமையில் - விளையும் மின்னழுத்தம் பற்றி இரண்டு வகைப்பட்ட அணுகுமுறைகள் உள்ளன. ஒன்று பழைய நெர்ன்ஸ்ட் கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இம்முறையில் மீள்வெப்ப இயக்கவியல் அடிப்படைகளைப் பயன்படுத்தி மின்முனை அழுத்தத்திற்கான சமன்பாடு பெறப்படுகிறது. மற்றென்று சற்று பிந்தையது. இது வினைவேகவியல் (kinetic) அணுகு முறையாகும். இங்கு மீட்சியிலா வெப்ப இயக்கவியல் கருத்துகள் உதவுகின்றன. இதன்

மூலமும் முதல் முறையில் பெறப்பட்ட சமன்பாடே கிடைக்கிறது. இதனை நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு என்பர். ஆக அணுகு முறைகள் தான் வேறுபடுகின்றனவே ஒழிய முடிவு ஒன்றே. இவ்வத்தியா யத்தில் வெப்ப இயக்கவியல் அணுகு முறை மூலம், நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு வருவிக்கப்படுவதற்கான ஆய்வு முறையைக் கவனிப் போம். பின்னது பிறிதொரு அத்தியாயத்தில் விவரிக்கப்படும்.

நெர்ன்ஸ்ட் - ன் கருத்துப்படி, உலோகங்களும், ஹைட்ரஜனும் தத்தம் அயனிகளை, கரைப்பானேற்றம் பெற்ற துகள்களாக, கரை சலுக்கு அனுப்பும் ஒருவகை விழைவு அல்லது நாட்டம் (tendency) பெற்றுள்ளன. இவ்விழைவு, கரைசல் அழுத்தம் (solution pressure) அல்லது கரைசல் விசை எனப்படும்; இது உலோகத்தின் தன்மை யைப் பொறுத்த ஒரு தனிப்பண்பு. உலோகம் இதனால் எதிர்மின் னேற்றம் பெறுகிறது; விளைவு: ஒரு குறிப்பிட்ட மின்னழுத்த வேறுபாடு கொண்ட இரட்டை மின்படிவு, மின்முனையின் மேற் பரப்பின் மீது படிகிறது. இவ்வாறு செல்லக்கூடிய உலோகத்தின் அளவு மிகமிகக் குறைவே. எதிர்மின்னேற்றங்களின் நிலை மின் னியற் கவர்ச்சி(electrostatic attraction)யால், இரட்டைப்படிவு வெகு விரைவில் நிறுவப்பட்டு (established) விடுகிறது.

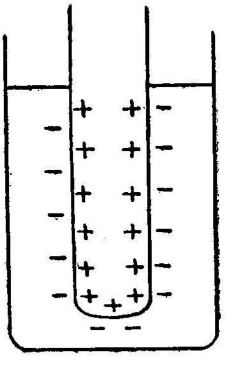
மாறாக, கரைசலிலுள்ள அயனிகள், மின்முனைகளின் மீது படி யவும் விழைகின்றன. கரைசல் அழுத்தத்திற்கு எதிர்த்திசையில் நிகழும் இந்த நாட்டத்தின் காரணம் கரைசலின் ஊடுபரவல் (osmotic) அழுத்தமாகும். இவ்விரு வகை அழுத்தங்களையும் முறையே P,p என்று குறிப்பிடலாம். இவ்விரண்டின் ஒப்பீட்டு மதிப்புகளைப் பொறுத்து மூன்று வகை நிலைகள் உருவாகலாம்.



படம் 3.1

1. P>p: படம் 3.1 கரைசல் அழுத்தம் ஊடுபரவல் அழுத்தத்தைவிட அதிகமாக இருப்பதைக்காட்டுகிறது. இதனால்

நேர்மின் அயனிகள் கரைசலுக்குச் செல்ல, உலோகப் பரப்பின் மீது எதிர் மின்சுமைப்படிவு உருவாகிறது. இதனால் விளையும் மின்னழுத்த வேறுபாடு கரைசல் அழுத்தத்தைக் குறைக்க முற்படு கிறது. P,p ஆகிய இரண்டும் சமமாகும் வரை இது நிகழும். அதாவது அவை சமமாகும் வரைதான் அயனிகள் கரைசலுக்குச் சென்று கொண்டிருக்கும். அவை சமமானவுடன், மின்முனை ஒரு சமநிலை மின்னழுத்தம் பெறுகிறது.



படம் 3.2

2. $P < p$: படம் 3.2-ல் கரைசல் அழுத்தம் ஊடுபரவல் அழுத்தத்தை விடக்குறைவு. இங்கு அயனிகள் மின்பகுளியிலிருந்து உலோகப் பரப்புக்குச் செல்கின்றன; கரைசல் பக்கம், எதிர் மின்னேற்றப்படிவு பெறுகிறது. P,p இரண்டும் சமமாகும் வரை இது நிகழ்வதால், சமநிலை எய்தியவுடன் மின்முனை சமநிலை மின்னழுத்தம் பெறுகிறது.

3. $P = p$: இரண்டு வகை அழுத்தங்களும் சமமாக இருக்கும்போது, இடைமுகத்தில் மின்புலம் ஏதும் உருவாவதில்லை. உலோகமும் கரைசலும் முழுமையான சமநிலையில் இருக்கின்றன. இத்தகைய ஓர் அமைவு சில சமயம் முனைப்பிலா (null) மின்முனை எனப்படும்.

இவ்வாறு உருவாவதாகக்கருதப்படும் மின்முனை அழுத்தத்தின் மதிப்பு மூன்று முக்கிய காரணிகளைப் பொறுத்துள்ளது. அவை யாவன:

1. மின்முனையின் வினைவலிவு :* மின்முனை எவ்வகைப் பொருளால் ஆக்கப்பட்டது என்பதைப் பொறுத்து அதன் மின் முனை அழுத்தம் அமையும். தூய திண்ம, திரவ, வாயுப் பொருள்களின் வினைவலிவு ஒன்று எனக் கொள்ளப்படுகிறது. வாயுக்களின் வினைவலிவு, அவை மின்கலத்தில் செலுத்தப்படும்போது உணரப் படும் அழுத்தமேயாகும். சிலசமயம் மெர்க்குரி-உலோகக் கலவைகள் பயன்படும். அவை மெர்க்குரியில் உலோகம் கலந்த கரைசல்கள் என்று கருதப்படும்போது, அவற்றின் வினைவலிவுகள் ஒன்றை விடக் குறைகின்றன.

2. மின்பகுளியின் வினைவலிவு : மின்பகுளி பொதுவாக நீரியக் கரைசலாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால், அதன் வினை வலிவுக்குப் பதிலாக. சில சமயங்களில் செறிவு கையாளப்படும். அப்போது தோராயமான மதிப்புகள் கிடைக்கின்றன. செறிவு, ஊடுபரவல் அழுத்தத்தைப் பாதிப்பதால், மின்முனை அழுத்தம் மாறுபடும்.

3. வெப்பநிலை: சமநிலை உருவாதல் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தது. எனவே சமநிலை மின்முனை அழுத்தம் வெப்ப நிலையால் பாதிக்கப்படும்.

மின்முனை அழுத்தத்திற்கு ஒரு வெளிப்பாடு :

மேற்சொன்ன மூன்று நிலைமைகளையும், மூன்று காரணிகளையும் மனத்தில் கொண்டு சமநிலை மின்முனை அழுத்தத்திற்கான ஒரு சமன்பாட்டை உருவாக்கலாம். P,p ஆகிய இரண்டும் ஒன்றுக் கொன்று சமமாவதற்குத் தேவையான மின்னழுத்த வேறுபாட்டைக் கணக்கிட, கரைதல் செயல்முறை (solution process) மூன்று நிலைகளில் நிகழ்வதாகக் கருதுவோம். அவை: கரைசல் அழுத்தம் P-யில் உலோகத்திலிருந்து உலோக அயனிகளை வரும்படி செய்தல், ஊடுபரவல் அழுத்தம் p-க்கு அவை வெப்ப மாறா வகையில் (isothermally) விரிவுறுதல், இந்த அழுத்தத்தில் கரைசலுக்குள் அவை சுருக்கமுறுதல் என்பன. இந்த நிகழ் முறைக்கான நிகர வேலையை, வெப்ப இயக்கவியல் அடிப்படையில்

$$W = RT \ln \frac{P}{p}; \quad \text{[W- வேலை, T-வெப்பநிலை]} \qquad \ldots \quad (3.8)$$

எனக் குறிப்பிடலாம்.

* வினைவலிவு, வினைவலிவுக் குணகம், (activity coefficient) செறிவு ஆகிய மூன்றும் தொடர்புடையன, இதுபற்றி மற்றொரு அத்தியாயத்தில் விவரிக்கப்படும்.

முதலில் கண்டபடி, ஒரு மோல் உலோக அயனிகள் கரைசலுக்குள் செல்லும்போது, செய்யப்படும் மின்வேலை nFE ஆகும். அதனையும் இதில் சேர்த்தால் நிகழும் மொத்த வேலை

$$W = RT \ln \frac{P}{p} + nFE \quad \ldots \quad \ldots \quad (3.9)$$

[W- மொத்த வேலை]

நாம் மின்முனை அழுத்தங்களைச் சமநிலைச் சூழ்நிலைகளில் அளக்கிறோம். எனவே W = 0. அல்லது

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad \ldots \quad \ldots \quad (3.10)$$

முதலில் நேரயனிகளைக் கருதுவோம். இச்சமன்பாட்டை

$$E = -\left(\frac{RT}{nF} \ln P - \frac{RT}{nF} \ln p\right) \quad \ldots \quad (3.11)$$

என விரிக்கலாம். மாறு வெப்ப நிலையில் அடைப்புக்குள்ளிருக்கும் முதல் எண்கூறு மாறிலியாகும். எனவே

$$E = -\left(\text{மாறிலி} - \frac{RT}{nF} \ln p\right) \quad \ldots \quad (3.12)$$

p, அயனிகளின் (இங்கு நேரயனிகளின்) வினைவலிவு, a_+-க்கு விகித சமமுடையது. ஆகவே

$$E = -\left(\text{மாறிலி} - \frac{RT}{nF} \ln a_+\right) \quad \ldots \quad (3.13)$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_+ \quad \ldots \quad (3.14)$$

(E° = — மாறிலி)

இதே போல எதிரயனிகளைக் கருதினால்,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_- \quad \ldots \quad (3.15)$$

என ஆகும்.

இச்சமன்பாடுகளிலிருந்து (3.14, 3.15) மின்முனை அழுத்தம் கரைசலின் செறிவு, வெப்ப நிலை, E° ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது என அறியலாம். E°, கரைசலின் வினைவலிவு ஒன்று என இருக்கும்போது மின்முனை பெறும் அழுத்தமாகும். இதனை நியம மின்முனை அழுத்தம் (standard electrode potential) என்பர். இச் சமன்பாடுகள் மின்முனை அழுத்தக் கணக்கீடுகளில் அடிப்படை முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை.

மின்கல மின்உந்து விசைக்கு ஒரு கோவை (expression) :

இதுபோன்ற முறையைப் பின்பற்றி, மின்கலத்தின் மின் உந்து விசைக்கான அடிப்படைச் சமன்பாட்டையும் பெறலாம்.

மின்கல வினையில் பங்கேற்கும் பொருள்களனைத்தும் தத்தம் நியம நிலைகளில், வினைவலிவு ஒன்றைப் பெற்றிருப்பதாகக் கொள் வோம். அப்போது அம்மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை அதன் நியம மின்உந்து விசை, E° என்பர்.

மின்கல வினையின்போது, n ஃபாரடே மின்னோட்டம் மின்சுற் றில் நிகழ்வதாகக் கொண்டால், மின்கலவினையின் நியம பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ... ... *(3.16)*

சமன்பாடு *(3.7)*-ன் படி

$$\Delta G^\circ = nFE^\circ = -RT \ln K \quad \ldots \quad \ldots \quad (3.17)$$

K என்பது மின்கலவினையின் சமநிலை மாறிலி.

இவ்வாறு நியம நிலையில் இல்லாமல், வினைபடு பொருள்களும் விளைபொருள்களும் ஏதோ ஒரு விதிக்கட்டுப்பாடற்ற வினைவலிவு கள் பெற்றிருப்பின் மேற்கண்ட சமன்பாடு

$$\Delta G = -nFE \quad \ldots \quad \ldots \quad (3.18 \equiv 3.1)$$

ஆகும்.

மின்கலவினையை பொதுவாக

$$aA + bB + \ldots = lL + mM + \ldots$$

என எழுதுவோம். இங்கு a, b... l, m... - மோல்களின் எண்ணிக்கை, A, B - வினைபடுபொருள்கள் ; L, M - விளை பொருள்கள் ஆகும்.

வெப்பவியக்கவியலில் பயிலும் வினை சமவெப்ப கோட்டின் (reaction isotherm) படி,

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_L^l \, a_M^m \ldots}{a_A^a \, a_B^b \ldots} \quad \ldots \quad (3.19)$$

$$\therefore \quad nFE = nFE^\circ - RT \ln \frac{a_L^l \; a_M^m \ldots}{a_A^a \; a_B^b \ldots} \qquad \text{—(3.20)}$$

அல்லது $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{வினைபொருள்களின் வினைவலிவுகளின் பெருக்குத் தொகை}}{\text{வினைபடு பொருள்களின் வினைவலிவுகளின் பெருக்குத் தொகை}}$

இது எந்த மீள் மின்கலத்திற்குமான மின்உந்து விசையைத் தரும் சமன்பாடாகும். இச்சமன்பாட்டை மின்முனை அழுத்தத்தைக் கணக்கிடவும் பயன்படுத்தலாம். அப்போது வலப்பக்கமுள்ள இரண்டாவது எண்கூறில், மின்முனையில் ஈடுபடும் வினைபடு, வினைபொருள்களே இடம் பெறும். இப்பொதுச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு, முன் அத்தியாயத்தில் கண்ட பலவகை மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களை அவ்வவற்றின் அரை வினைகளுக்குத்தக்கவாறு சமன்பாட்டு வடிவத்தில் பெறலாம்.

பல்வேறு மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களுக்கான கோவைகள் :

உலோக-உலோக அயனி மின்முனைகளில், உலோகம் கரைசலிலுள்ள அதன் அயனிகளுடன் மீள்தன்மை பெற்றிருக்கும் எனக் கண்டோம். அதன் பொது மின்முனை வினையை

$M \rightleftharpoons M^{Z+} + ze$ என

எலக்ட்ரான் நீக்க வினையாக எழுதும்போது, சமன்பாடு (3.21)-ஐப் பயன்படுத்தினால் கிடைக்கும் மின்முனை அழுத்தம்,

$$\underset{(\text{எ.நீ.})}{E_M} = \underset{(\text{எ.நீ.})}{E^\circ_M} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{Z+}} \qquad \ldots\ldots (3.22)$$

(எ.நீ. : எலக்ட்ரான் நீக்கம்)

என ஆகும். இது உலோக-உலோக அயனி மின்முனையின் எலக்ட்ரான் நீக்க மின்முனை அழுத்தமாகும். இது உலோக அயனிகளின் செறிவு அல்லது வினைவலிவைப் பொறுத்தது.

இவ்வகை மின்முனைகளில் ஈடுபடும் உலோகங்கள் வீரியம் மிக்கதாக இருப்பின், தூய உலோகங்களுக்குப் பதிலாக, அவற்றின் அமால்கங்கள் கையாளப் படுகின்றன என்று பார்த்தோம். லெட் அமால்கம் மின்முனையில் எலக்ட்ரான் நீக்க மின்முனை வினை:

$Pb(Hg) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$

$(a\ Pb^{2+})$

எனவே மின்முனை அழுத்தம்:

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb}} \quad \ldots \quad (3.23)$$

E°_{Pb} : தூய லெட் மின்முனையின் நியம மின்முனை அழுத்தம்

$a_{Pb^{2+}}$: கரைசலில் ப்ளம்பஸ் (plumbous) அயனிகளின் வினை வலிவு

a_{Pb} : அமால்கத்தில் லெட் உலோகத்தின் வினைவலிவு; இது ஒன்று அல்ல.

சமன்பாடு (3.23)-ஐ விரித்து எழுதும்போது

$$Ea = \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right) - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

$$= E^\circ a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \quad \ldots \quad (3 \cdot 24)$$

என ஆகும். இங்கு $E^\circ a$ என்பது எடுத்துக்கொண்ட அமால்கத்தின் நியம மின்னழுத்தமாகும். முதலில் E°_a-யின் மதிப்பு அளவிடப் படும்.

பின்னர் $E^\circ a$-வை $E^\circ Pb$-யாக மாற்ற வேண்டும். இதற்காக அமால்கம், தூய லெட் இரண்டும் ஒரே செறிவுள்ள ப்ளம்பஸ் அயனிக் கரைசல்களில் அமிழ்ந்திருக்கும்போது, முன்னதின் மின்னழுத்தம் பின்னதற்கெதிராக அளவிடப்படுகிறது.

தூய லெட் - இன் மின்முனை அழுத்தம்

$$E_{Pb} = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \quad \ldots \quad (3.25)$$

லெட் அமால்க மின்முனை அழுத்தம்

$$E_a = E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \quad \ldots \quad (3.26)$$

எனவே இரண்டிற்குமுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடு

$$E = E_{Pb} - E_a$$

$$= \left(E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \right) - \left(E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \right)$$

$$= E^\circ_{Pb} - E^\circ_a \quad \ldots \quad (3.27)$$

E, பரிசோதனை மூலம் அளந்தறியப்படுவது; E°a முதலில் அளவிடப் பட்டது என்று கண்டோம். எனவே E°_{Pb}-யின் மதிப்பை அறிய லாம். இவ்வாறு அமால்கத்துக்குப் பெறப்பட்ட மின்உந்து விசைத் தரவு (emf datum) களிலிருந்து தூய உலோகத்துக்கான தரவுகள் பெறப்படுகின்றன.

உலோக-கரையா உலோக உப்பு மின்முனைகள், உப்பிலுள்ள எதிரயனிகளுடன் மீள் தன்மையுடையது என்று கண்டோம். சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை வினை:

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag} + Cl^- \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{AgCl} + e$$

எனவே எலக்ட்ரான் நீக்க மின்முனை அழுத்தம் :

$$E_{Ag \mid AgCl} = E^{\circ}_{Ag \mid AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \quad \dots (3.28)$$

வாயு மின்முனைக்கு எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன் மின்முனை யைக் கருதலாம். மின்முனை வினை:

$$\underset{(\text{வாயு},\ P_{H_2})}{\tfrac{1}{2}H_2} \rightleftharpoons \underset{(a_{H^+})}{H^+} + e$$

எலக்ட்ரான் நீக்க மின்முனை அழுத்தம்

$$E_{H_2} = E^{\circ}_{H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{\frac{1}{2}}_{H_2}} \quad \dots \quad (3.29)$$

வாயுவின் அழுத்தம் 1 வ. ம. இருக்கும்போது, அதன் வினை வலிவு ஒன்று. மேலும் H^+-ன் வினைவலிவு 1 இருக்கும்போது, அத்தகைய சூழல்களில் ஹைட்ரஜன் மின்முனையை ஒரு நியம மின் முனையாகக் கொள்ளுதல் மரபு. அப்போது அதன் நியம மின்முனை அழுத்தம் பூஜ்யமாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

எனவே,

$$E_{H_2} = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \dots \quad (3.30)$$

அதாவது ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் அழுத்தம், கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு அல்லது வினைவலிவை மட்டுமே பொறுத்தது. எனவே இதனை H^+ செறிவுகளை நிர்ணயிக்கப் பயன் படுத்துகிறோம்.

இதே போல ஒரு குளோரின் வாயு மின்முனையில் எலக்ட்ரான் ஏற்பு மின்முனை வினை:

$$\underset{(\text{வாயு}, P_{Cl_2})}{\tfrac{1}{2}Cl_2} + e \rightleftharpoons \underset{(a_{Cl^-})}{Cl^-}$$

இதன் எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்முனை அழுத்தம்:

$$E_{Cl_2} = E^\circ_{Cl_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-}}{P^{\frac{1}{2}}_{Cl_2}} \quad \ldots \quad (3.31)$$

இங்கு $E^\circ_{Cl^-}$-ன் மதிப்பு பூஜ்யமல்ல.

எலக்ட்ரான் ஏற்ற–நீக்க மின்முனை வினைக்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டான, ஃபெர்ரஸ்–ஃபெர்ரிக் மின்முனை வினை,

$$\underset{(a_{Fe^{2+}})}{Fe^{2+}} \rightleftharpoons \underset{(a_{Fe^{3+}})}{Fe^{3+}} + e$$

என எலக்ட்ரான் நீக்கமாக இருப்பின், இதன் எலக்ட்ரான் நீக்க மின்முனை அழுத்தம்

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad \ldots \quad (3.32)$$

ஆகும்.

ஒப்பீட்டு, சார்பிலா ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்கள் (Relative and absolute single electrode potentials):

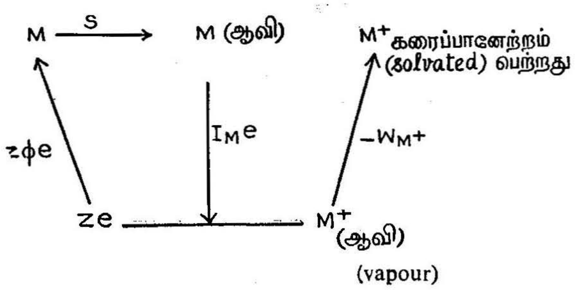
இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட மின்முனை அழுத்தங்கள் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்கள் ஆகும். இவற்றை நிர்ணயிக்க, இம் மின்முனைகளை, நியம மின்முனை ஒன்றுடன் இணைத்து, உருவாகும் மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை அளவிட வேண்டும். இவ்வாறு பெறும் மின்னழுத்தம் ஒப்பீட்டு ஒற்றை மின்முனை அழுத்தமாகும். ஆனல் சார்பிலா ஒற்றை மின்முனை அழுத்தத்தை இத்தகைய பரிசோதனை மூலம் அளவிட இயலாது. இத்தகைய மின்முனை அழுத்தத்தை அளவிட ஒரு முனைப்பிலா மின்முனை தேவை. அத்தகைய மின்முனையில், முன்பு கண்டதுபோல உலோக–மின் பகுளி மின்னழுத்த வேறுபாடு பூஜ்யம். ஆனல் அப்படிப்பட்ட மின்முனையை உருவாக்குவது கடினம். எனவே சார்பிலா ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்களைக் கணக்கிட பின்வருவது போன்ற ஒரு திட்டத்தை(scheme)ப் பயன்படுத்தலாம்.

ஓர் உலோகத்தின் சார்பிலா ஒற்றை மின்முனை அழுத்தம் அம்மின்முனையில் நிகழும்

$$M + \text{கரைப்பான்} \longrightarrow M^{+z} + ze$$

(கரைப்பானேற்றம் பெற்றது)

என்ற வினையின் நியம பயனுறு ஆற்றலின் ஓர் அளவு என்று கொள்ளலாம். இச்செயல்முறை பல படிகளாக நிகழ்வதாகக் கருதப்படுகிறது :



கரைசலில் அயனிகள் உருவாகும்போது நடக்கும் கோட்பாட்டு முறைப் படிநிலைகள் (theoretial stages)

முதலில் திண்ம உலோகம் ஆவியாக மாற வேண்டும். இதற்காக செலவிடப்படும் வெப்பம் பதங்கமாதல் (sublimation) வெப்பத்திற்குச் சமம்.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

என்ற சமன்பாட்டில், மேற்கண்ட நிகர வினை நிகழும்போது விளையும் என்ட்ரொபி (entropy-பயனுறா ஆற்றல்) மாற்றம் மிகக் குறைவாதலால், மாறா வெப்ப நிலையில்,

$$\Delta G \simeq \Delta H$$

என எழுதலாம். எனவே சமன்பாடு 3.1-ன் படி,

$$\Delta H \simeq -nFE$$

ஆகும். அதாவது மின்முனை அழுத்தமும், மின்முனைவினை சார்ந்த எந்தல்பி (enthalpy) மாற்றமும் தொடர்புடையது. எனவே பயனுறு ஆற்றல் (கட்டில்லா ஆற்றல்அல்லது கிட்டும் ஆற்றல் -free energy) மாற்றமும் வெப்ப மாற்றத்தின் ஓர் அளவே.

ஆகவே பதங்கமாதல் வெப்பம், பதங்கமாதலின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்துடன் தொடர்புடையது. இதே போல மற்ற படிகளிலும் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் வெப்ப மாற்ற அளவுகளுக்கு ஏறத்தாழச் சமம் எனக் கொள்வோம். பதங்கமாதல் பயனுறு ஆற்றல் மாறுபாடு $+S$ ஆகும்.

இனி இரண்டாவது படி, ஆவியான உலோக அணு தனது இணைதிறன் எலக்ட்ரான்களை இழந்து, உலோக அயனிகளாக மாறுவதாகும். இதற்கான ஆற்றல் அயனியாதல் ஆற்றலாகத் தரப்படுகிறது. இதனை $+I_M e$ எனக் குறிக்கலாம்.

பின்னர் இந்த ஆவி அயனி, கரைப்பானுடன் சேர்ந்து கரைப்பானேற்றம் பெறும். இதனை கரைப்பானேற்ற பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் $-W_{M^+}$ என எழுதலாம். இங்கு ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது; ஏற்றுக்கொள்ளப்படுவதில்லை.

இறுதியாக அயனியாதலின் போது வெளிப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் மீண்டும் உலோகத்துக்குத் திரும்புகின்றன. இது எலக்ட்ரான் வேலைச்சார்பு(electron work function)க்கு எதிர் மதிப்பு உடையது. ஓர் உலோகத்தினின்றும் ஓர் எலக்ட்ரானை வெளியேற்றுவதற்குச் செலவிடப்படும் ஆற்றல் எலக்ட்ரான் வேலைச் சார்பு எனப்படும். இறுதிப்படியில், இதற்கியைந்த அளவை $-Z\phi e$ என வைப்போம். இதில் ϕ என்பது உலோகத்தின் எலக்ட்ரான் வேலைச் சார்பாகும்.

எனவே இந்தச் செயல்முறையின்போது உடன் விளையும் நிகர பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம்,

$$\Delta G = S + I_M e - W_{M^+} - Z\phi e. \qquad \ldots (3.33)$$

ஆகும். இதில் S, I_M, ϕ , Z, e ஆகியவை, ஓர் உலோகத்துக்குத் தெரிந்த அளவுகள் ஆதலால், W_{M^+}-ஐ மட்டும் நிர்ணயித்து, மேற்கண்ட செயல்முறைக்கான ΔG மதிப்பைப் பெறலாம்.

ஆனால் இந்த W_{M^+} மதிப்பைச் சரியாக அளவிடுவதற்கான திருப்திகரமான நேரடிமுறைகள் ஏதுமில்லை. எனவே சார்பிலா ஒற்றை மின்முனை அழுத்தம் பற்றிய சிக்கல் இன்னும் தீர்ந்தபாடில்லை என்று சொல்லலாம்.

இதுவரை மீள் மின்முனை அழுத்தங்கள், மீள் மின்கல மின் உந்து விசை ஆகியவற்றின் வெப்ப இயக்கவியல் அடிப்படைகளை விரிவாகப் பயின்றோம்.

இனி, மின்வேதியியலில் பின்பற்றப்படும் அடிப்படை மரபுகளை ஆய்வோம்.

4. மின்வேதியியல் மரபுகள்

[ஒரு மின்முனையை எப்பக்கம் எழுதுவது?—மின்சுற்றில் எலக்ட்ரான் திசையும் மின்கலவினையின் தன்னியல்பும்—மின்முனையை எவ்வாறு எழுதுவது?—மின்முனை அழுத்தங்களை எவ்விதம் கையாள வேண்டும்?—மின்வேதியியல் மரபுகள்: நான்கு விதிகள்—நியம மின் அழுத்தங்களின் வரிசை அமைப்பு—நியம மின்முனை அழுத்தங்களின் குறி மரபுகள் பற்றி சில கருத்துகள்—IUPAC முடிபுகள்—மின் கலத்தின் மின் உந்துவிசைகளை கணக்கீடுகளில் எப்படிப் பெறுவது?—நியம மின்முனை அழுத்த அட்டவணைகளை எப்படிப்பயன்படுத்துவது?]

ஒரு மின்முனையை எப்பக்கம் எழுதுவது ?

பலவகை மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களை ஒப்பிடுவதற்கும், மின்கலவினைகளின் தன்னியல்புத் தன்மையை ஆய்வதற்கும் சில அடிப்படை மின்வேதியியல் மரபுகள் உதவுகின்றன. சில எடுத்துக் காட்டுகளைக் கொண்டு அவற்றைப் பயிலுவோம். ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனையும், சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனையும் இணைந்த மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். இதனை முன்னர் சொன்னதுபோல

Pt ; H_2	HCl	AgCl ; Ag
	(1·0M)	
(வாயு; 1 வ.ம.)		(திண்)

என எழுதலாம். ஆனால் இதே மின்கலத்தை, வலது இடது மின் முனைகளை மாற்றி

Ag; AgCl	HCl	Pt ; H_2
	(1·0M)	
(திண்)		(வாயு; 1 வ.ம.)

எனவும் எழுதலாம். எப்படி எழுதினாலும் மின்கலம் ஒன்றே; அது மாறுவதில்லை. ஆனால் மின்கலம் பணிபுரியும்போது, எலக்ட்ரான்கள் மின்சுற்றில் செல்லும் திசை, எழுதும் விதத்தைப்

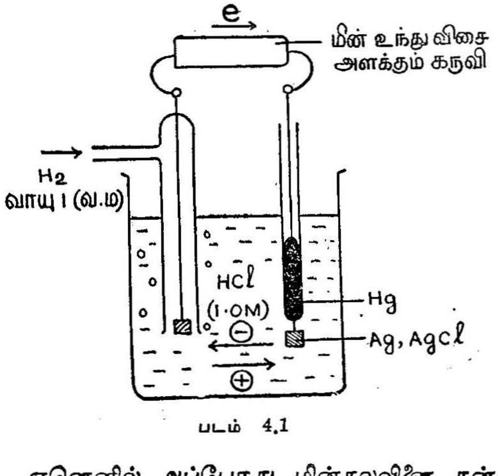
பொறுத்து மாறுபடும். ஏனெனில் அவை, மின்கலம் மின்னாற்றலைத் தருமாறு பணி புரியும்போது ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் தான் செல்லும். எனவே எந்த மின்முனை எந்தப்பக்கம் எழுதப் படவேண்டும் என்பது பற்றிய ஒரு மரபு தேவைப்படுகிறது.

மின்சுற்றில் எலக்ட்ரான் திசையும், மின்கலவினையின் தன்னியல்பும்

மேலும், மின்சுற்றில் எலக்ட்ரான்களின் திசையையும், மின் கலவினையின் தன்னியல்பையும் இணைக்கும் மரபும் உருவாக்கப்பட வேண்டும். மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை நேர்க்குறி பெற்றிருக்குமெனின், மின்கலவினை தன்னியல்புடையதாயிருக்கும் என முன் அத்தியாயத்தில் கவனித்தோம். எனவே எலக்ட்ரான்களின் திசையையும், மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசைக் குறியையும் இணைக்கலாம். முன்னதை பரிசோதனைமூலம் தெரிந்து கொள்ளலாம்.

நாம் எடுத்துக் கொண்ட மின்கலத்தை, முதலில் குறிப் பிட்டதுபோல, ஹைட்ரஜன் மின்முனை இடப்பக்கமாக இருக்கும் படி எழுதும் மரபைப் பின்பற்றுவோம்.

மின்வேதியியல் மரபுப்படி, வெளி அரைச்சுற்றில் எலக்ட் ரான்கள் ஹைட்ரஜன் (இடது) மின் முனையிலிருந்து சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு (வலது) மின்முனைக்குச் செல்லுமானால், (படம் 4.1) அம்மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசைக்கு நேர்க்குறி



படம் 4.1

தரப்படும். ஏனெனில் அப்போது மின்கலவினை தன்னியல்பாக நடக்கிறது. இதனையும் அப்போது அதுதரும் மின் உந்து

விசையையும் பரிசோதனைமூலம் தெளிவாக அறியலாம். அவ்வாறு அளவிட்ட மதிப்பு 0.2 வோல்ட்* (V) எனவே அதனை $+0\cdot 2V$ எனக் கொள்ளலாம். மாறாக இரண்டாவது முறைப்படி மின்கலத்தை எழுதும்போது, எலக்ட்ரான்கள் திசைமாறும். எனவே நாம் கருதும் வினை தன்னிச்சையாக நடக்காது. அதன் எதிர்வினையே தன்னியல்பாக நடைபெறும். எனவே அப்போது மின் உந்துவிசை $-0\cdot 2V$.

மின்முனை வினைகளை எவ்வாறு எழுதுவது ?

இனி மின்முனை வினைகளை எவ்வாறு எழுதுவது என்பது பற்றிய மரபைக் கவனிப்போம். இடது மின்முனையிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் வெளி அரைச்சுற்றுக்கு ஏகுவதால் அங்கு எலக்ட்ரான் நீக்கமும், வலது மின்முனைக்கு எலக்ட்ரான்கள் தொடர்ந்து வெளியிலிருந்து உள்ளேவந்து கொண்டே இருப்பதால் அங்கு எலக்ட்ரான் ஏற்றமும் நிகழவேண்டும். இதனை பின்வருமாறு எழுதுவது மரபு:

இடது மின்முனை : $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$ எலக்ட்ரான் நீக்கம்

வலது மின்முனை : $AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ எலக்ட்ரான் ஏற்றம்

மொத்த மின்கலவினை: $\frac{1}{2}H_2 + AgCl \rightleftharpoons Ag + H^+ + Cl^-$

எனவே மின்கலவினை இரண்டு அரை வினைகளால் ஆனது. மேலும் இடது மின்முனை தொடர்ந்து எலக்ட்ரான்களைத் தந்து கொண்டேயிருப்பதால் அதனை எதிர்க்குறிமுனை (negative electrode) எனவும் சொல்வர். அதேபோல வலது மின்முனை நேர்க்குறிமுனை (positive electrode) யாகிறது.

மேற்கண்ட மொத்த மின்கலவினை நிகழும்போது அளந்த மின்உந்துவிசைக்கு நாம் நேர்க்குறி கொடுத்ததால், இந்த வினை தன்னியல்பாக நடக்கும். இதன் எதிர்த்திசை வினை அவ்வாறு தன்னியல்பாக நடக்காது.

மின்முனை அழுத்தங்களை எவ்விதம் கையாளவேண்டும் ?

அடுத்த மரபு மின்முனை அழுத்தங்கள் பற்றியது. முன்பு கண்ட மேற்கோளில், எடுத்துக் கொண்ட மின்கலத்தின் மின்

---

* மின்வேதியியல் மதிப்புகளின் அலகுகள் அத்தியாயம் 5.ல் விளக்கி உரைக்கப்பட்டுள்ளன.

உந்துவிசை பரிசோதனைமூலம் அளந்தறியப்பட்டு, அதற்குகந்த குறியும் கொடுக்கப்பட்டது. மாறாக அதன் மின்உந்துவிசையைக் கணக்கிட்டும் அறியலாம்.

அம்மின்கலத்தில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்கள் அனைத்தும், வினைவலிவு ஒன்று கொண்டிருப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். அப்போது அதன் மின் உந்துவிசை, நியம மின் உந்துவிசை எனப்படும்.

மின்வேதியியலின் மூன்றாவது மரபின்படி, ஒரு மின்கலத்தின் நியம மின்உந்துவிசை, அதிலடங்கியுள்ள மின்முனைகளின் நியம மின்னழுத்தங்களால் ஆனது. இந்த நியம மின்னழுத்தங்கள், இயைந்த மின்முனை வினைக்கொவ்வ, நியம எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்தம், நியம எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்னழுத்தம் என இருவகைப்படும். ஒரு மின்முனை இடப்பக்கமிருப்பின் அதன் நியம எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்தத்தையும், மற்றொரு மின்முனை (வலமிருப்பதால்) அதன் நியம எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்னழுத்தத்தையும் கூட்டினால் வருவதே மின்கலத்தின் நியம மின் உந்துவிசையாகும். ஒரு மின்முனையின் நியம எலக்ட்ரான் நீக்க மின்முனை அழுத்தமும், அதன் நியம எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்முனை அழுத்தமும் அளவில் சமமானவை; குறியில் வேறானவை. மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை வேறு முறையிலும் பெறலாம். வலப்பக்க மின்முனையின் எலக்ட்ரானேற்ற மின்னழுத்தத்திலிருந்து இடப்பக்க மின்முனையின் எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்னழுத்தத்தைக் கழித்தும் அதனைப் பெறலாம். இவ்விரு முறைகளையும் சுருங்கச் சொல்லின்

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\substack{\text{இடது}\\(\text{எ.நீ.})}} + E_{\substack{\text{வலது}\\(\text{எ.ஏ.})}}$$

$$= -E_{\substack{\text{இடது}\\(\text{எ.ஏ.})}} + E_{\substack{\text{வலது}\\(\text{எ.ஏ.})}} \quad \ldots \ldots \; 4.1$$

அல்லது

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\substack{\text{வலது}\\(\text{எ.ஏ.})}} - E_{\substack{\text{இடது}\\(\text{எ.ஏ.})}} \quad \ldots \ldots \; 4.2$$

இதுவரை நாம் பயின்ற மரபுகளையும் விதிகளையும் தொகுத்து பின்வருமாறு தரலாம்:

மின்வேதியியல் மரபுகள்: நான்கு விதிகள்

1. தனி மின் முனைகளில் மின்முனை வினைகள் எவ்வாறு நிகழ்கின்றனவோ, அவ்வாறான மின்முனை வினைகளின் கூடுதல் ஒரு மின் கலவினையாகும்.

(i) இடப்பக்கமுள்ள எதிர்க்குறி முனையில் எலக்ட்ரான் நீக்கம் நிகழ்கிறது.

(ii) வலப்பக்கமுள்ள நேர்க்குறி முனையில் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் நிகழ்கிறது.

2. மின்முனையில் உண்மையில் நடப்பதைத் போன்ற வினைக்கியைந்த குறியைப்பெற்ற மின்னழுத்தங்களை உபயோகிப் பின், மின்கலத்தின் மொத்த மின் உந்துவிசை, அந்தத் தனி மின்னழுத்தங்களின் குறிக்கணக்கியல் சார்ந்த (algebraic) கூடுதலாகும்.

3. எதிர்க்குறி முனையை இடதுபக்கம் அமைத்து, ஒரு மின் கலத்தை எழுதும்போது, வெளி அரைச்சுற்றில் எலக்ட்ரான்கள் இடமிருந்து வலமாகப் பாய்ந்து செல்கின்றன. அப்போது முதல் விதியைப் பயன்படுத்திப் பெறும் மின்கலவினை ஒரு தன்விருப்ப வினையாகும்; இரண்டாம் விதியைப் பின்பற்றிப் பெறப்படும் மின் உந்துவிசை நேர்க்குறி பெற்றிருக்கும்.

4. மின்முனைகளின் முனைவுபற்றி ஒரு தவறான புனைவுகோளை மேற்கொள்ளின், மூன்றும் விதியின்படி, தன்னியல்பற்ற வினைக்கியைந்த எதிர்க்குறி பெற்ற மின் உந்துவிசை கிடைக்கும். எனவே தன்விருப்பான வினையைப்பெற, வினையின் திசையை நேர் எதிராக மாற்றவேண்டும். அதற்கான மின் உந்துவிசையைப் பெற, முன்னதன் மதிப்பை மாற்றாது குறியை மட்டும் மாற்ற வேண்டும்.

இவ்விதிகளைக் கவனமாகப் பின்பற்றின், குறிகள், மின்கல வினைகள் பற்றி எவ்விதக் குழப்பமும், தவறுமின்றி மின் வேதியியலைப் பயில இயலும். இத்தகைய ஆய்வுமுறையின் அடிப்படை, மின்முனைகளின் நியம மின்னழுத்தங்களேயாகும். அவற்றைப்பற்றி இனிக் கவனிப்போம்.

நியம மின்முனை அழுத்தங்களின் வரிசை அமைப்பு

E° என்ற இந்த நியம மின்முனை அழுத்தம், மாறாவெப்ப நிலையில் ஒரு மாறிலி, ஒவ்வொரு உலோகத்துக்கும் ஒரு

குறிப்பிட்ட E° மதிப்பு உண்டு. ஒரு மின்முனையின் E° மதிப்பை நிர்ணயிக்க, அதனை நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையுடன் இணைத்து உருவாகும் மின்கலத்தில், ஈடுபட்டுள்ள பொருள்கள் அனைத்தும் வினைவலிவு ஒன்று பெற்றுள்ளபோது, வினையும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அளப்பதன்மூலம் மதிப்பிடலாம். இவ்வாறு பல்வேறுவகை மின்முனைகளுக்கு, அமில அல்லது காரச் சூழ்நிலைகளில் 25°C வெப்பநிலையில் நிர்ணயிக்கப்பட்ட மதிப்புகள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன. அதனை மின்இயக்கு விசை வரிசை (electromotive series) அல்லது மின்உந்துவிசை வரிசை அல்லது மின் உந்துவரிசை என அழைப்பர். இதனை ஒரு குறிப்பிட்ட முறைப்படி வரிசைப்படுத்தி அமைப்பர். மேலும் இம் மதிப்புகளுக்குக் குறிகளும் வழங்கப்படுகின்றன.

ஒரு மின்முனை, நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையைவிட அதிக நேர்மதிப்பு பெற்றிருப்பின், அதன் நியம மின்முனை அழுத்தத்திற்கு நேர்க்குறியும், மாறாக அதிக எதிர்த்தன்மை பெற்றிருந்தால் எதிர்க்குறியும் தரப்படுகிறது. எனவே அட்டவணையில் நியம மின்முனை அழுத்தம் பூஜ்யம் பெற்ற ஹைட்ரஜன் மின்முனை இடையில் அமைந்துள்ளது.

மின்முனை, அயனி-மின்முனை என்ற முறையில் முதலிலும், நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் தகுந்த குறியுடன் அடுத்தும், அரை மின்கலவினை அதற்கு அடுத்தும் தரப்பட்டிருக்கின்றன. தரப்பட்டுள்ள நியம மின்முனை அழுத்தங்கள், நியம எலக்ட்ரானேற்ற மின்முனை அழுத்தங்கள் ஆகும். எனவே மின்முனை வினைகளும் எலக்ட்ரான் ஏற்பு வினைகளே.

அட்டவணை 4.1

நியம மின்முனை அழுத்தங்கள்

மின்முனை	மின்முனை வினை	E°, வோல்ட்
	அமிலக் கரைசல்கள்	
$Li \mid Li^+$	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	—3·045
$K \mid K^+$	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	—2·925
$Cs \mid Cs^+$	$Cs^+ + e \rightleftharpoons Cs$	—2·923
$Ba \mid Ba^{2+}$	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	—2·90
$Ca \mid Ca^{2+}$	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	—2·87
$Na \mid Na^+$	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	—2·714
$Mg \mid Mg^{2+}$	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	—2 37
$Al \mid Al^{3+}$	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	—1·66

$Zn \mid Zn^{2+}$	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0·763
$Fe \mid Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0·440
$Cd \mid Cd^{2+}$	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	−0 403
$Sn \mid Sn^{2+}$	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0·136
$Pb \mid Pb^{2+}$	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0·126
$Fe \mid Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	−0·036
$Pt, D_2 \mid D^+$	$2D^+ + 2e \rightleftharpoons D_2$	−0·0034
$Pt; H_2 \mid H^+$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	ZERO
$Pt \mid Sn^{2+}\ Sn^{4+}$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+·0·15
$Pt \mid Cu^+, Cu^{2+}$	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0·153
$Pt \mid S_2O_3{}^{2-}\ S_4O_6{}^{2-}$	$S_4O_6{}^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3{}^{2-}$	+0·17
$Cu \mid Cu^{2+}$	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0·337
$Pt; I_2 \mid I^-$	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0·5355
$Pt \mid Fe(CN)_6{}^{4-}, Fe(CN)_6{}^{3-}$	$Fe(CN)_6{}^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6{}^{4-}$	+0·69
$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0·771
$Ag \mid Ag^+$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0·7991
$Hg \mid Hg^+$	$Hg^+ + e \rightleftharpoons Hg$	+0 854
$Pt \mid Hg_2{}^{++}, Hg^{++}$	$2Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg_2{}^{++}$	+0·92
$Pt; Br_2 \mid Br^-$	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1·0652
$Pt; MnO_2 \mid Mn^{++}, H^+$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1·23
$Pt \mid Cr^{3+}, Cr_2O_7{}^{2-}, H^+$	$Cr_2O_7{}^{2-} + 14H^+ + 2e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1·33
$Pt; Cl_2 \mid Cl^-$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1·3595
$Pt \mid Ce^{3+}, Ce^{4+}$	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1·61
$Pt \mid Co^{2+}, Co^{3+}$	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1·82
$Pt \mid SO_4{}^{2-}, S_2O_8{}^{2-}$	$S_2O_8{}^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4{}^{2-}$	+1·98

காரக் கரைசல்கள்

$Pt; Ca \mid Ca(OH)_2, OH^-$	$Ca(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^- + Ca$	−3·03
$Pt \mid H_2PO_2{}^-, HPO_3{}^{2-}, OH^-$	$HPO_3{}^{2-} + 2e \rightleftharpoons H_2PO_2{}^- + 3OH^-$	−1·57
$Zn \mid ZnO_2{}^{2-}, OH^-$	$ZnO_2{}^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	−1·216
$Pt; H_2 \mid OH^-$	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H2 + 2OH^-$	−0·828
$Ni; Ni(OH)_2 \mid OH^-$	$Ni(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$	−0·72
$Pb; PbCO_3 \mid CO_3{}^{2-}$	$PbCO_3 + 2e \rightleftharpoons Pb + CO_3{}^{2-}$	−0·506
$Pt \mid OH^-, HO_2{}^-$	$HO_2{}^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	+0·88

நியம மின்முனை அழுத்தத்தின் மதிப்பு, அரைவினை, எலக்ட்ரான் ஏற்றமாக நிகழ்வதற்கான நாட்டத்தைக் குறிக்கும் ஓர் அளவாகும். அட்டவணையின் இறுதிப்பத்தியில் ஓர் அரைவினை எவ்வளவுக் கெவ்வளவு தாழ எழுதப்பட்டுள்ளதோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு, அவ்வினையிலுள்ள எலக்ட்ரான் நீங்கிய பொருள் எலக்ட்ரானேற்றம் பெறும் விழைவு அதிகம் எனப்பொருள். இதேபோல அரைவினை எவ்வளவு உயரத்தில் எழுதப் பட்டுள்ளதோ, அவ்வளவுக்கு எலக்ட்ரானேற்றம் பெற்ற வடிவம் எலக்ட்ரானை வழங்கும் நாட்டம் அதிகம் பெற்றுள்ளது என்கிறோம். எனவேதான் வீரியம்மிக்க உலோகங்களான சோடியம் பொட்டாசியம் போன்றவை அதிகமான எதிர் மதிப்புடைய மின்னழுத்தங்களைப் பெற்றுள்ளன; அவை எலக்ட்ரானை வழங்கும் பண்பில் வலிவுமிக்கவை.

வினைவலிவு 'ஒன்று' பெற்று எலக்ட்ரானேற்றம் பெற்றுள்ள எந்த ஒரு தனிமம் அல்லது அயனியும், அதைவிடக் குறைந்த எதிர் மதிப்பு அல்லது அதிகமான நேர்மதிப்புடைய நியம மின்னழுத்தம் பெற்ற வேறு ஒரு எலக்ட்ரான் நீக்கம்பெற்ற தனிமம் அல்லது அயனியை, வினைவலிவு ஒன்று பெற்றிருக்கும் போது, தன் விருப்பாக, எளிதில், எலக்ட்ரானேற்றம் பெறச் செய்துவிடும்.

அட்டவணையில் ஏதேனும் இரண்டு வினைகளை எடுத்துக் கொண்டு ஆயும்போது, எந்த வினை எளிதில் நிகழும் எனக் காண்பதற்கும், எவ்வகையான இடப்பெயர்ச்சி வினைகள் தன்னியல்பாக நடக்கும் என முன்னுரை(predict)ப்பதற்கும், கோட்பாட்டு முறையில் உருவாக்கப்படும் மின்கலங்களின் நியம மின் உந்துவிசைகளைக் கணக்கிடுவதற்கும் இந்த அட்டவணை பயன்படுகிறது.

இதனைப் பயன்படுத்தத் தொடங்குவதற்குமுன் இதனைப் பற்றி ஒரு வார்த்தை சொல்வது இன்றியமையாதது.

நியம மின்முனை அழுத்தங்களின் குறி மரபுகள் (sign conventions) பற்றிய சில கருத்துகள் :

தனி மின்முனைகளின் நியம மின்முனை அழுத்தங்களை அறிய நாம் அட்டவணையை நாடுகின்றோம். ஆனால் எல்லா அட்டவணை களும் ஒரே மரபைப் பின்பற்றுவதில்லை. E° மதிப்புகளின் குறி பற்றி வெவ்வேறு மரபுகள் பின்பற்றப் படுகின்றன.

1953–ஆம் ஆண்டு வரையில், இத்துறை பற்றி இரண்டு எதிர் மாறான அணுகுமுறைகள் புழக்கத்திலிருந்தன. இவற்றை ஐரோப்பிய மரபு, அமெரிக்க மரபு என அவ்வளவாகப் பொருத்தமற்ற முறையில் அழைத்து வந்தனர். IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry - தூய, பயன்தரு வேதியியல் ஆகியவற்றின் அனைத்து நாடுகளின் ஒன்றியம்) இந்த முரண்பாடுகளை நீக்க முன்வந்தது. ஐரோப்பிய, அமெரிக்க மரபுகள் இரண்டிலிருந்தும் சில சிறப்பம்சங்களை எடுத்துக்கொண்டு அனைத்து நாடுகளுக்கும் பொதுவான ஒரு மரபை இது உருவாக்கியது. தனித் தனி மின்னழுத்தங்களின் குறிகளைப் பொறுத்தவரை, அனைத்து நாடுகளின் மரபு, ஐரோப்பிய மரபுடன் ஒன்றிவிடுகிறது. ஆனால் அம்மரபு, அமெரிக்க மரபையும் புறக்கணிக்காத வகையில் அமைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இந்த மூன்று முறைகளின் அம்சங்களையும் ஆய்ந்து பயிலுதல் குழப்பத்தைத் தவிர்க்கும்.

நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் பற்றிய அட்டவணைகளை பொதுவாக இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். Zn உலோகத்தை Zn^{2+} கரைசலில் அமிழ்த்து வைப்பதாகக் கொள்வோம். Zn^{2+} அயனிகளின் வினை வலிவு ஒன்று எனவைப்போம். அதே போல காப்பர் உலோகம் வினை வலிவு ஒன்று எனப்பெற்ற Cu^{2+} அயனிக் கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கட்டும்.

ஸிங்க் - எதிர்க்குறி, காப்பர் - நேர்க்குறி மரபைப் பின்பற்றும் முதல்வகை அட்டவணைகளில் $Zn \mid Zn^{2+}$, $Cu \mid Cu^{2+}$ ஆகியவற்றின் E° மதிப்புகள் முறையே $-0{\cdot}76$ V, $+\ 0{\cdot}34$ V எனக் குறிக்கப்பட்டிருக்கும்.

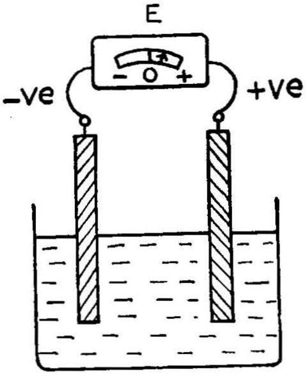
மற்றொருவகை அட்டவணைகள் ஸிங்க் - நேர்க்குறி, காப்பர் - எதிர்க்குறி மரபைப் பின்பற்றுகின்றன. அவற்றின்படி, $Zn \mid Zn^{2+}$, $Cu \mid Cu^{2+}$ ஆகியவற்றின் E° மதிப்புகள் முறையே $+\ 0{\cdot}76$ V, $-\ 0{\cdot}34$ V என்றாகும்.

இது முரண்பாடானது; பார்ப்பதற்குப் பொருந்தாத ஒன்று போல் தோன்றுகிறது. ஏனெனில் நியம மின்முனை அழுத்தம் ஒரு மரபு சாராத மெய்யான அளவு. எனவேதான் இந்த பொருத்தமின்மையை நீக்குவது அவசியமாகிறது.

ஒரு நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையும், நியம மின்முனை அழுத்தம் காண வேண்டிய மற்றொரு மின்முனையும் சேர்ந்த ஒரு மின்கலத்தைக் கருத்தில் கொள்வோம். இந்த மின்கலத்தின்

திறந்த சுற்று மின்னழுத்தத்தை அளவிட போகெண்டார்ஃப் (Poggendorff) ஈடாக்கும் (compensating) முறை*யைப் பயன் படுத்தலாம். இம்முறையில், சோதனை மின்கலம் உண்டாக்கும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் அளவுக்குச் சமமான, ஆனால் குறியில் எதிரான ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாட்டை வெளியிலிருந்து உட் பொருந்துமாறு செலுத்துகிறோம். கால்வனோ (மின்னோட்ட) மானி பூஜ்ய மின்னோட்டம் காட்டும் வரை, மின்னழுத்த மானி யைச் சரிப்படுத்தி இந்த அளவீட்டை நிகழ்த்தலாம்.

மின்கலத்துடன் இணைத்துள்ள மின்னழுத்த மானி (potentiometer) காட்டும் அளவு, மின்கலத்தின் குறுக்கில் விளைந்த மின்னழுத்த வேறுபாட்டையும், மின்முனையின் மீதுள்ள மின்னேற்றத்தின் குறியையும் காட்டும் (படம் 4.2)



படம் 4.2

இவ்வகைச் செய்திகளை, ஓர் உயர் உள்ளீடு தடை (high impedance) கொண்ட வோல்ட்மானி கொண்டும் பெறலாம். இக்கருவியை

$$\text{Pt}; \ H_2 \ | \ H^+ \ (a_{H^+} = 1) \ \| \ Zn^{2+} \ (a_{Zn^{2+}} = 1(\ | \ Zn^{2+}$$

(வாயு; 1 வ.ம.)

என்ற மின்முனைக்குக் குறுக்கே இணைக்கும்போது, (1) மின் கலத்தின் குறுக்கே விளைந்த மின்னழுத்தத்தின் அளவு, அதாவது

*இது பரிசோதனைச் செய்முறைகள் பற்றிய அத்தியாயத்தில் விவரிக்கப்படும்.

$E^\circ_{Zn \mid Zn^{2+}}$-ன் மதிப்பு 0·76 V எனவும், (2) ஸிங்க் மின்முனை எதிர்க்குறி உடையது* எனவும், இரண்டு முடிவுகள் நமக்குக் கிடைக்கின்றன.

இதே போல

$$\underset{(\text{வாயு};\ 1\ \text{வ.ம.})}{Pt;\ H_2} \mid \underset{(a_{H^+} = 1)}{H^+} \mid \underset{(a_{Cu^{2+}} = 1)}{Cu^{2+}} \mid Cu$$

என்ற மின்கலத்தின் குறுக்கே விளையும் மின்உந்து விசையை அளவிடும்போது, E° மதிப்பு 0·34 V எனவும், காப்பர் மின்முனை நேர்க் குறி உடையதெனவும் தெரிகிறது.

$Zn \mid Zn^{2+}$ மின்முனையின் அளவிடப்பட்ட $E^\circ_{Zn \mid Zn^{2+}}$ மதிப்பிற்கு, ஸிங்க் மின்முனையின் கண்டறியப்பட்ட முனைவின் குறியையே (sign of the observed polarity) தருவதாகக் கொள்வோம். அப்போது

$$E^\circ_{Zn \mid Zn^{2+}} = -\,0·76\ V \quad \text{ஆகும்.}$$

அதே போல $E^\circ_{Cu \mid Cu^{2+}} = +\,0·34\ V$ என எழுதலாம்.

இத்தகைய முறையாலேயே நமக்கு ஸிங்க் - எதிர்க்குறி காப்பர் நேர்க்குறி மரபு கிடைக்கிறது. இது கண்டறியப்பட்ட முனைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. மேலும், திடமாக நிறுவப் பட்ட மின்வழி மரபையொட்டி எலக்ட்ரானுக்குத் தரப்பட்ட எதிர்க்குறியும், எலக்ட்ரான் கடத்தியில் எலக்ட்ரான்களின் பாய்வு, எதிர்க்குறி பெற்ற துருவத்திலிருந்து நேர்க்குறி பெற்ற துருவத்திற்கு நிகழ்கிறது என்ற முடிவும் அந்த அடிப்படையின் விளைவுகளே.

ஏதாவதொரு திசையில், கால்வனோமானியின் மூலமாக மிகச் சிறு அளவு மின்னோட்டம் பாயவிடுவோமானால், அதாவது இரு மின்முனைகளிலும் நிகழும் மின்முனை வினைகளை, தத்தம் தன்னியல்புத் திசையிலிருந்து எதிராகுமாறு மாற்றினால், மின்முனைகளின் முனைவுகள் மாற்றமுறுவதில்லை. இவ்வாறு, இம்மரபில் மின்முனை அழுத்தங்கள் குறி திரிபிலி (sign invariant) யாகிவிடு

---

* ஒரு மின்முனையிலிருந்து, வோல்ட் மானிக்கு வெளிச்சுற்றின் வழியாக எலக்ட்ரான்கள் பாயும்போது அம் மின்முனை எதிர்க்குறி உடையதென்றும், வெளிச் சுற்றிலிருந்து எந்த மின்முனைக்கு எலக்ட்ரான்கள் பாய்கின்றதோ அதனை நேர் மின்குறி உடைய முனை எனவும் வோல்ட் மானி காட்டுகிறது. (படம் 4.2).

கிறது. இக்குறி, மின்முனை நிகழ்ச்சிகள் தன்னியல்புத் திசை அல்லது அதன் எதிர்த்திசை ஆகிய எத்திசையில் நடைபெறினும், அவற்றைச் சிறிதும் பொறுத்திருப்பதில்லை.

இம்மரபின்படி ஒரு நியம டேனியல் மின்கலத்தை

$$\mathrm{Zn} \mid \underset{(a=1)}{\mathrm{Zn}^{2+}} \parallel \underset{(a=1)}{\mathrm{Cu}^{2+}} \mid \mathrm{Cu} \quad \text{அல்லது}$$

$$\mathrm{Cu} \mid \underset{(a=1)}{\mathrm{Cu}^{2+}} \parallel \underset{(a=1)}{\mathrm{Zn}^{2+}} \mid \mathrm{Zn} \quad \text{என}$$

எப்படி எழுதினாலும், இதன் ஸிங்க் மின்முனை எப்போதும் எதிர்க் குறி பெற்ற துருவம் என்றும், இதில் நடக்கும் தன்னியல்பு வினை

$$\mathrm{Zn} + \underset{(a=1)}{\mathrm{Cu}^{2+}} \rightleftharpoons \underset{(a=1)}{\mathrm{Zn}^{2+}} + \mathrm{Cu}$$

என்றும்தான் பொருள். இம்முறைப்படி ஒரு மின்முனை அழுத்தம்

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{எலக்ட்ரான் நீக்கப்பட்ட பொருளின் வினை வலிவு}}{\text{எலக்ட்ரான் ஏற்றப்பட்ட பொருளின் வினை வலிவு}} \quad \dots \; 4.3$$

எனப் பொதுவாகக் குறிப்பிடப்படுகிறது.

மற்றொரு மரபான அமெரிக்க மரபு பின்வரும் கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இவற்றில் சில முந்தைய அத்தியாயங்களில் கையாளப்பட்டிருக்கின்றன. ஓர் அளவு கருவி, ஸிங்க் மின்முனை எதிர்க்குறி உடையது எனக் காட்டினால், மின் கலத்தின் உள் அரைச்சுற்றைப் பொறுத்தவரையில், ஸிங்க் ஓர் எலக்ட்ரான் கழிவாய் (sink) என்றாகிறது. எனவே ஸிங்க் உலோக அணுக்கள், தம் எலக்ட்ரான்களை மின்வாய்க்குத் தந்துவிட்டு ஸிங்க் அயனிகளாக மாறும் தன்னியல்பு வினைக்கான வினைக்களமாக, அந்த ஸிங்க் மின்வாய் பயன்படுகிறது. அதாவது ஸிங்க் மின்வாய் எதிர் மின்னேற்றம் பெற்றுள்ளது எனச் சொன்னால்,

$$\mathrm{Zn} \rightleftharpoons \mathrm{Zn}^{2+} + 2e$$

என்ற எலக்ட்ரான் நீக்க வினை தன்னியல்பாக நடக்கிறது எனப் பொருள். வெப்ப வியக்கவியல்படி தன்விருப்பாக நடக்கும் வினையின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் எதிர்க்குறி உடையது. எனவே சமன்பாடு *3-1* - ன்படி, E° நேர்க்குறி உடையதாயிருக்க வேண்டும்.

இவ்வாறு ஸிங்க் மின்முனையின் கண்டறிந்த எதிர்க்குறி முனைவு,

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

என்ற எலக்ட்ரான் நீக்க வினையின் நியம மின்னழுத்தம் நேர்க்குறி உடையது எனக் காட்டுகிறது. அதாவது

$$E^{\circ}_{Zn \mid Zn^{2+}} = + 0\ 76\ V$$ ஆகிறது.

இதே கருத்துக்களைக் கொண்டு $Cu \mid Cu^{++}$ மின்முனையில் நிகழும், $Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$ என்ற வினையின் நியம மின்னழுத்தம் எதிர்க்குறி உடையது எனக் காட்டலாம். அதாவது

$$E^{\circ}_{Cu \mid Cu^{2+}} = - 0{\cdot}34\ V$$ ஆகும்.

எலக்ட்ரான் நீக்கங்களுக்கு இயைந்த இந்த நியம எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்தங்கள் ஸிங்க்-நேர்க்குறி, காப்பர்-எதிர்க்குறி மரபுக்குகந்தவையாயுள்ளன. இது பயனுறு ஆற்றல்வழியாகப் பார்க்கும்போது அறிவுக்குப் பொருந்துவதாகவே உள்ளது.

ஆனால் $Zn \mid Zn^{2+}$ இடைமுக வினையை எதிராக மாற்றி, எலக்ட்ரான் நீக்கமாக அன்றி, எலக்ட்ரான் ஏற்றமாகக் குறிப்பிட்டால், இந்த எலக்ட்ரான் ஏற்றவினை தன் விருப்பாக நிகழ்வதில்லை. மேலும் அவ்வினையின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் நேர்க்குறியும், அம்மின்முனை அழுத்தம் எதிர்க் குறியும் பெற்றிருப்பதை அறியலாம். ஆகவே ஸிங்க், காப்பர் மின்முனைகளின் நியம எலக்ட்ரானேற்ற மின்னழுத்தங்கள் முறையே $-0{\cdot}73$ V, $+ 0{\cdot}36$ V என ஆகும். இவை அவற்றின் நியம எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்த மதிப்புகளிலிருந்து குறியில் மட்டுமே மாறுபடுகின்றன.

இவ்வாறாக ஸிங்க் நேர்க்குறி - காப்பர் எதிர்க்குறி மரபினால் ஒரு நிறைவற்ற அம்சம் (unsatisfactory feature) உருவாகிறது. அதாவது மின்முனை வினை எலக்ட்ரானேற்றமாகக் குறிப்பிடப்படுகிறதா, அன்றி எலக்ட்ரான் நீக்கமாக எழுதப்படுகிறதா என்பதைப் பொறுத்து, மின்னழுத்தத்தின் குறி மாறுபடுகிறது. நியம மின்னழுத்தத்தைப் பொறுத்து அது ஒரு குறி-இருதிரிபு (sign bivariant) மரபாகிறது.

ஆனால், இதற்குமாறாக, பரிசோதனையில், ஒவ்வொரு மின்வாய்க்கும், அதற்கே உரித்தான ஒரு தனி முனைவு கிடைப்பதைக் காண்கிறோம். இது, நுண்ணளவு மின்னோட்டம் எந்தத் திசையில் பாய்கிறது என்பதையோ, இடைமுக மின்சுமைப் பெயர்ச்சி வினை எவ்விதம் எழுதப்படுகிறது என்பதையோ பொறுத்து மாறுபடுவ

தில்லை. எனவே ஸிங்க்-எதிர்க்குறி, காப்பர்-நேர்க்குறி மரபு, மின்னழுத்தத்தைப் பொறுத்து குறி-திரிபிலியாகும். இது முதல் முறையில் காணப்படும் ஒரு தெளிவான பயனாகும்.

அமெரிக்க மரபின்படி ஒரு மின்முனைக்கான எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்தம்.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{எ.நீ. பட்ட பொருள்களின் வினைவலிவு}}{\text{எ.ஏ. பட்ட நிலையின் வினைவளவு}} \qquad 4.4(1)$$

எனவும், எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்னழுத்தம்

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{எ.நீ. வினைவலிவு}}{\text{எ.ஏ. வினைவலிவு}} \qquad \ldots \quad 4.4(2)$$

எனவும் ஆகும்.

மேலும் இந்த இரண்டாவது மரபின்படி ஒரு மின்கலத்தை

$$\underset{}{Zn} \mid \underset{(a=1)}{Zn^{2+}} \parallel \underset{(a=1)}{H^+} \mid \underset{(\text{வாயு; } 1 \text{ வ.ம.})}{H_2;\ Pt}$$

எனக் குறிக்கும்போது இடதுபுறம் எலக்ட்ரான் நீக்கமும் வலதுபுறம் எலக்ட்ரான் ஏற்றமும் நிகழ்வதாகப் பொருள். எனவே மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை, ஸிங்க் தன் விருப்பாக எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறும்போது நிறுவப்படும் மின்னழுத்தமான $+0.76V$ ஆகும். ஏனெனில் ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் நியம மின்னழுத்தம் $= 0.0V$ எனக் கொள்ளப்படுகிறது. இதேபோல

$$\underset{(\text{வாயு; } 1 \text{ வ.ம.})}{Pt;\ H_2} \mid \underset{(a=1)}{H^+} \parallel \underset{(a=1)}{Zn^{2+}} \mid Zn$$

என்றவாறு எழுதப்படும் மின்கலத்தில், ஸிங்க் மின்முனையில் முன்னர் கண்டதுபோலன்றி, எலக்ட்ரானேற்றமே நிகழ்கிறது. எனவே மின்கல மின் உந்துவிசை, ஸிங்க் மின்முனையின் நியம எலக்ட்ரானேற்ற மின்னழுத்தமான $-0.76V$ ஆகும். அதாவது மின்கலம் இவ்வாறு எழுதப்பட்டால், இது உணர்த்தும் Zn^{2+} அயனிகளின் எலக்ட்ரானேற்றம் ஒரு தன் விருப்புள்ள வினையாகாது.

இவ்விரண்டு முறைகளிலிருந்தும் நாம் மிக முக்கியமான கருத்து ஒன்றை அறிந்து கொள்கின்றோம். அதாவது, மின்னேற்றப்பெயர்ச்சி வினைகளை எலக்ட்ரானேற்ற வினைகளாக எழுதும்போது ($Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$), பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்திலிருந்து பெறப்பட்ட மின்முனை அழுத்தத்தின் குறியும் பரிசோதனை மூலம் கண்டறிந்த மின்முனையின் முனைவு குறிப்பிடும் குறியும் ஒன்றேயாகி

விடுகிறது என்பதாகும். இந்த ஒற்றுமையை அடிப்படையாகக் கொண்டுதான் IUPAC கீழ்க்கண்ட முடிவுகளைத் தந்துள்ளது.

IUPAC முடிவுகள் :

1. நியம மின்முனை அழுத்த அளவீட்டின் உள்ளார்ந்த (implied) மின்கலத்தை, நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை எப்போதும் இடதுபுறமே அமைவதுபோல், கீழ்க்கண்டவாறு எழுத வேண்டும்.

$$\underset{(\text{வாயு; } 1 \text{ வ.ம.})}{Pt;\ H_2} \ \Big|\ \underset{(a_{H^+} = 1)}{H^+} \ \Big\|\ M^{z+} \ \Big|\ M.$$

2. அத்தகைய மின்கலத்தின் குறுக்கே விளையும், அளவிடப்பட்ட மின்னழுத்த வேறுபாடு, நியம மின்முனை அழுத்தத்தின் அளவைக் குறிப்பிடுகிறது.

3. வலப்பக்க மின்முனையின் முனைவு, அதாவது மின்முனை M-ன் மீதுள்ள மின்னேற்றத்தின் குறி, E°- மதிப்புக்குத் தரப்படும் குறியை வரையறுக்க உதவுகிறது.

4. ஒரு $M \mid M^{z+}$ மின்முனையின் நியம மின்னழுத்தத்தை எடுத்துரைக்கும்போது, அதில் உள்ளார்ந்த மின்னேற்றப் பெயர்ச்சி வினை, ஒரு எலக்ட்ரானேற்ற வினையாகும்.

இம் முடிவுகளை ஆயும்போது, IUPAC முறையும், ஸிங்க் - எதிர்க்குறி, காப்பர்-நேர்க்குறி மரபும் ஒன்று என அறிகிறோம். மேலும் மின்கலங்களை எழுதும் மரபில் IUPAC மரபும் அமெரிக்க மரபும் ஒன்றாக உள்ளன. இவ்வாறு IUPAC இரண்டு மரபுகளின் சிறப்பம்சங்களையும், குழப்பமில்லாதவாறு இணைத்துள்ளது.

IUPAC மரபின்படி

$$Zn \mid \underset{(a=1)}{Zn^{2+}} \ \| \ \underset{(a=1)}{Cu^{2+}} \ \mid Cu$$ எனக் குறிப்பிடப்படும்

மின்கலத்தில் நிகழும் வினை

$$Zn + \underset{(a=1)}{Cu^{2+}} \rightleftharpoons \underset{(a=1)}{Zn^{2+}} + Cu$$ எனவும்

மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை நேர் மதிப்புடையது எனவும் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதே போல,

$$Cu \mid \underset{(a=1)}{Cu^{2+}} \parallel \underset{(a=1)}{Zn^{2+}} \mid Zn$$

என்ற மின்கலவினை

$$Cu + \underset{(a=1)}{Zn^{2+}} \rightleftharpoons \underset{(a=1)}{Cu^{2+}} + Zn$$

எனவும், இதன் மின்னழுத்த வேறுபாடு எதிர் மதிப்புடையது எனவும் ஆகிறது. இதேபோல அரை மின்கலங்களின் மின்னழுத்தங்களையும் குறிப்பிடலாம்.

$Zn^{2+} \mid Zn$ என்ற அரை மின்கலத்தின் மின்முனை அழுத்தம்

$$Pt;\ \underset{(\text{வாயு; } 1\ \text{வ.ம.})}{H_2} \mid \underset{(a\,=\,1)}{H^+} \parallel Zn^{2+} \mid Zn \qquad (A)$$

என்ற மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையேயாகும். இதனையே மின்முனை அழுத்தம் (electrode potential) என்ற சொல்லால் குறிப்பிடுவர். அதே போல $Zn \mid Zn^{2+}$ என்ற அரை மின்கலத்தின் மின்னழுத்தம்,

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel \underset{(a\,=\,1)}{H^+} \mid \underset{(\text{வாயு; } 1\ \text{வ.ம.})}{H_2};\ Pt$$

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையாகும். இந்த மின்னழுத்தத்தை மின்முனை அழுத்தம் எனச் சொல்வதில்லை. IUPAC மரபு இதனை எவ்வாறு அழைப்பது எனவும் வரையறுக்கவில்லை. (இதன் காரணம், முதலில் சொன்ன மின்னழுத்தங்களுக்கே முக்கியத்துவம் கொடுக்க வேண்டும் என்ற மரபைப் பின்பற்றுவதாலிருக்கலாம்).

இம்மூன்று மரபுகளையும் ஒப்பிடும்போது, அனைத்துநாடுகள் மரபின் மின்முனை அழுத்தங்களும், ஐரோப்பிய மரபின் மின்முனை அழுத்தங்களும், அமெரிக்க மரபின் எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்முனை அழுத்தங்களும் ஒன்றே எனத் தெரிந்து கொள்ளலாம். எனவே IUPAC மரபின்படி மின்முனை அழுத்தங்களுக்கான சமன்பாட்டை

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{எ.நீ. வினை வலிவு}}{\text{எ ஏ. வினை வலிவு}}$$

என எழுதலாம். இது நாம் முன்னர் கண்ட சமன்பாடு 4.3 ஆகும்.

மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை கணக்கீடுகளில் எப்படிப் பெறுவது ?

இப்போது மின்கலத்தின் மின்உந்து விசைக்கு வருவோம். இது, மின்முனை அழுத்தங்களின் வேறுபாடு ஆகும். ஆனால்

சரியான குறியைப் பெறுவதற்கு வலது மின்முனை அழுத்தத்திலிருந்து, இடது மின்முனை அழுத்தத்தையே எப்போதும் கழிக்க வேண்டும்.

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\text{வலது (எ.ஏ.)}} - E_{\text{இடது (எ.ஏ.)}}$$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து, இடப்பக்க மின்முனையைப் பொறுத்து வலப்பக்க மின்முனை பெறும் மின்னழுத்தமே மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையாகும் எனத் தெளிவாகிறது. அதாவது, நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையைப் பொறுத்து (மின்கலம் A - வில்) ஒரு மின்முனை பெறும் அழுத்தமே IUPAC மரபின்படியான மின்முனை அழுத்தமாகும்.

நியம மின்முனை அழுத்த அட்டவணைகளை எப்படிப் பயன்படுத்துவது?

இவ்வாறு மின்கலங்களின் நியம மின் உந்து விசையைக் கணக்கிட, அட்டவணையிலிருந்து நியம மின்முனை அழுத்தங்களைப் பெறவேண்டியுள்ளது. எல்லா அட்டவணைகளும் ஒரே மரபைப் பின்பற்றுவதில்லையாதலால், பின்பற்றப்பட்டுள்ள குறிப்பிட்ட மரபினை, IUPAC மரபாக மாற்றுவதற்கான முறையைத் தெரிந்து கொள்வது அவசியம்.

முதலில் ஸிங்க், காப்பர் மின்முனைகளின் E° மதிப்பைக் கவனிக்கவேண்டும் அவை முறையே $-$ 0.76 V, $+$ 0.34 V என்றிருப்பின், அட்டவணையை அவ்வாறே பயன்படுத்தலாம்.

அவ்வாறன்றி அம்மதிப்புகள் முறையே $+$ 0.76 V, $-$ 0.34 V என்றிருப்பின், அம்மரபு IUPAC மரபுக்கு எதிரானது. அத்தகைய அட்டவணையை உபயோகிக்க, எல்லா E° மதிப்புகளையும் அவ்வாறே வைத்துக்கொண்டு, அவற்றின் குறிகளை மட்டும் மாற்றிவிடவேண்டும். பின்னர் அந்த அட்டவணை அனைத்துநாடுகளின் மரபுக்குகந்ததாக மாறிவிடும்.

இதுவரை பயின்ற மரபுகளும், விதிகளும், இதற்கு முந்தைய அத்தியாயங்களில் பயின்ற எல்லா அடிப்படை உண்மைகளும் நடைமுறையில் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன என அறிவது தற்போது அவசியமாகிறது. இதனை அடுத்த அத்தியாயத்தில் விரிவாகவும் ஓர் ஒழுங்கான முறையிலும் தனியாகப் பயிலுவோம்.

5. நடைமுறைப் பயன்பாடுகள்

[பரிமாணங்களும் அலகுகளும் — c.g.s. அலகுகள் — மின்காந்த, நிலை மின்னியல் அலகுகள்—செய்முறை அலகுகள் : தனி (சார்பிலா) அலகுகள்—அனைத்து நாட்டுச் செயல்முறை அலகுகள்—SI அலகுகளுடன் தொடர்பு—எடுத்துக்காட்டுக் கணக்குகள்—பயிற்சிக் கணக்குகள்.]

பரிமாணங்களும் அலகுகளும் (Dimensions and Units)

இயற்பியல் வேதியியலில், எந்த ஒரு அளவையும் பரிசோதனை மூலம் அளந்தறிந்தாலோ அன்றி சமன்பாடுகளைக் கொண்டு கணக்கிட்டாலோ, அவ்வளவை தகுந்த அலகுகளுடனேயே வெளியிட வேண்டும். எனவே நாம் பயின்ற அடிப்படைகளையும் மரபு வழிச் சமன்பாடுகளையும் கொண்டு மின்வேதியியல் வெப்பவியக்கவியல் சார்புகளைக் கணக்கிட்டு அறிவது எவ்வாறு எனத் தெரிந்து கொள்வதற்கு முன் அவற்றின் அடிப்படை (fundamental) அலகுகளையும், வருவிக்கப்பட்ட (derived) அலகுகளையும், பரிமாணங்களையும் பற்றி முறையாகப் பயிலுவோம்.

முதலில் சில முக்கியமான இயக்கவியல் (mechanical) அலகுகளைக் கவனிப்போம். இயக்கவியல் அளவுகளை வெளிப்படுத்துவதற்கு வழக்கமாகப் பின்பற்றப்படும் பரிமாணங்களாவன, பொருண்மை (mass) நீளம் (length) காலம் (time) என்பன. இவற்றை முறையே கிராம், சென்டி மீட்டர், விநாடி (செகண்ட்) இவற்றால் வெளிப்படுத்துகிறோம். இவை c.g.s. (centimetre-gram-second) அலகுகள் எனப்படும்.

ஆனால் மிக அண்மையில் உலக நாடுகள் அனைத்தும் சேர்ந்து 'அனைத்து நாடுகளின் ஒழுங்குமுறை அலகுகள்' (System International d' Units) ஒன்றை உருவாக்கியுள்ளன. இதனைச் சுருக்கமாக

SI அலகுகள் என்று அழைப்பர். c.g.s. அலகுகளுக்கும் SI அலகுகளுக்குமிடைப்பட்ட தொடர்பை இறுதியில் காண்போம்.

c.g.s. அலகுகள்

திசை வேகம் (velocity) (v), தொலைவு (distance) (l) மாற்றத்தின் வீதம். இது காலத்தைப் (t) பொறுத்தது. எனவே

$$v = \frac{\text{dl செ.மீ.}}{\text{dt செகண்ட்}} = \frac{dl}{dt} \text{ செ.மீ. செக.}^{-1} \quad \dots \quad (5.1)$$

திசைவேக முடுக்கம் (acceleration) (a) காலத்தைப் பொறுத்த திசைவேக மாற்ற வீதம் ஆகும்.

$$\therefore a = \frac{dv}{dt} \; \frac{\text{செ.மீ. செக.}^{-1}}{\text{செக.}} = \frac{dv}{dt} \text{செ.மீ. செக.}^{-2} \; (5.2)$$

விசை (force) (F), பொருண்மை (m) திசை வேக முடுக்கம் இரண்டின் பெருக்கமாகும் (product).

$$F = m.\,a. \quad \dots \quad (5.3)$$

m. a - இரண்டின் அலகுகளைப் பொருத்தி F-ன் அலகுகளை அளவிடலாம்

$$F = ma \text{ கி. செ.மீ. செக.}^{-2}.$$

இந்த அலகை டைன் (dyne) என்று சுருக்கிச் சொல்வர். வேலை (work), ஆற்றல் (w) (energy) இரண்டும் விசையுடன் தொடர்புடையன.

$$w = F \times l = Fl \text{ டைன் செ.மீ.} \quad \dots \quad (5.4)$$

இதனை எர்க் (erg) எனச் சொல்வர். ஒரு டைன் விசை ஒரு செ.மீ. தூரம் வினையாற்றும்போது செய்யப்படும் வேலை ஒரு எர்க் ஆகும்.

மின்காந்த (electromagnetic) நிலைமின்னியல் (electrostatic) அலகுகள்

மின்வேதியியலில் மின்கலம் ஆற்றும் வேலையைக் கணக்கிட வேண்டுவதால், முதலில் வேலையின் அலகு அடிப்படை அலகுகளிலிருந்து பெறப்பட்டது.

இந்த c.g.s. ஒழுங்கு முறையை மின்னியல் அளவுகளுக்கும், காந்தவியல் அளவுகளுக்கும் நாம் பொருத்திப் பார்க்கும்போது இரண்டு முறைகள் உருவாகின்றன.

மின்சுமையை முதலில் வரையறுத்து, பின் மின்சுமை பெயரும் வீதத்தை மின்னோட்டம் எனக் கொண்டு, அதன் மூலம் பிற தொடர்புற்ற அளவுகளின் வரையறையை உருவாக்குதல் ஒரு முறை. இதன் மூலம் நாம் நிலை மின்னியல் அலகு (electrostatic unit - e.s.u.)களைப் பெறலாம்.

மாறாக மின்காந்தவியல் முறையில், காந்தத் துருவ வன்மை (magnetic pole strength), காந்தத் திண்மை (magnetic intensity) இவற்றை வரையறுத்து அவற்றின் மூலம் மற்ற அளவுகளின் இலக்கணங்களை வருவித்தல் இரண்டாம் முறை. இதன் மூலம் நாம் மின்காந்த அலகு (electromagnetic unit-e.m.u.) களைப் பெறுகிறோம்.

நிலைமின்னியல் பற்றிய ஆய்வில் முன்னதும், இயங்கு மின்னியல் ஆய்வில் – நாம் பயிலுவது இதுவே - பின்னதும் பயன்படும். எனவே மின்காந்த அளவுகள் பற்றித் தொடர்ந்து பயிலுவோம்.

காந்தத் துருவ வன்மை, M.

ஒரு காந்தத்துருவம், கட்டற்ற வெளியில் (free space) தன்னிடமிருந்து 1 செ.மீ. தொலைவிலுள்ள தனக்குச் சமமான மற்றொரு துருவத்தை 1 டைன் விசையுடன் விலக்கினால் அந்தத்(முதல்) துருவம் ஒரு (1) காந்தத்துருவ வன்மை பெற்றுள்ளது என்கிறோம்.

காந்தத் திண்மை, H.

ஒரு காந்தப்புலத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள ஒரு துருவம், 1 டைன் விசையை உணரு(experience)மாயின், அப்புலத்தின் காந்தத் திண்மை ஒன்று ஆகும்.

மின்னோட்டம், (electric current) I.

1 செ.மீ. ஆரமுள்ள வட்டப்பரிதி(arc)யில், 1 செ.மீ. நீளமுள்ள வில்லில், வளைந்து பாயும் மின்னோட்டம், வில்லின் மையத்தில் ஒரு(1) காந்தத் திண்மையை உண்டாக்கினால், பாயும் மின்னோட்டம் ஒன்று ஆகும்.

மின்சுமை (electric charge), Q.

1 மின்னோட்டம் 1 செகண்டுக்கு 1 மின்சுமையை வெளியேற்றுகிறது. எனவே t காலப்பகுதியில், I மின்னோட்டம் பாயும் போது விளையும் மின்சுமை

$$q = It \qquad \dots \quad (5.5)$$

இங்கு t, செகண்டுகளிலும்

I, மின்காந்த அலகுகளிலும்

பதிலிடப்படும்.

மின்உந்து விசை அல்லது மின்னழுத்த வேறுபாடு (electromotive force or potenticl difference) E.

1 மின்சுமை, 1 மின்னழுத்த வேறுபாட்டுக்கிடையில் பெயர்ச்சியுறும்போது 1 எர்க் (erg) வேலை செய்யப்படுமானுல் அது 1 மின்னழுத்த வேறுபாடு எனப்படும். எனவே

$$qw = E \quad \ldots \quad (5.6)$$

அல்லது

1 எர்க் = 1 மி.கா. அலகு மின்சுமை × 1 மி.கா. அலகு மின்னழுத்த வேறுபாடு ... (5.7)

மின்தடை(resistance)

1 மின்னழுத்த வேறுபாட்டை, ஒரு (1) தடைக்குச்செலுத்தும் (பொருத்தும்)போது 1 மின்னேட்டம் விளைகிறது.

எனவே $E = IR \quad \ldots \quad (5.8)$

அல்லது 1 மி.கா.அ. மின்உந்து விசை

= 1 மி.கா.அ. மின்னேட்டம் × 1 மி.கா.அ. தடை (5.9)

காந்தத்துருவ வன்மையையே, அலகுகள் பற்றிய மின்காந்த ஒழுங்கு முறையின் அடிப்படையாக நாம் கருதினும், நாம் பயிலும் மின்வேதியியலில் கையாளப்படும் மிக முக்கியமான அளவுகளாவன, மின்னேட்டம், மின்சுமை, மின்உந்து விசை, (மின்) தடை, (மின்கலப்) பணி (வேலை) ஆகியவையே.

இந்த அளவுகளின் மின்காந்த அலகுகள், செய்முறைக்கு உகந்ததாக இருப்பதில்லை. ஏனெனில் அவை நடைமுறையில் நாம் கையாளுகின்ற மின்னேட்டம் போன்ற அளவுகளைவிட மிக அதிகமாகவோ அல்லது மிகக் குறைவாகவோ இருக்கின்றன. எனவே நாம் மிகப்பெரிய எண்களையோ அல்லது மிகச்சிறிய எண்களையோ தான் அடிக்கடி உபயோகிக்க வேண்டி வரும். எனவே செயல் முறைக்கெனத் தனியாக ஓர் அலகு ஒழுங்கு முறை (system of units) உருவாக்கப்பட்டுள்ளது.

செய்முறை அலகுகள்: தனி (சார்பிலா) அலகுகள்

மின்னோட்டத்தின் செயல்முறை அலகு ஆம்பியர் (ampere) ஆகும். இதனை

1 ஆம்பியர் (A) = 10^{-1} மி.கா.அ மின்னோட்டம் எனச் சொல்லலாம். இதே போல, (5.10)

மின்சுமையின் செய்முறை அலகு ஒரு கூலோம் (coulomb) C. 1 செகண்டுக்கு 1 ஆம்பியர் மின்னோட்டம் பாயும்போது வெளியிடப்படும் மின்சுமை 1 கூலோம் ஆகும். சமன்பாடு 5.5-ன் படி

$$q = It$$

$$1C = 1A \times 1 \text{ செகண்டு} = 10^{-1} \text{ மி.கா. அலகு} \quad (5.11)$$

மின் உந்து விசையின் செய்முறை அலகு 1 வோல்ட் (volt) (V) ஆகும்.

$$1V = \text{மின் உந்து விசையின் } 10^{8} \text{ மி.கா.அ.} \quad (5.12)$$

மின் தடையின் செய்முறை அலகு ஓர் ஓம் (ohm) Ω. இது 1 வோல்ட் மின்னழுத்த வேறுபாட்டின்போது ஓர் ஆம்பியர் மின்னோட்டம் பாய்வதற்கு அனுமதிக்கிறது.

$$E = IR$$

$$\text{எனவே } R = \frac{E}{I}\text{ ; அல்லது } 1\Omega = \frac{1V}{1A} = \frac{10^{8} \text{ மி.கா.அ.}}{10^{-1} \text{மி.கா.அ.}}$$

$$= \text{தடையின் } 10^{9} \text{ மி.கா.அ,} \quad (5.13)$$

வேலை அல்லது ஆற்றலின் செயல்முறை அலகு ஒரு ஜூல் (joule) (J) ஆகும். 1 வோல்ட் மின்அழுத்த வேறுபாட்டின் வழியாக 1 கூலோம் மின்னோட்டம் பாயும்போது செய்யப்படும் வேலை அல்லது உட்கொள்ளப்பட்ட ஆற்றல் 1 ஜூல் ஆகும்.

$$w = qE$$

$$1J = 1C \times 1V$$

$$= 10^{-1} \text{ மி.கா.அ.} \times 10^{8} \text{ மி.கா.அ.}$$

$$= \text{வேலையின் } 10^{7} \text{ மி.கா.அ.}$$

$$= 10^{7} \text{ எர்க்.} \quad (5.14)$$

இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட மின்காந்த அலகும், செய்முறை அலகுகளும் சார்பிலா (absolute) அலகுகள் அல்லது தனி அலகுகள்

எனப்படுகின்றன. இவற்றிற்கிடையேயுள்ள தொடர்புகளை பின் வருமாறு தொகுத்தளிக்கலாம்.

1 தனி ஆம்பியர்	=	10^{-1} மி.கா.அ.
1 தனி கூலொம்	=	10^{-1} மி.கா.அ.
1 தனி வோல்ட்	=	10^{8} மி.கா.அ.
1 தனி ஓம்	=	10^{9} மி.கா.அ.
1 தனி ஜூல்	=	10^{7} மி.கா.அ.

$$q = It$$

மின் சுமையின் 1 மி.கா.அ. = மின்னோட்டத்தின் மி.கா.அ. × 1 செகண்ட்

1 தனி கூலொம் = 1 தனி ஆம்பியர் × 1 செகண்ட்

$$E = IR$$

மின் உந்துவிசையின் 1 மி.கா.அ. = மின்னோட்டத்தின் 1 மி.கா.அ. × தடையின் 1 மி.கா.அ.

1 தனி வோல்ட் = 1 தனி ஆம்பியர் × 1 தனி ஓம்

$$W = qE$$

வேலையின் 1 மி.கா.அ. = மின்சுமையின் 1 மி.கா.அ. × மின் உந்துவிசையின் 1 மி.கா.அ.

1 தனி ஜூல் = 1 தனி கூலொம் × 1 தனி வோல்ட்

அனைத்து நாட்டு செய்முறை (practical) அலகுகள் :

மின்வேதியியல் பற்றிய ஆய்வின் தொடக்க நாட்களில் இந்த சார்பிலா அலகுகளை, துல்லியமாகவும் மிகச் சரியாகவும் அளப்பது மிகக் கடினமாக இருந்தது. எனவே மேலும் சுலபமாக அளக்கக்கூடிய அளவுகளாக அவற்றை வரையறுத்தனர். எடுத்துக்காட்டாக, மின்னோட்டத்தை, 1 செ.மீ. ஆரமுள்ள வட்டப்பரிதியின் 1 செ.மீ. வில்லின் வழியாகச் செல்லும்போது

அவ்வட்டத்தின் மையத்தில் விளையும் காந்தப்புலத்தின் அளவு வழியாக அளப்பதைக் காட்டிலும், வேதியியல் சிதைவு நடந்ததின் அளவுமூலம் கண்டறிவது சுலபமானது. எனவே உலக நாடுகளனைத்தும், சுலபமாக அளவிடக்கூடியவற்றின்மூலம் செய்முறை அலகுகளை உருவாக்கவேண்டும் என ஒப்புக்கொண்டன. இவை சார்பிலா அலகுகளுடன் மிகமிக நெருக்கமாக ஒப்புமை கொண்டிருக்கும்.

ஒரு நியம சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலிலிருந்து, ஒரு செகண்டுக்கு 1.11800 மில்லி கிராம் சில்வர்-ஐ படியச்செய்யச் செலுத்த வேண்டிய மின்னோட்டம் 1 அனைத்துநாட்டு (அ.நா.) (international) ஆம்பியர் எனப்படும்.

பூஜ்யம் டிக்ரி செ-ல் வைக்கப்பட்டிருக்கும், 14,4521 கிராம் எடையும் (பொருண்மையும்), நிலையான குறுக்கு வெட்டுப்பரப்பும் 106.300 செ.மீ. நீளமும்கொண்ட ஒரு மெர்க்குரித் தம்பம், ஒரு மாறுத மின்னோட்டத்திற்குத் தரக்கூடிய தடையை 1 அனைத்து நாட்டு ஓம் எனக் கூறுவர்.

ஓர் அனைத்துநாட்டு ஆம்பியர், ஒரு செகண்டுக்குப் பாயும் போது, பெயர்ச்சியடையும் மின்சுமையின் அளவு ஓர் அனைத்து நாட்டு கூலொம் ஆகும்.

ஓர் அனைத்துநாட்டு ஓம் மின்தடையின் குறுக்கே, ஓர் அனைத்துநாட்டு ஆம்பியர் மின்னோட்டம் பாய்வதற்காகத் தர வேண்டிய மின்னழுத்த வேறுபாடு, ஓர் அனைத்துநாட்டு வோல்ட் எனப்படுகிறது.

ஓர் அனைத்துநாட்டு வோல்ட் மின்னழுத்த வேறுபாட்டுக்குக் குறுக்கே, ஓர் அனைத்துநாட்டு கூலொம் மின்சுமை கடந்து செல்லும்போது ஓர் அனைத்துநாட்டு ஜூல் அளவுவேலை செய்யப் பட்டுள்ளது எனக் கூறலாம்.

ஓர் அனைத்துநாட்டு செய்முறை அலகுகளுக்கும், சார்பிலா செய்முறை அலகுகளுக்கு மிடைப்பட்ட தொடர்புகளாவன :

1. அ.நா.ஆம்பியர்	=	0.99986 தனி ஆம்பியர்
1 அ.நா. ஓம்	=	1.00043 தனி ஓம்
1 அ.நா. கூலொம்	=	0.99986 தனி கூலொம்
1 அ.நா. வோல்ட்	=	1.00034 தனி வோல்ட்
1 அ.நா. ஜூல்	=	1.00020 தனி ஜூல்

இறுதியாக நாம் அறிந்துகொள்ளவேண்டிய ஒரு முக்கியமான மின் வேதியியல் அலகு ஃபாரடே (faraday) ஆகும். ஃபாரடேயின் மின்னாற் பகுத்தலின் விதிகளைக்கொண்டு இதன் வரையறையை உருவாக்கலாம். அவ்விதிகளின்படி, மின்பகுளியின் வழியே செலுத்தப்படும் மின்னாற்றலின் அளவும், அதனால் விளையும் வேதி விளைபொருள்களின் அளவும் நேர்விகிதத் தொடர்புடையன; மேலும் ஒரே அளவு மின்னாற்றலைப் பல்வேறு மின்பகுளிகள் வழியே செலுத்தும்போது விளையும் வேதிப் பொருள்களின் அளவு, அவ்வவற்றின் சமான எடை(equivalent weight)க்கு நேர்விகித சமத்திலிருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டாக ஒரு மின்கலத்தில் காப்பர் சல்ஃபேட் கரைசல் இருப்பதாகக் கொள்வோம். அதன் வழியாகச் செலுத்தப்படும் மின்னாற்றலின் அளவைப் பொறுத்தே, எதிர் மின் முனையில் உலோகமாகப் படிந்த காப்பரின் எடையும் அமையும். மேலும், சில்வர் நைட்ரேட் அடங்கிய இரண்டாவது மின்கலம் ஒன்றையும் எடுத்துக் கொள்வோம். இவ்விரண்டு மின்கலங்களின் வழியாகவும், ஒரே அளவு மின்னாற்றலைப் பாயச் செய்யும்போது படியும் காப்பர், சில்வர் உலோகங்களின் எடை அவ்வவற்றின் சமான எடையைப் பொறுத்திருக்கும். அதாவது, 1 சமான எடை காப்பர் படிவதற்கு எவ்வளவு மின்னாற்றல் தேவையோ அதே அளவுதான் 1 சமான எடை சில்வர் படிவதற்கும் தேவை. (இங்கு சமான எடைகள் சமம் என்றாலும், எடை வெவ்வேறு.) இந்த மாறாத மின்னாற்றலின் அளவு 96,500 கூலொம்கள் ஆகும். இதனையே ஒரு ஃபாரடே என்பர். இது F எனக் குறிப்பிடப்படும்.

$$1F = 96,500C \text{ சமான எடை}^{-1}$$

இந்த அளவே, ஒரு மின்கலத்தின் நேர்மின் முனையில் சமான எடை அளவு கரைவதற்கும் தேவை.

S I அலகுகளுடன் தொடர்பு :

இனி இதுவரை பயின்ற அலகுகளுக்கும், SI அலகுகளுக்கு மிடையிலுள்ள தொடர்புகள்பற்றி அறிவோம். இவை அட்டவணை வடிவங்களில் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

S I அடிப்படை அலகுகள்

இயற்பியல் அளவு (physical quantity)	SI அலகு	SI அலகுக்கான சுருக்கம் (abbreviation)
நீளம்	மீட்டர்	m
பொருண்மை	கிலோகிராம்	kg
காலம்	செகண்ட்	s
மின்னோட்டம்	ஆம்பியர்	A
வெப்ப இயக்கவியலில் வெப்பநிலை	கெல்வின் [டிக்ரி கெல்வின் (°K) அல்ல]	K
பொருளின் அளவு	மோல் (mole)	மோல்* (mol)

இதனின்றும் பெறப்பட்ட அலகுகள்

இயற்பியல் அளவு	அலகின் பெயர்	குறியீடு
பரப்பு	வர்க்க மீட்டர்	m^2
கன அளவு	கனமீட்டர்	m^3
அடர்த்தி	$\frac{\text{கிலோ கிராம்}}{\text{கன மீட்டர்}}$	kgm^{-3}
திசைவேகம்	$\frac{\text{மீட்டர்}}{\text{செகண்டு}}$	ms^{-1}
திசைவேக முடுக்கம்	$\frac{\text{மீட்டர்}}{\text{செகண்ட்}^2}$	ms^{-2}

*இன்னும் ஒப்புக்கொள்ளப்படவில்லை,

பெறப்பட்ட SI அலகுகள்

இயற்பியல் அலகு	SI அலகின் பெயர்	SI அலகின் குறியீடு
விசை	ந்யூட்டன் (Newton)	N = kg. m/s²
வேலை, ஆற்றல், வெப்ப அளவு	ஜூல்	J = Nm
திறன்	வாட் (Watt)	W = J/s = Nm/s
மின்சுமை	கூலொம்	C = As
மின்னழுத்தம்	வோல்ட்	V = W/A
மின் தகைவு	ஃபாரட் (Farad)	F = As/V
மின் தடை	ஓம்	Ω = V/A

SI ஒழுங்கு முறையில் அடிப்படை அலகுகள் மீட்டர், கிலோ கிராம், செகண்ட் ஆதலால் அதனை m.k.s. (metre, kilogram second) முறை எனவும் அழைப்பர்.

CGS அலகுகளிலும் SI அலகுகளிலும் இயற்பியல் அளவுகள்

இயற்பியல் அளவு	பரிமாணம்	CGS அலகு	SI (அ) MKS (சார்பிலா) அலகு
நீளம்	L	சென்டி மீட்டர் (cm)	மீட்டர் (m)
பொருண்மை	M	கிராம் (g)	கிலோ கிராம் (kg)
காலம்	T	செகண்ட் (s)	செகண்ட் (s)
திசைவேகம்	L/T	cm/s	m/s
திசைவேக முடுக்கம்	L/T^2	cm/s²	m/s²
விசை	ML/T^2	டைன் (cm.g/s²)	ந்யூட்டன் (kg.m/s²)
ஆற்றல்	ML^2/T^2	எர்க் (g.cm²/s²)	ஜூல் (kg.m²/s²)
திறன்	ML^2/T^3	(g.cm³/s³)	வாட் (kg.m²/s³)

சில இடைத் தொடர்புகள்

1 டைன்	=	10^{-5} N (ந்யூட்டன்)
1 எர்க்	=	10^{-7} J (ஜூல்)
1 எலக்ட்ரான் வோல்ட் (ev)	=	$1{\cdot}602\times10^{-19}$ J
1 ஜூல்	=	1 Nm
1 மைக்ரான் (μ)	=	10^{-6}m

இனி இதுவரை பயின்ற சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்தி, சில கணக்குகளைத் தீர்க்கும் வழிமுறைகள் பற்றி, மேற்கோள் கணக்குகளுடன் படிப்போம். முதலில் மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் பற்றியும், பின்னர் மின்கலங்களின் மின் உந்து விசைகள் பற்றியும், இறுதியாக மின்கலவினைகளின் வெப்ப வியக்கக் குணங்களைக் கணக்கிடுவது பற்றியும் பயிலுவோம்.

எடுத்துக்காட்டுக் கணக்குகள்

கணக்கு 1.

$\frac{1}{3}Au^{3+} + e = \frac{1}{3}Au$ என்ற அரை மின்கல வினைக்கான நியம பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

இங்கு பயன்படுத்த வேண்டிய வாய்பாடு :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

E° மதிப்பு நியம மின்முனை அழுத்த அட்டவணையிலிருந்து எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. நாம் ஆய்வது எலக்ட்ரானேற்ற வினை. எனவே அரை வினைக்கான எலக்ட்ரானேற்ற மின்னழுத்தமே எடுத்துக் கொள்ளப்படவேண்டும். அரைவினையை மாற்றி $Au^{3+} + 3e = Au$ என எழுதியிருந்தாலும் மின்முனை அழுத்தம் மாறாது. அது எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்திருப்பதில்லை* (மேலும் நியம மின்முனை அழுத்த அட்டவணை மதிப்பை அவ்வாறே எடுத்துக் கொள்ளும்போது வினையில் ஈடுபட்டுள்ள எல்லாப் பொருள்களின் வினை வலிவுகளும் 1 என எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது). E° மதிப்பு வோல்ட்களிலும், ஃபாரடே கூலொம்/சமான எடை - அலகிலும் n, சமான எடை/மோல் - அலகிலும் பதிலிடப்படுகிறது. எனவே

---

*பயிற்சிக் கணக்கு 13

$$\Delta G^\circ = -\frac{\text{n சமான எடை}}{\text{மோல்}} \times \frac{\text{F கூலொம்}}{\text{சமான எடை}} \times \text{E வோல்ட்}$$

$= -$ nFE வோல்ட் × கூலொம் × மோல்$^{-1}$

$= -$ nFE ஜூல் × மோல்$^{-1}$

$= -(3) \times 96{,}500 \times (+1{\cdot}50)$ ஜூல்/மோல்

$= -4{,}34{,}250$ ஜூல்/மோல்

$= -\frac{4,34,250}{4\cdot184}$ காலரி/மோல்

[1 காலரி = 4·1840 ஜூல்கள்]

$= -103{\cdot}79$ கிலோ காலரி/மோல்

$= -4{\cdot}5006$ எலக்ட்ரான் வோல்ட்/மோல்

[23,061 காலரி = 1 எலக்ட்ரான் வோல்ட்]

நியம பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் ஒரு எதிர்க்குறி பெற்ற அளவாதலால் மேற்கண்ட வினை எழுதப்பட்டது போல் தன் விருப்பாக நிகழும்.

கணக்கு 2.

Zn^{2+} அயனிகளின் செறிவு 0·1 M என்றிருக்கும்போது, $Zn \mid Zn^{2+}$ மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

Zn^{2+} அயனிகளின் செறிவும், அவற்றின் வினை வலிவும் இங்கு சமம் என எடுத்துக்கொள்வோம். அவையிரண்டும் வினை வலிவுக் குணகத்தால் தொடர்புள்ளன ; அதாவது அவ்வயனிகளின் வினை வலிவுக் குணகம் ஒன்று எனப் புரிந்துகொள்கிறோம்.

மின்முனையின் அரை மின்கல வினை :

$$2e + Zn^{2+} \rightleftharpoons \underset{\text{(திண்)}}{Zn}$$

இங்கு பயன்படுத்த வேண்டிய சமன்பாடு :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{விளைபொருள்களின் வினைவலிவு}}{\text{வினைபடு பொருள்களின் வினை வலிவு}}$$

25° செ-ல் (இவ்வெப்ப நிலையில்தான் நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் அட்டவணைப் படுத்தப்பட்டுள்ளன.) மேற்கண்ட சமன்பாடு:

$$\text{E வோல்ட்} = \text{E}^\circ \text{ வோல்ட்} - \frac{2{\cdot}303 \times 8{\cdot}314 \text{ ஜூல்} \times 298^\circ(\text{டிகிரி})\text{A}}{\frac{\text{2 சமான எடை}}{\text{மோல்}} \times \frac{\text{96,500 கூலொம்}}{\text{சமான எடை}} \times \text{டிகிரி A} \times \text{மோல்}} \log \frac{1}{0{\cdot}1}$$

$$= -0{\cdot}76 \text{ வோல்ட்} - \frac{2{\cdot}303 \times 8{\cdot}314 \times 298}{2 \times 96500}$$

$$\frac{\text{ஜூல்} \times \text{டிகிரி } A \times \text{மோல்} \times \text{சமான எடை}}{\text{சமான எடை} \times \text{கூலொம்} \times \text{டிகிரி } A \times \text{மோல்}} \times \log \frac{0{\cdot}1}{1}$$

$$= -0.76 \text{ வோல்ட்} - 0.0296 \frac{\text{ஜூல்}}{\text{கூலொம்}}$$

$$= -0.76 \text{ வோல்ட்} - 0.0296 \text{ வோல்ட்}$$

$$= -0.7896 \text{ வோல்ட்}$$

Zn^{2+} அயனிகள் வினைவலிவு ஒன்று பெற்றிருக்கும்போது இது Zn மின்முனையின் தனி மின்முனை அழுத்தம் ஆகும். இதனை வேறு முறையிலும் கணக்கிடலாம்.

கணக்கு 3 :

$$Cd \mid \underset{(a=1)}{Cd^{2+}} \parallel KCl\ (IN),\ Hg_2Cl_2;\ Hg$$ என்ற

மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை, 25° செ-ல் : 0.6830 V எனக் கண்டறியப்படுகிறது. $Cd \mid Cd^{2+}$ மின்முனையின் நியம மின்முனை அழுத்தம் என்ன ?

இடது மின்முனையில் எலக்ட்ரான் நீக்கமும், வலது மின்முனையில் எலக்ட்ரான் ஏற்றமும் நிகழும்போது நடக்கும் மொத்த மின்கல வினையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

இடது மின்முனை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Cd} \rightleftharpoons \underset{(a=1)}{Cd^{2+}} + 2e$$

வலது மின்முனை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Hg_2Cl_2} \rightleftharpoons 2e + \underset{(\text{திரவ})}{2Hg} + \underset{(IN)}{2Cl^-}$$

மொத்த மின்கலவினை:

$$\underset{(\text{திண்})}{Hg_2Cl_2} + \underset{(\text{திண்})}{Cd} \rightleftharpoons \underset{(\text{திரவ})}{2Hg} + \underset{(IN)}{2Cl^-} + \underset{(a=1)}{Cd^{2+}}$$

$$E_{\text{மின்கலம்}} = \underset{(\text{எ.நீ.})}{E_{Cd}} + \underset{(\text{எ.ஏ.})}{E_{Hg_2Cl_2}}$$

$$\therefore 0.6830V = E_{Cd} + 0.2800V$$ [அட்டவணையிலிருந்து]

$$\therefore E_{Cd} = 0.4030 \text{ V}$$

வேறு முறையாலும் இதனைப் பெறலாம் :

$$E_{\text{மின்கலம்}} = E_{\text{வலது (எ.ஏ.)}} - E_{\text{இடது (எ.ஏ.)}}$$

$$0.6830V = 0.2800V - E_{\text{இடது (எ.ஏ.)}}$$

$$\therefore E_{\text{இடது (எ.ஏ.)}} = 0.6830V - 0.2800V$$

(அ) $E_{Cd} = 0.4030V$

இரண்டு மின்முனை அழுத்தங்களைத் தகுந்தவாறு கூட்டியோ கழித்தோ, அவற்றால் உருவான ஒரு கலத்தின் மின்உந்துவிசையைக் கணக்கிடலாமேயன்றி, வேறு ஒரு மின்முனை அழுத்தத்தைக் கணக்கிட இயலாது. இதனைப் பின்வரும் கணக்கு விளக்குகிறது.

கணக்கு 4 :

$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$ என்ற மின்முனை வினைக்கான நியம மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

இக்கணக்கீட்டிற்கு நியம மின்முனை அழுத்த அட்டவணையையே பயன்படுத்தவேண்டும். அவ்வட்டவணையில்,

$Fe^{2+} + 2e = Fe;$ $(E^\circ : -0.440V)$

$Fe^{3+} + e = Fe^{2+};$ $(E^\circ : +0.771V)$

என்ற இரண்டு மதிப்புகளே தரப்பட்டிருக்கின்றன. தரப்பட்டுள்ள அரைவினைகளைக் கூட்டினாலும், நமக்கு வேண்டிய அரைவினை கிடைக்கும். ஆனால் கொடுத்துள்ள E° மதிப்புகளைக்கூட்டி, வேண்டிய அரைவினைக்கான E° மதிப்பைப்பெற இயலாது.

இதற்காக E° மதிப்புகளிலிருந்து, இயைந்த அரைவினைக்கான ΔG° மதிப்புகளைக் கணக்கிட்டு அவற்றைக் கூட்டவேண்டிய அரைவினைக்கான ΔG° மதிப்பைப் பெறுகிறோம். இது இயலக் கூடியது; ஏனெனில் எந்தல்பியைப்போன்று, பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் ஒரு சேர்க்கைப் பண்பு. பின்னர், கிடைத்த ΔG° மதிப்பினின்று, மொத்த வினைக்கான E° மதிப்பு பெறப்படுகிறது.

	E°	ΔG^2	=	$-nFE^\circ$
$2e + Fe^{2+} \rightarrow Fe$	-0.440	$-2(-0.440)F$	=	$+0.880F$
$e + Fe^{3} \rightarrow Fe^{2+}$	$+0.731$	$-1(+0,771)$	=	$-0.771F$
$3e + Fe^{3+} \rightarrow Fe$				$+0.109F$

$\therefore + 0.109F \quad = -3(F)E^\circ$

$$\therefore \quad E^\circ = \frac{+0.109F}{-3F} = -0.036V$$

இனி மின்உந்து வரிசை அட்டவணையைப் பயன்படுத்தி சில வினைகளின் தன்னியல்புத் தன்மையை ஆய்வது பற்றிப் பார்ப்போம்.

கணக்கு 5.

காப்பர், சில்வர் இரண்டில் எவ்வுலோகம் எளிதில் எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறுகிறது? Cu^{2+}, Ag^+ இரண்டில் எந்த அயனி எளிதில் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறுகிறது? இவ்விரு வேதியினங்களையும், உலோகங்களையும் கொண்டு ஒரு கால்வானி மின்கலத்தை எவ்விதம் உருவாக்கலாம் எனக்காண்க.

காப்பர் குறைந்த மின்னழுத்தமுடையதால் அது எளிதில் எலட்ரான் நீக்கம் பெறுகிறது.

$$Cu^{2+} \; 2e \rightleftharpoons Cu; \qquad E^\circ = 0.345V$$
$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag; \qquad E^\circ = 0.800V$$

இதேபோல, சில்வர் அயனி அதிக மின்னழுத்தம் பெற்றிருப்பதால் அது எளிதில் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறுகிறது.

இவ்விரு மின்முனைகளையும் இணைக்கும்போது உருவாகும் மின் கலத்தின் மின்கலவினை தன்னியல்பாக நிகழ வேண்டுமெனின், அக்கலத்தின் மின்உந்துவிசை நேர்மதிப்புடையதாக இருக்க வேண்டும். அதற்காக எலக்ட்ரான் நீக்கம் எந்த மின்முனையில் எளிதில் நிகழ்கின்றதோ அதனை எதிர்க்குறி முனையாகவும், எலக்ரா னேற்றம் எளிதில் நிகழும் மின்முனை நேர்க்குறி முனையாகவும் அமையும்படி மின்கலம் எழுதப்படவேண்டும். அம்மின்கலம்:

$$\underset{}{Cu} \mid \underset{(a = 0.1)}{Cu^{2+}} \parallel \underset{(a = 0.1)}{Ag^+} \mid Ag$$

இடது மின்முனை :
எதிர்க் குறிமுனை :
எலக்ட்ரான் நீக்கம் : $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$; $E^\circ : -0.345V$
(எ.நீ.)

வலது மின்முனை :
நேர்க் குறிமுனை :
எலக்ட்ரான் ஏற்றம் : $2Ag^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ag$; $E^\circ : +0.800V$
(எ.ஏ.)

மொத்தவினை : $2Ag^+ + Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag$; E° : +0.455V
மி.க.

E° நேர்மதிப்புடையதால், மேற்கண்ட வினை தன்னியல்புடையது. எனவே நாம் மின்கலத்தை உருவாக்கியமுறை சரி. இதே முடிவை வேறுவிதமாகவும் பெறலாம்.

$$E^\circ_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{\text{வலது (எ.ஏ.)}} - E^\circ_{\text{இடது (எ.ஏ.)}}$$
$$= (0.800) - (0.345)$$
$$= +0.455 \text{ V}$$

இம்மதிப்பும் முன்கண்ட முடிவே சரியெனக் காட்டுகிறது.

கணக்கு 6.

1M ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்திலிருந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவை உண்டாக்க இரும்பைப் பயன்படுத்த இயலுமா? (HCl-ன் வினைவலிவுக்குணகம் ஒன்று எனக் கொள்க.)

இரும்பு ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியும் போது நிகழும் வேதிமாற்றத்தை இரண்டு அரைவினைகளாகக் கருதலாம். இரும்பு கரைந்து ஃபெர்ரஸ் அயனிகளாக மாறும்:

$$Fe \rightleftharpoons \underset{(a=1)}{Fe^{2+}} + 2e$$

இது எலக்ட்ரான் நீக்கவினை; $E^\circ_{\text{(எ.நீ.)}} = +0.440V$

மேலும், கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகள் அந்த எலக்ட்ரான்களை ஏற்று ஹைட்ரஜன் வாயுவாக மாறும். இது எலட்ரான் ஏற்ற வினை.

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons \underset{\text{(1 வாயு; 1. வ.ம.)}}{H_2}; \quad E^\circ_{\text{(எ.ஏ.)}} = 0.000V$$

இவ்விரண்டுவகை வினைகளும் முறையே நிகழும் $Fe \mid Fe^{2+}$,

$H^+ \mid H_2$; Pt ஆகிய மின்முனைகளை இணைத்து
(வாயு; 1 வ.ம.)

$$\underset{(a=1)}{Fe \mid Fe^{2+}} \parallel \underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{H^+ \mid H_2; Pt}$$

என்ற மின்கலத்தை உருவாக்கும்போது நிகழும் நிகரவினை :

$$Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + \underset{(\text{வாயு})}{H_2}$$

அந்த மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை : + 0.440V

எனவே இது ஒரு தன் விருப்பான வினை. இரும்பு உலோகத்தை அமிலத்திலிடும்போது இத்தகைய ஒரு மின்கலம் உருவாவதாகக் கருதலாம். எனவே அங்கு நடக்கும் ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றமும் ஒரு தன்விருப்புவினையே.

ஆகவே 1M ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்திலிருந்து ஹைட்ரஜனைப்பெற இரும்பைப் பயன்படுத்தலாம். கணக்குகள் 5,6 இரண்டிலும் நியம மின்உந்து விசைகள் பற்றிய கணக்கீடுகளையும் கவனித்தோம்.

இனி மின்கலங்களின் உந்து விசையுடன் தொடர்புற்ற வேறு சில குணங்களைப் பற்றியும் அறிவோம்.

கணக்கு 7.

$$Cd \mid Cd^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

என்ற மின்கலத்தின் E° மதிப்பை 25° செ-ல் கணக்கிடுக, அதன் மின்கலவினையை எழுதுக. அவ்வினையின் சமநிலை மாறிலியையும் கண்டுபிடிக்க.

இடது மின்முனை :
எதிர்க்குறிமுனை :
எலக்ட்ரான் நீக்கம் : $\underset{(\text{திண்})}{Cd} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$; $\underset{(\text{எ.ஏ.})}{E^\circ} = 0.403V$

வலது மின்முனை :
நேர்க்குறிமுனை :
எலக்ட்ரான் ஏற்றம்: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Cu}$; $\underset{(\text{எ.ஏ.})}{E^\circ} = 0.337V$

மொத்தவினை: $\underset{(\text{திண்})}{Cd} + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + \underset{(\text{திண்})}{Cu}$; $\underset{\text{மி.க.}}{E^\circ} = \underset{\substack{\text{வலது} \\ (\text{எ.ஏ.})}}{E^\circ} - \underset{\substack{\text{இடது} \\ (\text{எ.ஏ.})}}{E^\circ}$

$$= 0.337 - (-0.403)$$

$$= 0.740V$$

E° நேர்மதிப்புடையதால் மொத்தவினை எழுதியுள்ளவாறு மி.க.
தன் விருப்பாக நடக்கும் இயல்புடையது. அதாவது Cu^{2+} அயனிகளின் வினைவலிவு ஒன்று கொண்ட கரைசலிலிருந்து Cd, Cu-வை எளிதில் இடம் பெயரச்செய்யும். இவ்வினையின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம்,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = \frac{-2\times 96,500\times 0.740}{4.184} = -34,200 \text{ காலரிகள்.}$$

எனவே இவ்வினையின் சமநிலை மாறிலியை

$\Delta G^\circ = -RT\ln K$ என்ற சமன்பாட்டைக்கொண்டு

கணக்கிடலாம். $E^\circ = \dfrac{RT}{nF} \ln K$

$$0.740 = \frac{0.0592}{2} \log K$$

$$\text{அல்லது } \log K = \frac{0.740\times 2}{0.0592} = 25$$

$$K = 10^{25}.$$

$$\text{மின்கல வினையின் } K = \frac{a_{Cd^{2+}} . a_{Cu}}{a_{Cd} . a_{Cu^{2+}}} = \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = 10^{25}$$

$(a_{Cd} = 1 \;\; a_{Cu} = 1)$

அதாவது, சமநிலையில், இரு அயனிகளின் வினை வலிவுகளுக்கிடைப்பட்ட விகிதம் 10^{25}; அல்லது சமநிலையின்போது Cd^{2+} அயனிகளின் வினைவலிவு, Cu^{2+} அயனிகளின் வினைவலிவைப்போல் 10^{25} மடங்கு அதிகமாயிருக்க வேண்டும்.

மின்கலத்தினைத் தராமல், வெறும் மின்கல வினையை மட்டும் தந்தாலும் மேற்கண்டவாறு எல்லா மதிப்புகளையும் கணக்கிடலாம்.

கணக்கு 8.

$$\tfrac{1}{2} Cu + \tfrac{1}{2} Cl_2 \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} Cu^{2+} + 2Cl^- \text{ என்ற}$$
(திண்) (வாயு)

வினைக்கு, 25° செ-ல் E°, ΔG°, K ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் வினையைப் பிரித்து இரண்டு அரை மின்கல வினைகளாக எழுதலாம்:

$\frac{1}{2}$ Cu (திண்) $\rightleftharpoons$ $\frac{1}{2}$ Cu^{2+} + e : எலக்ட்ரான் நீக்கம்

$\frac{1}{2}$ Cl_2 (வாயு) + e $\rightleftharpoons$ Cl^- : எலக்ட்ரான் ஏற்றம்

மின்வேதியியல் மரபின்படி, இந்த அரைவினைகள் முறையே இடது, வலது பக்க மின்முனைகளில் நிகழ்வதால் மின்கலத்தை

$$Cu \mid Cu^{2+} \parallel Cl^- \mid Cl_2; Pt$$
(வாயு; 1 வ.ம.)

என எழுதலாம். எனவே

$$E^\circ_{\text{மி.க}} : E^\circ_{Cl^- \mid Cl_2, Pt} - E^\circ_{Cu^{2+} \mid Cu} - 1{\cdot}360 = 0{\cdot}337 = 1{\cdot}023V$$

இதிலிருந்து:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = \frac{96{,}500 \times 1{\cdot}023}{4{\cdot}184}$$

$$= -\ 23,\ 590 \text{ காலரிகள்}$$

$$\log K = \frac{nE^\circ}{0{\cdot}0592} = \frac{1 \times 1{\cdot}023}{0{\cdot}0592} = 17{\cdot}3$$

$$K = a_{Cl^-} \cdot a^{\frac{1}{2}}_{Cu^{2+}} \Big/ P^{\frac{1}{2}}_{Cl_2} = 2 \times 10^{17}$$

இதுவரை, மின்கல வினையில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்களின் வினைவலிவு ஒன்று ஆக இருக்கும்போது, நியம மின்உந்து விசையையும் அதனுடன் தொடர்புற்ற ΔG°, K மதிப்புகளையும் கணக்கிட்டோம். இதே போல அப்பொருள்கள் வேறு வினை வலிவுகள் பெற்றிருக்கும்போது மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடலாம்.

கணக்கு 9.

கீழ்க்கண்ட அரைவினைகளாலான மின்கலத்தை எழுதி அதன் மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடுக.

$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e;$ $(0.010M)$ $E^\circ = +\,2.34\,V$ (எ.நீ.)

$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn;$ $(0.1M)$ $E^\circ = -0.136V$ (எ.ஏ.)

மின்கலத்தை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$Mg \mid \underset{(0.010M)}{Mg^{2+}} \parallel \underset{(0.10M)}{Sn^{2+}} \mid Sn$$

மின்உந்து வரிசையில் $Mg \mid Mg^{2+}$ மேலிருப்பதால் அதன் எலக்ட்ரான் நீக்கவினை எளிதில் நிகழும். எனவே அதனை இடப்பக்கம் எழுதலாம்.

இடதுமின்முனை :

எதிர்க்குறிமுனை :

எலக்ட்ரான் நீக்கம் : $\underset{(\text{எ.நீ.})}{E} = E^{\circ}_{Mg \mid Mg^{2+}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Mg^{2+}]}{[Mg]}$

இங்கு நெர்ன்ஸ்ட் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி $\underset{(\text{எ.நீ.})}{E}$ மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். வினைவலிவுக்குப் பதிலாகச் செறிவையே பயன் படுத்தலாம். எனவே,

$$\underset{(\text{எ.நீ.})}{E} = 2.34 - \frac{0.0592}{2} \log 0.01$$

$$= +2.40V$$

இதேபோல

$$\underset{(\text{எ.ஏ.})}{E} = E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn} - \frac{0{\cdot}0592}{n} \log \frac{[Sn]}{[Sn^{2+}]}$$

$$= -0{\cdot}136 - \frac{0{\cdot}00592}{2} \log \frac{1}{0{\cdot}1}$$

$$= -0{\cdot}166\ V$$

எனவே $\underset{\text{மி.க.}}{E} : \underset{(\text{எ.நீ.})}{E} + \underset{(\text{எ.ஏ.})}{E} = (+2{\cdot}40) + (-0{\cdot}166) = 2{\cdot}23V$

அல்லது $\underset{\text{மி.க.}}{E} : \underset{\substack{\text{வலது} \\ (\text{எ.ஏ.})}}{E} - \underset{\substack{\text{இடது} \\ (\text{எ.ஏ.})}}{E} - 0{\cdot}166 - (-2{\cdot}40) = 2{\cdot}23\ V$

இனி மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையிலிருந்து வெப்ப இயக்கக் குணங்களைக் கணக்கிடுவதைக் கவனிப்போம்.

கணக்கு 10.

$\underset{(\text{திண்})}{Pb; PbCl_2} \mid KCl \mid \underset{(\text{திண்})}{AgCl}; Ag$ என்ற மின்கலத்திற்கு

25° செ-ல் மின்உந்து விசையும், அதன் வெப்பநிலைக் குணகமும் முறையே $0{\cdot}4902V$, $0{\cdot}000186V$. டிக்ரி$^{-1}$ ஆகும். அம்மின்

கலத்தில் நிகழும் வினையை எழுதி. அதன் ΔG, ΔH, ΔS மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

மின்கலத்தை எழுதியுள்ளவாறு, லெட் மின்முனை எதிர்க்குறிமுனையாகும். எனவே அரைவினைகள் :

இடது மின்முனை :

எதிர்க்குறிமுனை : $Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$

எலக்ட்ரான் நீக்கம் : $Pb^{2+} + 2\,Cl^- \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{PbCl_2}$

$$Pb + 2\,Cl^- \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{PbCl_2} + 2e$$

வலது மின்முனை :

நேர்க்குறிமுனை :

எலக்ட்ரான் ஏற்றம் : $\underset{(\text{திண்})}{2\,AgCl} + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2Cl^-$

மொத்த வினை : $Pb + \underset{(\text{திண்})}{2AgCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{PbCl_2} + 2Ag$

இங்கு $n = 2$; எனவே $\Delta G = -2 \times 96{,}500 \times 0{\cdot}4902$ J. மோல்$^{-1}$

$$= \frac{-2 \times 96{,}500 \times 0{\cdot}4902}{4{\cdot}184 \times 1000} \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1}$$

$$= -\ 22{\cdot}6 \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1}$$

$$\Delta H = -\, nF + nF\ T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

$$= (-2 \times 96{,}500 \times 0{\cdot}4902)$$

$$+ \ [2 \times 96{,}500 \times (-0{\cdot}000186)] \text{ J. மோல்}^{-1}$$

$$= -2 \times 96{,}500\ [0{\cdot}4902 + (298 \times 0{\cdot}000186)] \text{ J. மோல்}^{-1}$$

$$= -2 \times 96{,}500 \times 0{\cdot}5456 \text{ J. மோல்}^{-1}$$

$$= \frac{-2 \times 96{,}500 \times 0{\cdot}5456}{4{\cdot}184 \times 1000} \text{ கி. காலரி மோல்}^{-1}$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

$$= 2 \times 96{,}500 \times (-0{\cdot}000186) \text{ J. டிக்ரி}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$= \frac{-2 \times 96,500 \times 0 \cdot 000186}{4 \cdot 184} \text{ காலரி டிக்ரி}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$= -8 \cdot 59 \text{ காலரி டிக்ரி}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$= -8 \cdot 59 \text{ என்ட்ரபி அலகுகள்}$$

[1 என்ட்ரபி அலகு = 1 காலரி டிக்ரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$]

இதுவரை சில தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட மாதிரிக் கணக்குகளைப் பார்த்தோம். இனி நாம் பயின்ற எல்லா அடிப்படைகளும் பயன்படும் சில பயிற்சிக் கணக்குகள் தரப்படுகின்றன. இவற்றைத் தீர்ப்பது, அடிப்படைகளை எளிதில் புரிந்து கொள்ளவும் நினைவில் வைத்துக் கொள்ளவும் உதவும்.

பயிற்சிக் கணக்குகள்

(அத்தியாயங்கள் 2 முதல் 5 வரை)

1. $Mg \mid Mg^{2+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$ என்ற மின்கலத்தைப் படமாக வரைக. படத்தைக் கொண்டு (i) மின் முனைகளின் குறிகள் (ii) எதிர்மின்முனை, நேர்மின்முனை (iii) அயனிகள் நகரும் திசைகள் (iv) மின்முனை வினைகள் (v) மின்கல மின்னழுத்தம் ஆகியவற்றைப் பெறுக.

2. மந்த (inert) மின்முனைகளுக்கிடையில், நீரிய நிக்கல் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலை மின்னாற்பகுக்கத் தேவையான மின் கலத்தினை வரைபடமாக வரைக. படத்தில் மின்கண்டவற்றைக் குறிப்பிட்டுக் காட்டுக. (i) நேர், எதிர் மின்முனைகள் (ii) மின்முனை களின் குறிகள் (iii) அயனிகள் நகரும் திசைகள் (iv) எலக்ட்ரான்கள் நகரும் திசை (v) மின்முனை வினைகள்.

3. நியம மின்முனை அட்டவணையிலிருந்து பின்வருவன வற்றைத் தேர்ந்தெடுக்க.

(i) Sn-ஐ Sn^{2+} -ஆக மாற்றக்கூடிய ஆனால் Ag-ஐ Ag^{+} -ஆக மாற்றாத ஓர் எலக்ட்ரான் நீக்கும் பொருள்.

(ii) I^{-}-ஐ I_2-ஆக மாற்றக்கூடிய ஆனால் Br^{-}-ஐ, Br_2-ஆக மாற்றாத எலக்ட்ரான் நீக்கி.

(iii) Zn^{2+}-ஐ Zn-ஆக மாற்றக்கூடிய ஆனால் Mg^{2} -ஐ Mg-ஆக மாற்றாத எலக்ட்ரான் வழங்கும் பொருள்.

(iv) Br_2-ஐ Br^{-} -ஆக மாற்றக்கூடிய ஆனால் Cu^{2+}-ஐ Cu-ஆக மாற்றாத எலக்ட்ரான் வழங்கி.

4. கீழ்க்கண்ட வினைகள். தன் விருப்பாக நடக்குமா நடக்காதா என முன்னுரைக்க அவை தன் விருப்பாக நடக்கும் வகையில் அவ்வினைகளை சமன்பாடுகளாக எழுதுக.

(i) Cd^{2+}, Cd-ஆக நிக்கல்-ஆல் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறுதல்.

(ii) Cu^{2+} அயனியால், Sn, Sn^{2+} -ஆக எலக்ட்ரான் நீக்கப் படுதல்.

(iii) Ag உலோகத்தால் I_2, I^- -ஆக எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறுதல்.

(iv) MnO_4^-, Mn^{2+} - ஆக, Br^- அயனியால் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறுதல்.

(v) Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$ ஆக MnO_4^--ஆல் எலக்ட்ரான் நீக்கப் படுதல்.

5. பின்வரும் நியம மின்முனை அழுத்தங்களிலிருந்து,

$$3e + Au^{3+} \rightleftharpoons Au; \quad E^0 = +1{\cdot}50V$$

$$e + Au^{+} \rightleftharpoons Au; \quad E^0 = +1{\cdot}69V$$

$2e+Au^{3+} \rightleftharpoons Au^+$ என்ற அரைவினைக்கான மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

6. நடுநிலைக் கரைசலில் (H^+ அயனிச்செறிவு = OH^-அயனிச் செறிவு$=10^{-7}$M) கீழ்க்கண்ட அரைவினைகளுக்கான மின்னழுத் தங்கள் தரப்பட்டுள்ளன :

$$2e + H_2O \rightleftharpoons 2OH^- + H_2 ; \quad E = -0{\cdot}414V$$

$$4e + 4H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \quad ; \quad E = +0{\cdot}815V$$

வாயுக்கள் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும், அயனிகள் 1·0M செறிவும் (வினைவலிவு ஒன்று) பெற்றுள்ளபோது இந்த மின் முனைகளின் நியம மின்னழுத்தங்களையும், இவற்றால் உருவாக்கப் படும் மின்கலத்தில், ஒரு தன்னிச்சை வினை நிகழும்போது கிடைக்கும் மின் உந்துவிசையையும், அவ்வினையின் சமநிலை மாறிலியையும் கணக்கிடுக.

7. $5e + 8H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

என்ற அரைவினையின் மின்முனை அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக. H^+ அயனிச் செறிவு 4·00M எனவும், மற்றவற்றின் செறிவு

ஒன்று எனவும், செறிவும் வினைவலிவும் சமம் எனவும் கொள்க. அரைவினையின் நியம மின்முனை அழுத்தம் $+1\cdot51$V ஆகும்.

8. $Co \mid \underset{(0\cdot010M)}{Co^{2+}} \parallel \underset{(0\cdot500M)}{Pd^{2+}} \mid Pd$

என்ற மின்கலத்தின் (i) E (ii) ΔG ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

$E^\circ_{Co^{2+} \mid Co} = -0\cdot28V$

$E^\circ_{Pd^{2+} \mid Pd} = +0\cdot99V$

9. $Zn \mid \underset{(a=0\cdot5)}{ZnCl_2} \mid AgCl;$ Ag (திண்)

என்ற மின்கலத்திற்கான மின்கலவினையை எழுதுக. இவ்வினையின் E°, E, ΔG, ΔG° மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

10. H_2 (வாயு; 1 வ.ம.) + I_2 (திண்) $\rightleftharpoons$ 2HI (a = 1)

என்ற வினை நிகழும் மின்கலத்தை எழுதுக. இவ்வினைக்கான E°, ΔG°, K ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக. இவ்வினையை மாற்றி

$\frac{1}{2}H_2$ (வாயு; 1 வ.ம.) + $\frac{1}{2}I_2$ (திண்) $\rightleftharpoons$ HI (a = 1)

என எழுதும்போது மேற்கண்ட மதிப்புகளில் நிகழும் மாற்றங்கள் என்ன ?

11. $Fe^{2+} + Ag^{+} \rightleftharpoons Ag + Fe^{3+}$

என்ற வினைக்கு, 25° செ-ல் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக. ஒரு $0\cdot05$M ஃபெர்ரிக் நைட்ரேட் கரைசலில், தேவைக்கதிகமான நுண்ணிய வெள்ளித்துகள்களைச் சேர்த்தபின், சமநிலையில் சில்வர் அயனிகளின் செறிவைக் கணக்கிடுக (செறிவும் வினைவலிவும் சமம் எனக் கொள்க.)

12. $Zn \mid \underset{(0\cdot555M)}{ZnCl_2} \mid AgCl;$ Ag (திண்)

என்ற மின்கலம் மின்னோட்டம் தரும்போது நிகழும் மின்கல வினையினை எழுதுக. அதன் ΔG, ΔS, ΔH ஆகியவற்றை

25° செ-ல் கணக்கிடுக. 25° செ-ல் $E_{மி.க.} = 1 \cdot 015V$;

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -4 \cdot 02 \times 10^{-4}, \text{ வோல்ட் டிக்ரி}^{-1}$$

13. சில்வர் அரை மின்கலத்தின் E மதிப்பு, அரை மின்கல வினையை

$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$ அல்லது

$2 Ag^{+} + 2e \rightleftharpoons 2 Ag$ என

எவ்வாறு எழுதினாலும் மாறுவதில்லை எனக் காட்டுக.

[குறிப்பு : $2 \log x = \log x^2$; $\log \frac{1}{x^2} = \log x^{-2} = -2 \log x$]

14. $Ag; \underset{(திண்)}{Ag_2SO_4} \mid \underset{(பூரிதக்கரைசல்)}{Hg_2SO_4} \mid \underset{(திண்)}{Hg_2SO_4}; Hg$

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை 25°செ-ல் $0 \cdot 140V$; அதன் வெப்பநிலைக் குணகம் $0 \cdot 00015V/°$ செ. (i) மின்கல வினையை எழுதுக. (ii) மின்கல வினையின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் காண்க. (iii) மின்கல வினையின் ΔH, ΔS ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக. (iv) மின்கலவினை நிகழும்போது மின்கலம் வெப்பத்தை ஏற்கிறதா? அல்லது வெளி விடுகின்றதா? (v) Hg, $\underset{(திண்)}{Ag_2SO_4}$, $\underset{(திண்)}{Hg_2SO_4}$ இரு உப்புகளின் பூரிதக் கரைசல் கொஞ்சம் ஆகியவற்றைக் கலக்கும்போது, இறுதியாகக் காணப்படும் திண்ம நிலைமைகள் என்னென்ன? எவ்வெவ்வளவு?

15. நீரில் 25° செ-ல் அயொடினின் கரை திறன் $0 \cdot 00133$ மோல். லிட்டர்$^{-1}$.

$\underset{(திண்)}{I_2} + 2e \rightleftharpoons 2I^-$; $E^0 = +0 \cdot 5355V$

$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$; $E^0 = +0 \cdot 5365V$

$[I^-] = 1 \cdot 00M$ இருக்கும் அயொடினின் பூரிதக் கரைசலில் I_3^- அயனியின் செறிவு என்ன?

16. Cu - ஐ Cu^{2+} ஆக மாற்றுவது சுலபமா? அல்லது Cu^+ - ஆக மாற்றுவது எளிதா? விடைக்குக் காரணம் கூறுக. $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$ என்ற வினைக்கான சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக.

17. செவித்துணை(hearing aid)க்குத் திறமையுடன் ஆற்றல் வழங்கும் மின்கலம் ஒன்றில் Zn, KOH, H_2O, HgO, Hg ஆகிய வேதிப்பொருள்கள் அடங்கியுள்ளன. Zn, KOH ஆகியவை உபயோகிக்கப்பட்டு, Hg உலோகமாகக் கிடைக்குமாறும், பொட்டாசியம் ஸிங்கேட் உருவாகுமாறும் நிகழும் மின்கல வினையை முறையாக எழுதுக.

18. நீரியக் கரைசல்களில், $-3 \cdot 0$V-க்கு அதிகமான எதிர் மதிப்பும் $+2 \cdot 0$V-க்கு அதிகமாக நேர்மதிப்புமுடைய நியம மின்னழுத்தங்கள் பெறப்படுவதில்லையே அது ஏன் ?

6. சோதனைச் செய்முறைகள்

[வோல்ட்மானியும் மின்னழுத்தமானியும்—போகெண்டார்ஃப் ஈடாக்கும் முறை—நியம நோக்கீட்டு மின்முனைகள்—நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை-துணை நியம நோக்கீட்டு மின்முனைகள்—காலமல் மின்முனை—சில்வர்-சில்வர் குளோரைடு மின்முனை—சல்ஃபேட்டு நோக்கீட்டு மின் முனைகள்.]

இதுவரை மின்முனை அழுத்தங்களையும், மின்கலங்களின் மின்னழுத்த வேறுபாடுகளையும், எவ்வாறு சில அடிப்படை விதிகளைக் கொண்டு கணக்கிடலாம் என்று மட்டுமே கண்டோம். அது ஓர் அறிமுறை ஆய்வு. இவ்வத்தியாயத்தில் அந்த மின்னழுத்தங்களையும் மின்உந்து விசைகளையும் எவ்வாறு சோதனைமூலம் அளவிடலாம் எனக் காண்போம். மின்முனை அழுத்தங்களை, மின்கல உந்துவிசை மூலமே பெற்றாகவேண்டும். எனவே மின்னழுத்த வேறுபாடுகளை அளக்கும் முறைகளை முதலில் கவனிப்போம்.

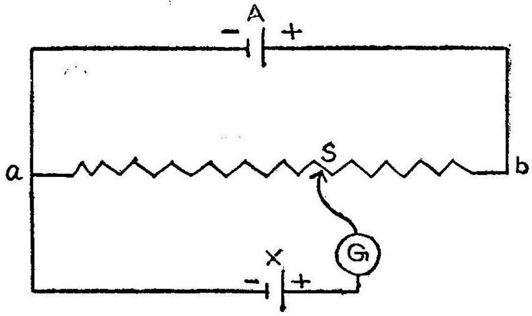
வோல்ட்மானியும் (voltmeter) மின்னழுத்தமானியும்

ஒரு மின்கலத்தின் இரு மின்முனைகளையும் ஒரு மின்னோட்டமானியுடன் இணைக்கும்போது, மானியின் முள் ஒரு பக்கமாக விலகுகிறது. இதன் காரணம் மின்கலத்திலிருந்து மின்னோட்டம் வெளி அரைச் சுற்றுக்குப் பாய்வது ஆகும். முள் விலகும் திசை, எந்த மின் முனையிலிருந்து எந்த மின்முனைக்கு மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது எனக்காட்டும். எனவே எது மின்னழுத்தம் அதிகம் பெற்றது, எந்த மின்முனை மின்னழுத்தத்தில் குறைந்தது எனத் தெரிந்துவிடும். இவ்வாறு மின்முனைகளுக்கிடையில் எவ்வளவு மின்னழுத்த வேறுபாடு ஏற்பட்டுள்ளது என அறிவதே மின்னழுத்த வேறுபாடு அல்லது மின்உந்து விசையை அளத்தலாகும். அதற்காக பொதுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் கருவி வோல்ட் மானியாகும். மின்கலத்தின் வெளி அரைச் சுற்றிலிருந்து கால்வனோ

மானியை நீக்கிவிட்டு வோல்ட் மானியை இணைப்பின், மின்கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாடு தெரிந்து கொள்ளப்படும். ஆனால் இம்முறையில் ஒரு சீரிய இடர்ப்பாடு உள்ளது. சரியான மின்னழுத்த வேறுபாடுகளைப் பெறுவதற்கு இம்முறை உதவாது. ஏனெனில் அப்போது வோல்ட்மானியே, மின்கலத்திலிருந்து சிறிது மின்னோட்டத்தை இழுத்துக் கொள்கிறது. இதனால் மின்கலத்தில் ஒரு நிகர மின்கலவினை ஏற்பட ஏதுவாகிறது. அப்போது மின்முனைகளைச் சுற்றியுள்ள மின்பகுளியில் செறிவுமாற்றங்கள் விளைவதால் மின்முனைச் சமநிலைகள் குலைந்து போகின்றன. மேலும் இழுத்துக் கொள்ளப்படும் மின்னோட்டம் கணிசமான அளவில் இருப்பின் மின்உந்து விசையின் ஒருபகுதி, மின்கலத்தின் அகமின்தடை(internal resistance)யை ஈடுசெய்யப் பயன்படுத்திக் கொள்ளப்படும். இக்காரணங்களாலேயே மின்கலங்களின் மின்னழுத்த வேறுபாடுகள், வோல்ட் மானிகளால் அளவிடப்படுவதில்லை. பதிலாக மின்னழுத்தமானிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவற்றிற்கு சமநிலைச் சூழல்களில் மிக நுண்ணிய அளவு மின்னோட்டமே தேவைப்படுகின்றது.

போகண்டார்ஃப் ஈடாக்கும் முறை :

மின்உந்து விசையை அளவிடும் மின்னழுத்த மானிகள் போகொண்டார்ஃப் (Poggendorf)-ன் ஈடாக்கும் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் இயங்குகின்றன. இம்முறையில் எந்த மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையை அளவிடுகிறோமோ அவ்விசை ஒரு தெரிந்த மின்உந்து விசையால் எதிர்க்கப்பட்டு இரண்டும் சமநிலையாக்கப்படுகிறது, (balanced) இவ்வமைப்பு படத்தில் (6-1) விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் (6.1) போகெண்டார்ஃப் ஈடாக்கும் முறை

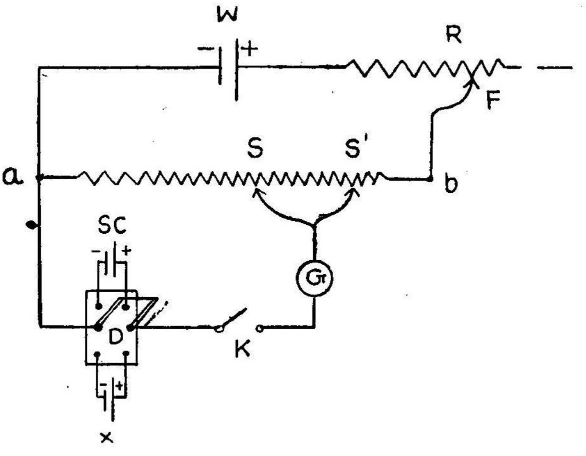
A தெரிந்த மின்னழுத்த வேறுபாடு, E_A கொண்ட மின்கலம். இதன் மின்உந்துவிசை ab என்ற சீரான மின்தடையுடைய கம்பியின் குறுக்கே அழுத்தப்படுகிறது. X, தெரியாத (அளவிட வேண்டிய) மின்உந்துவிசை E_{X}, கொண்ட மின்கலம் இதனை சோதனை மின்கலம் எனலாம். இம்மின்கலமும், A-யின் மின்னழுத்தத்தை எதிர்க்குமாறு abயுடன் இணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இரண்டு மின்கலங்களும் சமநிலை அடையும் இடத்தை abயில் கண்டறிய ஓர் இழைவிணைப்பு (sliding contact), C உதவுகிறது. அதனை abயின் பல்வேறு இடங்களில் பொருத்தி சமான (சமநிலை)ப் புள்ளியைப் பெறலாம். இதனைக் காட்டுவது மின்னோட்டங்காட்டி, G. சமநிலைப் புள்ளியின் இருபக்க மின்உந்து விசைகளும் ஒன்றையொன்று சமமாக எதிர்ப்பதால், எப்பக்கமும் மின்னோட்டம் நிகழ்வதில்லை. அதாவது மின்னோட்டங் காட்டியில் முள்விலகல் இருக்காது. இதனை பூஜ்ய விலகல் (null deflection) என்பர். சமநிலைப்புள்ளி s எனின், as, sb இரண்டையும் ab-யின் நீளத்திலிருந்து பெறலாம். E_A-ன் மின்உந்துவிசை ab முழுவதின் மீதும் அழுத்தப்படுவதால். தடையின் வழியாகப்பாயும் ஒரு குறிப்பிட்ட மின்னோட்டத்தில் E_A, ab-க்கு விகித சமமுடையதாயிருக்க வேண்டும். அதேபோல E_X, as-ன்மீது மட்டுமே விநியோகிக்கப் படுவதால் E_X, as-க்கு விகித சமமுடையது. எனவே

$$\frac{E_X}{E_A} = \frac{as}{ab} = \text{அல்லது } E_X = \frac{as}{ab} E_A \qquad \ldots \quad (6.1)$$

வலது பக்கமுள்ள அத்தனை அளவுகளும் தெரிவதால் E_X கணக்கிடப்படுகிறது.

இங்கு E_A, E_X-ஐவிட அதிக மதிப்பு பெற்றிருக்கவேண்டும். தடை ab சீரானதாக இருக்கவேண்டும். மின்னோட்டமானி, கணிசமான மின்னோட்டப் பாய்வின்றி, துல்லியமாக (precise) சமநிலைப் புள்ளியைக் காட்டும் திறன் படைத்திருக்கவேண்டும். இந்த நிபந்தனைகள் பொருந்திவரின், சோதனை மின்கலத்தின் மின்வேதியியற் சமநிலையைக் குறைக்காமல், மீள் தன்மைக்கு மிக மிக நெருங்கிய சூழ்நிலைகளில், எந்த மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசையையும் நாம் சோதனை முறைகளில் அளந்தறியலாம்.

சிலசமயம் மின்னழுத்தத்தை நேரடியாக அளந்தறிய மின்னழுத்தமானி அமைப்பை சற்று மாற்றி அமைப்பர். இது படம் 6.2-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 6.2 நேரடியாக மின்னழுத்தம் காட்டும் (direct reading) மின்னழுத்தமானி

W பணிபுரி மின்கலம் ஆகும். மாறும் மின்தடை R-ன் வழியாக வோல்ட்களால் அளவிடப்பட்ட ab-யின்மீது, அம்மின் கல மின்உந்துவிசை பொருத்தப்படுகிறது. இதற்கு எதிராக சோதனை மின்கலத்தின் அளவிடப்பட வேண்டிய மின் உந்து விசையையோ அல்லது, நியம மின்கலத்தின் மாறு மின் உந்து விசையையோ, இரட்டை முனை—இரட்டை இணைப்பு மின்குமிழ் D-(double pole double throw switch)யின் மூலமாகப் பொருத்தலாம். முன்போலவே மின்சுற்றில் மின்னோட்டமானி ஓர் இணைப்புப் பொறியின் (key) மூலம் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது. X-ன் மின் உந்துவிசையை அளப்பதற்குமுன், இழைகம்பி (sliding wire) (ab)யினை நியமமாக்க வேண்டும். இதற்காக நியம மின்கலத்தை மின்சுற்றில் இணைத்து (D-ஐ SC பக்கம் தள்ளி) இழையிணைப்பு F-ஐ R-ன் மீது நகர்த்தி மின்னோட்டமானியின் துணையால் சமநிலைப் புள்ளியைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். அது S′ எனக் கொள்வோம். அப்போது நியம மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையான 1·0183V aS′-க்கு இடையில் விநியோகிக்கப் பட்டுள்ளது எனலாம். அப்போது abயின் மீது ஏதாவது ஒரு புள்ளியில் குறிக்கப்பட்டுள்ள மின் உந்துவிசையும், உண்மை யிலேயே அப்புள்ளியில் பொருத்தப்படும் மின் உந்துவிசையும் ஒன்றுகி விடுகிறது. அதாவது மின்னழுத்தமானி நியமமாக்கப் பட்டு விட்டது.

இனி R-ஐ மாற்றியமைக்கக் கூடாது. E_X-ன் மதிப்பை அளவிட, D-ஐ X-ன் பக்கம் தள்ளவேண்டும். அப்போது

சோதனை மின்கலம் மின்சுற்றில் இணைக்கப்பட்டுவிடும். இப்போது முன்போலவே C-ஐ ab-ன் மீது நகர்த்தி மின்னோட்டமானியின் பூஜ்யவிலகல் கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. அப்போது சமநிலைப்புள்ளி S எனக்கொள்வோம். S-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ள மின்னழுத்த அளவு X-ன் மின் உந்துவிசை மதிப்பை நேரடியாகத் தருகிறது.

சோதனைக் கூடங்களில் பயன்படுத்தப்படும் மின்னழுத்தமானிகளில், ab ஒரு தனிப்பகுதியாக இல்லாமல், வோல்ட்டின் பின்னங்களாகப் பிரிக்கப்பட்ட சிறு மதிப்புகள் கொண்ட பல சுருள்கள் வரிசையாய் அமைக்கப்பட்டிருக்கும். இவற்றின்மூலம் $1\cdot6$ வோல்ட்கள் வரை, 1×10^{-4} வோல்ட் அளவிற்குத் துல்லியமாக மின்னழுத்தங்களைக் கணக்கிட இயலும். சில மின்னழுத்த மானிகளில் 1×10^{-7} வோல்ட் அளவிற்குத் துல்லியமான அளவீடுகள் பெற இயலும். அப்போது மின்னோட்டமானி மிக மிக நுட்பமானதாக (sensitive) இருக்கவேண்டும்.

சோதனைச் செய்முறைகளில் பயன்படும் நியம மின்கலங்களில் குறிப்பிடத்தக்கது வெஸ்டன் பூரித நியம மின்கலம். இதன் அமைப்பு பற்றி முன்பு (அத்தியாயம் 2) விரிவாகப் பயின்றோம். இதன் மின் உந்துவிசை கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் பெறப்படுகிறது.

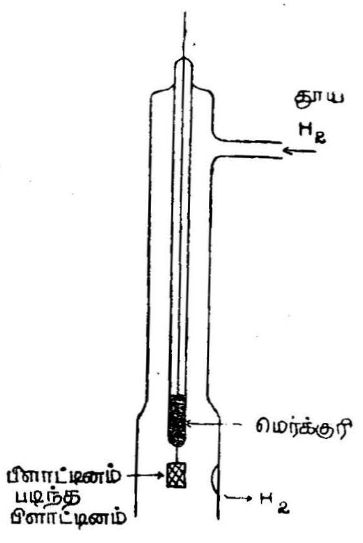
$$E = 1\cdot01830 - 4\cdot06\times10^{-5}\,(t-20) - 9\cdot5\times10^{-7}\,(t-20)^2 \qquad \ldots\ (6\cdot2)$$

t-வெப்பநிலை (°C). இதன்படி 20° செ-ல் மின் உந்துவிசை $1\cdot0183$V ஆகும்; 25° செ-ல் இது $1\cdot01807$V ஆகும். சில சமயம் அபூரித மின்கலங்களும் பயன்படுத்தப்படும். இது ஓர் இரண்டாம் நிலை நியம மின்கலமே. இது பூரித மின்கலத்தைவிடக் குறைந்த வெப்பநிலைக் குணகம் பெற்றுள்ளது. இதன் மின் உந்துவிசை 20° செ-ல் $1\cdot0186$V ஆகும்.

நியம நோக்கீட்டு மின்முனைகள்

இவ்வாறு அளவிடப்பட்ட மின்கல மின் உந்துவிசைகளினின்றும், அவற்றில் அடங்கும் மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களைக் கணக்கிடலாம். இதற்கு ஏதேனும் ஒரு மின்முனையின் மின்னழுத்தம் தெரிந்திருக்க வேண்டும். அதனை எவ்வாறு அளப்பது என ஒரு சிக்கல் விளைகிறது. இதனைத் தவிர்க்க ஒரு மின்முனையை நியம மின்முனை எனப் புனைந்து கொள்கிறோம்; மேலும் அதன் மின்முனை அழுத்தம் பூஜ்யம் எனவும் எடுத்துக் கொள்கிறோம். அது விதிக்கட்டுப்பாடற்ற மின்னழுத்த பூஜ்யம்

(arbitrary potential zero) எனப்படுகிறது. இவ்வாறு தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நியம மின்முனையே ஹைட்ரஜன் மின்முனையாகும். இவ்வாறு எல்லா மின்முனைகளும் ஹைட்ரஜன் மின்முனையுடன் இணைக்கப்படும்போது உருவாகும் மின்கலங்களின் மின் உந்து விசையே அந்தந்த மின்முனைகளின் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்களாகும். சோதனைச் சூழ்நிலைகள் முன்பு கண்டதுபோல நியம நிலைகளில், அதாவது 25° செ-யிலும் 1 வ.ம. அழுத்தத்திலும், வினையில் ஈடுபட்டுள்ள பொருள்கள் அனைத்தும் வினைவலிவு ஒன்று பெற்றும் இருப்பின், அவை நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் எனப்படுகின்றன. இவ்வாறு ஒற்றை மின்முனை அழுத்தங்கள் ஹைட்ரஜன் அளவின் வழியாகத் தரப்படுகின்றன. இம்முறையில் எல்லா மின்முனைகளும், ஹைட்ரஜன் மின்முனையுடன் நோக்கிடப்படுவதால், பின்னது நியம நோக்கீட்டு மின்முனை (standard reference electrode) எனப்படுகிறது. இதைத் தவிர வேறு பல நோக்கீட்டு மின்முனைகளும் உள்ளன. அவை இரண்டாம் நிலை அல்லது துணை (subsidiary) நோக்கீட்டு மின்முனைகள் எனப்படுகின்றன. இவற்றைப்பற்றி இங்கு விரிவாக ஆய்வோம்.



ஹைட்ரஜன் மின்முனை :

படம் 6.3 ஹில்டெப்ராண்ட் மாதிரி அமைப்பு

நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனை

இது ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள் தன்மையுள்ளது. ஒரு வ.ம. அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜன் வாயு, வினைவலிவு ஒன்று பெற்ற ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் மீள் தன்மை பெற்றிருக்கும் போது, எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும், இதன் மின்னழுத்தம் பூஜ்யம் என எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இந்த மீள் சம நிலையை உருவாக்குவது எப்படி? இதற்காக பலவித அமைப்புகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. அவற்றுள் குறிப்பிடத் தக்கது ஹில்டெப்ராண்ட் மாதிரி (Hildebrand type) ஹைட்ரஜன் மின் முனை ஆகும் (படம் 6·3).

இதில் ஒரு பிளாட்டினத்தகடு, மின்முனை உலோகமாகப் பயன் படுகிறது. சிறு அளவு லெட் அசெட்டேட் சேர்ந்த க்ளோரோ ப்ளாட்டினிக் அமிலத்தில் இவ்வுலோகத்தை ஒரு மின்வாயாகப் பயன்படுத்தி மின்னாற்பகுத்து, அதன்மீது ஒரு மெல்லிய, சீரான பிளாட்டின நுண்படிவு (fine deposit) பெறப்படுகிறது. இப்போது பளபளப்பான பிளாட்டினம் ஒரு கரிய தகடாக மாறிவிடுகிறது. பிளாட்டினக் கம்பியுடன் இணைந்த இத்தகட்டை ஒரு சிறு கண்ணாடிக் குழாயின் முனையில் வைத்து இணைத்து, முனை உருக்கி மூடப்படுகிறது. கண்ணாடிக் குழாயில் சிறிது பாதசரம் எடுத்துக் கொண்டு, ஒரு தகுந்த இணைக்கும் கம்பியை அதனுள் நுழைத்தால் மின்முனை உருவாகிறது. பின்னர் அத்தகட்டின்மீது ஹைட்ரஜன் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி பெற்று கரைசலுடன் சமநிலை பெற, ஒரு வெளிக் குழாயினுள் இம்மின்முனை செருகப்படுகிறது. அதன் மேற்புறம் உள்ள பக்கக்குழாயின் வழியாக ஹைட்ரஜன் உட் சென்று சற்று அகன்ற அடிப்பாகத்தில் உள்ள துளையின் வழியாக வெளியேறும். அப்போது கரிய பிளாட்டினத் தகட்டின் பாதி கரைசலில் அமிழ்ந்திருப்பதால் உள்செல்லும் ஹைட்ரஜன் வாயு, கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடன் சமநிலை எய்துவது சுலபமாகிறது.

இந்த மின்முனை நிறைவான முறையில் இயங்க வேண்டு மெனின் பல முன்னெச்சரிக்கைகளைப் பின்பற்றுதல் மிக அவசியம். முதலில் ஹைட்ரஜன் வாயு தூய்மையானதாக உட்செலுத்தப்பட வேண்டும். ஆக்ஸிஜன் முதலிய மாசுகளை நீக்க, மின்முனைக்குச் செலுத்தப்படுமுன் அவ்வாயுவை காரம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட், காரம் கலந்த பைரோகலால் ஆகியவற்றின் வழியாகச் செலுத்த வேண்டும். ஆர்செனிக், மெர்க்குரி, சல்ஃபர் சேர்மங்கள் கரைசலில் கணிசமான செறிவில் இருப்பின், பிளாட்

டினம் நச்சுத்தன்மை பெற்று விடும். எனவே அவற்றை அறவே நீக்க வேண்டும். அவ்வாறு நச்சுத்தன்மை எய்திவிடின், மின் முனையை இராஜத் திராவகத்தில் அமிழ்த்தி தூய்மைப் படுத்தி, பின் மறுமுறை பிளாட்டினப் படிவேற்ற வேண்டும். கரைசலில் திறன் மிக்க எலக்ட்ரான் நீக்கிகளோ, அபூரித கரிமச் சேர்மங் களோ இல்லாமலிருக்க வேண்டும். மேலும் ஹைட்ரஜன் வாயு உட் செலுத்தப்படும் அழுத்தம் 760 மி.மீ-லிருந்து சற்று மாறினும் அதற்குத் தகுந்தவாறு கணக்கீடுகளில் மாறுதல் செய்தல் வேண்டும். இந்த நிபந்தனைகள் அனைத்தும் திருப்திகரமாக பின் பற்றப்படின் 10 நிமிடங்கள் ஹைட்ரஜன் வாயுவை செலுத்தியதும் சமநிலை ஏற்பட்டு விடும். ஆக, அவ்வாறு சமநிலை எய்துவது மூன்று முக்கிய காரணங்களை அடிப்படையாகக் கொண்டது எனலாம்: அவை கரைசலின் தன்மை, பிளாட்டினப் படிவின் தடிப்பு, மின் முனையின் முந்தைய உபயோகம் என்பன.

எந்த வகையான ஹைட்ரஜன் மின்முனையைப் பயன்படுத் தினும், மின்முனை இயங்கும் அடிப்படைத் தத்துவம் ஒன்றுதான். அதாவது, முதலில் பிளாட்டின நுண்படிவின் மீது ஹைட்ரஜன் பரப்புக் கவரப்படுகிறது. இதனால் ஹைட்ரஜன் மூலக் கூறுகளுக் கும், ஹைட்ரஜன் அயனிகளுக்கும் இடைப்பட்ட சமநிலை துரித மாக்கப் படுகிறது. அச்சமநிலையை பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$\tfrac{1}{2}H_{2\ \text{வாயு}} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2\,(Pt) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e$$

[H_3O^+ என்பது நீரேற்றப்பட்ட H^+ அயனி]

இச்சமநிலை இரு திசைகளிலும் மிக எளிதில் எய்தப்பட்டு விடுவ தால் மின்முனை ஒரு திறன்மிக்க மீள் மின்முனையாகப் பணியாற்று கிறது.

துணை நியம நோக்கீட்டு மின்முனைகள் (Subsidiary standard reference electrodes)

ஒரு நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையை உருவாக்குவது, சில சமயங்களில் அவ்வளவு எளிதான செயலாக இருப்பதில்லை. அப் போதெல்லாம், மின்முனை அழுத்தங்களை சோதனை மூலம் அளவிட ஹைட்ரஜன் மின்முனையைத் தவிர்த்து, வேறு சில துணை நோக் கீட்டு மின்முனைகளை நாடுகிறோம். இவ்வகையில் குறிப்பிடத் தக்கவை க்ளோரைடு அல்லது சல்ஃபேட் நோக்கீட்டு மின்முனைகள் ஆகும். முதல் வகையில் குறிப்பிடத்தக்கவை: காலமல் (calomel) மின்முனை, சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை ஆகும். இவற்றின் மின்முனை அழுத்தங்கள் முதலில் ஹைட்ரஜன் அளவீட்டின்

வழியாக நிறுவப்பட்டு விடுகின்றன. எனவேதான் இவை துணை நோக்கீட்டு மின்முனைகள் எனப்படுகின்றன.

காலமல் மின்முனை

இதில் மெர்க்குரி, மெர்க்குரஸ் க்ளோரைடு, இதனுடன் பூரித மடைந்த பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசல் ஆகியன அடங்கும். பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்து இது மூன்று வகைப்படும். அவற்றின் மின்னழுத்தங்கள் சில்வர்–சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனையுடன் நோக்கிடப்பட்டு நிர்ணயிக்கப் பட்டுள்ளன. அவை கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

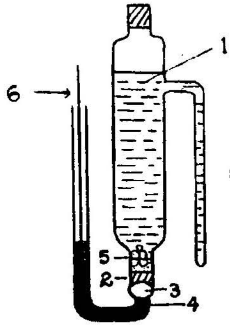
		E (எ.நீ.)
Hg ; Hg_2Cl_2 (திண்)	$0 \cdot 1$ N KCl ;	$-0 \cdot 3338 + 0 \cdot 00007\,(t-25)$
,,	$1 \cdot 0$ N KCl ;	$-0 \cdot 2800 + 0 \cdot 00024\,(t-25)$
,,	பூரித KCl ;	$-0 \cdot 2415 + 0 \cdot 00076\,(t-25)$

இம்மூன்றில் $0 \cdot 1$N KCl காலமல் மின்முனையின் வெப்ப நிலைக் குணகம் மிகத் தாழ்வாக இருப்பதால், துல்லியமான அளவீடு களுக்கு இம் மின்முனை பயன்படுத்தப்படுகிறது. எனினும் பூரித காலமலை அமைப்பது எளிதாக இருப்பதாலும், திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம்* தவிர்க்கப்படுவதாலும் அதனையும் அதிகம் பயன் படுத்துவர்.

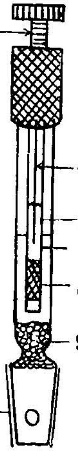
பல்வேறு வகைப்பட்ட காலமல் மின்முனைகள் தேவைக்கும் வசதிக்கும் ஏற்ப உருவாக்கப்படுகின்றன; வெளி மின்பகுளிகள் காலமல் மின்முனைக் கலத்தினுள்ளிருக்கும் பொட்டாசியம் க்ளோ ரைடு கரைசலுடன் கலந்து அதன் செறிவை மாற்றுமலிருக்க வேண்டும் என்பது இவை அனைத்திலும் ஒரு முக்கிய குறிக்கோள் ஆகும். இவையனைத்திலும், ஒரே மாதிரி திரும்பப் பெறக்கூடிய மதிப்புகளை அடைய வேண்டுமெனின், மெர்க்குரியும், மெர்க்குரஸ் க்ளோரைடும் மாசு கலவாமல் இருக்க வேண்டும். சிறப்பாக காலமல், மெர்க்குரிச் சேர்மங்கள், ப்ரோமைடுகள் முதலிய மாசு களின்றி இருக்க வேண்டும்; மேலும் அது மிகவும் நொய்மை (finely devided)யுடையதாக இருக்கக் கூடாது. காலமல் மின்முனை பின்வருமாறு அமைக்கப்படுகிறது.

*அத்தியாயம் 8

மின்முனைக் கலத்தின் அடியில் (படம் 6.4) சிறிதளவு தூய மெர்க்குரி எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதன் மீது தூய



படம் 6.4 காலமல் மின்முனை



படம் 6.5 காலமல் மின்முனை (அமிழ்த்தும் மாதிரி: dip-type)

படங்கள் 6.4, 6.5: விளக்கம்

1. பூரித KCl கரைசல்
2. காலமல்
3. மெர்க்குரி
4. இணைக்கும் பிளாட்டினக் கம்பி
5. KCl படிகங்கள்
6. வெளியிணைப்பு

மெர்க்குரஸ் க்ளோரைடு, மெர்க்குரி, பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசல் ஆகியவை சேர்ந்த பசை (paste) வைக்கப்படுகிறது. பின்னர் கலம் முழுதும் பொருத்தமான (0·1 N அல்லது IN

அல்லது பூரித) பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலால் நிரப்பப் படுகிறது. இதுவும் மெர்க்குரஸ் க்ளோரைடால் பூரிதமாக்கப் பட்டிருக்கும். ஒரு கண்ணாடிக் குழாய் வழியாக உருக்கி இணைக்கப் பட்ட பிளாட்டினக் கம்பியோ அல்லது கலத்தின் சுவர் வழியாக வெளியே தெரியும்படி இணைக்கப்பட்ட பிளாட்டினக்கம்பியோ மின்தொடர்புக்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

மின்முனைக் கலத்தின் அமைப்புக்கேற்ப பொருத்தமான வகையில் காலமல் மின்முனையை சோதனை மின்முனையுடன் இணைத்துக் கொள்ளலாம். இதற்காக பக்கக் குழாய் ஒன்று பயன்படும். (படம் 6.4) வணிக முறையில் உருவாக்கப்படும் மின்னழுத்த மானிகளுக்கும், ஆய்வுப் பணிகளிலும் கையடக்கமான (handy) கச்சிதமான (compact) காலமல் மின்முனை உருவாக்கப்படுகிறது. எந்தச் சிக்கலான அமைப்புமின்றி, இதனைச் சோதனைக் கரைசல் களில் நேரடியாக அமிழ்த்தி சோதனையைத் துவங்கி விடலாம். சற்றுத் தளர்வான, தேய்க்கப்பட்ட கண்ணாடி இணைப்பு, கரைசல் களுக்கிடையில் மின்இணைப்பு பெறப் பயன்படுகிறது (படம் 6.5).

சில்வர்-சில்வர் குளோரைடு மின்முனை

தற்காலத்தில், மிகத்துல்லியமான அளவீடுகளில், குறிப்பாக திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்களற்ற க்ளோரைடு அயனிக் கரைசல் களுள்ள மின்கலங்களைக் கொண்டு நியம மின்னழுத்தங்களைக் கணக்கிடும்போது, சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை நோக் கீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுகிறது.

இதன் நியம மின்முனை அழுத்தம்:

$$Ag \mid \underset{(\text{திண்})}{AgCl}\ ,\ \underset{(a_{Cl^-} = 1)}{Cl^-} \quad ; \quad E^\circ = -0{\cdot}2224V\ (25^\circ \text{ செ-ல்})$$

இம்மின்முனையை குறையற்றவாறு உருவாக்க பலவகை முறைகள் பயன்படுகின்றன. ஆர்ஜென்டோசயனைட் (argento-cyanide) கரைசலை,ஒரு சிறிய பிளாட்டினச் சுருள் அல்லது அதன் சிறு தகடு ஒன்றின் உதவியால் மின்னாற்பகுத்து அதன் மீது வெள்ளிப்படிவு ஒன்று பெறப்படுகிறது. பின்னர் இதனை நேர் மின்முனையாகப் பயன்படுத்தி க்ளோரைடு கரைசலை மின்னாற் பகுத்து அதில் ஒரு பகுதி சில்வர் க்ளோரைடாக மாற்றப்படு கிறது. இவ்வாறு சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு முனை தூய்மையான வகையில் அமைக்கப்படும்.

மாறாக, ஒரு பிளாட்டினக் கம்பிச் சுருள், சில்வர் ஆக்சைடு பசையால் மூடப்படும். அதனை 400° செ-க்கு நன்கு சூடாக்கும் போது சில்வர் ஆக்சைடு, சில்வராக எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெறும். இவ்வாறு பெறப்படும் உலோகம் நுண்மையாகப் படிந்திருக்கும். இந்த சில்வர் படிவை, முன் போலவே க்ளோரைடு கரைசலில் நேர் மின்முனையாகப் பயன்படுத்தி சில்வர் க்ளோரைடு படிவை அதன் மீது பெறலாம்.

மற்றுமொரு முறையில், சில்வர் குளோரேட், சில்வர் ஆக்சைடு, நீர் ஆகிய மூன்றும் கலந்த ஒரு பசைக் கலவையை வெப்பத்தால் சிதைத்து, சில்வர்-சில்வர் குளோரைடு இரண்டும் இரண்டறக் கலந்த ஒரு செம்மையான கலவை பெறப்படுகிறது.

இவ்வாறு தயாரிக்கப்பட்ட மின்முனை, சற்று காலங்கடந்த பின்னரே உபயோகப்படும்; அதாவது அக்காலப் பகுதியில் அது 'வயது வரும்' (to age) நிலையை அடைகிறது எனலாம். இம்மூன்று முறையில் எம்முறையில் மின்முனை தயாரிக்கப் பட்டிருப்பினும் அவை பெறும் நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் தமக்குள் 0·02 மி.வோ. அளவே மாறுபடுகின்றன.

இம்மின்முனை போன்றே, தகுந்த பொருள்களைக் கொண்டு, ப்ரோமைடு, அயொடைடு மின்முனைகளும் உருவாக்கப்படுகின்றன. இவையும் சிறந்த நோக்கீட்டு மின்முனைகளாகப் பயன் தருகின்றன.

சல்ஃபேட் நோக்கீட்டு மின்முனைகள்

சல்ஃபேட் கரைசல்களில் மின்முனை அழுத்தங்களை அளவிடும் போது,

$$Pb\,(Hg)\,;\,\underset{\text{(திண்)}}{PbSO_4}\;|\;SO_4^{2-}$$

$$Hg\,;\,\underset{\text{(திண்)}}{Hg_2SO_4}\;|\;SO_4^{2-}$$

போன்ற மின்முனைகள் நோக்கீடுகளாகப் பயன் தருகின்றன. அவற்றின் மின்முனை அழுத்தங்கள்:

$$Pb\,(Hg)\,;\,\underset{\text{(திண்)}}{PbSO_4}\;|\;\underset{(a=1)}{SO_4^{2-}}\,;\;E^0 = +0{\cdot}3505V\;\;25°\text{ செ-ல்}$$

$$Hg\,;\,\underset{\text{(திண்)}}{Hg_2SO_4}\;|\;\underset{(a=1)}{SO_4^{2-}}\,;\;E^0 = -0{\cdot}6141V\;\;25°\text{ செ-ல்}$$

என துல்லியமாக அளவிடப்பட்டுள்ளன. கொடுத்துள்ள வினை வலிவு தவிர வேறு வினைவலிவுகளில் நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் தேவையெனின், SO_4^{2-} அயனிகளின் செறிவை அளப்பதன் மூலம் அவற்றைக் கணக்கிட்டு அறிந்து கொள்ளலாம்.

இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட நோக்கீட்டு மின்முனைகளைக் கொண்டு நாம் நிர்ணயிக்கும் அளவுகள் ஒற்றை நியம மின்முனை அழுத்தங்கள், வினைவலிவுக் குணகங்கள், சமநிலை மாறிலிகள், கரைதிறன் பெருக்கங்கள் போன்ற பண்புசார் (qualitative) மதிப்புகளாகவோ, அல்லது, எடுத்துக் கொண்ட கரைசலின் செறிவு போன்ற அளவுசார் (quantitative) மதிப்புகளாகவோ இருக்கலாம். பின்னர் சொன்ன மதிப்புகளை நிர்ணயிக்க மின்னழுத்த மானித்தரங்காணல் (potentiometric titration) முறை உதவுகிறது. இவை பற்றிய விவரங்களை பின்வரும் அத்தியாயங்களில் தகுந்த இடங்களில் பயிலலாம்.

7. வேதி மின்கலங்களும் செறிவு மின்கலங்களும்

[செறிவு, வினைவலிவு, வினைவலிவுக் குணகம்—வேதி மின்கலங்கள் : பெயர்ச்சியிலா வேதிமின்கலங்கள்—பெயர்ச்சியுடை வேதி மின்கலங்கள்—செறிவு மின் கலங்கள்—மின்முனைச் செறிவு மின்கலங்கள்—பெயர்ச்சியிலா மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலங்கள்—பெயர்ச்சியுடை மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலங்கள்—செறிவு மின்கலங்களின் சில பயன்பாடுகள்—பெயர்ச்சி எண்ணை நிர்ணயித்தல்—இணை திறனைக் கண்டறிதல்—நிலைமை மாற்ற வெப்பநிலைகளை நிர்ணயித்தல்.]

அத்தியாயம் 2-ல் மின்கலங்களின் வகைகளைப்பற்றி ஆய்ந்தோம். இந்த அத்தியாயத்தில், அவற்றில் இரண்டு வகைகளைப் பற்றி விரிவாகப் பயிலுவோம்.

மின்முனைகள், மின்கலங்கள் ஆகியவற்றின் மின்னழுத்தங்களும், மின்னழுத்த வேறுபாடுகளும், மின்முனைகளின் வினைவலிவையும், மின்பகுளியின் செறிவையும் பெரிதும் பொறுத்துள்ளன என அறிவோம். அச்செறிவுகள் பற்றி விவரமாக முதலில் கவனிப்போம்.

செறிவு, வினைவலிவு, வினைவலிவுக் குணகம் :

ஒரு மின்பகுளியில் அடங்கியுள்ள அயனிகளை தனித் தனிப் பொருள்களாக (separate entities) கருத இயலாது. அவை மின்னாற்றலை கரைசலின் வழியாகக் கடத்தும்போது, அவற்றின் பண்புகள், உடனிருக்கும் அயனிகளால் பெரிதும் பாதிக்கப்படுகின்றன. அருகிலிருக்கும் அயனிகளும் மின்னேற்றம் பெற்றுள்ளதால், அவை தாம் பெற்றுள்ள மின்சுமைக் கொவ்வ நகரும் அயனிகளை தம்பால் ஈர்க்கவோ (attract) அன்றி விரட்டி விலக்வாகே(repel) முற்படுகின்றன.

இதுபோன்றே, ஒரு குறிப்பிட்ட வினையில் ஈடுபட அயனிகள் முனையும்போதும், அல்லது ஒரு சமநிலையில் ஈடுபட அயனிகள் கிடைப்பதிலும், மற்ற அயனிகளின் ஈடுபாடு பெரிதும் உணரப் படுகிறது. எனவே செறிவு எனக் குறிப்பிடும்போது நாம் உணரும் எல்லா அயனிகளும், அச்செறிவால் பாதிக்கப்படும் பண்புகளுக்குப் பங்களிப்பதில்லை; அதாவது ஓர் அயனியின் செறிவு அக்கரைசலின் எந்த ஒரு பண்பையும் நிர்ணயிக்கும் உண்மையான பிரதிபலிப்பு ஆகாது. அயனிகளுக்கிடைப்பட்ட இடையீடுகள் சற்றும் இல்லாதபோதே, அத்தகைய பிரதிபலிப்பு உண்மையாகும்.

எனவே கரைசல்களின் குணங்களை நிர்ணயிப்பதற்கு அயனிகள் பயன்படுவதை விவரிக்கக்கூடிய, செறிவைத் தவிர வேறு ஓர் அளவை நாம் பயன்படுத்தவேண்டியது அவசியமாகிறது. அதற்காக வினைவலிவு என்ற புதிய மதிப்பு ஒன்று வரையறுக்கப் படுகிறது. இப்புதிய அளவு அயனிகளுக்கும் அவற்றின் சூழல் களுக்கும் (surroundings) இடைப்பட்ட இடையீடுகளைக் (interactions) கருத்தில் கொள்கிறது. இதனை, செறிவுடன் பின்வருமாறு தொடர்புறுத்தலாம்.

$$a = fc \qquad \ldots \quad (7.1)$$

இங்கு, a - வினைவலிவு, f - வினைவலிவுக் குணகம், c - செறிவு ஆகும்.

செறிவிலிருந்து, வினைவலிவு எந்தக் காரணியால் மாறுபடு கிறதோ அதுவே வினைவலிவுக் குணகம் ஆகும். எனவே அது அயனிகளுக்கிடைப்பட்ட இடையீட்டின் ஓர் அளவு ஆகும்.

எவ்வாறு எல்லா வாயுக்களும் சீர்மையாக (ideally) நடந்து கொள்வதில்லையோ, அதேபோல, எல்லாக் கரைசல்களும், எல் லாச் செறிவுகளிலும், சீர்மையாக நடந்து கொள்வதில்லை. இத் தகைய சீர்மையிலாக் (non ideal) கரைசல்களைப் பற்றிப் பயிலும் போது, அதிலும் குறிப்பாக மின் பகுளிகளடங்கிய கரைசல்களைப் பொறுத்த வரையில், பகுதி அழுத்தம்* (partial pressure) மோல் பின்னம்** (mole fraction) ஆகிய அளவுகளைக்கொண்டு அக்கரைசல்

*ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வாயுக்கள், (ஆவிகள்) அடங்கிய கலவை, ஒரு குறிப் பிட்ட வெப்பநிலையில், ஒரு கன அளவுக்கு அமைந்திருக்குமெனின், அக்கலவை யின் ஏதேனும் ஒரு வாயு மட்டும், அதே வெப்பநிலையில், கலவை அடைத்திருக்கும் கன அளவு முழுதையும் தான் மட்டுமே நிரப்பிக்கொண்டால் அது பெறும் அழுத்தம் அவ்வாயுவின் (ஆவியின்) பகுதி அழுத்தம் எனப்படும்.

** இரண்டு ஆக்கக் கூறுகள் (components) அடங்கிய கலவையில், ஏதேனும் ஓர் ஆக்கக் கூறின் மோல் பின்னம், அதன் மோல்களின் எண்ணிக் கைக்கும், இரண்டு ஆக்கக் கூறுகளின் மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கு மிடைப்பட்ட விகிதமாகும்,

களின் பண்புகளை திருப்திகரமாக வெளிப்படுத்த இயலாது. எனவே வினைவலிவு பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் ஈடுபடும் வினைவலிவுக் குணகம் ஒரு திருத்தக் காரணி (correction factor) யாகும். அப்போது வினைவலிவுகள், சீர்மையாக்கப்பட்ட மோல் பின்னங்கள் ஆகின்றன.

ஒரு கரைசலில் அடங்கியுள்ள இரண்டு ஆக்கக் கூறுகளுக்கும் இவ்வினைவலிவுக் கருத்து பொருந்தும். ஒரு சீர்மைக் கரைசலுக்கு வினைவலிவுக் குணகத்தின் மதிப்பு ஒன்று ஆகும். பொதுவாக, ஒரு கரைசலின் வினைவலிவுக் குணகத்தின் உண்மையான மதிப்பிற்கும், ஒன்றிற்கும் உள்ள வேறுபாடு, அக்கரைசல் சீர்மைத் தன்மையினின்றும் எவ்வளவு விலகியுள்ளது என்பதற்கான ஓர் அளவாகும்.

மேலும், வெறும் கரைப்பான் மட்டுமே இருக்கும்போது, அதன் வினைவலிவும் மோல் பின்னமும் சமம். ஏனெனில் கரைபொருள் இல்லாமையால், அவற்றினின்று வந்த அயனிகள் இல்லை. எனவே அவற்றிற்கிடையே இடையீடுகளும் இருக்க ஏதுவில்லை. இதே காரணத்தால், ஒரு கரைசல் மிகமிக விளாவியதாயுள்ள போது, அதாவது கரைப்பானின் அளவுடன் ஒப்பிடும்போது கரைபொருளின் அளவு தள்ளிவிடத்தக்க நுண்ணளவில் கரைந்திருப்பின், கரைசலை கரைப்பானாகவே கருதலாம். எனவே மிகமிக விளாவிய கரைசலின் வினைவலிவு ஒன்று எனக் கொள்ளப்படுகிறது.

கரைசலின் செறிவை பொதுவாக மூன்று விதங்களில் குறிப்பிடலாம். அவை மோல் பின்னம், மொலாலிடி* மொலாரிடி** என்பன. இவ்வாறு செறிவைக் குறிப்பிடப் பயன்படுத்தும் அலகுகளைப் பொறுத்து, மூன்றுவகை வினைவலிவுக் குணகங்கள் கிடைக்கின்றன.

$$a = f_x \, x \quad \ldots \quad \ldots \quad (7.2)$$
$$= f_m \, m \quad \ldots \quad \ldots \quad (7.3)$$
$$= f_c \, C \quad \ldots \quad \ldots \quad (7.4)$$

x - மோல் பின்னம், m–மொலாலிடி, C–மொலாரிடி; இவற்றில் f_x சில சமயங்களில் காரண (rational) வினைவலிவுக் குணகம் என

*மொலாலிடி (molality) என்பது 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைந்த கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையாகும்.

**மொலாரிடி (molarity) என்பது 1000 மில்லி லிட்டர் கரைசலில் அடங்கியுள்ள கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையாகும்.

அழைக்கப்படுகிறது. ஏனெனில், அது சீர்மைத் தன்மையினின்று விலகும் பண்பை நேரடியாகக் காட்டுகின்றது. எனினும் அது மின்பகுளிக் கரைசல்கள் பற்றிய அளவீடுகளில் அதிகம் பயன் படுத்தப்படுவதில்லை. அவற்றில் அதிகம் பயன்படுவன மற்ற இரு குணகங்களே. எனவே அவை பொதுவாக நடைமுறை (practical) வினைவலிவுக் குணகங்கள் எனப்படுகின்றன. f_m சிலசமயம் γ எனவும் குறிக்கப்படுகிறது. இதனைப் பயன்படுத்தும்போது, மின்பகுளிகள், சமன்பாட்டில் சிதைவுறுமாறு - பிரிகையுறுமாறு - எழுதுவது போன்றே நடந்து கொள்கின்றன. அதாவது முழுக்க முழுக்கப் பிரிகையுற்று விடுகின்றன எனப்புனைந்து கொள்ளப் படுவதால், இதனை சமன்பாட்டு (stoichiometric) வினைவலிவுக் குணகம் எனவும் அழைப்பர்.

ஒரு கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்து அக்கரைசலில் அடங்கியுள்ள அயனிகளுக்கிடையில் இடையீடும் மாறுகிறது. எனவே அயனிகளின் இடையீட்டைக் குறிக்கும் வினைவலிவுக் குண கமும் கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுகிறது. பூஜ்யச் செறிவில், அயனி இடையீடுகள் இல்லை ஆதலால் அப்போது வினை வலிவுக் குணகம் ஒன்று என எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அதனால் வினைவலிவும் செறிவும் சமமாகி விடுகிறது. செறிவு அதிகமாகும்போது, வினைவலிவுக் குணகம் முதலில் குறைகிறது. பின்னர் ஓர் அதமத்தின் (minimum) வழியாக உயருகிறது. மிகவும் செறிந்த கரைசல்களில் அது சில சமயம் ஒன்றைவிட அதிக மதிப்பும் பெறுகிறது,

முதலில் காணப்படும் தாழ்வின் காரணம், அயனிகளின் இடையீடு செறிவு அதிகமாகும்போது உயர்வதேயாகும். பின்னர் பெறப்படும் உயர்வு அயனி சாரா வினைவுகளைப் பொறுத்தது. இத்தகைய வினைவலிவுக் குணக வேறுபாடு, பல் லிணைதிறன் கொண்ட (multivalent) அயனிகளுக்கு மிக அதிகமாக உணரப்படுகிறது. ஏனெனில் அவை அதிக மின்சுமை பெற்றிருப் பதால், அதிகமான நிலை மின்னியல் விசைகளுக்குட் (electrostatic effects) படுகின்றன.

வினைவலிவு, வினைவலிவுக் குணகங்கள் பற்றி இதுவரை விவரித்த பொது வரையறைகளையும் கருத்துக்களையும், தனி அயனிகள், மின்பகுளிகள் ஆகிய இரண்டிற்கும் பொருத்தலாம். AxBy என்ற ஒரு மின்பகுளியை எடுத்துக் கொள்வோம். கரைசலில் அது பின் வருமாறு அயனியாகின்றது: இங்கு,

$$AxBy \rightleftharpoons xA^{z+} + yB^{z-}$$

z^+, z^- என்பன இரண்டு அயனிகளின் மின் சுமைகள். மின்பகுளி மொத்தத்தின்வினைவலிவு a_2 எனவும், a_+ a_- என்பன, தனித்தனி அயனிகளின் வினைவலிவு எனவும் கொண்டால்,

$$a_2 = a_+^x \ a_-^y \qquad \dots \dots (7.5)$$

என ஆகும்.

மின்பகுளியின் ஒரு மூலக்கூறு அயனியாகும்போது விளையும் அயனிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை, $x+y = v$ எனக் கொண்டால், மின்பகுளியின் பெருக்கவேற்றச் சராசரி (geometric mean) வினைவலிவு அல்லது சராசரி (mean) வினை வலிவு $a_\pm$ எனக் குறிக்கப்படும். அதனை

$$a_\pm = \sqrt[v]{a_2} = \sqrt[v]{a_+^x \ a_-^y} \qquad \dots (7 \cdot 6)$$

என வரையறுக்கலாம்.

அயனிகளின் வினைவலிவையும், அவற்றின் செறிவுகளையும், வினைவலிவு பற்றிய பொது வரையறையை அடிப்படையாகக் கொண்டு

$$a_+ = c_+ f_+ \qquad \dots (7 \cdot 7)$$

$$a_- = c_- f_- \qquad \dots (7 \cdot 8)$$

என எழுதலாம். இங்கு c_+, c_- ஆகியவை, ஒரு லிட்டருக்கு இத்தனை கிராம் அயனி எடைகள் என்ற அளவில் தரப்படும் அயனிச் செறிவுகள் ஆகும். f_+, f_- ஆகியவை இரண்டு அயனிகளின் வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஆகும்.

இவற்றை சமன்பாடு 7.5-ல் புகுத்தி

$$a_2 = (c_+ f_+)^x (c_- f_-)^y = (c_+^x \ c_-^y) \ (f_+^x \ f_-^y) \qquad (7.9)$$

என எழுதலாம். இதேபோல சராசரி வினைவலிவையும்

$$a_\pm = \sqrt[v]{a_2} = \sqrt[v]{(c_+^x \ c_-^y) \ (f_+^x \ f_-^y)}$$

$$= (c_+^x \ c_-^y)^{1/v} \ (f_+^x \ f_-^y)^{1/v} \qquad \dots (7.10)$$

எனக் குறிப்பிடலாம். இங்குள்ள $(f_+^x \ f_-^y)^{1/v}$ என்ற காரணி மின்பகுளியின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகம் எனப்படுகிறது. இதனை f எனக் குறிப்பர். அதாவது

$$f = (f_+^{x}\ f_-^{y})^{1/v} \qquad \ldots\ (7.11)$$

இதேபோல $(c_+^{x}\ c_-^{y})^{1/v}$ என்ற காரணி சராசரி மொலாரிடி எனப்படும். இதனை $c_\pm$ என எழுதுவர். எனவே

$$c_\pm = (c_+^{x}\ c_-^{y})^{1/v} \qquad \ldots\ (7.12)$$

சமன்பாடுகள் 7.9, 7.10 ஆகியவற்றை, சராசரி மொலாரிட்டி, வினைவலிவுக் குணகம் இவற்றால் வெளியிடும்போது

$$a_\pm = a_2^{1/v} = c_\pm f \qquad \ldots\ (7.13)$$

$$a_2 = a_\pm^{v} = (c_\pm f)^{v} \qquad \ldots\ (7.14)$$

என ஆகின்றன. மேலும், C மொலாரிட்டி உள்ள எந்த ஒரு மின் பகுளிக்கும்

$c_+ = xC;\ c_- = yC$ ஆகும்.

எனவே மேற்கண்ட சமன்பாடுகள்

$$a_\pm = a_2^{1/v} = \left[(xC)^{x}\ (yC)^{y} \right]^{1/v} \cdot f = (x^{x}y^{y})^{1/v}\ Cf. \quad (7.15)$$

$$a_2 = a_\pm^{v} = (x^{x}y^{y})\, C^{v} f^{v} \qquad \ldots\ \ldots\ (7.16)$$

என மாறுகின்றன.

இவ்விரு (7. 15, 7. 16) சமன்பாடுகளையும் கொண்டு வினை வலிவுகளை மொலாரிட்டிகளாகளாகவோ அல்லது பின்னதை முன்னதாகவோ மாற்ற இயலும். இதனை விளக்கிக்காட்ட NaCl போன்ற ஒரு 1-1 மின்பகுளியை எடுத்துக் கொள்வோம். இதன் மொலாரிட்டி c ஆக இருக்கட்டும். இங்கு $x = 1$, $y = 1$, $v = 2$. எனவே

$$a_\pm = (1 \times 1)^{\frac{1}{2}}\ cf = cf \qquad \ldots\ (7.17)$$

$$a_2 = a_\pm^{2} = c^2\ f^2 \qquad \ldots\ (7.18)$$

இதே போல ஒரு 2-1 மின்பகுளியான $BaCl_2$-க்கு

$x = 1$, $y = 2$, $v = 3$ எனவே

$$a_\pm = (1 \times 2^2)^{\frac{1}{3}}\ cf$$

$$= \sqrt[3]{4}\ cf \qquad \ldots\ (7.19)$$

$$a_2 = a_{\pm}^{3} = 4\,c^3 f^3 \quad \dots (7.20)$$

இவ்வாறு பல்வேறு வகைப்பட்ட மின்பகுளிகளுக்கு, அவற்றின் c, f, $a_{\pm}$, a_2, ஆகியவற்றிற்கிடையிலுள்ள தொடர்பை பின்வரும் அட்டவணை விவரிக்கிறது.

(அட்டவணை 7.1)

மின்பகுளி மாதிரி	எடுத்துக்காட்டு	x	y	v	$c_{\pm}$	$a_{\pm} = c_{\pm} f$	$a_2 = a_{\pm}^{v}$
1-1	NaCl	1	1	2	c	cf	$c^2 f^2$
2-2	$CuSO_4$	1	1	2	c	cf	$c^2 f^2$
3-3	$AlPO_4$	1	1	2	c	cf	$c^2 f^2$
1-2	Na_2SO_4	2	1	3	$\sqrt[3]{4}\,c$	$\sqrt[3]{4}\,cf$	$4\,c^3 f^3$
2-1	$BaCl_2$	1	2	3	$\sqrt[3]{4}\,c$	$\sqrt[3]{4}\,cf$	$4\,c^3 f^3$
1-3	Na_3PO_4	3	1	4	$\sqrt[4]{27}\,c$	$\sqrt[4]{27}\,cf$	$27\,c^4 f^4$
3-1	$La(NO_3)_3$	1	3	4	$\sqrt[4]{27}\,c$	$\sqrt[4]{27}\,cf$	$27\,c^4 f^4$
2-3	$Ca_3(PO_4)_2$	3	2	5	$\sqrt[5]{108}\,c$	$\sqrt[5]{108}\,cf$	$108\,c^5 f^5$
3-2	$La_2(SO_4)_3$	2	3	5	$\sqrt[5]{108}\,c$	$\sqrt[5]{108}\,cf$	$108\,c^5 f^5$

இவ்வட்டவணையிலிருந்து, சமன்பாடுகள் 7.15, 7.16 ஆகியவற்றிலிருந்து கிடைக்கும் வெளிப்பாடுகள், மின்பகுளியின் வகையைப் பொறுத்தன என்றும், அவை 1 - 1, 2 - 2, 3 - 2 வகைகளுக்கும், 1 - 2, 2 - 1 வகைகளுக்கும், 1 - 3, 3 - 1 வகைகளுக்கும், 2 - 3, 3 - 2 வகைகளுக்கும் ஒத்துக் காண்கின்றன எனவும் அறியலாம்.

இதுவரை கண்ட வரையறைகளில் (சமன்பாடுகள் 7.1 முதல் 7.20 வரை) செறிவுகள் மொலாரிட்டியில் தரப்பட்டன. மின் வேதியியல் ஆய்வுகளில் செறிவுகள் மொலாலிட்டியிலேயே பெரும்பாலும் வெளிப்படுத்தப் படுகின்றன. அப்போது வினை வலிவுகள் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகின்றன.

$$a_{+} = m_{+}\gamma_{+} \quad \dots (7.21)$$

$$a_{-} = m_{-}\gamma_{-} \quad \dots (7.22)$$

$$a_{\pm} = \left(x^{x}y^{y}\right)^{1/v} m\gamma \qquad \ldots (7.23)$$

$$a_{2} = a_{\pm}^{v} = \left(x^{x}y^{y}\right) m^{v}\gamma^{v} \qquad \ldots (7.24)$$

இங்கு γ என்பது, செறிவுகள் மொலாலிட்டியில் வெளியிடப்படும்போது மின்பகுளியின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகம் ஆகும். எனவே,

$$\gamma = (\gamma_{+}^{x}\ \gamma_{-}^{y})^{1/v} \qquad \ldots (7.25)$$

அதே போல

$$m_{\pm} = \left(m_{+}^{x}\, m_{-}^{y}\right)^{1/v} \qquad \ldots (7.26)$$

C, m இரண்டும் சமமல்ல. எனவே f, γ இரண்டும் சமமாகா. இவற்றிற்கிடையே உள்ள தொடர்பை

$$f = \gamma \left(\rho^{\circ} m / C\right) \qquad \ldots (7.27)$$

என வெளியிடலாம். இங்கு ρ° என்பது கரைப்பானின் அடர்த்தியைக் குறிக்கும். மிகவும் விளாவிய கரைசல்களுக்கு f, γ இரண்டும் சமமாகவும், ஆனால் செறிந்த கரைசல்களுக்கு அவை வெவ்வேறாகவும் இருக்கும்.

இதுவரை மின்கலங்கள் பற்றிய நமது ஆய்வுக்குத்தேவையான வினைவலிவு, வினைவலிவுக் குணகம் பற்றிய கருத்துகளை விரிவாகக் கண்டோம். இனி மின்கலங்களைப் பற்றி விவரமாகப் பயிலலாம்.

வேதியியல் மின்கலங்கள்

இவற்றில், மின்உந்து விசை வேதி வினையால் உண்டாகிறது எனவும், இவை இரு வகைப்படும் எனவும் முன்னர் பார்த்தோம். முதலில் பெயர்ச்சியற்ற வேதி மின்கலங்களை ஆய்வோம். இவற்றை அமைக்க ஒரே ஒரு மின்பகுளி போதும். இரு மின்பகுளிகள் இருப்பின் அவை ஒன்றுடன் ஒன்று நேரடியாகத் தொடர்பு கொண்டிருக்கக் கூடாது. இவ்வகை மின்கலங்களை நிறுவ, இரண்டு மின்முனை உலோகங்களும், இவற்றில் ஒன்றுடன் மீள்தன்மைபெறக்கூடிய நேரயனியும் மற்றொன்றுடன் மீள்தன்மை பெறக்கூடிய எதிரயனியும் சேர்ந்த ஒரு மின்பகுளியும், தேவைப்படும். எடுத்துக் காட்டாக ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை மின்பகுளியாகக் கொள்ளின், ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள்தன்மை

பெறக்கூடிய ஹைட்ரஜன் மின்முனையும், க்ளோரைடு அயனியுடன் மீள்தன்மையுறக் கூடிய க்ளோரின் மின்முனை அல்லது காலமல் அல்லது சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனையும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட வேண்டும். இதே போல ஸிங்க் ப்ரோமைடு மின் பகுளியெனின், ஸிங்க் மின்முனையும், ப்ரோமின் அல்லது சில்வர்-சில்வர் ப்ரோமைடு அல்லது மெர்க்குரி-மெர்க்குரஸ் புரோமைடு மின்முனையும் இணைக்கப்பட வேண்டும். ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மின் முனைகள் இணைக்கத் தகுதி பெற்றிருப்பின், அவற்றுள் மிகவும் அதிக வசதியுடைய மின்முனையையே தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும்.

பெயர்ச்சியிலா வேதி மின்கலத்திற்கு எடுத்துக் காட்டாக பின்வரும் மின்கலத்தைக் கருத்தில் கொள்வோம்.

$$\underset{(\text{வாயு};\ P_{H_2})}{H_2;\ Pt} \left|\ \underset{(a_{HCl})}{HCl}\ \right| \underset{(\text{திண்})}{AgCl} \ ;\ Ag$$

இங்கு திரவச் சந்தியில்லை. எனவே மின்கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாடு இரு மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களை மட்டுமே பொறுத்தது.

மின்வேதியியல் மரபின்படி :

இடது மின்முனை :

எதிர்க்குறி முனை :

எலக்ட்ரான் நீக்கம் : $\underset{(\text{வாயு};\ P_{H_2})}{\tfrac{1}{2}H_2} \rightleftharpoons \underset{(a_{H^+})}{H^+} + e$ ... (7.28)

எனவே

$$E_{H_2} = E^\circ_{H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad [E^\circ_{H_2} = 0{\cdot}000V] \quad \text{... (7.29)}$$

அதே போல

வலது மின்முனை :

நேர்க்குறி முனை :

எலக்ட்ரான் ஏற்றம் : $\underset{(\text{திண்})}{AgCl} + e \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Ag} + \underset{(a_{Cl^-})}{Cl^-}$ ... (7.30)

எனவே $$E_{Ag;\ AgCl} = E^\circ_{Ag;\ AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \text{... (7.31)}$$

ஆகவே

மொத்த மின்கலவினை:

$$\frac{1}{2} H_2 + AgCl \rightleftharpoons Ag + H^+ + Cl^-$$
(வாயு; P_{H_2}) (திண்) (திண்) (a_{H^+}) (a_{Cl^-}) ... (7.32)

மின்கல மின்உந்து விசை:

$$E_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{Ag;\,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= E^\circ_{Ag;\,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \ldots (7.33)$$

தனி அயனி வினைவலிவுக்குப் பதிலாக மின்பகுளியின் வினைவலிவு பதிலிடப்பட்டுள்ளது. சமன்பாடு 7.32-ன் படி நிகழும் மின்கல வினை, திண்ம சில்வர் க்ளோரைடு, ஹைட்ரஜன் வாயுவால் திண்ம சில்வராகவும், ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலக் கரைசலாகவும் எலக்ட்ரானேற்றம் அடைவதாகும். மேலும் சமன்பாடு 7.33-ன் படி, இம்மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை, ஹைட்ரஜன் வாயுவின் அழுத்தத்தையும், ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலத்தின் வினைவலிவை யும் பொறுத்தது எனவும் தெரிகிறது. ஹைட்ரஜனின் அழுத்தம் 1 வ.ம. எனக் கொள்வோம். அப்போது மின்உந்து விசை

$$E_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{Ag;\,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} \quad \ldots (7.34)$$

ஆகும். அப்போது மின்கல மின் உந்துவிசை அமிலத்தின் வினை வலிமையை மட்டுமே பொறுத்தது.

இவ்வகையில் அடங்கும் வேறு சில மின்கலங்களாவன :

H_2 (வாயு; P_{H_2}) | H_2SO_4 ($a_{H_2SO_4}$) | Hg_2SO_4 (திண்) ; Hg

Cd | $CdSO_4$ (a_{CdSO_4}) | Hg_2SO_4 (திண்) ; Hg

இவற்றின் மின்கல வினைகள் முறையே :

$$\underset{(\text{வாயு};\ P_{H_2})}{H_2} + \underset{(\text{திண்})}{Hg_2SO_4} \rightleftharpoons \underset{(\text{திர})}{2\,Hg} + \underset{(a_{H_2SO_4})}{H_2SO_4} \quad \ldots (7.35)$$

$$\underset{(\text{திண்})}{Cd} + \underset{(\text{திண்})}{Hg_2SO_4} \rightleftharpoons \underset{(\text{திர})}{2\,Hg} + \underset{(a_{CdSO_4})}{CdSO_4} \quad \ldots (7.36)$$

ஹைட்ரஜன் வாயு 1 வ.ம. அழுத்தத்திலிருக்கும்போது இவற்றின் மின்கல மின் உந்துவிசைகள் முறையே :

$$E_{\text{மி.க.}} = E^{\circ}_{Hg;\,Hg_2SO_4} - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2SO_4} \quad (7.37)$$

$$E_{\text{மி.க.}} = E^{\circ}_{\text{மி.க.}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{CdSO_4} \quad (7.38)$$

இங்கு $E^{\circ}_{\text{மி.க.}}$ என்பது காட்மியம், மெர்க்குரி-மெர்க்குரஸ் சல்ஃபேட் மின்முனைகளின் நியம மின்முனை அழுத்தங்களின் கூடுதலாகும்.

இத்தகைய மின்கலங்கள், மின்முனைகளின் நியம மின்முனை அழுத்தங்களையும், மின்கலங்களின் நியம மின் உந்து விசைகளையும் மதிப்பிடப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. இதனை விளக்க நாம் முதலில் விவரித்த மின்கலத்தையே மேற்கோளாக எடுத்துக் கொள்வோம்.

வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி, ஒவ்வொரு முறையும் மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை அளப்பதன் மூலம், எவ்வாறு மின்பகுளியின் வினை வலிவுக் குணங்களைக் கணக்கிடலாம் எனக் காண்போம். ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தின் வினை வலிவு

$$a_{HCl} = m^2\gamma^2 \quad \ldots (7.39)$$

ஆகும். இதனைச் சமன்பாடு 7.34-ல் பொருத்தும்போது,

$$E_{\text{மி.க.}} = E^{\circ}_{Ag;\,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln m^2\gamma^2$$

என ஆகும்.

$$= E^{\circ}_{Ag;\,AgCl} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma$$

அல்லது

$$\left[E_{\text{மி.க.}} + \frac{2RT}{F} \ln m\right] = E^{\circ}_{Ag;\,AgCl} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma \quad \ldots (7.40)$$

இச்சமன்பாட்டின் இடப்பக்கத்திலிருக்கும் அளவுகள் அனைத்தும் சோதனை மூலம் அளந்தறியக் கூடியவை. எனவே $E^0_{Ag; AgCl}$-ன் மதிப்பு தெரியின் γ-வின் மதிப்பைக் கணிக்கலாம். இதற்காக சமன்பாடு 7.40-ன் இடப்பக்கம், $\sqrt{\mu^*}$-க்கு எதிராக ஒரு வரை படத்திலிடப்படுகிறது. இங்கு $\sqrt{\mu}$-க்குப் பதிலாக $\sqrt{m}$ புள்ளி யிடப்படுகிறது. கிடைக்கும் கோடு பூஜ்ய $\sqrt{\mu}$-க்கு நீட்டப்படு கிறது. இந்த நீட்டலே ஐயமின்றி நிகழ்த்த, விளாவிய கரைசல் களில் சரியான அளவீடு தேவைப்படும். m பூஜ்யமாகும்போது, $\gamma = 1$; எனவே சமன்பாட்டின் வலப்புறமுள்ள இரண்டாவது எண்கூறு பூஜ்யமாகிறது. ஆகவே நீட்டப்படுவதால் கிடைக்கும் மதிப்பு $E^0_{Ag; AgCl}$-ஐ நேரடியாகத் தருகிறது. இந்த மாறிலி மதிப்பு தெரிந்ததும், m-ன் ஒவ்வொரு மதிப்பிலும், $\left[E_{\text{மி.க.}} + (2RT/F) \ln m\right]$, $E^0_{Ag; AgCl}$ ஆகிய இரண்டிற்குமுள்ள வேறு பாடு $[(-2RT/F) \ln \gamma]$-வைத் தரும். எனவே γ-வைக் கணிப்பது சுலபம்.

இம்முறையைப் பின்பற்றி பெறப்பட்ட மதிப்புகள் அட்ட வணை (7.2)-ல் தரப்பட்டுள்ளன. வரைபடம் வரைந்து

அட்டவணை 7.2

25^0 செ.ல் மின் உந்துவிசை அளவீடுகளிலிருந்து பெறப்பட்ட, ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகங்கள்

m	γ
0.1238	0.788
0.05391	0.827
0.02563	0.863
0.013407	0.893
0.009138	0.908
0.005619	0.926
0.003215	0.939

* μ அயனி வலிமை எனப்படும். இது

$$\mu = \frac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2$$ என வரையறுக்கப்படுகிறது.

c_i = ஒரு (i-ஆவது) அயனியின் செறிவு, z_i – அந்த (i-ஆவது) அயனியின் மின்சுமை.

கண்டதில் $E^{0}_{Ag;AgCl}$ மதிப்பு 0.2225 V எனத் தெரிய வந்தது. இதனைக் கொண்டு HCl-ன் வினை வலிவுக் குணகங்கள் பல்வேறு மொலாலிட்டிகளில் கணிக்கப்பட்டுள்ளன.

பெயர்ச்சியுடை வேதி மின்கலங்கள் :

இவ்வகை மின்கலங்களிலும், மின்உந்துவிசை மின்கலத்தில் நிகழும் வேதி வினையினாலேயே உருவாகிறது. ஆனால் இங்கு திரவச் சந்திகளிருப்பதால் அங்கு உருவாகும் மின்னழுத்தத்தையும் கருத்தில் கொள்ள வேண்டியுள்ளது. வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட கரைசல்கள், அல்லது வெவ்வேறு அயனிகளாலான கரைசல்கள் ஒன்றுடனொன்று இணையும்போது திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் E_j, உருவாகிறது. இரண்டு கரைசல்களுக்கும் இடைப்பட்ட எல்லையின் குறுக்கே, அயனிகள் ஊடு பரவுவதால் இம்மின்னழுத்தம் உண்டாகிறது. எல்லையின் குறுக்கே செறிவுச் சரிவு ஒன்று ஏற்படுவதால் அயனிகள் உயர் செறிவுள்ள பக்கத் திலிருந்து தாழ் செறிவுள்ள பக்கத்திற்குச் செல்ல விழைகின்றன. மின்பகுளியின் இரண்டு அயனிகளும் ஒரே திசை வேகத்துடன் நகருமெனின், அத்தகைய ஊடு பரவல் எந்தச் சிக்கலையும் தோற்று விக்காது. ஆனால் பொதுவாக இத்தகைய நிகழ்வு நடப்பதில்லை. சில அயனிகள் மற்றவற்றைவிட வேகமாக முன்னேறிச் சென்று விடுவதால் மின்சுமைப் பிரிவு உருவாகிறது. இதுவே மின் னழுத்தம் ஏற்படுவதற்கான காரணம்.*

எனவே Ej உருவாகும்போது, அம்மின்கலத்தின் மின் உந்து விசை $E_{மி.க.} = E_1 + E_2 + E_j$ ஆகும். இங்கு E_1, E_2 ஆகியவை இரு மின்முனைகளின் அழுத்தங்கள் ஆகும்.

இத்தகைய மின்கலங்களின் மின் உந்துவிசையைத் தரும் வெளிப்பாடுகளில், மின்பகுளிகளின் சராசரி வினைவலிவுகளைவிட, அவற்றின் அயனி வினைவலிவுகளே பெரிதும் ஈடுபடுகின்றன. இதைக் கொண்டு நாம், அம்மின்கலங்களை, தனி அயனிகளின் வினைவலிவுகளையும் வினைவலிவுக் குணகங்களையும் அளவிட் டறியப் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம் என முடிவு கட்டிவிடக் கூடாது. ஏனெனில் திரவச்சந்தி அழுத்தங்கள் துல்லியமாக அளக்கப்படும் தன்மையனவல்ல. உண்மையில் தற்போது கிடைக் கக்கூடிய வெப்ப வியக்க முறைகளைக் கொண்டு, மின்பகுளியின்

* இதுபற்றி மேலும் விரிவாக பிறிதொரு இடத்தில் தனியே ஆயப்படும்.

பெருக்கவேற்றச் சராசரி வினை வலிவுக் குணகத்துக்குமேல், வேறெதையும் அளவிடவியலாது. எனவே இத்தகைய மின்கலங்களைக் கொண்டு அளக்கப்படும் எந்த அயனி வினை வலிவுக் குணகமும், அரைகுறை (semi) வெப்ப இயக்கப் பொருளே (thermodynamic significance) உடையது. மேலும் இத்தகைய மின்கலங்களின் மின் உந்துவிசைகளைக் கணக்கிடும்போது, ஒரு அயனியின் வினை வலிவுக் குணகம், அடங்கியுள்ள மின்பகுளியின் பெருக்கவேற்றச் சராசரி வினைவலிவுக் குணகத்துக்குச் சமம் என்ற புனைவு கோளைக் கொண்டு, பின்னதையே கணக்கீட்டில் பயன் படுத்துகிறோம்.

இத்தகைய கருத்துகளை மனதில் இருத்தி பின்வரும் மேற்கோளைக் கவனிப்போம் :

$$\text{Zn} \mid \underset{(m\,=\,0{\cdot}5)}{\text{ZnCl}_2} \parallel \underset{(m\,=\,0{\cdot}1)}{\text{Cd SO}_4} \mid \text{Cd}$$

என்ற மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையை 25° செ-ல், மின் பகுளிகளின் மொலாலிட்டி, வினை வலிவுக் குணகங்கள் ஆகியன வற்றிலிருந்து கணக்கிடுவதாகக் கொள்வோம். இங்கு Ej-யின் மதிப்பு தள்ளத்தக்க அளவு குறைவானது என எடுத்துக் கொள்கிறோம். எனவே இதன் மின் உந்துவிசை

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cd^{2+}}} \qquad \ldots (7.41)$$

என ஆகும். முன்னர் கண்டபடி

$$a_{Zn^{2+}} = m_{Zn^{2+}} \, \gamma_{Zn^{2+}} ; \qquad a_{Cd^{2+}} = m_{Cd^{2+}} \, \gamma_{Cd^{2+}}$$

எனவே

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{Zn^{2+}} \, \gamma_{Zn^{2+}}}{m_{Cd^{2+}} \, \gamma_{Cd^{2+}}} \qquad \ldots (7.42)$$

25° செ-ல் இம்மின்கலத்தின் E^0 மதிப்பு 0.359 V ஆகும். மேலும் 0·5m $ZnCl_2$-ன் $\gamma = 0{\cdot}376$; 0·1m $CdSO_4$-ன் $\gamma = 0{\cdot}137$. எனவே இவற்றை அயனி வினை வலிவுக் குணகங்களுக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தின்,

$$\begin{aligned} E &= 0{\cdot}359 - \frac{0{\cdot}0592}{2} \log \frac{0{\cdot}5 \times 0{\cdot}376}{0{\cdot}1 \times 0{\cdot}137} \\ &= 0{\cdot}359 - 0{\cdot}034 \\ &= 0{\cdot}325 \text{ V} \end{aligned}$$

எனக் கிடைக்கும்.

செறிவு மின்கலங்கள்

இவற்றில் மின்முனைகளின் வினைவலிவு மாறுபட்டாலோ அன்றி மின்பகுளிகளின் செறிவு மாறுபட்டாலோ மின்உந்துவிசை உருவாகின்றது. முதல் வகையில் மின்பகுளி ஒன்றே. எனவே பெயர்ச்சி ஏதும் அங்கு நிகழ்வதில்லை. முதலில் மின்முனைச் செறிவு மின்கலங்களைக் கவனிப்போம்.

$$\underset{(P_{H_2}=P_1)}{H_2;Pt} \; \Big| \; \underset{(a_{H^+})}{H^+} \; \Big| \; \underset{(P_{H_2}=P_2)}{H_2\,;\,Pt}$$

என்ற மின்கலத்தில் நிகழும் அரை வினைகளாவன:

இடது மின்முனை : $$\underset{(P_1)}{\tfrac{1}{2}H_2} \rightleftharpoons \underset{(a_{H^+})}{H^+} + e \qquad (7.43)$$

வலது மின்முனை : $$\underset{(a_{H^+})}{H^+} + e \rightleftharpoons \underset{(P_2)}{\tfrac{1}{2}H_2} \qquad (7.44)$$

இவற்றின் மின்னழுத்தங்கள்:

$$E_1 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{P_1^{\frac{1}{2}}} \qquad (7.45)$$

$$E_2 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{P_2^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \qquad (7.46)$$

எனவே $$\underset{(P_1)}{\tfrac{1}{2}H_2} \rightleftharpoons \underset{(P_2)}{\tfrac{1}{2}H_2} \qquad (7.47)$$

என்ற மொத்த வினைக்கான, மின்னழுத்த வேறுபாடு :

$$E_{\text{மி.க.}} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{P_1^{\frac{1}{2}}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{P_2^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}}$$

$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad (7.48)$$

சமன்பாடு 7.47–ன்படி, மின்கலவினை, ஒரு மின்முனையில் P_1 வ.ம. அழுத்தத்திலிருக்கும் 0.5 மோல் ஹைட்ரஜன் மற்றொரு மின் முனையில் P_2 வ.ம. அழுத்தத்திற்கு மாறுவதேயாகும், இதுவே தன்னியல்பாக நிகழ்கிறது. அவ்வாறெனின் அது வாயு விரிவாகத்

தானிருக்க வேண்டும். அதாவது $P_1 < P_2$.* மேலும் சமன்பாடு 7.48-ன் படி இந்த விரிவு, இரண்டு அழுத்தங்களை மட்டுமே பொறுத்துள்ளது; ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் வினைவலிவுகளைப் பொறுத்ததல்ல.

இதுவரை விவரிக்கப்பட்டது ஒரு வாயுச் செறிவு மின்கலம். இரு மின்முனைகளிலும் பயன்படும் வாயு ஒன்றே; ஆனால் அவற்றின் வினைவலிவுகள்—அழுத்தங்கள் வெவ்வேறு.

இவ்வகைக்கு மற்றுமொரு எடுத்துக் காட்டு அமால்கம் மின் கலம். இதில் பயன்படும் மின்முனைகள் ஒரே உலோகத்தாலானவை; ஆயின் அவை வெவ்வேறு இயல்பு கொண்ட அமால்கங்களாக இருக்கின்றன. அதனை

$$\underset{(a_{Zn} = a_1)}{Zn\,(Hg)} \;\Big|\; \underset{(a_{Zn^{2+}})}{Zn^{2+}} \;\Big|\; \underset{(a_{Zn} = a_2)}{Zn\,(Hg)}$$

என எழுதலாம். முன்கண்டது போலவே

இடது மின்முனை :

$$\underset{(a_1)}{Zn\,(Hg)} \rightleftharpoons \underset{(a_{Zn^{2+}})}{Zn^{2+}} + 2e \qquad (7.49)$$

$$E_1 = E^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_1} \qquad (7.50)$$

வலது மின்முனை :

$$\underset{(a_{Zn^{2+}})}{Zn^{2+}} + 2e \rightleftharpoons \underset{(a_2)}{Zn(Hg)} \qquad (7.51)$$

$$E_2 = E^{\circ\prime}_{Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_2}{a_{Zn^{2+}}} \qquad (7.52)$$

இங்கு $E^{\circ\prime}_{Zn} = -E^{\circ}_{Zn}$ எனவே மின்கல வினை

$$\underset{(a_1)}{Zn(Hg)} \rightleftharpoons \underset{(a_2)}{Zn(Hg)} \qquad (7.53)$$

மின்கல மின்னழுத்த வேறுபாடு

$$E = E^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_1} + (-E^{\circ}_{Zn}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_2}{a_{Zn^{2+}}}$$

---

* அப்போதுதான் $E_{\text{மி.க.}}$ ஒரு நேர் மதிப்பாகும்.

$$= -\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad (7.54)$$

சமன்பாடு 7.53-ன் படி மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை, வினை வலிவு a_1 பெற்றுள்ள ஸிங்க் அமால்கம், வினைவலிவு a_2 பெற்றுள்ள அமால்கமாக மாறுவதனுல் விளைகிறது. மேலும் சமன்பாடு 7.54-ன்படி மின்னழுத்த வேறுபாடு, இரண்டு அமால்கங்களிலும் உள்ள ஸிங்க் உலோகத்தின் வினைவலிவு விகிதங்களையே பொறுத்துள்ளது; கரைசலில் உள்ள Zn^{2+} அயனிகளின் வினைவலிவைப் பொறுத்ததல்ல. E நேர்மதிப்பு பெற, எழுதப்பட்டுள்ளவாறு வினை தன் விருப்பாக நிகழ,

$a_1 > a_2$

ஆக இருக்க வேண்டும்.

சமன்பாடுகள் 7.48, 7.54 இரண்டிலுல் E° மதிப்பு காணப் படவில்லை. எல்லாச் செறிவு மின்கலங்களிலும் இது சரியே, எனவே செறிவு மின்கலங்களின் E° மதிப்புகள் பூஜ்யம் என நாம் பொதுப் படையாகக் கூறலாம். எனவே செறிவு மின்கல மின் உந்து விசைக்கான பொதுச்சமன்பாடு

$$E_{\text{மி.க.}} = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad (7.55)$$

எனக் குறிக்கப்படும்.

இனி மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலங்களை ஆய்வோம். பெயர்ச்சியிலா மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலம்:

H_2 ; Pt	HCl	AgCl	; Ag
(வாயு; 1 வ.ம.)	(a_1)	(திண்)	

என்ற பெயர்ச்சியிலா வேதி மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.

இதன் மின்கல வினை:

$$\underset{(\text{வாயு; 1 வ.ம.})}{\tfrac{1}{2}H_2} + \underset{(\text{திண்})}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Ag} + \underset{(a_1)}{HCl} \qquad (7.56)$$

மின்கல மின்உந்து விசை

$$E_{1\,\text{மி.க.}} = E^\circ_{\text{மி.க.}} - \frac{RT}{F}\ln a_1 \qquad (7.57)$$

இதே மின்கலத்தில், சற்று வேறுபட்ட வினை வலிவுடைய அமிலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்;

$$\underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{H_2 ; Pt} \quad | \quad \underset{(a_2)}{HCl} \ | \ \underset{\text{(திண்)}}{AgCl} ; Ag$$

இதன் மின்கல வினை

$$\underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{\tfrac{1}{2}H_2} + \underset{\text{(திண்)}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{(திண்)}}{Ag} + \underset{(a_2)}{HCl} \qquad (7.58)$$

இதன் மின்கல மின்உந்து விசை

$$\underset{\text{மி.க.}}{E_2} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_2 \qquad (7.59)$$

இந்த இரு மின்கலங்களையும், ஒன்றையொன்று எதிர்க்குமாறு இணைக்கும்போது,

$$\underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{H_2; Pt} \ | \underset{(a_1)}{HCl}, | \underset{\text{(திண்)}}{AgCl}; \ Ag—Ag; \underset{\text{(திண்)}}{AgCl} | \underset{(a_2)}{HCl} \ | \underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{H_2; Pt}$$

என்ற புதிய மின்கலம் ஒன்று கிடைக்கும்.

இந்த இணைப்பின் மொத்தவினை, சமன்பாடுகள் 7·56, 7·58 இரண்டிற்குமுள்ள வேறுபாடாகும். அதாவது,

$$\underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{\tfrac{1}{2}H_2} + \underset{\text{(திண்)}}{AgCl} - \underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{\tfrac{1}{2}H_2} - \underset{\text{(திண்)}}{AgCl}$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{(திண்)}}{Ag} + \underset{(a_1)}{HCl} - \underset{\text{(திண்)}}{Ag} - \underset{(a_2)}{HCl}$$

அல்லது $$\underset{(a_2)}{HCl} \rightleftharpoons \underset{(a_1)}{HCl} \qquad (7.60)$$

இதேபோல இணைப்பின் மின்உந்து விசையும் சமன்பாடுகள், 7·57 7·59 இரண்டின் வேறுபாடாகும்.

$$\underset{\text{இணைப்பு}}{E} = \underset{\text{மி.க.}}{E_1} - \underset{\text{மி.க.}}{E_2}$$

$$= \left(E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_1\right) - \left(E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_2\right)$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (7.61)$$

எனவே, சமன்பாடு 7·60-ன்படி, மின்கலத்தில் நிகழும் மொத்த வினை, ஒரு ஃபாரடே மின்னாற்றல் மின்கலத்திலிருந்து பெறப்படும் போது, வினைவலிவு a_2 உள்ள கரைசலிலிருந்து 1 மோல்

ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலம் வினைவலிவு a_1 உள்ள கரைசலுக்கு மாற்றப்படுவதேயாகும். இதன் விளைவாக, இணைப்பில் அடங்கும் ஒவ்வொரு மின்கலமும் வேதியியல் மின்கலமாயினும், இவை யிரண்டும் மேற்சொன்னவாறு இணைக்கப்படும்போது, ஒரு பெயர்ச்சியிலா செறிவு மின்கலம் கிடைக்கிறது. இதன் மின்உந்து விசை மின்பகுளியின் வேறுபட்ட செறிவுகளால் விளைகிறது. மேலும் இந்த மின்னழுத்த வேறுபாடு நேர்க்குறியுடனிருக்க வேண்டுமெனின் $a_2 > a_1$ ஆக இருக்கவேண்டும். அதாவது அதிகச் செறிவுள்ள கரைசலிலிருந்து குறைந்த செறிவுள்ள கரைசலுக்கு மின்பகுளி தன்னியல்பாகச் செல்வதே இங்கு நிகழும் பெயர்ச்சி வினையாகும்.

வெவ்வேறு பெயர்ச்சியிலா வேதி மின்கலங்களைக் கொண்டு மேற்கண்டது போன்ற பெயர்ச்சியிலா செறிவு மின்கலங்களை எளிதில் உருவாக்கலாம். எடுத்துக் காட்டாக,

$$\underset{}{\text{Na (Hg)}} \mid \underset{(a)_1}{\text{NaCl}} \mid \underset{(\text{திண்})}{\text{AgCl}} ;\ \text{Ag} - \text{Ag};\ \underset{(\text{திண்})}{\text{AgCl}} \mid \underset{(a_2)}{\text{NaCl}} \mid \text{Na(Hg)}$$

என்பது ஒரு சோடியம் குளோரைடு செறிவு மின்கலமாகும். அதே போல,

$$\text{Zn (Hg)} \mid \underset{(a_1)}{\text{ZnSO}_4}, \mid \underset{(\text{திண்})}{\text{PbSO}_4} ;\ \text{Pb(Hg)}$$

$$-\text{Pb (Hg)} ;\ \underset{(\text{திண்})}{\text{PbSO}_4} \mid \underset{(a_2)}{\text{ZnSO}_4} \mid \text{Zn (Hg)}$$

ஒரு $ZnSO_4$ செறிவு மின்கலம் ஆகும்.

இத்தகைய மின்கலங்கள், அவற்றில் ஈடுபட்ட மின்பகுளியின் வினைவலிவுக் குணகங்களை நிர்ணயிக்கப் பயன்படுகின்றன. இதற்காக ஒரு மின்பகுளியின் செறிவை மாறிலியாகக் கொண்டு, இரண்டாவது மின்பகுளியின் வெவ்வேறு செறிவுகளின் மின் கலத்தின் மின்உந்து விசையைக் கண்டுபிடித்து, அவற்றினின்று வினைவலிவுக் குணகம் கணக்கிடப்படுகிறது.

எனவே சமன்பாடு 7·61-ல் a_1, a_2-க்குப் பதிலாக $m_1^2 \gamma_1^2$, $m_2^2 \gamma_2^2$ ஆகியவற்றை முறையே பதிலிட்டு மின்கல மின்உந்து விசைக்கான வெளிப்பாட்டைப் பெறலாம். அதாவது

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{m_1^2 \gamma_1^2}{m_2^2 \gamma_2^2}$$

$$= \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1}$$

$$= \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_2}{m_1} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \qquad (7 \cdot 62)$$

மொலாலிட்டிகள் நமக்குத் தெரியுமாதலால், மேற்கண்ட சமன் பாட்டைக் கொண்டு, m_1-க்கு நோக்கிடப்பட்ட ஏதாவதொரு மொலாலிட்டி m_2-வில், மின்பகுளியின் வினைவலிவுக் குணகங்களுக் கிடைப்பட்ட விகிதத்தைக் கணக்கிடலாம். எனவே m_1-க் கியைந்த γ_1-தெரிந்திருப்பின், இந்த விகிதங்களிலிருந்து பல்வகை வினைவலிவுக் குணங்களும் தெரிந்துவிடும்.

பெயர்ச்சியுடை செறிவு மின்கலங்கள் :

இவ்வகைக்கு ஒரு நல்ல எடுத்துக் காட்டு :

H_2 ; Pt	HCl	HCl	H_2 ; Pt
(வாயு; 1 வ.ம.)	(a_1)	(a_2)	(வாயு; 1 வ.ம.)

இதில் இரண்டு ஒத்த ஹைட்ரஜன் மின்முனைகள் வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலக்கரைசல்களில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த மின்கலத்தின் மொத்த மின்உந்து விசை, இரு மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் மட்டுமின்றி, திரவச்சந்தியில் உருவாகும் மின் அழுத்தத்தாலும் ஆனது. மேலும் இம்மின்கலத்தில் நிகழும் மின்கலவினை, இரு மின்முனை நிகழ்வுகள் மட்டுமின்றி, திரவச்சந்தியின் குறுக்கே நிகழும் பொருள் பெயர்ச்சியும் சேர்ந்தது. இத்தகைய நிகழ்முறைகளில் திரவச் சந்தியில் ஈடுபட்டுள்ள மின்பகுளிகள் அவற்றின் செறிவைத் தவிர மற்ற வகைகளில் ஒத்துள்ளன. இக்கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு, இத்தகைய மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசைக்கான வெளிப்பாடு ஒன்றை வருவிக்க இயலும்.

மேற்கண்ட மின்கலத்தில் $a_2 > a_1$ எனக் கொள்வோம். இந்த மின்கலத்திலிருந்து 1 ஃபாரடே மின்னூற்றலைப் பெறுவதாகக் கொள்வோம். அப்போது நிகழும் மின்வினைகளாவன :

இடது மின்முனை :

$$\underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{\tfrac{1}{2} H_2} \rightleftharpoons \underset{(a_1)}{H^+} + e$$

வலது மின்முனை :

$$\underset{(a_2)}{H^+} + e \rightleftharpoons \underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{\tfrac{1}{2} H_2}$$

எனவே இரு மின்முனை வினைகளின் மொத்தம் :

$$\underset{(a_2)}{H^+} \rightleftharpoons \underset{(a_1)}{H^+} \tag{7.63}$$

ஆனால் மின்கலத்தில் இவ்வினை மட்டும் நிகழ்வதில்லை. வெளி அரைச் சுற்றில் எலக்ட்ரான்கள் இடமிருந்து வலம் செல்லும் போது, சுற்று முழுமையாக, மின்கலத்தினுள்ளே அவை வல மிருந்து இடம் செல்லவேண்டும். அதாவது திரவச் சந்தியின் வழியாக அவை வலமிருந்து இடம் செல்லவேண்டும். எனவே அந்த எலக்ட்ரான்கள் எதிரயனிகளாக - Cl^- அயனிகளாக - வல மிருந்து இடம் செல்கின்றன, அதே சமயம் H^+ அயனிகள் இட மிருந்து வலம் செல்லும். t_- என்பது Cl^- அயனிகளின் பெயர்ச்சி எண் எனக் கொள்ளின், மின்கலத்தின் வழியாகச் செல்லும் ஒவ் வொரு ஃபாரடே மின்னாற்றலுக்கும் t_- சமான எடையுள்ள Cl^- அயனிகள் a_2 வினைவலிவுள்ள கரைசலிலிருந்து, a_1 வினைவலிவுள்ள கரைசலுக்குப் பெயர்ச்சியடைய வேண்டும்.

அதாவது

$$t_-\underset{(a_2)}{Cl^-} \rightleftharpoons t_-\underset{(a_1)}{Cl^-} \tag{7.64}$$

அதேசமயம் t_+ அல்லது $1-t_-$ சமான எடையுள்ள H^+அயனிகள்a_1 வினைவலிவுள்ள கரைசலிலிருந்து a_2 வினைவலிவுள்ள கரைசலுக்குச் செல்லவேண்டும். எனவே

$$(1-t_-)\underset{(a_1)}{H^+} \rightleftharpoons (1-t_-)\underset{(a_2)}{H^+} \tag{7.65}$$

எனவே விளைந்த நிகர பொருள் பெயர்ச்சியைப் பெறுவதற்கு நாம் மூன்று வினைகளையும் (ஒரு மின்பெயர்ச்சிவினை, இரண்டு பொருள் பெயர்ச்சி வினைகள்) சேர்த்துக் கூட்டவேண்டும். அப்போது மின் கலத்தில் நிகழும் ஒட்டுமொத்தவினை நமக்குக் கிடைக்கும்.

$$\underset{(a_2)}{H^+} + t_-\underset{(a_2)}{Cl^-} + (1-t_-)\underset{(a_1)}{H^+} \rightleftharpoons \underset{(a_1)}{H^+} + t_-\underset{(a_1)}{Cl^-} + (1-t_-)\underset{(a_2)}{H^+}$$

$$t_-\underset{(a_2)}{H^+} + t_-\underset{(a_2)}{Cl^-} \rightleftharpoons t_-\underset{(a_1)}{H^+} + t_-\underset{(a_1)}{Cl^-}$$

$$t_-\underset{(a_2)}{HCl} \rightleftharpoons t_-\underset{(a_1)}{HCl} \tag{7.66}$$

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து நாம் அறிவது யாதெனில், ஒரு பெயர்ச்சியுடைய செறிவு மின்கலத்தில், t_- சமான எடையுள்ள

ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலம் a_2 வினைவலிவுள்ள கரைசலிலிருந்து, a_1 வினைவலிவுள்ள கரைசலுக்குச் செல்கிறது; அப்போது கடத்தப் படும் மின்னூற்றல் 1 ஃபாரடே ஆகும், என்பதாகும்.

இம்முடிவை, பெயர்ச்சியிலா செறிவு மின்கலத்தில் நிகழும் மொத்த வினையுடன் ஒப்பிடும்போது, இதே அளவு (1 ஃபாரடே) மின்னூற்றல் பெயர்ச்சியின்போது ஒரு முழு சமான எடை மின் பகுளி பெயர்ச்சியடைவதைக் காணலாம். ஆனால் மின்கலத்தில் மின்பெயர்ச்சியுடன் பொருள் பெயர்ச்சியும் நிகழும்போது முழு சமான எடைக்குப் பதிலாக t_- சமான எடை மின்பகுளியே பெயர்ச்சியடைகிறது.

இந்த மொத்த மின்கல வினையைக் கொண்டு, மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடும்போது

$$E_{\text{மி.க.}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{t_-}}{a_2^{t_-}}$$

என எழுதலாம். அதாவது

$$E_{\text{மி.க.}} = \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (7.67)$$

வினைவலிவுகளுக்குப் பதிலாக, வினை வலிவுக் குணகங்களைப் பதிலிடும்போது

$$E_{\text{மி.க.}} = \frac{t_- RT}{F} \ln \frac{m_2^2 \gamma_2^2}{m_1^2 \gamma_1^2}$$

$$= \frac{2t_- RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_2}{m_1 \gamma_1} \qquad (7.68)$$

எனவே எடுத்துக் கொண்ட மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை, மொலாலிட்டிகள், வினைவலிவுக் குணகங்கள், மின்முனை எந்த அயனியுடன் மீள் தன்மையுடன் இயங்குகிறதோ அது அல்லாத மற்ற அயனியின் (மின்) பெயர்ச்சி எண் ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

சமன்பாடுகள் 7.67, 7.68 இரண்டும், நேரயனியுடன் மீள் தன்மை கொண்ட மின்முனைகளாலான, பெயர்ச்சியுடைய மின் கலம் எதுவாயினும், அதற்குப் பொருந்தும். எனினும் சிலசமயம்

மின்முனைகள் எதிரயனிகளுடன் மீள்தன்மையுடையனவாயுள்ள போது,

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag ; AgCl} \;\Big|\; \underset{(a_1)}{HCl} \;\vdots\; \underset{(a_2)}{HCl} \;\Big|\; \underset{(\text{திண்})}{AgCl ; Ag}$$

என்பது போன்ற மின்கலம் உருவாக்கப்படலாம். முன்பு கண்ட அதே வழி முறைகளின்படி, இம்மின்கல வினையை

$$\underset{(a_1)}{t_+ \, HCl} \rightleftharpoons \underset{(a_2)}{t_+ \, HCl} \qquad (7.69)$$

எனப் பெறலாம். இதற்கியைந்த மின்உந்து விசை

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2^{\,t_+}}{a_1^{\,t_+}}$$

$$= t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1^2 \gamma_1^2}{m_2^2 \gamma_2^2}$$

$$= \frac{2t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1 \gamma_1}{m_2 \gamma_2} \qquad (7.70)$$

என ஆகும். மின்கலவினை இங்கு தன்னியல்பாக நடைபெற $a_1 > a_2$ ஆக இருக்க வேண்டும்.

இவ்வகை மின்கலங்களுக்கான மின்உந்து விசைச் சமன் பாட்டில் அயனிகளின் (மின்) பெயர்ச்சி எண்கள் ஈடுபடுகின்றன. எனவே இம்மின்கலங்களைப் பயன்படுத்தி பெயர்ச்சி எண்களை நிர்ணயிக்கலாம். இதற்காக அவற்றின் மின்உந்து விசைகளும், அவற்றில் ஈடுபட்டுள்ள மின்பகுளிகளின் வினைவலிவுக் குணகங் களும் தேவைப்படுகின்றன. எனினும் (மின்) பெயர்ச்சி எண்களைத் துல்லியமாகக் கணக்கிட வேண்டிவரும்போது, அவை செறிவைப் பொறுத்து மாறும் பண்பைக் கருத்தில் கொள்ளல் வேண்டும்.

செறிவு மின்கலங்களின் சில பயன்பாடுகள்

1. பெயர்ச்சி எண்ணை நிர்ணயித்தல் :

பெயர்ச்சி எண்ணை நிர்ணயிக்க நாம் பயன்படுத்தும் முறை ஒரே மின்பகுளியுடைய, பெயர்ச்சியுடை பெயர்ச்சியிலா மின் கலங்களை அமைத்து, அவற்றின் மின்உந்து விசையை அளவிடுவதை அடிப்படையாகக் கொண்டது.

எடுத்துக் காட்டாக,

$$Zn \left| \begin{matrix} ZnSO_4 \\ (a\pm)_1 \end{matrix} \right\vdots \begin{matrix} ZnSO_4 \\ (a\pm)_2 \end{matrix} \left| Zn \right.$$

என்ற பெயர்ச்சியுடை மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை

$$E_t = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1} \qquad ...(7.71)$$

எனக் கிடைக்கிறது. இங்கு t_- என்பது சல்ஃபேட் அயனியின் பெயர்ச்சி எண் ஆகும். முன்பு சொன்னதுபோல பெயர்ச்சி எண்கள் செறிவைப் பொறுத்து மாறுபடுவதால், சமன்பாட்டிலுள்ள t_- , மின்பகுளியின் இரு செறிவு எல்லைகளுக்குள்ளடங்கிய சராசரி பெயர்ச்சி எண்ணே ஆகும்.

$$\underset{(a\pm)_1}{Zn \mid ZnSO_4} \mid \underset{(\text{திண்})}{Hg_2 SO_4}; \; Hg\text{-}Hg; \; \underset{(\text{திண்})}{Hg_2SO_4} \mid \underset{(a\pm)_2}{ZnSO_4} \mid Zn$$

என்ற பெயர்ச்சியில் மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1} \qquad ... (7.72 [1])$$

என்பதாகத் தரப்படுகிறது.

சமன்பாடு 7.71 ஐ - சமன்பாடு 7·72 (1)-ஆல் வகுக்கும் போது

$$\frac{E_t}{E} = t_- \qquad ... (7.72 [2])$$

சல்ஃபேட் அயனியின் பெயர்ச்சி எண் கிடைக்கிறது. இங்கு எடுத்துக் கொள்ளப்படும் இரு மின்கலங்களும் எதிரயனியுடன் மீள்தன்மையுடைய மின்முனைகளால் ஆக்கப்பட்டிருப்பின் சமன்பாடு 7.72 (2)-ஆல் கிடைக்கும் பெயர்ச்சி எண் t_+ ஆகும்.

எனவே பொதுவாக,

$$\frac{E_t}{E} = t_{\mp} \qquad ... (7.73)$$

என எழுதலாம்.

பின்னதற்கு எடுத்துக்காட்டாக

$$Ag; \underset{(\text{திண்})}{AgCl} \mid \underset{(a\pm)_1}{LiCl} \mid Li(Hg)—Li(Hg) \mid \underset{(a\pm)_2}{LiCl} \mid \underset{(\text{திண்})}{AgCl}; Ag$$

என்ற பெயர்ச்சியில் செறிவு மின்கலத்தையும்,

$$\begin{array}{l|c|c|l} \text{Ag ; AgCl} & \text{LiCl} & \text{LiCl} & \text{AgCl ; Ag} \\ \text{(திண்)} & (a\pm)_1 & (a\pm)_2 & \text{(திண்)} \end{array}$$

என்ற பெயர்ச்சியுடை மின்கலத்தையும் அமைத்து அவற்றின் மின் உந்துவிசையை அளப்பின்,

$$\frac{E_t}{E} = t_{Li^+} \quad ...(7.74)$$

எனக் கிடைக்கும்.

வேண்டிய செறிவுகளில் பெயர்ச்சி எண்களை நிர்ணயிக்க இம்முறை சற்று செம்மைப்படுத்தப்படுகிறது. மின்பகுளிகளின் செறிவுகளை c, c + dc எனக் கொள்வோம். பெயர்ச்சியுடை மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை,

$$dE_t = \pm\, t_{\pm} \frac{v}{v_{\pm}} \cdot \frac{RT}{n_{\pm}F}\, d\ln a \quad ...(7.75)$$

என்ற பொதுச் சமன்பாட்டால் எழுதலாம்.

$$\text{எனவே} \quad \frac{dE_t}{d\ln a} = \pm\, t_{\mp} \frac{v}{v_{\pm}} \cdot \frac{RT}{n_{\pm}F} \quad ...(7.76)$$

இங்கு a என்பது c செறிவுள்ள மின்பகுளியின் சராசரி வினைவலிவு ஆகும்.

இம்மின்கலத்திற்கியைந்த பெயர்ச்சியுடை மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை

$$dE = \pm \frac{v}{v_{\pm}} \cdot \frac{RT}{n_{\pm}F}\, d\ln a \quad ...(7.77)$$

ஆகும்.

$$\text{அதாவது} \quad \frac{dE}{d\ln a} = \pm \frac{v}{v_{\pm}} \cdot \frac{RT}{n_{\pm}F} \quad ...(7.78)$$

எனவே சமன்பாடுகள் 7·76, 7.78 இரண்டிலிருந்தும்

$$\frac{dE_t / d\ln a}{dE / d\ln a} = t_{\mp}$$

அல்லது

$$\frac{dE_t / d\log a}{dE / d\log a} = t_{\mp} \qquad ...(7.79)$$

எனப் பெறலாம்.

இதனைச் செய்முறையில் நிகழ்த்தும்போது, மின்கலங்களில் உள்ள ஏதேனும் ஒரு மின்பகுளியின் செறிவை மாறிலியாக வைத்துக்கொண்டு, மற்றதன் செறிவை மாற்றி, ஒவ்வொரு செறிவுக்கும் இரண்டு வகை மின்கலங்களின் மின்உந்து விசைகளும் அளந்தறியப்படுகின்றன. பின்னர் அவ்வளவுகள், மாறும் செறிவுள்ள கரைசலின் log a-வுக்கு எதிராக வரைபடத்திலிடப் படுகின்றன. நமக்கு அப்போது இரண்டு வளைகோடுகள் கிடைக் கின்றன. இவற்றின் சரிவுகளைக் கணக்கிட்டு $dE_t/d\log a$, $dE/d\log a$ ஆகியவற்றைப் பெறலாம். இச்சரிவுகளின் விகிதம், தகுந்த அயனியின் பெயர்ச்சி எண்ணைத் தருகிறது. சரிவுகள் எந்த ஒரு குறிப்பிட்ட வினைவலிவில் கணக்கிடப்படுகின்றனவோ, அந்த வினைவலிவில் நமக்கு பெயர்ச்சி எண் கிடைக்கிறது. இந்த வினைவலிவுகளை வேறு தகுந்த முறைகளால் நிர்ணயித்து அறிந்து கொள்ளலாம். இவ்வாறு தேவையான செறிவில் பெயர்ச்சி எண்கள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

2. இணைதிறனைக் கண்டறிதல்

செறிவு மின்கலங்களைக் கொண்டு உலோக அயனிகளின் இணைதிறனைக் கண்டறியலாம். இதற்கு ஒரு மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலம் பயன்படும். எடுத்துக் காட்டாக

Hg | 0.05 N மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட் (0.1 N நைட்ரிக் அமிலத்தில்) ⋮ 0.5 N மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட் (0.1 N நைட்ரிக் அமிலத்தில்) | Hg

என்ற மின்கலத்தைக் கருதுவோம். இங்கு மெர்க்குரஸ் நைட்ரேட் மின்பகுளியில், மெர்க்குரி அயனியின் இணைதிறனைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். இம்மின்கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{0.5}{0.05} \qquad ...(7.80)$$

என எழுதலாம். இங்கு செறிவும் வினைவலிவும் சமம் எனக் கொள்ளப்படுகிறது. இந்தப் புனைவுகோள் n-ன் மதிப்பில் எந்தக்

கணிசமான மாற்றத்தையும் உண்டு பண்ணுது. எனவே தெரியாத அளவான n-ன் மதிப்பு கணக்கிட்டுப் பெறப்படுகிறது.

3. நிலைமை மாற்ற வெப்ப நிலைகளை (transition temperature) நிர்ணயித்தல் :

மின்முனைச் செறிவு மின்கலங்கள் நிலைமை மாற்ற வெப்ப நிலைகளைக் கண்டறியவும் உதவுகின்றன. சமநிலையில் செறிவு மின்கலங்களின் மின்உந்துவிசை பூஜ்யம் ஆகும் என்ற உண்மையே இம்முறையின் அடிப்படையாகும். எடுத்துக் காட்டாக, டின் உலோகத்தின் இரண்டு புற வேற்றுமை அமைவுகளாலான ஒரு மின்முனைச் செறிவு மின்கலத்தைக் கருதுவோம்.

Sn	$Sn(SO_4)_2$	Sn
வெள்ளை	பூரிதக் கரைசல்	பழுப்பு

இம்மின்கலத்திற்கு, Sn-உலோகத்தின் நிலைமை மாற்ற வெப்பநிலையில் தவிர, மற்றெல்லா வெப்பநிலைகளிலும் மின்உந்துவிசை உண்டு. ஆனால் வெள்ளை (white) டின், பழுப்பு (grey) டின்னுக மாறும் வெப்ப நிலையிலிருக்கும்போது இரண்டு மின்முனைப் பொருள்களும் ஒன்றே ஆகிவிடுவதால், மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை பூஜ்யமாகி விடுகிறது. எனவே, இம்மின்கலத்தை ஒரு திரவத் தொட்டி(liquid bath)யில் வைத்து, அதன் வெப்பநிலையை மாற்றிக் கொண்டே சென்று, ஒவ்வொரு வெப்ப நிலையிலும் மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசையை அளக்கும்போது, எந்த வெப்ப நிலையில் மின்உந்துவிசை பூஜ்யமாகிறதோ அந்த வெப்பநிலையே உலோகத்தின் நிலைமை மாற்ற வெப்ப நிலையாகும். அதேபோல நீரேறிய உப்பு(hydrated salt)களின் நிலைமை மாற்ற வெப்ப நிலையையும் அளந்தறியலாம். இரண்டு நீரேறிய உப்புகள் நிலைமை மாற்ற வெப்பநிலையில் ஒரே கரைதிறனைப் பெற்றிருக்கும். இந்தப் பண்பின் அடிப்படையில் தான் இது நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இரண்டு நீரேறிகளின் பூரிதக் கரைசல்களில், அவற்றிலுள்ள உலோக அயனிகளுடன் மீள் தன்மையுடைய உலோகம் வைக்கப்பட்டு, உருவாகும் மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை வெவ்வேறு வெப்ப நிலைகளில் அளக்கப்படுகிறது. முன் போன்றே, எந்த வெப்பநிலையில் மின்உந்துவிசை பூஜ்யமாகிறதோ அவ்வெப்பநிலை, படிக நீரேறி(crystal hydrate)யின் நிலைமை மாற்ற வெப்ப நிலையாகும்.

8. திரவச் சந்திகள்

[திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் உருவாதல்—திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம்: ஒரு வெளிப்பாடு: தொடர்புக் கோவைகள்—திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்திற்கான பொதுச் சமன்பாடு—திரவச்சந்தி வகைகள்: "தொடர்ந்து கலக்கும் எல்லை—இறுக்கமான ஊடு பரவும் சந்தி—கட்டற்ற ஊடு பரவும் சந்தி—பாயும் சந்தி"—வெவ்வேறு மின்பகுளிகளாலான திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்களை அளத்தல்—திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்களை நீக்குதல்—சில பயிற்சிக் கணக்குகள்]

திரவச்சந்திகளின் வகைகள், அங்கு மின்னழுத்தம் உருவாகும் விதம், அவற்றை அளவிடும் முறைகள், மேலும் அவற்றை நீக்கும் அல்லது கூடிய அளவு குறைக்கும் வழிவகைகள் ஆகியன பற்றி இவ்வத்தியாயத்தில் விரிவாகப் பயிலுகின்றோம்.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் உருவாதல் :

ஒரு பெயர்ச்சியுடை செறிவு மின்கலத்தில் நிகழும் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம் இரு பகுதிகளாகப் பிரிக்கப்படலாம். முதலாவது, மின்முனைகளில் நிகழும் வினைகளின் பங்களிப்புகள்; இரண்டாவது, இரண்டு கரைசல்களுக்கும் குறுக்கே உள்ள எல்லையின் ஊடே செல்லும் அயனிகளால் விளையும் மாற்றங்கள். எனவே ஒரே அல்லது வெவ்வேறு மின்பகுளிகளின் வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட கரைசல்கள், ஒன்றுடன் ஒன்று இணையும்போது, அயனிப் பெயர்ச்சியால் மின்னழுத்தம் விளைகிறது. இது திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் அல்லது ஊடு பரவல் (diffusion) மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம்: ஒரு வெளிப்பாடு: தொடர்புக் கோவைகள்:

வெவ்வேறு செறிவுகள் கொண்ட, ஒரே 1-1 மின்பகுளியாலான இரண்டு கரைசல்களுக்கிடைப்பட்ட ஒரு எளிய திரவச் சந்தியைக் கருதுவோம் ;

$$\begin{array}{c|c} HCl & HCl \\ (c_1) & (c_2) \end{array}$$

பொதுவாகப் பின்பற்றப்படும் மின்வேதியியல் மரபின்படி, மின்கலத்தினுள்ளே, நேர்க்குறி மின்னோட்டம் இடமிருந்து வலம் செல்கிறது; அப்போது மின்கலம் நேர்க்குறி மின் உந்துவிசை பெறுகிறது. எனவே *1* ஃபாரடே மின்னாற்றல், மின்கலத்தினுள் கடத்தப்படும்போது, t_+ H^+ கி(ராம்) அயனிகள் இடமிருந்து வலமாகவும், t_- Cl^- கி. அயனிகள் எதிர்த் திசையிலும் பெயர்ச்சியடைகின்றன. பெயர்ச்சி எண்கள் செறிவைப் பொறுத்தல்ல என்ற தோராயத்தைக் கொண்டு நோக்கின், திரவச்சந்திக்குக் குறுக்கே *1* ஃபாரடே கடத்தப்படும்போது உடனிகழும் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தை

$$-F E_j \qquad \dots(8.1)$$

எனக் குறிப்பிடலாம். இங்கு E_j என்பது திரவச்சந்தி மின்னழுத்தமாகும். பயனுறு ஆற்றல் மாற்றத்தை பின்வருமாறும் எழுதலாம்.

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_- RT \ln \frac{(a_-)_1}{(a_-)_2} \qquad \dots(8.2)$$

$$\therefore \quad E_j = -t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1} \qquad \dots(8.3)$$

மேலும் $t_+ + t_- = 1$; எனவே

$$E_j = -2\, t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1} \qquad \dots(8.4)$$

இங்கு a_1 , a_2 ஆகியவை இரண்டு கரைசல்களிலுமுள்ள மின்பகுளியின் சராசரி வினை வலிவுகள் ஆகும். மேலும் $\frac{(a_-)_2}{(a_-)_1}$, $\frac{a_2}{a_1}$-க்குச் சமம் என்ற தோராயத்தையும் பயன்படுத்தி

$$E_j = (1 - 2\, t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \dots \quad \dots(8.5)$$

என எழுதலாம். மேலும் $1 - t_+ = t_-$ ஆதலால் இதனைப் பின்னும் மாற்றி $E_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$ $\qquad \dots \quad \dots(8.6)$

என்றாக்கலாம்.

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து E_j, இரண்டு கரைசல்களின் வினை வலிவுகளையும், மின்பகுளியிலடங்கிய அயனிகளின் பெயர்ச்சி எண் களுக்கிடையிலான வேறுபாட்டையும் பொறுத்தது எனத் தெரிகிறது. E_j-யின் குறியும் பெயர்ச்சி எண் வேறுபாட்டைப் பொறுத்ததே. அதாவது

$t_- > t_+$ எனின் E_j நேர்க்குறியுடையது.

$t_- < t_+$ என்றால் E_j எதிர்மதிப்புடையது.

$t_- = t_+$ எனின் E_j பூஜ்யம்.

இறுதி நிபந்தனை திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தை நீக்குவதற்கான ஒரு வழிக்கு அடிகோலுகிறது. இதுவரை நாம் கவனித்த வழிமுறை, நேரயனிகளுடன் மீள்தன்மை கொண்ட மின்முனைகளாலான மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலங்களுக்குப் பொருந்தும்.

எடுத்துக்காட்டு :

$$\underset{(\text{வாயு; } 1 \text{ வ.ம.})}{H_2;\ Pt} \;\Big|\; \underset{(a_1)}{H\,Cl} \;\vdots\; \underset{(a_2)}{H\,Cl} \;\Big|\; \underset{(\text{வாயு; } 1 \text{ வ.ம.})}{H_2;\ Pt}$$

இதே கருத்துகளை ஆதாரமாகக் கொண்டு எதிரயனிகளுடன் மீள்தன்மை கொண்ட மின்முனைகளாலான மின்பகுளிச் செறிவு மின்கலத்திலும் E_j-ஐக் கணக்கிடலாம். அப்போது

$$E_j = (2\,t_+ - 1)\ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$= (t_+ - t_-)\ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad \ldots \ \ldots (8.7)$$

எனக் கிடைக்கும்.

இங்கு $a_1 > a_2$ ஆகும். முன்போலவே

$t_+ > t_-$ எனின் E_j நேர்மதிப்புடையது.

$t_+ < t_-$ எனின் E_j எதிர்மதிப்புடையது.

$t_+ = t_-$ என்றால் E_j பூஜ்யம் ஆகும்.

இத்தகைய மின்கலத்துக்கு ஓர் உதாரணம் :

Ag ;	AgCl	|	KCl	:	KCl	|	AgCl ;	Ag,
	(திண்)		(C_1)		(C_2)		(திண்)	

இதே மின்கலத்தைக் கொண்டு Ej-க்கும் Et-க்குமுள்ள தொடர்பை வருவிக்கலாம். இம்மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை

$$E_t = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln\frac{a_2}{a_1} \qquad \dots \dots (8.8)$$

இதனைச் சமன்பாடு 8.7-உடன் தொடர்புபடுத்தும்போது

$$E_j = \frac{2t_+ - 1}{2t_+} E_t \qquad \dots \dots (8.9)$$

எனக் கிடைக்கும்.

மேற்கண்ட மின்கலத்தில் ஈடுபட்டுள்ள மின்முனைகள் Cl^- அயனியுடனேயே மீள்தன்மையுடையன. போதுமான அளவு விளாவிய கரைசல்களில், கொடுத்துள்ள ஓர் அயனியின் வினை வலிவு, கரைசலின் அயனி வலிவைப் பொறுத்தே நிர்ணயிக்கப் படுகிறது ; மேலும் அது உடனிருக்கும் மற்ற அயனிகளின் தன்மையைப் பொறுத்ததல்ல. இதிலிருந்து,

Ag ;	AgCl	|	MCl	⋮	MCl	|	AgCl ;	Ag
	(திண்)		(C_1)	⋮	(C_2)		(திண்)	

என்ற இனத்தைச் சேர்த்த எந்த மின்கலமாயினும், அவற்றின் மின் முனை அழுத்தங்கள் ஒன்றாகவே இருக்க வேண்டும் எனத் தெரிகிறது. இங்கு MCl என்பது ஒரு வன்மையுடை (strong) 1-1 மின்பகுளி ஆகும். இந்த இரு மின்னழுத்தங்களின் குறிக்கணக்கியல் சார்ந்த மாறாத கூடுதல் E எனின், MCl-ன் தன்மையைப் பொறுத்து மாறும், பெயர்ச்சியுடை செறிவு மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை $E + E_j$ ஆகும். அதாவது

$$E_t = E + E_j$$

ஆகவே $$E = E_t - E_j \qquad \dots \dots (8.10)$$

எனவே, Et, Ej இரண்டிற்குமுள்ள வேறுபாடு, மின்கலத்தில் பயன் படும் குளோரைடின் தன்மை எவ்வாறாயினும், கொடுத்துள்ள C_1, C_2 மதிப்புகளுக்கு, மாறாமலிருக்க வேண்டும். இதனைச் சமன் பாடு 8.7-உடன் இணைத்தால்

$$E = Et / 2t_{+} \qquad \ldots \ldots (8.11)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

இத்தகைய சமன்பாடுகளேக்கொண்டு திரவச்சந்தி மின்னழுத் தங்கள் அளவிடப்பட்டுள்ளன. (அட்டவணே : 8.1) பெயர்ச்சி

அட்டவணே 8.1

மின்பகுளி	C_1	C_2	t_+	E_t	$E_t/2t_+$	E_j
				மி.வோ.	மி.வோ.	மி.வோ.
NaCl	*0.005*	*0.01*	*0.392*	*13.41*	*17.1*	— *3.7*
KCl	*0.005*	*0.01*	*0.490*	*16.77*	*17.1*	— *0.3*
HCl	*0.005*	*0.01*	*0.824*	*28.29*	*17.2*	+*11.1*
NaCl	*0.005*	*0.04*	*0.391*	*36.63*	*50.7*	—*11.1*
KCl	*0.005*	*0.04*	*0.490*	*49.63*	*50.6*	— *1.0*
HCl	*0.005*	*0.04*	*0.826*	*84.16*	*50.9*	+*33.3*

எண்கள், திரவச்சந்தி அழுத்தங்கள் இரண்டையும் நாம் ஒப்பிடும் போது ஒரு தெளிவான பொது முடிவு கிடைக்கிறது : கரைசல் களின் செறிவுகளுக் கிடைப்பட்ட விகிதம் அதிகமாக இருக்கும் போதும், இரு அயனிகளின் பெயர்ச்சி எண்களும் 0.5 மதிப்பை விட அதிகமாக விலகிச்செல்லும்போதும், அதாவது இரு அயனி களின் பெயர்ச்சி எண்கள் தமக்குள் அதிகமாக வேறுபடும்போதும் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்கள் அதிகமாகக் காணப்படுகின்றன. மேலும் அதன் குறி, இருபெயர்ச்சி எண்களின் அளவால் நிர்ண யிக்கப்படுகிறது.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்திற்கான பொதுச் சமன்பாடு

திரவச்சந்தியை உருவாக்கும் இரண்டு கரைசல்களும், வெவ்வேறு மின்பகுளிகளால் ஆனவை எனின், சிக்கலான நிலைமை உண்டாகிறது. பல வேதிமின்கலங்கள் இப்படிப்பட்டவையே. எனவே மேற்கண்டது போன்ற ஒரு குறிப்பிட்ட நிலைமைக்கான சமன்பாட்டை விடுத்து, ஒரு பொதுச் சமன்பாடு பெறவேண்டியது வசியமாகிறது.

$c_1, c_2, \ldots c_i \ldots\ldots$ கி. அயனிகள். லிட்டர்$^{-1}$ செறிவுள்ள பல அயனிகள் நிறைந்த கரைசல் ஒன்று, $c_1 + dc_1$, $c_2 + dc_2, \ldots\ldots$ $c_i + dc_i \ldots\ldots$ அயனிச் செறிவுள்ள மற்ளுெரு கரைசலுடன் ஒரு திரவச்சந்தியை உருவாக்கும் ஒரு செறிவு மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். அந்த அயனிகளின் பெயர்ச்சி எண்கள் $t_1, t_2, \ldots t_i \ldots$ எனவும், அவற்றின் இணை திறன்கள் $z_1, z_2 \; z_i \ldots$ எனவும் கொள்வோம். மேலும் அயனிச் செறிவுகள் மிகச் சிறி தளவே (dc_i) வேறுபடுவதால், பெயர்ச்சி எண்கள் இரு கரைசல் களிலும் ஒன்றே எனவும் எடுத்துக் கொள்வோம்.

மின்கலத்தின் வழியாக 1 ஃபாரடே மின்னூற்றல் கடத்தப் படும்போது t_i/g_i கி. அயனி எடையுள்ள ஒவ்வொரு அயனியும், இரு கரைசல்களுக்கிடையிலும், எல்லேக்குக் குறுக்கே பெயர்ச்சி யுறும். பொது மரபின்படி நேரயனிகள் இடமிருந்து வலமும், எதி ரயனிகள் எதிர்த் திசையிலும் பெயர்ச்சியுறுகின்றன. i– ஆவது அயனி, c_i செறிவுள்ள கரைசலிலிருந்து $c_i + dc_i$ செறிவுள்ள கரைசலுக்குப் பெயர்ச்சியுறும்போது உடன்விளேயும் பயனுறு ஆற்றல் உயர்வு

$$dG = \frac{t_i}{z_i}\left[(\mu_i + d\mu_i) - \mu_i \right] = \frac{t_i}{z_i} \; d\mu_i \qquad (8.12)$$

ஆகும். μ_i, $\mu_i + d\mu_i$ என்பவை இரு கரைசல்களிலும் அந்தந்த அயனிகளின் வேதி ஆற்றல் வளமாகும். எல்லா அயனிகளும் எல்லேக்குக் குறுக்கே பெயர்ச்சியுறும்போது

$$\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} \; d\mu_i \qquad \ldots \; \ldots (8.13)$$

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ என்ற சமன்பாட்டைக் கொண்டு

$$\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} RT \, d \ln a_i \qquad \ldots \; \ldots (8.14)$$

எனப் பெறலாம். a_i என்பது செறிவு c_i உள்ள அயனிகளின் வினேவலிவு ஆகும்.

கரைசல்களுக்கிடையிலுள்ள சந்தியில் உருவாகும் மின்னழுத்தத்தை dE_j எனக் கொள்ளின், ΔG என்பது $-FdE_j$-க்குச் சமம் எனவும் எழுதலாம். இதனைச் சமன்பாடு *8.14*-உடன் இணைக்கும் போது

$$dE_j = -\frac{RT}{F} \Sigma_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \qquad ..(8.15)$$

என ஆகும். செய்முறையில் கையாளப்படும் கரைசல்களின் செறிவு கணிசமான அளவு வேறுபட்டிருப்பதால், அங்கு உருவாகும் திரவச்சந்தி, நுண்ணளவு செறிவு வேறுபாடு கொண்ட பல திரவப்படிகளால் ஆனதாகக் கொள்ளலாம். எனவே அங்கு நிகழும் மொத்த மின்னழுத்தம் E_j – வை, சமன்பாடு *8.15*-ஐ c_1, c_2 ஆகிய இரு வரம்புக்குமிடையில் தொகை காண்பதன் மூலம் பெறலாம். இவ்வாருக,

$$E_j = -\frac{RT}{F} \int_{c_1}^{c_2} \Sigma_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \qquad ...(8.16)$$

இதுவே, இருகரைசல்களுக்கிடைப்பட்ட திரவச்சந்தியில் உருவாகும் மின்னழுத்தத்திற்கான பொது வெளிப்பாடாகும். இதனைத் தீர்த்து மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பைக்காண, சில தோராயங்களையும், புனைவு கோள்களையும் நாம் பயன்படுத்த வேண்டியுள்ளது.

எடுத்துக்காட்டாக, இரண்டு கரைசல்களிலும் ஒரு நேரயனி, ஓர் எதிரயனி மட்டுமுடைய ஒரே மின்பகுளி அடங்கியிருப்பின், சமன்பாடு *8.16*-ஐ

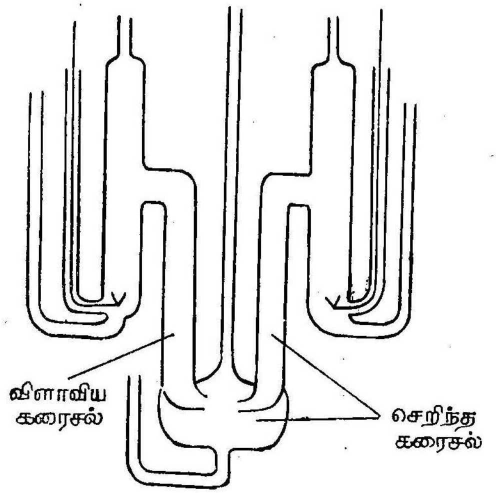
$$E_j = -\frac{RT}{F}\int_{c_1}^{c_2} \frac{t_+}{z_+} d \ln a_+ + \frac{RT}{F}\int_{c_1}^{c_2} \frac{t_-}{z_-} d \ln a_- \qquad ...(8.17)$$

எனப் பெறலாம். பெயர்ச்சி எண்கள் செறிவைப் பொறுத்து அமைவதில்லை என்ற புனைவுகோளைக் கருத்தில் கொள்ளின் இச் சமன்பாடு

$$E_j = -\frac{t_+}{z_+} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + \frac{t_-}{z_-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1} \qquad ...(8.18)$$

என்றவாறு மாறும். இது *1–1* மின்பகுளிக்கான, சமன்பாடு *8.3* – உடன் ஒத்திருப்பதைக் காணலாம்.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்கள் பல காரணிகளைப் பொறுத்துள்ளன. சந்தியில் இணையும் திரவங்கள் வெவ்வேறு மின்பகுளிகளாலானதெனின், அவை இணையும் வகையைப் பொறுத்து திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் வேறுபடும். எனவே அவ்விரு கரைசல்களும் இணைப்பிற்கு எவ்வாறு கொண்டுவரப்படுகின்றன என்பதைப் பொறுத்து, திரவத்தின் ஏதோ ஒரு புள்ளியில் கணக்கிடப்படும் செறிவும் மாறும். மின்பகுளிகள் ஒன்ருகவேயிருப்பின் நிலைமை அவ்வளவு சிக்கலானதாயிருக்காது. ஏனெனில், எந்த ஒரு புள்ளியிலும் ஏதாவதொரு மின்பகுளிதான் ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவிலிருக்கும். அப்படிப்பட்ட சந்திகளை ''நிலையான'' (stationary) வகையில் (படம் 8.1) உருவாக்கலாம். ஆனல் வெவ்வேறு மின்



படம் 8.1. நிலையான திரவச் சந்தி

பகுளிகளைக் கையாளும்போது, பொதுவாக நான்கு வகைப்பட்ட எல்லைகள் உருவாக்கப்படுகின்றன.

திரவச்சந்தி வகைகள் : (Continuous mixing boundary)

1. தொடர்ந்து கலக்கும் எல்லை : இவ்வகை எல்லை முதன் முதலில் ஹெண்டெர்சன் (Henderson)-ஆல் கையாளப்பட்டது. ஊடுபரவுதலினல் பாதிக்கப்படாத இரண்டு கரைசல்கள் தொடர்ந்து அடுத்தடுத்துக் கலக்குமாறு இது அமைக்கப்படுகிறது. இங்கு உருவாகும் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் ஹெண்டெர்சன் சமன்பாட்டால் பெறப்படுகிறது. அதன்படி

$$E_j = \frac{RT}{F} \cdot \frac{(u_1 - v_1) - (u_2 - v_2)}{(u_1' + v_1') - (u_2' + v_2')} \ln \frac{u_1' + v_1'}{u_2' + v_2'} \quad ...(8.19)$$

என ஆகும். இங்கே

$u_1 \equiv \Sigma (c_+ u_+)_1$ $v_1 \equiv \Sigma (c_- u_-)_1$

$u_1' \equiv \Sigma (c_+ z_+ u_+)_1$ $v_1' \equiv \Sigma (c_- z_- u_-)_1$

$c_+ \; c_-$ என்பவை இயைந்த அயனிகளின் செறிவுகள்.

$u_+ \; u_-$,, ,, அயனி நகர் திறன்கள்.

$z_+ \; z_-$,, ,, இணைதிறன்கள்.

இத்தகைய எல்லை, ஊடுபரவுதல் திரவச்சந்தியில் சற்றும் நிகழ்வதில்லை எனக்கொள்கிறது. ஆனால் ஒரு கரைசல் மற்றொன்றுடன் இணையும்போது, முன்னது பின்னதுடன் ஊடுருவுதல் தவிர்க்க இயலாத ஒன்று. எனவே இவ்வகை எல்லை நிலையான ஒன்று அல்ல.

2. இறுக்கமான (constrained) ஊடுபரவும் சந்தி

இதில் மாறாத தடிப்புள்ள ஒரு படிவால் (by a layer of constant thickness) பிரிக்கப்பட்ட குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள இரு கரைசல்கள் அடங்கியுள்ளன. எதிர்ப் பக்கங்களிலிருந்து இரு கரைசல்களும் சந்தியின் வழியாக ஊடுபரவும்போது ஓர் உறுதி நிலை (stable situation) உண்டாகிறது. இது முதலில் ப்ளாங்க் (Planck)-ஆல் கையாளப்பட்டது. இதனை உருவாக்க, தொடர்ந்து புதுப்பிக்கப் படும் இரு மின்பகுளிகளுடன் தொட்டுக் கொண்டுள்ளவாறு ஒரு மெல்லிய சவ்வு தேவைப்படும். இதனால் இடைமுகங்களில் கரைசல்களின் செறிவும், இடைநிலையிலுள்ள படிவின் தடிப்பும் மாறாமல் வைக்கப்படுகிறது.

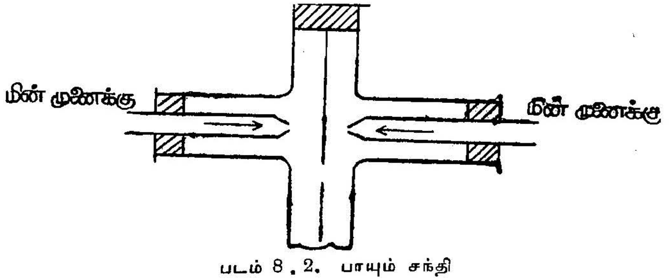
3. கட்டற்ற (free) ஊடுபரவும் சந்தி

நடைமுறையில் பயன்படுவனவற்றுள் இதுவே மிகவும் எளிமையானது. இதனை அமைக்க, முதலில் ஒரு நெருக்கமான குழாயில் மிக நெருங்கி இணையும் ஒரு சந்தி உருவாக்கப்படுகிறது. பின் அதில் கட்டுப்பாடற்ற ஊடுபரவல் நிகழுமாறு செய்யப் படுகிறது. மாறும் படிவின் தடிப்பு தொடர்ந்து அதிகரித்துக் கொண்டே செல்கிறது. திரவச்சந்தியிலுள்ள உருளைச் சமச் சீர்மை (cylindrical symmetry) மாறாமல் வைக்கப்படின், திரவச் சந்தி மின்னழுத்தம் நேரத்தைப் பொறுத்து மாறாமல் எப்போதும்

ஒரே சீராயிருக்கும். இது நிலையான திரவச்சந்திக்கு எதிர்த் தன்மையுடையது. இதனைக் கவனிப்புடன் அமைப்பின், திரும்பப் பெறக்கூடிய முடிவுகள் எளிதில் கிடைக்கின்றன.

4. பாயும் (flowing) சந்தி

லேம்ப் (Lamb), லார்சன் (Larson) இருவரும் இதனை உருவாக்கினர். இதில் அதிகச் செறிவுள்ள கரைசல் ஒன்றின் உயர் நோக்கும் பாய்வு (upward flow), குறைவான செறிவுள்ள மற்றொரு கரைசலின் கீழ்நோக்கும் பாய்வுடன், ஒரு கிடைமட்டக் குழாயில் சந்திக்குமாறு செய்யப்படுகிறது. இதிலிருந்து ஒரு நிரம்பி வழியும் (overflowing) அமைப்பின் வழியாகக் கரைசல் வெளியேறும். ஒரே சீரான மெதுவான வேகத்தில் திரவங்கள் பாயுமாறு அவற்றின் மட்டங்கள் (levels) அமைக்கப்பட்டுள்ளன. மேலும் நிரம்பிவழியும் குழாயின் கிடைமட்டப் பகுதியில் ஒரு வரையறுக்கப்பட்ட (definite) எல்லை உருவாகுமாறும் திரவ மட்டங்கள் அமைக்கப்பட்டிருக்கும். இத்தகைய எல்லைகள் ± 0.02 மில்லிவோல்ட் அளவிற்கு, திரும்பப் பெறக்கூடிய மின்னழுத்தங்களைத் தரும் படம் (8.2).



படம் 8.2. பாயும் சந்தி

இத்தகைய சந்தியின் மேலும் எளிமையாக்கப்பட்ட ஓர் அமைப்பை பின்வருமாறும் உருவாக்கலாம். ஒரு சிறு துளையுடைய மைகா(mica)த் தகட்டின் இரு முகங்களின் மீதும், இரண்டு கரைசல்கள் மெல்லிய ஒழுக்காக (thin stream) விழுமாறு செய்யும்போது, திரவச்சந்தி ஒன்று உருவாகிறது. சில சமயங் களில் மைகாத் தகட்டை நீக்கிவிட்டு இரு திரவங்களும் ஒன்றின் மீது ஒன்றாக நேரடியாக மோதுமாறு நுண்ணொழுக்காக(fine stream)க் கலக்கப்படுகிறது.

இவையனைத்தும் பல்வேறுவகை திரவச்சந்திகள். இவற்றின் மின்னழுத்தங்கள், சந்திகள் உருவாக்கப்படும் வகையைப் பொறுத்

திருப்பது போன்றே, அவற்றை அளக்கும் முறைகளும் வகைக்கேற்ப சற்று மாறுபடுகின்றன. ஒரே வகை மின்பகுளியால் ஆன திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்களே சற்று நம்பத்தகுந்த (reliable) மதிப்புகளைத் தருகின்றன.

வெவ்வேறு மின்பகுளிகளாலான திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்களை அளத்தல்

பெயர்ச்சியுடை செறிவு மின்கலங்கள்பற்றி நாம் முன்புகண்ட அதே புனைவுகோளை (assumption)த் துணையாகக் கொண்டு, அதாவது கொடுக்கப்பட்டுள்ள ஓர் அயனியுடன் மீள் தன்மையுடைய மின்முனையின் மின்னழுத்தம், அந்த அயனியின் செறிவை மட்டுமே பொறுத்தது எனக்கொண்டு, பின்வரும் மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையை அளவிடும்போது,

$$\underset{}{Ag}\,;\ \underset{(\text{திண்})}{AgCl}\ \Big|\ \underset{(c)}{MCl}\ \vdots\ \underset{(c)}{MCl}\ \Big|\ \underset{(\text{திண்})}{AgCl}\,;\ Ag$$

கிடைக்கும் மதிப்பே, அம்மின்கலத்தின் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தமாகும். 0.1N, 0.01N செறிவுகளுள்ள பல்வேறு கரைசல்களினுலான மின்கலங்களில், படம் 8.2-ல் உள்ளது போன்ற பாயும் திரவச்சந்தியைப் பயன்படுத்தி பெறப்பட்ட அளவீடுகள் அட்டவணைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. மேலும் இதே சந்தி மின்னழுத்தங்களை

$$E_j = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \qquad \ldots \ (8.20)$$

(λ_1, λ_2 என்பவை இரு கரைசல்களின் சமான கடத்து திறன்கள்)

என்ற, ஹெண்டர்சன் சமன்பாட்டிலிருந்து பெறப்பட்ட லூயிஸ் (Lewis) - சார்ஜென்ட் (Sargent) சமன்பாட்டினுலும் கணக்கிடலாம். இவ்விரு மதிப்புகளையும் ஒப்பு நோக்கும்போது, சில பொருத்தமின்மைகள் (discrepencies) புலப்படுகின்றன. இவை எடுத்துக்கொண்ட செறிவு மின்கலத்தில் பயன்படுத்தப்பட்ட புனைவுகோளாலும், சமன்பாடு 8.20-ஐ வருவிக்கும்போது வினைவலிவுகளைக் கருத்தில் கொள்ளாமையாலும் விளைந்தவையே. மேலும், பாயும் சந்தி அமைக்கப்படும் விதமும் இம்மதிப்பைப் பாதிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக 0.1 N ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலமும், 0.1N பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசலும் படம் 8.2-ல் உள்ளதுபோல் இணையும்போது உருவாகும் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் 28.00 மி.வோ. ஆகும். ஆனுல் இதே இரு கரைசல்கள் மைகாத் தகடு இல்லாமல் ஒன்றுடன் ஒன்று நேரடி

யாக, ஆற்றொழுக்காக மோதும்போது அளவிடப்படும் மின்னழுத்தம் 28.27 மி.வோ. எனக் கிடைக்கிறது.

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்களை நீக்குதல் (elimination)

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்கள் திரும்பப் பெறக்கூடிய மதிப்புகளை அவ்வளவாகத் தருவதில்லை ஆதலால், அவற்றைக் கூடியவரை நீக்க முயல்கிறோம். மேலும், வெப்ப இயக்கப் பண்புகளை அளவிடுவதற்கு நாம் பயன்படுத்தும் மின்கலங்கள் பெரும்பாலும் பெயர்ச்சியற்ற மின்கலங்களாக அமைக்கப் படுவதையே தற்காலத்தில் பெரிதும் விரும்பிப் பின்பற்றுகின்றனர். ஏனெனில் அவற்றில் திரவச்சந்திகள் ஈடுபடுவதில்லை. சில சமயங்களில் திரவச்சந்திகளைப் புறக்கணிப்பது இயலாதெனின், அவற்றில் ஈடுபட்டுள்ள மின்பகுளிகளை ஒத்ததாகவாவது செய்ய முயலுவர்.

எனினும் பல மின்கலங்களை அமைக்க முயலுகையில் இந்த இரண்டுமே இயலாமற் போய்விடும். வெவ்வேறு மின்பகுளிகள் திரவச்சந்தியில் இணைந்தாக வேண்டிய அவசியம் ஏற்படுகிறது. அப்போதெல்லாம் திரவச்சந்தியை விடுத்து, மின்கலத்தின் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை மட்டுமே பெற நமக்கு இரண்டு மாற்று முறைகளே உள்ளன. ஒன்று, நாம் பயின்ற பலவகை திரவச்சந்திகளில் திருப்திகரமானதை, திரும்பப்பெறும் மதிப்பு கிடைக்கும்வரை உருவாக்கி அதன் மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுவது; அல்லது மற்றொன்று திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தையே நீக்குவது அல்லது முடிந்தவரை குறைக்க முயல்வது.

இந்த இரண்டில் பின்னதை நிறைவேற்ற, பொதுவாகப் பின்பற்றப்படும் முறை உப்புப் பாலம் (salt bridge) ஒன்றைப் பயன்படுத்துவதாகும்.

இந்த உப்புப் பாலத்தில், நிறைவுற்ற (saturated) பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசல் பயன்படுகிறது. சந்தியில் ஈடுபடும் இரு கரைசல்களையும் இப்பாலம் இணைக்கும் (படம் 2·4).

இரண்டு கரைசல்களில் ஒன்று சில்வர், மெர்க்குரஸ், தாலஸ் ஆகிய ஏதேனும் ஒன்றின் உப்பைப் பெற்றிருப்பின், பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலை உபயோகப்படுத்த இயலாது. பதிலாக அம்மோனியம் நைட்ரேட் அல்லது சோடியம் நைட்ரேட், லிதியம் அசெட்டேட் இவற்றில் ஏதேனும் ஒன்றின் பூரிதக்கரைசலை திருப்திகரமாகப் பயன்படுத்தலாம்.

பூரிதக் கரைசலை எடுத்துக் கொள்வதன் நோக்கம், எல்லையின் குறுக்கே கடத்தப்படும் மின்னோட்டத்தை, இந்த உப்பின் அயனிகளே முழுக்க முழுக்கச் சுமந்து செல்லவைப்பதாகும். சந்தியின் இரு பக்கங்களிலும் இருக்கும் அயனிகளின் செறிவு மிகக் குறைவே. எனவே மின்னோட்டக் கடத்தலுக்கு அவை அளிக்கும் பங்கும் மிகக் குறைவாகி விடுகிறது. எனவே சந்தியின் இரண்டு புறங்களிலும் ஒரு மின்பகுளியே இருப்பின் எத்தகைய நிலை உருவாகுமோ, ஏறத்தாழ அதே நிலை உண்டாகிறது.

மேலும் உப்புப்பால மின்பகுளியின் இரு அயனிகளும் ஏறத்தாழச் சமமான கடத்துதிறன்கள் பெற்றிருப்பின், அதாவது அவற்றின் பெயர்ச்சி எண்கள் 0.5-க்குக் கிட்டதட்டச் சமமாக இருப்பின் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் மிகக் குறைந்துவிடும். இம்முடிவையே சமன்பாடு 8.6-ன் மூலம் முன்னர் கண்டோம்.

முடிவிலா விளாவலில் K^+, Cl^- அயனிகளின் சமான கடத்து திறன்கள் முறையே *73.5*, *76.3* ஓம்$^{-1}$ செ.மீ^{2}; NH_4^+, NO_3^- அயனிகளுக்கு அவை முறையே 73.4, 71.4 ஓம்$^{-1}$ செ.மீ^{2}. இந்தத் தோராய சமானமே இவ்விரு மின்பகுளிகளும் உப்புப் பாலத்தில் நேர்த்தியாகப் பணிபுரியத் துணை நிற்கின்றன.

இவ்வாறு உப்புப்பாலம் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தைப் பெரிதும் குறைப்பது சோதனை வாயிலாக நிறுவப்பட்டிருப்பினும் அதன் சரியான வழிமுறை நன்கு அறியப்படவில்லை. மேலும் உப்புப்பாலம் ஒரு வெப்பவியக்கச் சாதனம் (thermodynamic device) ஆகாது. எனவே உண்மையாகப் பார்ப்பின், உப்புப் பாலத்தைப் பயன்படுத்தும் மின்கலத்தை உண்மையான வெப்ப இயக்க முறையில் பயில இயலாது. எனவே இது பயன்படு வதால் தனி அயனிகளின் வினைவலிவை எந்த வெப்ப இயக்கமுறை கொண்டும் நிர்ணயிக்க இயலாது. எனினும் செய்முறைக் கண் கொண்டு நோக்கும்போது அந்தத் தோராயம் தள்ளிவிடக் கூடியதாகிறது.

சில பயிற்சிக் கணக்குகள்

(அத்தியாயங்கள் 6 முதல் 8 வரை)

1. பின்வரும் மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களிலிருந்து அவை மீள்தன்மை கொண்டுள்ள அயனிகளின் வினைவலிவுகளைக் கணக்கிடுக:

(i) $Zn \mid Zn^{2+}$; $E = 0{\cdot}795$ V

(ii) Pt; H_2 (வாயு; 1 வ.ம.) | H^+; E = 0·038 V

2. ஒரு 1-2 மின்பகுளி (Na_2SO_4)-க்கு அதன் சராசரி அயனி வினைவலிவுக் குணகம், மொலாலிட்டி இவற்றின் வழியாக, அதன் வினைவலிவுக்கான வெளிப்பாட்டினை வருவிக்க.

3. 25° செ-ல்

Zn | $ZnCl_2$ (0.01021M) | AgCl (திண்) ; Ag

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை 1.1561 V. கரைசலில் $ZnCl_2$-ன் சராசரி அயனி வினைவலிவுக் குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

4. கெஸ்டன் (Keston) - இன் அளவீடுகளின்படி [J.Am. Chem. Soc. 57. 1671 (1935)] 25°செ-ல்

Pt ; H_2 (வாயு; 1 வ.ம.) | HBr (c) | AgBr (திண்) ; Ag

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்து விசைகள் பல்வேறு செறிவுகளில் கீழே தரப்பட்டுள்ளன. தகுந்த வரைபடமுறையில்,

(i) மின்கலத்தின் E°,

(ii) கொடுத்துள்ள ஒவ்வொரு செறிவிலும் HBr-ன் வினை வலிவுக் குணகங்கள் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

c மோல்/லிட்டர்	0.0003198	0.0004042	0.0008444	0.001355
E வோல்ட்	0.48469	0.47381	0.43636	0.41243
	0.001850	0.002396	0.003719	
	0.39667	0.38383	0.36173	

5. ஒரு குறிப்பிட்ட கரைசலில் Na_3PO_4 பிரிகையுறுவதால் விளையும் அயனிகளின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகம் 0.887 எனில் உப்பின் வினைவலிவுக் குணகம் ($\gamma_+{}^3\gamma_-$) என்ன ?

விடை : Na_3PO_4: 0.62

6. 0.1M கரைசலில் $CaCl_2$-ன் வினைவலிவுக் குணகம் 0.515 என்றால் அயனிகளின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகம் என்ன?

7. 25°செ-ல், NaCl, $NaNO_3$, HNO_3, HCl ஆகிய மின்பகுளிக் கரைசல்களின் வினைவலிவுகள் $a_+ a_-$ முறையே 0.657, 0.548, 0.724, 0.809 என்றால், இத்தரவுகளைக்கொண்டு மின்பகுளிகளின் வினைவலிவுகளை, தனித்தனி அயனிகளின் பங்காகப்பிரிக்க இயலாது எனக்காட்டுக.

8. 25° செ–ல், 0.01m, 0.05m செறிவுள்ள (m-மொலாலிட்டி) HCl நீரியக்கரைசல்களின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகங்கள் முறையே 0.906, 0.833 என்றால்,

$$\underset{(\text{வாயு; 1 வ.ம.})}{Pt;\ H_2}\ \Big|\ \underset{(m)}{HCl}\ \Big|\ \underset{(\text{வாயு; 1 வ.ம.})}{Cl_2\ ;\ Pt}$$

என்ற மின்கலத்தில் m (i) 0.01, (ii) 0.05 ஆக இருக்கும்போது, மின்உந்து விசைகளைக் கணக்கிடுக.

விடைகள்: (i) 1.6020 V
(ii) 1.5223 V

9. Li Cl, $AlCl_3$, $MgSO_4$ ஆகியவற்றின் சராசரி அயனி வினைவலிவுக் குணகங்களை தனி அயனி வினைவலிவுகள் வாயிலாகப் பெறுவதற்கான வெளிப்பாடுகளை வருவிக்க.

10. 17° செ-ல் எதில் ஆல்கஹாலில் பொட்டாசியம் அயொடைடின் 0.1N கரைசலின் அடர்த்தி 0.8014 கி.செ.மீ.$^{-3}$ ஆகவும், தூய கரைப்பானின் அடர்த்தி 0.7919 கி.செ.மீ.$^{-3}$ ஆகவும் இருப்பின் கரைசலில் fx, fc, fm ஆகிய மூன்று வினைவலிவுக் குணகங்களுக்கிடைப்பட்ட விகிதத்தைக் கணக்கிடுக.

11. கீழ்க்கண்ட ஒவ்வொரு கரைசலுக்கும், கொடுத்துள்ள தரவுகளிலிருந்து உப்பின் சராசரி மொலாலிட்டி, சராசரி அயனி வினைவலிவு, வினைவலிவு ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

	மொலாலிட்டி	சராசரி வினைவலிவுக் குணகம்
$K_3Fe(CN)_6$	0.010	0.571
$CdCl_2$	0.100	0.219
H_2SO_4	0.050	0.397

12. நீரில் 20° செ-ல் 1.190 மோலர் (M) செறிவுள்ள $CaCl_2$ கரைசலின் அடர்த்தி 1.100 கி. செ. மீ.$^{-3}$ எனின் அக்கரைசலின் மொலாலிட்டியையும், f/γ-ஐயும் கணக்கிடுக.

விடைகள் : 1.228 m, $f/\gamma = 1.029$.

13. பின்வரும் மின்கலங்களுக்கு மின்கலவினைகளை எழுதி, 25°செ–ல் மின் உந்துவிசைகளைக் கணக்கிடுக.

(i) H_2; Pt | HCl | AgCl; Ag
(வாயு; ($a_{\pm} = 3 \cdot 0$) (திண்)
0.4 வ.ம.)

(ii) Zn | Zn^{2+} || Fe^{2+} ; Fe^{3+} | Pt
($a = 0.01$) ($a = 0.001$) ($a = 0.1$)

(iii) H_2 ; Pt | HBr | Hg_2Br_2 ; Hg
($P = 1$ வ.ம.) ($a_{\pm} = 0.2$) (திண்)

விடை : (iii) : 0.2212 V.

14. Cd | CdI_2 | AgI ; Ag என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்து
(a_2) (திண்)
விசை 25° செ-ல் 0.2860 V. மின்பகுளியின் வினைவலிவையும் கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் சராசரி வினைவலிவையும் கணக்கிடுக.

விடைகள் : $a_{\pm} = 0.403$; $a_{CdI_2} = 0.0656$

15. Zn | $ZnCl_2$ ($m = 0.01021$) | AgCl; Ag
(திண்)
என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை 1.1566 V. $ZnCl_2$-ன் சராசரி அயனி வினைவலிவுக் குணகம் என்ன ?

விடை : 0.705.

16. பின்வரும் மின்கலங்களுக்கு மின்கலவினைகளை எழுதி, மின்உந்து விசைகளைக் கணக்கிடுக.

(i) H_2 ; Pt | H_2SO_4 ($m = 0.5$, | Hg_2SO_4; Hg
(வாயு; 1 வ.ம.) | $\gamma = 0.340$) | (திண்)

(ii) Zn | $ZnCl_2$ | AgCl; Ag-Ag; AgCl | $ZnCl_2$ | Zn
($m = 0.02$, (திண்) (திண்) ($m = 1.5$,
$\gamma = 0.642$) $\gamma = 0.290$)

(iii) Cd | $CdSO_4$ | $PbSO_4$; Pb-Pb; $PbSO_4$ | $CdSO_4$ | Cd
($m = 0.01$, (திண்) (திண்) ($m = 1.00$,
$\gamma = 0.383$) $\gamma = 0.042$)

விடை : (ii) 0.1359 V.

17. பின்வரும் மின்கலத்தின் மின்கலவினையை எழுதி, அதன் மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடுக.

$$\underset{(\text{திண்})}{Pb; PbSO_4} \mid \underset{\substack{(m=0.2,\\ \gamma=0.110)}}{CuSO_4} \vdots \underset{\substack{(m=0.02,\\ (\gamma=0.320)}}{CuSO_4} \mid \underset{(\text{திண்})}{PbSO_4; Pb.}$$

Cu^{2+} அயனியின் பெயர்ச்சி எண் 0.370. எழுதப்பட்டுள்ள மின்கலவினை தன்னியல்புடையதா ?

விடைகள் : 0.117 V.; ஆம்.

18. $$\underset{(P=1\ \text{வ.ம.})}{H_2; Pt} \mid \underset{\substack{(m=0.005,\\ \gamma=0.643)}}{H_2SO_4} \vdots \underset{\substack{(m=2.0,\\ \gamma=0.125)}}{H_2SO_4} \mid \underset{(P=1\ \text{வ.ம.})}{H_2; Pt}$$

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை 25° செ–ல் 0.0300 V. மின்கலவினையை எழுதி, H^+ அயனியின் பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடுக.

19. 25°செ-ல்

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag; AgCl} \mid HCl(0.1M) \parallel HCl(0.01M) \mid \underset{(\text{திண்})}{AgCl; Ag}$$

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை : 0.0561 V. இதில் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தை உப்புப் பாலத்தால் நீக்கிவிட்ட பின், 25° செ-ல் அதன் மின்உந்துவிசை 0.0202 V. 0.01-இலிருந்து 0.1M வரையுள்ள செறிவு எல்லையில் H^+, Cl^- அயனிகளின் சராசரி பெயர்ச்சி எண்களைக் கணக்கிடுக.

விடை : $t_{H^+} = 0.827$.

20. ஓர் உலோகம் X-ஆல் ஆன இரு மின்முனைகளை அதன் M/2, M/20 உப்புக் கரைசல்களில் அமிழ்த்தி ஒரு செறிவு மின்கலம் உருவாக்கப்படுகிறது. 18° செ–ல் இதன் மின்உந்துவிசை 0.028 V. திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் இல்லையெனக்கொண்டு, X உலோகத்தின் இணைதிறனைக் கணக்கிடுக.

21. சராசரி வினைவலிவுகள் 0.1, 0.01 பெற்ற இரு ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலக் கரைசல்களுக்கிடையில் உருவாகும் திரவச் சந்தி மின்னழுத்தத்தை (25° செ-ல்) கணக்கிடுக. இந்தச் செறிவு எல்லையில் H^+ அயனியின் சராசரி பெயர்ச்சி எண் 0.828. அதே வினைவலிவுகள் கொண்ட இரு பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசல்களை இணைக்கும்போது, திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தில் விளையும் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுக.

9. அயனிச் சமநிலைகள்

சமநிலைகள்—வேதிச் சமநிலைகள்—இயங்கு சமநிலை—வேதிச் சமநிலைகளின் வகைகள்—அயனிச் சமநிலைகள்—கரைதிறன் சமநிலை—கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பாதிப்பவை—கரைதிறன் பெருக்கம்: ஒரு மாறிலி: சரிபார்த்தல்—கரைதிறனிலிருந்து கரைதிறன் பெருக்கம்—பலநிலைச் செயல்முறைகள்—கரைதிறன் பெருக்கத்திலிருந்து கரைதிறன்—கரைதிறன் பெருக்கம்: பொதுச் சமன்பாடு—கரைதிறன் சமநிலை: சில உடன் விளைவுகள்—அணைவுச் சமநிலையின் இடையீடு—உப்பு விளைவு—கரைதிறன் பெருக்கமும் வீழ்படிவாதலும்—பொது அயனி விளைவு—வீழ்படிவுக் கலவைகள்—கரைதிறன் பெருக்கம்: வினைவலிவுக் கண்ணோட்டம் — கரைதிறன் பெருக்கம்: மின்உந்துவிசை முறைகள்—முதல்முறை—இரண்டாவது முறை—மூன்றாவது முறை.

அணைவுச் சமநிலை—அணைவு அயனிகள்—அணைவுச் சமநிலை: மின் உந்துவிசை முறை—அணைவுமானித்தரம் பார்த்தல்: மற்றொருமுறை. அமிலக்காரச் சமநிலை—அரினியஸ் கொள்கை—கரைப்பான் அமைவுக் கொள்கை—அம்மோனியா அமைவு—ப்ரான்ஸ்டெட் - லவ்ரி கொள்கை—கரைசலில் புரோட்டான்கள்—புரோட்டான் கரைப்பானேற்றம்—புரோட்டான் நாட்டம்—புரோட்டானின் ஒருங்கமைவு எண்—கரைசலில் புரோட்டான் பெயர்ச்சி—கரைப்பானின் முக்கியப் பங்கு—கரைப்பானின் வகைகள்—ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலங்கள், காரங்களின் வகைகள்—சார்பு வன்மைமீது கரைப்பானின் விளைவுகள்—கரைப்பானின் சமமாக்கும் விளைவு—வன் அமிலங்களின் வலிவை வேறுபடுத்திக் காட்டல்—நீராற்பகுத்தல்—அமிலக்கார வன்மையும் அமைப்பும்—லூயிஸ் கொள்கை—உசனோவிச் கொள்கை—கடின, மிருது அமிலக் காரங்கள்.

பிரிகை மாறிலிகள்—பிரிகை மாறிலிகளின் அலகுகள்—ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவுகள்—pH அளவீட்டு முறைகள்—ஹைட்ரஜன் மின்முனை—ஆக்ஸிஜன் மின்முனை—க்வின்ஹைட்ரோன் மின்முனை—ஆன்டிமனி மின்முனை—கண்ணாடி மின்முனை—pH பற்றிய தற்காலக் கருத்துகள்—அமிலத்துவச் சார்பெண்கள்—அமிலக்காரங்களின் பிரிகை மாறிலிகளை நிர்ணயித்தல்—துல்லியமானமுறை—தோராயமான முறை—pK மதிப்புகளும் அமிலக்கார வன்மைகளும்—நீரின்

அயனிப் பெருக்கம்—அயனிப் பெருக்கமும் வெப்பநிலையும்—மின்னழுத்தமானித்தரம் பார்த்தல் முறைகள்—அமிலக்காரத்தரம் பார்த்தல்—வீழ்படிவாக்கல் தரம் பார்த்தல்—வேறுபாட்டுத்தரம் பார்த்தல். காட்டிகள்—அமிலக்காரக் காட்டிகள்—காட்டிகளின் பணியாற்றும் எல்லை—மூன்று முன்னெச்சரிக்கைகள்—பரந்த எல்லைக்காட்டி—வீழ்படிவாக்கல் காட்டிகள்.

நடுநிலையாதலும் நீராற்பகுத்தலும்—நடுநிலையாதலின் வகைகள்—மென் அமிலமும் வன்காரமும்—மென்காரமும் வன் அமிலமும்—மென் அமிலமும் மென்காரமும்—மூன்று வகைகளின் ஒப்பீடு—பல்காரத்துவ அமிலம்—நடுநிலையாக்கல் வினைகளில் அமிலக்காரக் காட்டிகளின் பயன்கள்—நடுநிலையாக்கல் வளைவுகள்—வன்காரமும் வன்அமிலமும் மென் அமிலமும் வன்காரமும்—வன்அமிலமும் மென்காரமும்—மூன்று வகைகளிலும் தரங்காணும் துல்லியம் : காட்டிகளின் பங்கு—மென் அமிலமும் மென்காரமும்.

தாங்கற் கரைசல்கள்—தாங்கல்வினை—ஹெண்டர்சன் சமன்பாடு : தோராயமான வடிவங்கள்—தாங்கல் திறன்—தாங்கல் கரைசல்களைத் தயாரித்தல்—பரந்த எல்லைத் தாங்கல்—தாங்கல் கரைசலும் அயனி வலிவும்.

ஏற்ற நீக்கச் சமநிலைகள்—ஏற்ற நீக்கம்—ஏற்ற நீக்கச் சமநிலையும் மின்னழுத்தமும்—நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்களை நிர்ணயித்தல்—ஏற்ற நீக்கத் தரங்காணல்—ஏற்ற நீக்கக் காட்டிகள்.]

சமநிலைகள் :

இயற்கையில் நிகழும் எல்லா மாற்றங்களும், அவை நிகழ்கின்ற அமைவுகள், தாமிருக்கும் நிலையுடன் ஒப்பிடும்போது மேலும் உறுதியுள்ள ஒரு புதிய நிலைக்குச் செல்வதற்கு விழைவதனாலேயே விளைகின்றன. இந்தப் புதிய உச்ச உறுதி (maximum stabilty) உடைய நிலை சமநிலை எனப்படுகிறது. அமைவு சமநிலை எய்தியவுடன், மேற்கொண்டு மாற்றத்தில் ஈடுபடவேண்டும் என்ற மனப்பாங்கு மறைந்து விடுகிறது. அப்போது சமநிலை நிலைத்தன்மை பெற்றுவிட்டது என்கிறோம். எனவே ஓர் அமைவு சமநிலையைவிட்டு எவ்வளவுக்கு விலகியுள்ளதோ அவ்வளவுக்கு, மாற்றத்தில் ஈடுபடும் விழைவு அமைவுக்கு அதிகமாயிருக்கும்.

அமைவின் இந்த விழைவை ஏதாவது ஒரு வழியில் பயன்படுத்தும்போது அதனின்றும் வேலை பிறக்கிறது. எனவே அமைவு சமநிலையை அடைந்துவிட்டது என்றால், அதற்கு மாற்றமுறும் விழைவு இருக்காது; அமைவு வேலை செய்யாது என்கிறோம். ஓர் அமைவிலிருந்து எவ்வளவு வேலை பெறமுடியும் என்பது, அமைவு ஈடுபட்டிருக்கும் மாற்றத்தின் தன்மையையும், அமைவு எவ்வாறு பயன்படுத்தப்படுகிறது என்பதையும் பொறுத்தது.

அமைவு மேற்கொள்ளும் மாற்றம் மீள்தன்மை உடையதாக இருப்பின், அதனின்றும் பெறக்கூடிய வேலை உச்ச அளவு உடையதாயிருக்கும். மீள்தன்மை குறையும்போது, உச்ச அளவைவிடக் குறைந்த அளவு வேலையே நமக்குக் கிடைக்கும். இந்த வேறுபாடு வெப்பமாக வெளியேறிவிடும். உச்ச அளவு முழுவதையும் பெறுவதோ அல்லது சற்றுக் குறைவான வேலையைப் பெறுவதோ, நாம் அமைவைப் பயன்படுத்தும் முறையைப் பொறுத்தது.

இக்காரணங்களாலேயே, நாம் வேதி ஆற்றலை மின்கலத்தில் மின்னாற்றலாக மாற்றும்போது, மீள்தன்மைக்கு முக்கியத்துவம் கொடுத்தோம்.

வேதிச் சமநிலைகள் : (chemical equilibria)

அநேக வேதிவினைகள், வினை முற்றுப்பெறும் இறுதிநிலை வரை செல்வதில்லை என்பது நன்கு தெரிந்த, ஐயமின்றி நிறுவப்பட்ட ஓர் உண்மை. அவ்வினைகள் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலை வரையே செல்கின்றன; பின்னர் அவை மேற்கொண்டு தொடர்ந்து நிகழ்வது போல் தோன்றுவதில்லை; பல சமயங்களில், கணிசமான அளவு வினைபொருள்கள் பாதிக்கப்படாமலேயே விட்டுவிடப்படுகின்றன. வெப்பநிலை, அழுத்தம், செறிவு போன்ற குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில், மேற்கொண்டு தொடராமல் நின்றுவிட்டதுபோன்ற நிலை மாறுவதில்லை. ஒரு வேதிவினை இத்தகைய நிலையை எய்திவிடின் அது வேதிச் சமநிலை அடைந்துவிட்டது என்கிறோம்.

இயங்கு சமநிலை : (dynamic equilibrium)

வேதிச் சமநிலை எய்திவிட்டது எனின், அப்போது எல்லா இயக்கங்களும் நின்றுவிட்டன எனப் பொருளல்ல. அப்போது வினைபொருள்கள் விளைபொருள்களாகும் வேகமும், விளைபொருள்கள் மீண்டும் வினைபொருள்களாகும் வேகமும் சமமாகிவிட்டன என்பதே பொருள். எனவேதான் அந்தக் குறிப்பிட்ட நிலையில், எவ்வாற்றாலும் புலனாகக்கூடிய எந்த ஒரு மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை; இதன் நிகர விளைவு : ஒரு முழு ஓய்வுபோன்ற தோற்றம். இத்தகைய சமநிலை இயங்கு சமநிலை என அழைக்கப்படுகிறது. இது நிலைச் சமநிலைக்கு எதிர்த் தன்மை உடையது. பின்னதில் எத்தகைய இயக்கமும் நிகழ்வதேயில்லை. எல்லா வேதிச் சமநிலைகளும் இயங்கு சமநிலைகளே ஆகும்.

வேதிச் சமநிலைகளின் வகைகள் :

வேதிச் சமநிலைகள் பொதுவாக இரண்டு வகைக்குள் அடங்கும். அவையாவன : ஒருபடித்தான சமநிலைகள், பலபடித்தான

சமநிலைகள். ஓர் அமைவில், ஒரே ஒரு நிலைமை மட்டுமே இருப்பின், அவ்வமைவில் ஒருபடித்தான (homogeneous) சமநிலையே உருவாகும். வெறும் வாயுக்கள் அல்லது ஒரு தனி திரவம், அல்லது திண்ம நிலைமை மட்டுமே அடங்கிய அமைவுகள் இவ்வகையைச் சார்ந்தவை. மாறாக ஒரு பலபடித்தான (heterogeneous) சமநிலையில், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நிலைமைகள் அடங்கியிருக்கும்.

அயனிச் (ionic) சமநிலைகள் :

வேதிச் சமநிலை அடிப்படைகளை, நீரியக் கரைசல்களில் சமநிலையிலுள்ள அயனிகளுக்குப் பொருத்தும்போது நமக்கு நான்கு முக்கியமான சமநிலை அமைவுகள் கிடைக்கின்றன. அவை :

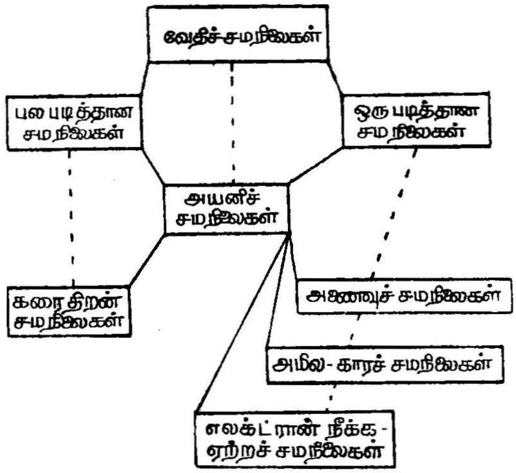
1. சிறிதளவே கரையும் திண்மங்களுக்கும் கரைசலிலுள்ள அவற்றின் அயனிகளுக்குமிடைப்பட்ட பலபடித்தான சமநிலை.

3. கரைந்த எளிய மின்பகுளிகளுக்கும் அவற்றின் கரைந்த அயனிகளுக்குமிடைப்பட்ட ஒருபடித்தான சமநிலை. இதில் மின்பகுளி அமிலம், காரம், உப்பு எதுவாயினுமிருக்கலாம்.

2. கரைசலிலுள்ள அணைவுச் சேர்மங்களுக்கும் அவற்றின் அயனிகளுக்குமிடைப்பட்ட ஒருபடித்தான சமநிலை.

4. கரைந்த எலக்ட்ரான் நீக்கும், ஏற்கும் பொருள்களுக்கிடைப்பட்ட ஒருபடித்தான சமநிலை.

இவை முறையே : 1. கரைதிறன் (solubility) சமநிலை. 2. அணைவுச் (complex) சமநிலை. 3. அமில-காரச் (acid-base) சமநிலை. 4. எலக்ட்ரான் நீக்க–ஏற்றச் (redox) சமநிலை என அழைக்கப்படுகின்றன. இவ்வகையீட்டை பின்வருமாறு தொகுத்துரைக்கலாம் :



முதலில் கரைதிறன் சமநிலைபற்றி ஆய்வோம்.

கரைதிறன் சமநிலை

இதில் சிறிதளவே (sparingly) கரையும் ஒரு திண்மம், கரைசலிலுள்ள அதன் அயனிகளுடன் சமநிலை பெற்றிருப்பதால் இது ஒரு பலபடித்தான சமநிலையாகிறது. பெரும்பாலான பொருள்கள் ஒரு சிறிதளவேனும் நீரில் கரைகின்றன. இங்கு நாம் ஆய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்டிருப்பது, அத்தகைய 'கரையாத' அல்லது சிறிதளவே கரையும் பொருள்களே. அத்தகைய பொருள்களை நீரில் சேர்க்கும்போது, ஒரு சமநிலை நிறுவப்படுகிறது. அப்போது திண்மத்திலிருந்து வரும் அயனிகள் கரையும் வேகமும், பூரிதக் கரைசலிலிருந்து வரும் அயனிகள் வீழ்படிவாகும் வேகமும் சமமாகிவிடுகின்றன.

இவ்வாறு, திண்ம சில்வர் க்ளோரைடுக்கும், அதன் பூரிதக் கரைசலுக்குமிடையில் பின்வருமாறு ஒரு சமநிலை உருவாகிறது.

$$\underset{(\text{திண்})}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{Ag^+} + \underset{(\text{நீரிய})}{Cl^-} \qquad \dots (9.1)$$

இதன் சமநிலை மாறிலி $K' = \dfrac{[Ag^+]\ [Cl^-]}{[AgCl]}$ ... (9.2)

[AgCl] ஒரு மாறிலி. எனவே அதனை K'-உடன் ஒன்று சேர்த்து

$$K_{SP} = K'\,[AgCl] = [Ag^+]\,[Cl^-] \qquad \dots (9.3)$$

என எழுதலாம். K_{SP}, கரைதிறன் பெருக்கம் (solubility product) எனப்படும். இதனை K_S எனவும் குறிப்பிடுவர். IUPAC மரபின் படி இது K_{S° எனக் குறிக்கப்படும். இவ்வெளிப்பாட்டில் உள்ள அயனிச் செறிவுகள், சோதனை வெப்ப நிலையில், பூரிதக் கரைசல் பெற்றுள்ள செறிவே ஆகும். இவை மோல்கள்/லிட்டர் என்ற அலகால் குறிக்கப்படுகிறது.

கரைதிறன் பெருக்க வெளிப்பாட்டை, பொது முறையால் பின்வருமாறு எழுதலாம். $M_z X_y$ என்ற ஓர் உப்புடன் பூரிதமடைந்துள்ள ஒரு விளாவிய நீர்க் கரைசலில், நேரயனி எதிரயனி ஆகியவற்றின் செறிவுகள்

$$\left[M^{+y}\right]^z \left[X^{-z}\right]^y = K_{S^\circ}. \quad \ldots \quad (9.4)$$

என்ற சமன்பாட்டிற்குக் கீழ்ப்படிகின்றன; இவ்வயனிகள் கரைசல் பூரிதமடைந்துள்ள உப்பிலிருந்தோ, அல்லது சேர்க்கப்பட்ட உப்பிலிருந்தோ வந்திருக்கலாம்.

கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பாதிப்பவை :

கரைதிறன் பெருக்கம் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. சிறிதளவே கரையும் பொருள்களின் பூரிதக் கரைசல்களில், அயனிச் செறிவுகள் பொதுவாக மிகக் குறைவாக இருக்கும். எனவே செறிவுகளையே சமநிலை வெளிப்பாடுகளில் பயன்படுத்தலாம். ஆனால் அதிகம் கரையும் உப்புகளைப் பொறுத்தவரை, அயனியிடைக் கவர்ச்சிகள், வினைவலிவுக் குணகங்களின் மதிப்பை ஒன்றிலிருந்து அதிகமாக விலகிவிடும்படி செய்வதால், செறிவுகளுக்குப் பதிலாக வினைவலிவுகளே பயன்படுத்தப்படும்.

கரைதிறன் பெருக்கம், மிகவும் விளாவிய கரைசல்களில் பல்வேறு அயனிகளின் செறிவை அவ்வளவாகப் பொறுத்ததல்ல. மேலும் KNO_3, $NaClO_4$ போன்ற, எடுத்துக்கொண்ட அயனிகளுடன் இடையீடுறாத அயனிகளைத் தரும் உப்புகள் சற்று அதிகமான மாறாத செறிவைப் பெற்றிருப்பினும், கரைதிறன் பெருக்கத்தின் மதிப்பு அவ்வளவாக மாறுவதில்லை.

கரைதிறன் பெருக்கம்—ஒரு மாறிலி : சரிபார்த்தல்

கரைதிறன் பெருக்கம் ஒரு மாறிலி என்பதைப் பின்வரும் சோதனையால் அறியலாம். பொட்டாசியம் ப்ரோமேட், பொட்

டாசியம் நைட்ரேட் ஆகியவை நிரம்பிய பல கரைசல்கள் முதலில் சில்வர் ப்ரோமேட்டால் பூரிதமாக்கப்படுகிறது. ஒவ்வொரு கரைசலிலும் பொட்டாசியம் ப்ரோமேட், பொட்டாசியம் நைட்ரேட் ஆகியவற்றின் மொத்தச் செறிவு மாருமல் வைக்கப்படும். ஆனல் மொத்த அயனிச் செறிவை மாற்ருமல், ப்ரோமேட் அயனியின் செறிவை மட்டும் மாற்றுவதற்காக, பொட்டாசியம் ப்ரோமேட்டின் வெவ்வேறு ஒப்பளவுகள் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன.

இந்தக் கரைசல்கள் ஒரு வெப்பநிலைப்பி (thermostat) யில் வைக்கப்படுகின்றன. அவ்வப்போது கரைசல்கள் கலக்கப்படுகின்றன. இதனல் சிறிது நேரத்திற்குப் பின்னர் சமநிலை நிறுவப்படும். பின்னர் ஒவ்வொரு கரைசலும் அதனுடனுள்ள திடப் பொருளிலிருந்து வடிகட்டிப் பிரிக்கப்படும். அத்தகைய கரைசல் ஒவ்வொன்றையும் பொட்டாசியம் தயோசயனேட்டிற்கு எதிராகத் தரம் பார்ப்பதன் மூலம் கரைசலின் சில்வர் அயனிச் செறிவைக் கண்டுகொள்ளலாம்.

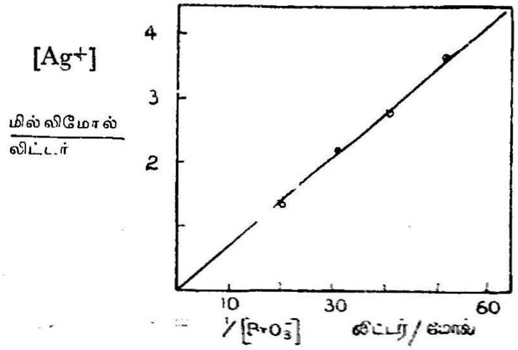
கரைதிறன் பெருக்க வெளிப்பாட்டின்படி

$$[Ag^+][BrO_3^-] = K_{S^o}$$

எனவே

$$[Ag^+] = K_{S^o} \frac{1}{[BrO_3^-]} \qquad \ldots (9.5)$$

அளவிடப்பட்ட சில்வர் அயனிச் செறிவுகளை, ப்ரோமேட் அயனிச் செறிவுகளின் தலைகீழ் மதிப்பிற்கு எதிராக வரைபடத்தில் வரையும்போது, தொடக்கப் புள்ளியின் வழியாகச் செல்லும் ஒரு நேர்க்கோடு நமக்குக் கிடைக்கும் (படம் 9.1).



படம் 9.1. கரைதிறன் பெருக்கத்தைச் சரிபார்த்தல்

இக்கோட்டின் சாய்வு கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குச் சமம்; வரைபடத்தின் மூலம் கிடைக்கும் மதிப்பு : 6.5×10^{-5}. மாறாக அட்டவணை 9.1-ல் காட்டியுள்ளவாறு, K_{S°-க்கு, இம்முறை

$[BrO_3^-]$ மோல்/லிட்டர்	$[Ag^+]$ மோல்/லிட்டர்	$[Ag^+]\ [BrO_3^-] = K_{S^\circ}$ (மோல்/லிட்டர்)^2
5.00×10^{-2}	1.28×10^{-3}	6.40×10^{-5}
3.33×10^{-2}	2.02×10^{-3}	6.72×10^{-5}
2.27×10^{-2}	2.84×10^{-3}	6.45×10^{-5}
1.67×10^{-2}	3.85×10^{-3}	6.44×10^{-5}
	சராசரி :	6.50×10^{-5}

யைச் சற்றும் சாராத வேறு வகைகளால் பல மதிப்புகளைப் பெற லாம். அவ்வாறு கிடைத்த மதிப்புகளின் சராசரி :

$$6.5 \pm 0.1 \times 10^{-5}$$

எனவே கரைதிறன் பெருக்கம் ஒரு மாறிலி என நமக்குத் தெரி கிறது. ஒரு பொருளின் கரைதிறனிலிருந்து அதன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைச் சுலபமாகக் கணக்கிடலாம். ஒரு எடுத்துக்காட் டைக் கவனிப்போம்.

கரைதிறனிலிருந்து கரைதிறன் பெருக்கம் :

கணக்கு 9.1 :

ஒரு லிட்டர் நீரில், 25° செ-ல், 0.00188 கிராம் சில்வர் க்ளோரைடு கரைந்து பூரிதக் கரைசலைத் தருகிறது. அதன் K_{S°-ஐக் கணக்கிடுக.

சில்வர் க்ளோரைடின் மூலக்கூறு எடை : 143

எனவே 143 கிராம் AgCl $=$ 1 மோல் AgCl

0.00188 கிராம் AgCl $= \frac{1}{143} \times 0.00188$ மோல்

$= 1.31 \times 10^{-5}$ மோல்

ஒருமோல் சில்வர் க்ளோரைடு கரையின், நமக்கு 1 மோல் Ag^+-உம், 1 மோல் Cl^--உம் கிடைக்கின்றன. அதாவது,

$$\underset{\text{(திண்)}}{AgCl} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$1.31 \times 10^{-5} \qquad 1.31 \times 10^{-5}$$

எனவே $K_{S^\circ} = [Ag^+][Cl^-]$

$$= [1.31 \times 10^{-5}]^2$$

$$= 1.7 \times 10^{-10}$$

எனவே சில்வர் க்ளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கம்

$$= 1.7 \times 10^{-10}$$

பலநிலைச் செயல்முறைகள் :

சில உப்புகளில், ஒரு மூலக்கூறிலிருந்து இரண்டுக்கு மேற்பட்ட அயனிகள் கிடைக்கும். அப்போது சமன்படுத்தப்பட்ட வேதிச் சமன்பாட்டின் குணகங்கள் காட்டும் அடுக்குகளுக்கு அயனிகளின் செறிவுகள் உயர்த்தப்படவேண்டும்; அதாவது பொதுச் சமன்பாட்டைப் பின்பற்றவேண்டும். எடுத்துக் காட்டுகள் :

$$\underset{\text{(திண்)}}{Mg(OH)_2} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-; \quad K_{S^\circ} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$\underset{\text{(திண்)}}{Bi_2S_3} \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S^{2-}; \quad K_{S^\circ} = \left[Bi^{3+}\right]^2 \left[S^{2-}\right]^3$$

$$\underset{\text{(திண்)}}{Hg_2Cl_2} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-; \quad K_{S^\circ} = \left[Hg_2^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^2$$

இத்தகைய உப்புகளின் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடுவது முன்போலச் சுலபமானதல்ல.

கணக்கு 9.2 :

ஒரு லிட்டர் நீரில், 25° செ-ல் 7.8×10^{-5} மோல் சில்வர் க்ரோமேட் கரைந்து அதன் பூரிதக் கரைசலைத் தருகிறது. அதன் K_{S°-ஐக் கணக்கிடுக.

கரையும் Ag_2CrO_4-ன் ஒவ்வொரு மோல் - உக்கும் இரண்டு Ag^+ மோல்களும் ஒரு CrO_4^{2-} மோல்-உம் கிடைக்கின்றன.

எனவே

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$
(திண்)

$$2\,[7.8\times10^{-5}]\text{ M} \qquad 7.8\times10^{-5}\text{ M.}$$

$$K_{S^\circ} = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$

$$= (1.56\times10^{-4})^2\ (7.8\times10^{-5})$$

$$= 1.9\times10^{-12}$$

எனவே Ag_2CrO_4-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் : 1.9×10^{-12}

கரைதிறன் பெருக்கத்திலிருந்து கரைதிறன் :

மேற்கண்ட முறையைத் திருப்பி, கரைதிறன் பெருக்க மதிப்புகளிலிருந்து, உப்புகளின் கரைதிறனைக் கணக்கிடலாம். இம்முறை விளாவிய கரைசல்களுக்கே பொருந்தும். இத்தகைய கணக்கீட்டை நிகழ்த்த முதலில் கரைதிறனை தனித்தனி அயனிச் செறிவுடன் தொடர்பு படுத்தவேண்டும். இதற்காக ஒவ்வொரு அயனியின் பொருண்மைச் சமானத்தை(mass balance)யும் காண வேண்டும்.

உதாரணமாக சில்வர் ப்ரோமேட்டின் S - மோல்கள் தூய நீரில் கரைந்து 1 லிட்டர் பூரிதக் கரைசலைத் தருவதாகக் கொள்வோம். அப்போது சில்வரின் பொருண்மைச் சமானம்.

$$[Ag^+] = S \quad \text{ஆகும்.}$$

இதேபோல, வேறு அயனிகள் ஏதும் இல்லாதபோது ப்ரோமேட் தொகுதிக்கான பொருண்மைச் சமானம்.

$$\left[BrO_3^-\right] = S \quad \text{ஆகும்.}$$

கரைதிறன் பெருக்க வெளிப்பாட்டின்படி

$$\left[Ag^+\right]\left[BrO_3^-\right] = K_{S^\circ} = S^2$$

எனவே $S = \sqrt{K_{S^\circ}}$

இவ்வாறு, தூயநீரில் ஓர் அயனி உப்பின் கரைதிறன், அதிலிருந்துவந்த அயனிகள் மட்டுமே கரைசலில் இருப்பின், அவ்

வுப்பின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை மட்டுமே பொறுத்தது என அறிகிறோம்.

கரைதிறன் பெருக்கம் : பொதுச்சமன்பாடு.

அயனிகளின் மின்னேற்றங்கள் சமமானவை அல்ல என்றாலும் அப்போதும் கரைதிறன், கரைதிறன் பெருக்கத்தைப் பொறுத்ததே. ஆனால் பயன்படும் சமன்பாடுகள் சற்றுச் சிக்கலானவை. உதாரணமாக, $M_z X_y$ என்ற பொது உப்பை எடுத்துக் கொள்வோம்.

இதன் கரைதிறன் சமநிலை:

$$\underset{\text{(திண்)}}{M_z X_y} \rightleftharpoons zM^{+y} + yX^{-z}$$

கரைதிறன் பெருக்கம் :

$$[M^{+y}]^z \, [X^{-z}]^y = K_{S^\circ}$$

உப்பின் ஒருமோல் கரைந்து z மோல்கள் நேரயனிகளையும் y மோல்கள் எதிரயனிகளையும் தருவதால், பொருண்மைச் சமானங்கள் :

$$[M^{+y}] = zS \,;[X^{-z}] = yS$$

ஆகும். இதனை கறைதிறன் பெருக்கத்தில் பதிலிட்டால்

$$(zS)^z \, (yS)^y = K_{S^\circ}$$ என ஆகும்.

இதிலிருந்து,

$$S = \sqrt[z+y]{K_{S^\circ}/z^z \, y^y}$$

எனப் பெறலாம். இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தும் விதத்தை ஒரு மேற்கோள் கொண்டு விளக்கலாம்.

கணக்கு 9.3 :

கால்சியம் ஃப்ளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கம் 4.0×10^{-11}. தூய நீரில் CaF_2-ன் கரைதிறனைக் கணக்கிடுக.

CaF_2-ன் கரைதிறன் பெருக்க வெளிப்பாடு

$$[Ca^{2+}] \; [F^-]^2 = 4.0 \times 10^{-11}$$

எனவே பொருண்மைச் சமானங்கள்

$$[Ca^{2+}] = S; \quad [F^-] = 2S$$

இதனைக் கரைதிறன் பெருக்கத்தில் பதிலிடும்போது,

$$S(2S)^2 = 4 \times 10^{-11}$$

$$4S^3 = 4 \cdot 0 \times 10^{-11}$$

$$\therefore S = 2 \cdot 2 \times 10^{-4} \text{ மோல்/லிட்டர்}$$

$$= 1 \cdot 6 \times 10^{-2} \text{ கிராம்/லிட்டர்}$$

கரைதிறன் சமநிலை: சில உடன் விளைவுகள் (side effects).

சில சமயம் சில உப்புகள் படிப்படியாக அயனியாகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக,

$$\underset{(\text{திண்})}{PbCl_2} \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{Pb^{2+}} + \underset{(\text{நீரிய})}{2Cl^-}; \quad K_{S^\circ} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

என்ற சமநிலை கீழ்க்கண்ட நிலைகளில் அடுத்தடுத்து நிகழ்வதாகக் கொள்ளலாம்.

$$\underset{(\text{திண்})}{PbCl_2} \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{PbCl_2}; \quad K_1 = \frac{[PbCl_2(\text{நீரிய})]}{\underset{(\text{திண்})}{[PbCl_2]}}$$

$$\underset{(\text{நீரிய})}{PbCl_2} \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{PbCl^+} + \underset{(\text{நீரிய})}{Cl^-}; \quad K_2 = \frac{[PbCl^+][Cl^-]}{[PbCl_2(\text{நீரிய})]}$$

$$\underset{(\text{நீரிய})}{PbCl^+} \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{Pb^{2+}} + \underset{(\text{நீரிய})}{Cl^-}; \quad K_3 = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]}{[PbCl^+]}$$

இந்தப் படிநிலை மாறிலிகளின் பெருக்குத் தொகை

$$K_1 K_2 K_3 = \underset{(\text{நீரிய})}{PbCl_2} \left[\frac{[PbCl^+] \; [Cl^-]}{[PbCl_2 \; (\text{நீரிய})]}\right] \left[\frac{[Pb^{2+}][Cl^-]}{[PbCl^+]}\right]$$

$$= [Pb^{2+}] \, [Cl^-]^2 = K_{S^\circ}$$

இவ்வெளிப்பாடுகளில் $PbCl_{2(\text{நீரிய})}$, என்பது கரைசலில் உள்ள நடுநிலை மூலக்கூறு ஆகும்.

இவ்வாறு, சிறிதளவே கரையும் பொருள்கள் எல்லாவற்றின் கரைசல்களுக்கும், அவை படிப்படியாகவோ, அன்றி ஒரே படியிலோ பிரிகையுற்றாலும், கரைதிறன் பெருக்கத் தத்துவம்

பொருந்தி வருகிறது. எனினும், படிப்படியாகப் பிரிகையுறும் உப்புகளின் K_{S° மதிப்புகளைக் கவனமாக விளக்க வேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, $PbCl_2$-வின் ஒரு பூரிதக் கரைசலில், அதன் கரைதிறன் பெருக்க வெளிப்பாடு உணர்த்துவது போல Cl^--ன் செறிவு, Pb^{2+}-ன் செறிவைப்போல இரண்டு மடங்கு அல்ல. அத்தகைய ஒரு தவருன முடிபு, $PbCl_{2(நீரிய)}$ மூலக் கூறுகளையும் $PbCl^+$ அயனிகளையும் கருத்தில் கொள்வதில்லை. K_{S° -ன் மதிப்பு Pb^{2+}, Cl^- ஆகியவற்றின் உண்மையான செறிவுகளைப் பயன் படுத்தும்போதுதான் பொருந்தி வரும். சரியான செறிவு எண் கூறுகளை வருவிக்க, படிப்படியான வழிமுறை கருத்தில் கொள்ளப் படவேண்டும்.

அணைவுச் சமநிலையின் இடையீடு :

கரைதிறன் கணக்கீடுகளில், வேறு சில காரணிகளாலும் தவறுகள் நேரலாம். கணிசமான அளவு க்ளோரைடு அயனிகள் செறிந்த கரைசல்களில் $PbCl_3^-$ என்ற அணைவு அயனி உருவாதலால் லெட் க்ளோரைடின் கரைதிறன் அதிகமாகிறது.

$$\underset{(\text{திண்})}{PbCl_2} + \underset{(\text{நீரிய})}{Cl^-} \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{PbCl_3^-}$$

மேலும் Pb^{2+} அயனி நீராற்பகுத்தலில் ஈடுபடலாம். அப்போது

$$\underset{(\text{நீரிய})}{Pb^{2+}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{(\text{நீரிய})}{Pb(OH)^+} + \underset{(\text{நீரிய})}{H^+}$$

என்ற சமநிலையால் Pb^{2+}-ன் செறிவு குறைகிறது. அதனுல் $PbCl_2$-ன் கரைதிறன், நீராற்பகுத்தலைப் புறக்கணித்து விட்டு கணக்கிடும்போது கிடைக்கும் மதிப்பை விட உண்மையில் அதிக மாகி விடுகிறது. எனவே அணைவுச் சமநிலை, நீராற்பகுத்தல் சமநிலை ஆகிய இரண்டும் கருத்தில் கொள்ளப்பட வேண்டும். இவ்விரு சமநிலைகள் பற்றியும் பின்னர் விரிவாக ஆய்வோம்.

உப்பு விளைவு (salt effect) :

எந்த ஒரு திண்மத்தின் கரைதிறனும், கரைசலிலுள்ள மற்ருெரு உப்பின் அயனிகளின் முன்னிலையில் அதிகமாகிறது. இவ்வாறு, தூய நீரை விட, கணிசமான அளவு சோடியம் நைட்ரேட் செறிந்த கரைசல்களில், $PbCl_2$-ன் கரைதிறன் அதிகரிக் கின்றது. இதனை உப்பு விளைவு என்பர். இவ்விளைவு, கரையும் மென் மின்பகுளிகளின் அயனியாதல் வீதத்தையும் அதிகரிக்கச்

செய்கிறது. இவ்விளைவின் காரணம் அயனி இடைக்கவர்ச்சி (interionic attraction)யாகும்; இக்கவர்ச்சி கரைந்துள்ள அயனிகளின் தன்மையைப் பொறுத்ததன்று; மாறாக அவற்றின் செறிவுகளையும் மின்சுமைகளையுமே பொறுத்தது. எனவே வெளி அயனிகள், ஆய்வில் ஈடுபடும் பொருள்களின் அயனிகளுடைய வினைவலிவுகளைக் குறைத்து விடுகின்றன. சமநிலை மாறிலி, செறிவுகளைவிட வினைவலிவுகளையே அதிகம் சார்ந்த ஒரு பண்பு ஆதலால், கணக்கியல் தொடர்பின் தேவையைப் பூர்த்தி செய்யத் தக்க வினைவலிவை அடைய, அதிக அளவு பொருள், அயனியாகிறது.

கரைதிறன் பெருக்கமும் வீழ்படிவாதலும்

ஓர் உப்பின் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் எண்சார் மதிப்பு, அவ்வுப்பின் கரைதிறனுடைய வரம்பைக் குறிக்கும் ஓர் அளவு ஆகும். ஓர் உப்பின் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைசலில், அதன் அயனிகள் ஒவ்வொன்றின் செறிவையும் ஒரு தகுந்த அடுக்குக்கு உயர்த்தி, இரண்டையும் பெருக்கினால் கிடைக்கும் விளைவு, கரைசலின் அயனிப் பெருக்கம் (ionic product) எனப்படும். இவ்வாறு மிதமிஞ்சிய திண்மத்துடன் சமநிலையிலுள்ள ஒரு பூரிதக் கரைசலுக்கு, அதன் அயனிப்பெருக்கம், கரைதிறன் பெருக்கம் இரண்டும் சமம். கரைசலின் அயனிப் பெருக்கம் K_{S° -ஐ விடக் குறைவாக இருப்பின், அக்கரைசல் அபூரிதமானது; அதாவது அதில் மேற்கொண்டு சேர்க்கப்படும் திண்மம் கரையும். அதற்கு மாறாக, அயனிப் பெருக்கம் K_{S° -ஐ விட அதிகமாக இருப்பின், கரைசல் அந்தக் கணத்தில் மிகை பூரிதமானது (supersaturated) எனப் பொருள்; எனவே அயனிப் பெருக்கம் K_{S° -க்குச் சமமாகும்வரை வீழ்படிவாதல் நிகழும். இதனை விளக்க ஒரு சிறு மேற்கோளைக் கவனிப்போம்.

கணக்கு 9.4 :

பத்து மி.லி. 0·01 M NaCl, 10 மி.லி. 0·0001M $AgNO_3$-*உடன் சேர்க்கப்படும்போது, வீழ்படிவாதல் நிகழுமா? கரைசலின் இறுதிக் கனஅளவு 20 மி.லி. எனவும்,* AgCl-க்கு K_{S° $1{\cdot}7\times 10^{-10}$ *எனவும் கொள்க.*

ஒரு கரைசலின், இறுதிக் கன அளவை அதன் தொடக்கக் கன அளவைப் போல இரு மடங்காக்கும்போது, அதன் இறுதிச்செறிவு தொடக்கச் செறிவில் பாதியாகிறது. எனவே எந்த வினையும் நிகழவில்லை எனக் கொள்ளின், அயனிகளின் செறிவுகள்:

$$[Ag^+] = 5 \times 10^{-5}\ M$$
$$[Cl^-] = 5 \times 10^{-3}\ M$$
அயனிப்பெருக்கம் $= [Ag^+][Cl^-] = (5 \times 10^{-5}) \times (5 \times 10^{-3})$
$$= 2 \cdot 5 \times 10^{-7}$$

எனவே அயனிப்பெருக்கம், K_{S° மதிப்பை ($1 \cdot 7 \times 10^{-10}$) விட அதிகமாயிருப்பதால், AgCl வீழ்படிவாக வேண்டும்.

பொது அயனி விளைவு (common ion effect)

பேரியம் சல்ஃபேட் போன்ற ஓர் அயனித் திண்மத்தின் பூரிதக் கரைசலில், வேறு சில உப்புகள் கரைந்திருப்பினும், பேரியம், சல்ஃபேட் ஆகிய அயனிகளின் செறிவுகள்,

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{S^\circ}$$

என்ற வெளிப்பாட்டிற்கு உட்படுகின்றன. பேரியம் க்ளோரைடு அல்லது Na_2SO_4 போன்ற உப்புகளைக் கரைசலிலிட்டு, ஏதேனும் ஓர் அயனியின் செறிவை அதிகப்படுத்தினால், அதாவது சோடியம் சல்ஃபேட்டைச் சேர்த்து, SO_4^{-2} அயனியின் செறிவை அதிகமாக்கினால், Ba^{2+} அயனியின் செறிவு குறைந்தாக வேண்டும். இல்லையெனில் சமநிலை பேணிப் பாதுகாக்கப் படாது(will not be maintained). எனவே $BaSO_4$ வீழ்படிவு கிடைக்கும். இவ்வாறு ஒரு பொது அயனியை கரைசலில் சேர்க்கும்போது, சமநிலையில் ஈடு பட்டுள்ள உப்பின் கரைதிறன் குறையும். இதனை பொது அயனி விளைவு என்பர். இது நிகழ அதிகமான அளவு பொது அயனி சேர்க்கப் படக் கூடாது; ஏனெனில் உயர் அயனிச் செறிவுகளில், உப்பு விளைவு ஏற்பட்டு கரைதிறன் அதிகமாகி விடும். மேலும் அணைவு அயனிகள் ஏதும் உருவாகக் கூடாது; அப்போதும் கரை திறன் அதிகமாகி விடும். பொது அயனி விளைவுகளை பின்வரும் மேற்கோள் நன்கு விளக்கும்.

கணக்கு 9.5 :

பேரியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறனை $1 \cdot 0 \times 10^{-2}$M $BaCl_2$ கரைசலில் கணக்கிடுக. 25° செ-ல் கரைதிறன் பெருக்க வெளிப் பாடு:

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1 \cdot 1 \times 10^{-10}.$$

எனவே பொருண்மைச் சமானங்கள்

$$[SO_4^{2-}] = S; \quad [Ba^{2+}] = S + 1 \cdot 0 \times 10^{-2}$$

ஏனெனில் கரைசலிலுள்ள பேரியம், பேரியம் சல்ஃபேட் பேரியம் க்ளோரைடு ஆகிய இரண்டிலிருந்தும் வந்தது. பொருண்மைச் சமானங்களை கரைதிறன் பெருக்கக் கோவையில் பதிலிட்டால்,

$$S\,(S + 1{\cdot}0 \times 10^{-2}) = 1{\cdot}1 \times 10^{-10}$$

தூய நீரில், பேரியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறன், ஏறத்தாழ 10^{-5} மோல்/லிட்டர். பேரியம் க்ளோரைடின் முன்னிலையில் அதன் கரைதிறன் மேலும் குறையும். எனவே $1{\cdot}0 \times 10^{-2}$-உடன் ஒப்பிடும்போது அடைப்புக் குறிக்குள் இருக்கும் S-ன் மதிப்பை புறக்கணித்து விடலாம். எனவே

$$S = 1{\cdot}1 \times 10^{-8}$$

எனவே பொது அயனி, கரைதிறனை மிகவும் குறைக்கக் காண்கிறோம்.

ஒரு பொது அயனியின் முன்னிலையில், ஓர் உப்பின் கரை திறனுக்கான ஒரு பொதுக்கோவை ஒன்றையும் பெறலாம். நமது ஆய்வைச் சுலபமாக்க, சம மின்சுமைகள் பெற்ற அயனிகளாலான உப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். உதாரணமாக $BaSO_4$-க்கு பொருண்மைச் சமானங்கள் :

$[Ba^{2+}] = S; \quad [SO_4^{2-}] = S + C$ ஆகும். இங்கு

S-மோலர் கரைதிறன்; C - சல்ஃபேட் அயனியின் பகுத்தறியப் பட்ட செறிவு. இது சேர்க்கப்பட்ட சோடியம் சல்ஃபேட்டின் செறிவுக் குச்சமம்.

எனவே, கரைதிறன் பெருக்கக் கோவையில் இவற்றைப் பதிலிட

$$S(S + C) = K_{S^\circ} \qquad \ldots \ldots (9.8)$$

அல்லது $S = K_{S^\circ}/C$. ஏனெனில் முன்பு கண்டது போல

C-யுடன் ஒப்பிடும்போது அடைப்புக்குள்ளிருக்கும் S-ஐ புறக் கணித்து விடலாம். SO_4^{2-} அயனியின் செறிவு மிகக்குறைவு எனின் நாம் ஒரு சிக்கலான சமன்பாட்டைத் தீர்க்க(solve) வேண்டும்.

வீழ்படிவுக் கலவைகள் (mixed precipitates)

சில சமயங்களில், ஒரு கரைசலில், சேர்க்க இருக்கும் ஓர் அயனியுடன் சேர்ந்து வீழ்படிவைத் தரவல்ல ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட

அயனிகள் அடங்கியிருக்கலாம். உதாரணமாக. Ag^+-உடன் சேர்ந்து கரையா உப்புகளைத் தரக்கூடிய Cl^-, CrO_4^{2-} ஆகிய இரண்டு அயனிகளும் ஒரு கரைசலிலிருக்கலாம். அத்தகைய கரைசலுடன் Ag^+ அயனியைச் சேர்க்கும்போது, குறைவாகக் கரையக்கூடிய சில்வர் உப்பே முதலில் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். சில்வர் அயனியைச் சேர்த்துக் கொண்டே இருப்பின், ஒரு குறிப் பிட்ட சமயத்தில், அதிகம் கரையக்கூடிய உப்பும், சிறிதே கரையக் கூடிய உப்புடன் சேர்ந்து வீழ்படிவாகும். இரண்டு மேற்கோள் களைக் கவனிப்போம்.

கணக்கு 9.6 :

ஒரு கரைசலில் *0·1*M Cl^--உம், *0-10*M CrO_4^{2-} அயனியும் கலந்துள்ளன. இதில் திண்ம சில்வர் நைட்ரேட்டைச் சேர்க்கும் போது, எது முதலில் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும்? இதில் கன அளவு மாற்றம் ஏதுமில்லை எனவும்,

K_{S° AgCl: $1{\cdot}7\times10^{-10}$,

K_{S° Ag_2CrO_4: $1{\cdot}9\times10^{-12}$

எனவும் கொள்க.

ஒரு வீழ்படிவு உண்டாக ஆரம்பிக்கும்போது, அதற்குரிய அயனிப்பெருக்கம், திண்மத்தின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை சற்றே மிஞ்சுகிறது. எனவே AgCl, Ag_2CrO_4 ஆகிய வீழ்படிவுகளைத் தருவதற்கான Ag^+ அயனிச் செறிவை நாம் கணக்கிட இயலும்.

(அ) $\underset{?}{AgCl} \rightleftharpoons Ag^+ + \underset{0{\cdot}10M}{Cl^-}$; (ஆ) $\underset{?}{Ag_2CrO_4} \rightleftharpoons 2Ag^+ + \underset{0{\cdot}10M}{CrO_4^{2-}}$

$[Ag^+][Cl^-] = 1{\cdot}7\times10^{-10}$ $\quad$ $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1{\cdot}9\times10^{-12}$

$[Ag^+][0{\cdot}1] =$ ” $\quad$ $[Ag^+]^2[0{\cdot}10] =$ ”

$[Ag^+] = 1{\cdot}7\times10^{-9}$ M $\quad$ $[Ag^+]^2 = 1{\cdot}9\times10^{-11}$

$[Ag^+] = 4.4\times10^{-6}$M

இங்கு வீழ்படிவு கிடைப்பதற்கான $[Ag^+]$, AgCl-க்குக் குறைவாக இருப்பதால், Ag^+-ஐ கரைசலில் சிறிது சிறிதாகச் சேர்க்கும்போது AgCl-தான் முதலில் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும்.

கணக்கு 9.7 :

மேற்கண்ட கணக்கில், Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாக ஆரம்பிக்கும் போது Cl^--அயனியின் செறிவு என்ன? மேலும் அந்த நிலையில்,

முதலில் இருந்த Cl^- அயனியில் எத்தனை சதவீதம் கரைசலில் தங்கியிருக்கும் ?

(ஆ)-வில், $[Ag^+] = 4 \cdot 4 \times 10^{-6}$M என முன்பு கண்டோம். அப்போது Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாக ஆரம்பிக்கும். அந்த நிலையில் Cl^--ன் செறிவு

$$[Ag^+][Cl^-] = 1 \cdot 7 \times 10^{-10}$$

$$[4 \cdot 4 \times 10^{-6}][Cl^-] = \quad ,,$$

$$[Cl^-] = 3 \cdot 9 \times 10^{-5}M$$

எனவே $[Cl^-]$ $3 \cdot 9 \times 10^{-5}$M-க்குக் குறையும் வரை, Ag_2CrO_4 உருவாகாது.

மேலும் Cl^- அயனியின் தொடக்கச் செறிவு $0 \cdot 10$M எனில் Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாகத் தொடங்கும்போது அதன் சதவீதம்

$$\frac{3 \cdot 9 \times 10^{-5}}{1 \cdot 1 \times 10^{-1}} \times 100 = 0 \cdot 039\%$$

இந்த உண்மைகளின் அடிப்படையில், 'இரண்டு கரைசல்களை, ஒரு வீழ்படிவைப் பெற ஒன்று சேர்க்கும்போது, அவற்றின் செறிவுகள் சமன்பாட்டு வீதத்தில் இல்லாமல் ஏதேனும் ஒன்று அதிகமாக இருக்குமாறு சேர்க்க வேண்டும்; அப்போதுதான் வீழ் படிவாதல் முழுமையுறும்' என நிரூபிக்கலாம்.

மேலும், பழங்கால முறைகளில் ஒன்றான பின்ன(fractional)வீழ் படிவாக்கல் முறைப்படி வேதிப்பொருள்களைப் பிரிக்கும் முறையில் இவ்வுண்மை பயன்படுகிறது.

சிலசமயம் கணக்கிட்டறிவதை விட, சோதனையில் கிடைக்கும் பிரிப்பு வீதம் (separation ratio) குறைவாக இருக்கும். இதன் காரணம் உடன் வீழ்படிவாதல் ஆகும் (கணக்கு 9.7). இது ஒரு முக்கியமான வேதி நிகழ்வு. வீழ்படிவு கரைசலை மூடிக் கொள்ளுதல், வீழ்படிவின் மேற்பரப்பில் வெளி அயனிகள் பரப்புக் கவரப்படுதல், திண்மக் கரைசல் உருவாதல் முதலியன இந்நிகழ் வுடன் தொடர்புடையன.

இதன் அடிப்படையில்தான் வீழ்படிவுக்காட்டிகள் (precipitation indicators) பணியாற்றுகின்றன. மேலும் பண்பறி பகுப்பில், உலோக அயனிகளை ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி வீழ்படி

வாக்கும் நிகழ்ச்சியிலும் இவ்வுண்மைகள் பெரிதும் பயன்படு கின்றன. இவற்றை விளக்கும் சில பயிற்சிக் கணக்குகள் இவ் வத்தியாயத்தின் இறுதியில் சேர்க்கப்பட்டிருக்கின்றன.

கரைதிறன் பெருக்கம் : வினைவலிவுக் கண்ணோட்டம் :

இதுவரை கரைதிறன் பெருக்கத் தத்துவம், செறிவுகளின் அடிப்படையில் விளக்கப்பட்டது.

ஒரு *1-1* மின்பகுளியை MA எனக் குறிப்பதாகக் கொள்வோம். இது கரைசலில் M^+, A^- ஆகிய அயனிகளுடன் கரைதிறன் சம நிலையில் ஈடுபட்டிருக்கும்போது, ஏற்படும் நிலைமையை

$$\underset{(\text{திண்})}{MA} \rightleftharpoons M^+ + A^- \qquad \ldots \ldots (9.9)$$

$$K'_s = \frac{a_{M^+}\, a_{A^-}}{a_{MA}}$$

அல்லது $K_s = a_{M^+}\, a_{A^-}$ ... ...(9.10)

என ஆகும். K_s-ஐ வினைவலிவுக் கரைதிறன் பெருக்கம் (activity solubility product) என்பர்.

சமன்பாடு *9.10*-ஐ

$$K_s = (C_{M^+} . C_{A^-}) \cdot (f_{M^+}\, f_{A^-}) \qquad \ldots \ldots (9.11)$$

என செறிவுகள், வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஆகியவற்றின் அடிப் படையில் மாற்றியும் எழுதலாம்.

இச்சமநிலைகளில், கரைந்த உப்பு முழுதும் அயனியாகிறது என்ற புனைவுகோளைத் துணையாகக் கொள்கிறோம் என்பது குறிப் பிடத்தக்கது. முன்னர் கண்டது போன்றே, உப்பு விளைவு, பொது அயனி விளைவு, அணைவு அயனிவிளைவு ஆகிய மூன்றும் வினைவலிவுக் கரைதிறன் பெருக்கத்தை எவ்வாறு பாதிக்கின்றன என வினை வலிவுக் குணகங்களின் அடிப்படையில் விவரிக்கலாம்.

ஒரு புதிய மின்பகுளியை கரைதிறன் சமநிலையிலுள்ள அமைவில் சேர்க்கும்போது கரைசலின் அயனி வலிவு அதிக மாகிறது. எனவே f_{M^+}, f_{A^-} ஆகிய அயனி வினைவலிவுக் குணகங்கள் குறைகின்றன. சமன்பாடு *9.11* பொருந்தி வர M^+, A^- ஆகிய அயனிச் செறிவுகள் அதிகரிக்க வேண்டும்.

எனவே ஒரு வேறுபட்ட மின்பகுளி முதலில் MA உப்பின் கரை திறனை அதிகரிக்கச் செய்யும். ஆனால் அயனி வலிவு அதிகமாகும் போது அயனி வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஒரு அதமத்திற்குக் குறைந்து, மறுபடியும் உயருகிறது என நாம் முன்பு கண்டோம். எனவே, வேறுபட்ட மின்பகுளியின் மிக உயர்ந்த செறிவுகளில், ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் MA-வின் கரைதிறன் குறைய ஏதுவிருக் கிறது. ஆனால் செய்முறை, நடைமுறைகளில் இந்த நிலை எய்தப் பெறுவதில்லை.

சேர்க்கப்படும் மின்பகுளி ஒரு பொது அயனியைப் பெற் றிருக்கும்போது நிலைமை சற்று மாறி விடும். எடுத்துக் காட்டாக, பொது அயனி A^- ஆக இருக்கும்போது, முதலில் கரைசலின் அயனி வலிவு அதிகரிக்கும்; எனவே சமன்பாடு 9.11-ல் உள்ள $(f_{M^+} f_{A^-})$ எண்கூறு குறைகிறது. எனினும் இது, சேர்க்கப்பட்ட A^- அயனிகளால் அதிகரிக்கும் C_{A^-}-ன் எண்கூறால் ஈடுகட்டப்பட்டு விடுவதால், சமன்பாடு பொருந்தி வர C_{M^+} எண் கூறு குறைய வேண்டும். எனவே MA உப்பின் கரைதிறன் குறைகிறது.

ஆனால் சேர்க்கப்பட்ட மின்பகுளியின் உயர் செறிவுகளில் $(f_{M^+} f_{A^-})$ எண்கூறு உயரும். எனவே C_{A^-}-ன் எண்கூறின் உயர் வுக்கு இதுவும் துணை நிற்கும். இதனால் C_{M^+}-ன் மதிப்பு இன்னும் தாழ்கிறது. எனவே இவ்விளைவு MA-விலும் பிரதிபலிக்கும். எனினும் இதுவும் நடைமுறைகளில் எதிர்ப்படுவதில்லை.

மூன்றாவதாக இந்தக் குறைவு ஓர் அதமத்தின் வழியாகச் சென்று உயர ஆரம்பிக்கும். இது கணிசமான அளவு செறிவு களில் அணைவுகள் உருவாதலால் விளையும். முன்பு சொன்னது போலவே இது தனியாக விவரிக்கப்படும்.

இதுவரை கரைதிறன் பெருக்கத் தத்துவம் பற்றி விரிவாக ஆய்ந்தோம். இனி கரைதிறன் பெருக்கங்களை நிர்ணயிக்கும் மின் உந்துவிசை முறைகளைக் கவனமாகப் பயிலுவோம்.

கரைதிறன் பெருக்கம் : மின் உந்துவிசை முறைகள்

கரைதிறன் பெருக்கங்களை நிர்ணயிக்க மூன்று முக்கியமான மின் உந்துவிசை முறைகள் பயன்படுகின்றன.

முதல் முறை :

ஒரு சில்வர் - சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனையும், காலமல் நோக்கீட்டு முனையும் சேர்ந்த மின்கலம் ஒன்றைச் சமைப்போம்.

$$\underset{\text{(திண்)}}{Hg;\ Hg_2Cl_2} \quad | KCl \| KCl | \underset{\text{(திண்)}}{AgCl;\ Ag.}$$

(நோக்கீட்டு மின்முனை)

காலமல் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தை அட்டவணையிலிருந்து பெறலாம். இம் மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை சோதனை மூலம் அளந்தறியலாம். எனவே இவ்விரு மதிப்புகளிலிருந்தும் சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை அழுத்தம் பெறப்படுகிறது.

மேற்கண்ட மின்கலத்தில், சில்வர் – சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை நேர்முனையாகப் பணியாற்றுகிறது. எனவே

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\text{சில்வர்}} - E_{\text{காலமல்}}$$

அத்தியாயம் 3-ல் கண்ட, மின்முனை அழுத்தத்திற்கான பொதுச் சமன்பாட்டின்படி,

$$E_{\text{சில்வர்}} = E^\circ_{\text{சில்வர்}} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \qquad \ldots(9.12)$$

கரைதிறன் பெருக்கத் தத்துவத்தின்படி, வலப்புறம் உள்ள மின்முனையில், $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl$

என்ற சமநிலை ஏற்படுகிறது. எனவே

$$K_{S^\circ} AgCl = a_{Ag^+}\, a_{Cl^-}$$

அல்லது $$a_{Ag^+} = \frac{K_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

இதனைச் சமன்பாடு 9.12–ல் பதிலிட்டு

$$E_{\text{சில்வர்}} = E^\circ_{\text{சில்வர்}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

அல்லது $$E_{\text{சில்வர்}} = E^\circ_{\text{சில்வர்}} + \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

எனப் பெறலாம். இச்சமன்பாட்டை சற்று மாற்றி அமைப்பின்,

$$\ln K_{AgCl} = (E_{சில்வர்} - E^{\circ}_{சில்வர்})\frac{F}{RT} + \ln a_{Cl^-}$$

அல்லது $$\log K_{AgCl} = (E_{சில்வர்} - E^{\circ}_{சில்வர்})\frac{F}{2.303\,RT} + \log a_{Cl^-} \quad (9.13)$$

எனக் கிடைக்கும்.

இச்சமன்பாட்டிலிருந்து K_{AgCl^-}-ஐப்பெற, சில்வரின் நியம மின்னழுத்தம் தெரிந்திருக்கவேண்டும். மேலும் சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனையிலுள்ள Cl^- அயனியின் வினைவலிவை, பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசலின் சராசரி அயனி வினைவலிவுக்குச் சமம் எனவும் நாம் இங்கு புனைந்து கொள்கிறோம்.

இந்த முறையில், ஓர் உப்புப்பாலம் தேவையற்றதாகி விடுகிறது. ஏனெனில் திரவச்சந்தி இரண்டு பொட்டாசியம் க்ளோரைடு கரைசல்களுக்கிடையில் உண்டாவதால், அந்த மின்னழுத்தம் புறக்கணிக்கத்தக்க அளவு குறைந்துவிடுகிறது.

இது ஒரு தேவையான முறை என்றாலும், பொருத்தமான மின்முனை அமைவுகளை சுலபமாக அமைத்துக்கொள்ள இயலுவதால் இது பெரிதும் பின்பற்றப்படுகிறது.

இரண்டாவது முறை :

மற்றொரு முறை, உலோக மின்முனையின் நியம மின்முனை அழுத்தத்தைக் கண்டறியும் தேவையை நீக்கிவிடுகிறது. பின் கண்ட மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

$$Ag\,;\,\underset{(திண்)}{AgCl} \mid KCl \parallel AgNO_3 \mid Ag$$

இம்மின்கலத்தில், வலப்பக்க மின்முனை நேர் முனையாகும். இடப்பக்க வலப்பக்க மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களை முறையே, E_1, E_2 எனக் கொள்வோம். அப்போது

$$E_{மி.க.} = E_2 - E_1$$

இந்த இருமின்முனை அழுத்தங்களும், பொதுச் சமன்பாட்டின்படி,

$$E_2 = E^{\circ}_{சில்வர்} + \frac{RT}{F}\ln (a_+)_2$$

$$E_1 = \underset{\text{சில்வர்}}{E^\circ} + \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln (a_-)_1$$

எனக் கிடைக்கும். இங்கு $(a_+)_2$, வலப்பக்க மின்முனையிலுள்ள சில்வர் அயனிகளின் வினைவலிவும், $(a_-)_1$ என்பது இடப்பக்க மின் முனையிலுள்ள க்ளோரைடு அயனிகளின் வினைவலிவும் ஆகும்.

$$\underset{\text{மி.க.}}{E} = \left[E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln (a_+)_2\right]$$

$$- \left[E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln (a_-)_1\right]$$

$$= \frac{RT}{F} \ln (a_+)_2 + \frac{RT}{F} \ln (a_-)_1 - \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl}$$

இதனை மாற்றியமைப்பின்,

$$\ln K_{AgCl} = \ln (a_+)_2 + \ln (a_-)_1 - \frac{F\ E_{\text{மி.க.}}}{RT}$$

அல்லது

$$\log K_{AgCl} = \log (a_+)_2 + \log (a_-)_1 - \frac{F\ E_{\text{மி.க.}}}{2.303\,RT} \quad (9.14)$$

என ஆகும். இங்கு முன்போலவே,

$(a_+)_2$, சில்வர் நைட்ரேட்டின் சராசரி அயனி வலிவுக்குச் சமமாகவும்,

$(a_-)_1$, பொட்டாசியம் க்ளோரைடின் சராசரி அயனி வினை வலிவுக்குச் சமமாகவும் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

இதனை ஒருமேற்கோள் கொண்டு விளக்கலாம்.

கணக்கு 9.8 :

சில்வர் க்ளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கத்தை, பின்வரும் மின்முனை அழுத்தங்களிலிருந்து கணக்கிடுக.

$$e + \underset{(\text{திண்})}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Ag} + \underset{(\text{நீரிய})}{Cl^-}; \quad E^\circ = +0.222\ V.$$

$$e + \underset{(\text{நீரிய})}{Ag^+} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Ag}; \quad E^\circ = +0.799\ V.$$

இவ்விரு மின்முனை வினைகளும் நிகழும் மின்முனைகளாலான மின்கலம் ஒரு புனைவு (hypothetical) மின்கலமே. இதனை

$$Ag \mid Ag^+\ Cl^- \mid AgCl; Ag$$

என எழுதலாம். இதில் நிகழும் மின்முனை வினைகள் :

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e \; ; \; E^\circ_{(\text{எ.நீ.})} = -\,0.799\ V.$$

$$e + AgCl \rightleftharpoons Ag + Cl^- \; ; \; E^\circ = +\,0.202\ V.$$

இங்கு அயனிகளின் வினைவலிவுகள் ஒன்று என எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன.

எனவே மின்கலவினை :

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$. ஆகவே

$$E^\circ_{\text{மி.க.}} = -0.577\ V.$$

இந்த நியம மின்கலத்தின் மின்கலவினை, எழுதியுள்ளதுபோல் நிகழ்வதாயின், தன்னியல்பற்றதாகும். இங்கு $n = 1$.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$= -1\ (23.1\ \text{கி. காலரி/வோ.})\ (-0.577\ \text{வோ.})$$

$$= +13.3\ \text{கி. காலரி}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$+\,13.3\ \text{கி. காலரி} = -\,1.36\ \text{கி. காலரி} \times \log K$$

$$\log K = -9.78$$

எனவே $K = 1.7 \times 10^{-10}$

மூன்றாவது முறை :

இது முன்னவற்றைவிட மேலும் துல்லியமானது. இம்முறையில். ஒரு திரவச் சந்தியற்ற மின்கலம் உருவாக்கப்படுகிறது. அத்தகைய ஒரு மின்கலத்தை

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag;\ AgCl} \;|\; HCl \;|\; \underset{(\text{வாயு};\ 1\ \text{வ.ம.})}{Cl_2;\ Pt}$$

என எழுதலாம்.

இங்கு குளோரின் மின்முனை நேர்முனையாகிறது.

எனவே

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{Cl_2} - E_{Ag}$$

தனி மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் :

$$E_{Cl_2} = E^{\circ}_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

அதேபோல,

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

எனவே,

$$E_{மி.க.} = (E^{\circ}_{Cl_2} - E^{\circ}_{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln K_{AgCl}$$

இதனை மாற்றி அமைப்பின்,

$$\ln K_{AgCl} = (E^{\circ}_{Cl_2} - E^{\circ}_{Ag} - E_{மி.க.}) \frac{F}{RT}$$

$$\log K_{AgCl} = (E^{\circ}_{Cl_2} - E^{\circ}_{Ag} - E_{மி.க.}) \frac{F}{2.303RT} \quad \ldots \quad (9.15)$$

எனக் கிடைக்கும்.

இங்கு திரவச்சந்தியே இல்லாமலிருப்பதால், முன்போல எத்தகைய புனைவு கோளும் தேவையில்லை. எனவே மேற்கண்ட சமன்பாட்டை அவ்வாறே பயன்படுத்திக் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடலாம். முதலிரண்டு முறைகளையும் விட, இறுதி முறையே மிகவும் துல்லியமானது. எனினும், இது அவ்வளவு பரவலாக உபயோகப்படுவதில்லை ; ஏனெனில், பொருத்தமான மின்கலங்கள் உருவாக்கச் சற்று கடினமானவை.

இம்முறையில் நமக்குத் தேவையான நியம மின்னழுத்தங்கள் அட்டவணையிலிருந்து பெறப்படுகின்றன. அவையாவன:

$$E^{\circ}_{Cl_2} = -1{\cdot}358 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Ag} = -0{\cdot}799 \text{ V}$$

எனவே இவற்றை சமன்பாடு 9.15–ல் பதிலிட்டு

$$\log K_{AgCl} = \frac{(-1.358 + 0.799 - E_{மி.க.})F}{2.303 \text{ RT}}$$

எனப்பெறலாம். வெப்ப நிலை 25° செ. ஆக இருக்கும்போது $E_{மி.க.} = -1.136$ வோ. எனவே

$$K_{AgCl} = 1.78 \times 10^{-10}.$$

இதுவரை பயின்ற முறைகள் முக்கியமான முறைகள். இவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்பட்ட கரைதிறன் பெருக்கங்களிலிருந்து கரைதிறன்களையும், பின்னர் வினைவலிவுக் குணகங்களையும் பரிசோதனைமூலம் நேரடியாகவோ அன்றி தொடர்புற்ற அளவுகளிலிருந்தோ கண்டறியலாம்.

மேலும் கரைதிறன் பெருக்கம், அமிலத்தன்மையாலும், அணைவாக்கும் காரணிகளாலும் பாதிக்கப்படுகிறது. பின்னதை அடுத்த பகுதியிலும், முன்னதை அதற்கடுத்த பகுதியிலும் ஆய்வோம்.

அணைவுச் சமநிலை

சில சமயங்களில், கரைதிறன் சமநிலையிலுள்ள கரைசல்களில், ஒரு பொது அயனியைச் சேர்க்கும்போது, சிறிதளவே கரையும் உப்பின் கரைதிறன், குறைவதற்குப் பதிலாக மிகவும் குறிப்பிடத் தக்க வகையில் அதிகரிக்கும். இதற்குச் சிறந்த எடுத்துக்காட்டுகள், சயனைடு அயனிக் கரைசலில், சில்வர் சயனைடு கரைதலும், மித மிஞ்சிய அயொடைடு அயனிகளின் முன்னிலையில், மெர்க்குரிக் அயொடைடு கரைதலும், அல்கலி ஹைட்ராக்சைடு கரைசல்களில் அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைதலும் ஆகும். இத்தகைய கரைசல்களில், சில்வர், மெர்க்குரி, அலுமினியம் ஆகிய நேரயனிகள், அணைவு அயனிகளாக உண்மையில் இருக்கின்றன என பெயர்ச்சி எண் அளவீடுகளால் கண்டறியலாம்.

இவ்வாறு, சிறிதளவு கரையும் பொருள்களின் கரைதிறனை அதிகரிக்க ஒரு பொதுஅயனிதான் சேர்க்கப்பட வேண்டும் என்பது அவசியமல்ல. கரைந்துள்ள எளிய அயனிகளுடன் சேர்ந்து அணைவு அயனிகளை உண்டாக்கி சமநிலையைக் குலைக்கும் எந்த அயனியும் இக்கரைதிறன் அதிகரிப்பை நிகழ்த்தும். எடுத்துக் காட்டாக சில்வர் க்ளோரைடு போன்ற, சிறிதளவே கரையும் ஓர் உப்பு சமநிலையிலுள்ள கரைசலில், சயனைடு அயனியோ அன்றி அம்மோனியாவோ, எதனைச் சேர்த்தாலும், சில்வர் அயனிகள் முறையே $Ag(CN)^{2-}$ அல்லது $Ag(NH_3)^{2+}$ போன்ற அணைவு அயனிகளாக மாற்றப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு சேர்க்கையிலும், கட்டற்ற

சில்வர் அயனிகளின் செறிவு குறைக்கப்பட்டு விடுவதால், சில்வர், குளோரைடு ஆகிய அயனிகளின் வினைவலிவுகளின் (செறிவுகளின்) பெருக்குத் தொகை, கரைதிறன் பெருக்க மதிப்பை விடத்தாழ்ந்து விடுகின்றது; அதாவது அதிக சில்வர் குளோரைடு கரைகிறது; எனவே பூரிதக் கரைசல் நிலைமையை நிறைவாக்கும் சூழ்நிலைகள் திரும்பப் பெறப் படுகின்றன. அணைவாக்கும் காரணி போதுமான அளவு இருப்பின், சில்வர் க்ளோரைடு மொத்தமும் கரையும் வரை, கட்டற்ற சில்வர் அயனிகளின் செறிவு குறைந்து கொண்டே செல்கிறது.

சமநிலையை நோக்கி நகரும் இம்மாற்றத்தில், எல்லா கட்டற்ற சில்வர் அயனிகளும் முழுக்க முழுக்க அணைவு அயனிகளாக்கப் படுவதில்லை. அதிகமான அளவு சில்வர், ஆர்ஜெண்டோ சயனைடு $[Ag(CN)^{2-}]$ அயனிகளாக இருந்தாலும், மிகச்சிறிய அளவில் வெறும் சில்வர் அயனிகளும் உடனிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஏனெனில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைக் கரைசலில் சேர்க்கும்போது மிகக்குறைந்த கரைதிறன் பெருக்கமுடைய சில்வர் சல்ஃபைடு வீழ்படிவு உண்டாகக் காண்கிறோம். எனவே, கரைசலில்

$$Ag(CN)^{2-} \rightleftharpoons Ag^{+} + 2CN^{-} \quad \ldots \quad (9.16)$$

என்ற வகைப்பட்ட ஒரு சமநிலை உருவாகிறது எனக்கொள்ளலாம். மற்ற இரு எடுத்துக் காட்டுகளிலும் இது போன்ற ஒரு சமநிலையே அமைவதாகக் கொள்ளலாம். எனவே பொதுவாகக் குறிப்பிடு மிடத்து,

$$Mq\,Ar^{\pm} \rightleftharpoons qM^{+} + rA^{-} \quad \ldots \quad (9.17)$$

என்றவாறு சமநிலையை எழுதலாம். பொருண்மை வினைப்பாட்டு விதியை (law of mass action) இச்சமநிலைக்குப் பொருத்தும்போது

$$Ki = \frac{a^{q}_{M^{+}} . a^{r}_{A^{-}}}{a_{M_q A_r^{\pm}}} \quad \ldots \quad (9.18)$$

என்ற சமநிலை மாறிலி கிடைக்கிறது. இதனையே, வினைவலிவு களுக்குப் பதிலாக, செறிவுகளைப் பயன்படுத்தி

$$Ki = \frac{C^{q}_{M^{+}} . C^{r}_{A^{-}}}{C_{M_q A_r^{\pm}}} \quad \ldots \quad (9.19)$$

எனவும் எழுதலாம். இடப்பக்கமுள்ள மாறிலியை நிலையின்மை மாறிலி (instability constant) என்கிறோம். இதன் மதிப்பு மிக அதிகமாக இருப்பின், அணைவு அயனி, எளிய அயனிகளாகப் பிரிகையுறும் நாட்டம் அதிகம் பெற்றுள்ளது எனப் பொருள்; எனவே அணைவுஅயனியின் நிலைப்புத்தன்மை குறைவாகி விடுகிறது. இந்த மாறிலியின் தலைகீழ் மதிப்பு அணைவு அயனியின் நிலைப்பு (stability) மாறிலி எனப்படும்.

அணைவு அயனிகள்

மேற்கண்ட சமநிலையில் இடப்பக்கமுள்ள அணைவு அயனி ஒரு நேரயனியாகவோ அன்றி எதிரயனியாகவோ இருக்கலாம். அத்தகைய அயனியின் மையத்தில் ஓர் உலோக அணு அமைந்து இருக்கும். அது எலக்ட்ரான் குறையளவு (deficiency) பெற்றது. இதனுடன் சில எலக்ட்ரான் மிகையளவு பெற்ற மூலக் கூறுகள், எதிரயனிகள், அல்லது இரண்டின் சேர்க்கை, ஒருங்கிணைந்து அணைவு அயனியை உண்டாக்குகின்றன.

$$Co(NH_3)_6^{3+}, \quad Cu(H_2O)_4^{2+},$$

$$CdCl_4^{2-}, \quad Fe(CN)_6^{4-}, \quad Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ போன்றவை அணைவு அயனிகளுக்கு சில எடுத்துக்காட்டுகள் ஆகும். இவற்றில் மைய உலோக அணுவுடன் சேரும் தொகுதிகளை ஈந்திணை உறுப்புகள் (உருபுகள்) (ligands) எனலாம். அணைவு அயனியின் மீதுள்ள மின்சுமையை அதன் ஆக்கக்கூறு உருபுகளின் மின்சுமைகளைக் கூட்டிக் கணக்கிடலாம். பொதுவாக ஈந்திணை உருபுகள் பங்கீடற்ற எலக்ட்ரான் இணைகளை (unshared electron pair)ப் பெற்றிருக்கும்.

அணைவு அயனிகளின் நிலைப்புத்தன்மை பரவலாக வேறுபடுகின்றது. அம்மோனியம் அயனி, ஹைட்ரோனியம் அயனி ஆகியவையும் அணைவு அயனிகளே. அவை மிக அதிகமான நிலைப்புத்தன்மை பெற்றவை.

எல்லா அயனிகளும் நீரியக் கரைசலில் நீரேற்றம் பெற்று விடுகின்றன. இவற்றில் பெரும்பாலானவை அணைவு அயனிகளாகக் கருதப்பட வேண்டியனவே. ஆனால் அவை குறிப்பிட்ட நீர் ஈந்திணைத் தொகுதிகளைப் பெற்றிருப்பதில்லை. நிலைமைக்குத் தக்கவாறு அவை வேறுபடுகின்றன. மேலும் அத்தகைய அயனிகள் மீது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நீர்ப்போர்வைப் படிவுகள் அமைந்து இருக்கும்.

அணைவு அயனிகள் அடங்கிய கரைசல்களில், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட இடைப் பிணைப்புடைய சமநிலைகள் பின்னிப் பிணைந்திருக்கும். அவையனைத்தையும் பிரித்தறிவது, தேவையான, முக்கியமான, நிலைமையைத் தெளிவாக விளக்கும் பணியாகும். ஒவ்வொரு படிக்கும் தனித்தனியான பிரிகை மாறிலிகள் உண்டு. இவையனைத்தும் நிலைப்பு மாறிலி அல்லது நிலையின்மை மாறிலிக்குள் அடங்கும்.

அணைவு அயனிகள் அநேகமாக நிறமுள்ளவை. இவற்றின் பங்கு, பகுப்பாய்வு வேதியியலில் குறிப்பிடத் தக்கது. பெயர்ச்சி எண் நிர்ணயங்களில், எதிர்பார்ப்பதற்கு முற்றிலும் மாறான மதிப்புகள் கிடைப்பதன் காரணம் அணைவு அயனிகள் உருவாதலே ஆகும். நீரேற்றம் பெற்ற அயனிகள் தரும் பெயர்ச்சி எண்கள், போலி(apparent)ப்பெயர்ச்சி எண்கள் எனப்படுகின்றன.

கேட்மியம் அயொடைடு கரைசல்களின் செறிவு அதிகமாகும் போது, Cd^{2+} அயனியின் பெயர்ச்சி எண் குறைந்து கொண்டே சென்று பூஜ்யத்தை அடைகிறது. செறிவு மேலும் அதிகமாகும் போது பெயர்ச்சி எண் எதிர் மதிப்புகளையும் பெறுகிறது. இதனைப் பின்வரும் சமநிலை நன்கு தெளிவுபடுத்தும் :

அட்டவணை 9.2

CdI_2 கரைசலுக்கான t_+ t_- மதிப்புகள்

செறிவு மோல்/லிட்டர்	0·01	0·05	0·2	0·5	1·0	2·0
(t_+)	0·44	0·36	0·17	0·0	−0·12	−0·22
(t_-)	0·56	0·64	0·83	1·0	1·2	1·22

$$Cd^{2+} + 4\, I^- \rightleftharpoons [\, Cd\, I_4\,]^{2-}$$

உண்டாகும் அணைவு எதிரயனி, நேர்மின்முனையை நோக்கி நகருவதால், Cd உலோகம், வழக்கம் போல எதிர் மின் முனை மீது படியாமல், நேர்மின் முனையை நோக்கிப் பயணம் செய்யத் துவங்குகின்றது. 0·5M செறிவில், எதிர்மின் முனையை நோக்கி எவ்வளவு கேட்மியம் நகருகிறதோ, அவ்வளவு Cd, நேர்மின் முனையை நோக்கியும் (அணைவு அயனிகளாக) நகருவதால் t_+ பூஜ்யமாகிவிடுகிறது. இதே வகையான விளக்கம் எதிர் மதிப்புடைய பெயர்ச்சி எண்ணை (negative transport number)யும் விளக்கும். இரு அயனிகளின் பெயர்ச்சி எண் கூடுதல் ஒன்று ஆதலால் எதிரயனி ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பெயர்ச்சி எண்ணைப் பெறுகிறது.

அயனிச் சமநிலை : மின் உந்து விசைமுறை :

அயனிச் சமநிலையை இரண்டு முறைகளால் ஆயலாம். முதலாவது கரைதிறன் முறை; இரண்டாவது மின் உந்து விசைமுறை. பின்னதை விரிவாகப் பயிலுவோம்.

ஓர் அணைவு அயனியின் வாய்பாட்டை, மின் உந்து விசை முறைகள் மற்றும் நிலைப்பின்மை மாறிலி வாயிலாகவோ, அன்றி சாதாரண மின் உந்துவிசைத் தரம்பார்த்தல் மூலமாகவோ, சுலபமாக நிர்ணயிக்க முடியும்.

$$M_q A_r^{\pm} \rightleftharpoons qM^+ + r\,A^-$$

என்ற அணைவுச் சமநிலையின் நிலைப்பின்மை மாறிலியை,

$$Ki = \frac{a_{M^+}^{q} \; a_{A^-}^{r}}{a_{M_qA_r^{\pm}}}$$

எனக் குறிப்பிட்டால்,

$$a_{M^+}^{q} = Ki \; \frac{a_{M_qA_r^{\pm}}}{a_{A^-}^{r}} \qquad \ldots (9.20)$$

என ஆகும்.

அணைவு அயனி இருக்கும் கரைசலில் M உலோக மின்முனை ஒன்றை நுழைப்பின், அதன் மீள் மின்முனை அழுத்தம்,

$$E = E^\circ_{M/M^+} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+} \qquad \ldots (9.21)$$

என ஆகும். சமன்பாடு 9.20-ஐ இதில் பதிலிட்டால்,

$$= E^\circ_{M/M^+} - \frac{RT}{qnF} \ln Ki - \frac{RT}{qnF} \ln \frac{a_{M_qA_r^{\pm}}}{a_{A^-}^{r}} \qquad \ldots (9.22)$$

எனக்கிடைக்கும். வெவ்வேறு மொத்த அளவுகளுள்ள அணைவு அயனியும், ஆனால் ஒரே அளவுள்ள, ஒப்பிடும் போது மித மிஞ்சிய

A^- எதிரயனியும் நிரம்பிய இரண்டு கரைசல்களை எடுத்துக் கொள்ளின், சமன்பாடு 9.22-ன்படி,

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{\left(a_{M_qA_r^{\pm}}\right)_2}{\left(a_{M_qA_r^{\pm}}\right)_1} \quad \ldots \quad (9.23)$$

1, 2, ஆகிய கீழ்க்குறிகள் இரண்டு கரைசல்களையும் குறிக்கின்றன. இரண்டிலும் a_{A^-} -ன் மதிப்பு ஒன்றே என எடுத்துக்கொள்கிறோம்.

அணைவு அயனி $M_qA_r^{\pm}$, ஒப்பிடும்போது அதிக நிலைப்புத் தன்மையுடையது எனின், மிதமிஞ்சிய A^- அயனிகளின் முன்னிலையில், கரைசலிலுள்ள M முழுதும் அணைவு அயனிகளாகவே இருக்கும். எனவே தோராயமாகப் பார்க்குமிடத்து, சமன்பாடு 9.23-இல் உள்ள இருகரைசல்களின் $M_qA_r^{\pm}$ அயனிகளின் விகிதத்தை மொத்த உலோகச் செறிவுகளின் விகிதமாகவே கொள்ளலாம். எனவே,

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{(C_M)_2}{(C_M)_1} \quad \ldots \quad (9.24)$$

என ஆகிறது. இரு கரைசல்களிலும் M இனங்களின் மொத்தச் செறிவுகள் தெரியின், E_1, E_2 ஆகியவற்றைப் பரிசோதனை மூலம் கண்டறிந்து, q -வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

இரண்டு கரைசல்களும், M -ன் ஒரே செறிவைப் பெற்றிருப்பின், அதாவது ஏறத்தாழ ஒரே செறிவு (வினைவலிவு)டைய $M_qA_r^{\pm}$ - ஐயும், ஆனால் வெவ்வேறு அளவுகளுள்ள A^- எதிரயனிகளையும் பெற்றிருப்பின், சமன்பாடு 9.22-லிருந்து,

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{qnF} \ln \frac{(a_{A^-})_1^r}{(a_{A^-})_1^r} \quad \ldots \quad (9.25)$$

என எழுதலாம். A^- அயனிகளின் வினைவலிவுகளின் விகிதத்திற்குப் பதிலாக, அவற்றின் செறிவுகளின் விகிதங்களையே (தோராயமாகப்) பயன்படுத்தின், சமன்பாடு 9.25-லிருந்து,

$$E_1 - E_2 = \frac{rRT}{qnF} \ln \frac{(C_{A^-})_1}{(C_{A^-})_2} \quad \ldots \quad (9.26)$$

என எழுதலாம். q-வின் மதிப்பை ஏற்கெனவே நிர்ணயித்திருப்பதால், r-ன் மதிப்பை சுலபமாகக் கணக்கிடலாம். எனவே அணைவு அயனியின் வாய்பாட்டை எழுதுவது இலகுவாகி விடுகிறது.

அணைவு மானி (complexometric)த்தரம்பார்த்தல் : மற்றொருமுறை

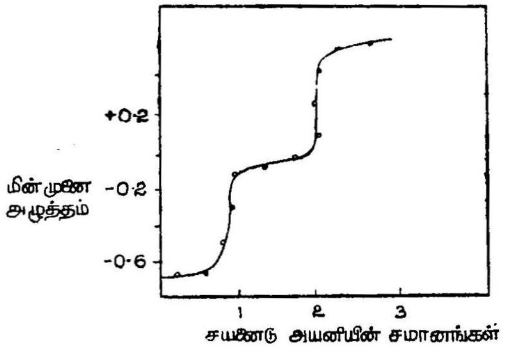
மற்றொரு முறையின் வழியாகவும், $\frac{r}{q}$ விகிதத்தை நாம் அளவிட்டறியலாம். இங்கு மின்னழுத்தமானித்தரம் பார்த்தல் முறை* பயன்படுகிறது. ஓர் எளிய எடுத்துக்காட்டாக ஆர்ஜென்டோசயனைடு அயனி, $Ag(CN)_2^-$ உருவாதலை எடுத்துக் கொள்வோம்.

பொட்டாசியம் சயனைடுக் கரைசலை, சில்வர் நைட்ரேட்டிற்கு எதிராக, மின்னழுத்த மானி முறையில் தரம் பார்க்கும்போது, தரம் பயர்க்கப்படும் கரைசலிலுள்ள சில்வர் மின்முனையின் மின்னழுத்தம், சயனைடு அயனி முழுதும் ஆர்ஜென்டோ சயனைடு அயனியாக மாற்றப்பட்டவுடனே, ஒரு திடீர் மாற்றத்தைப் பெறக்காண்கிறோம். எந்த நிலையில் dE/dx உச்சமாக இருக்கிறதோ, அங்கு உள்ள சில்வர், சயனைடு அயனிகளின் ஒப்பு அளவுகளிலிருந்து அணைவு அயனியின் வாய்பாட்டைக் கணக்கிட்டு அறியலாம். இதேபோன்ற முறையைப் பயன்படுத்தி, எந்த நிலையான அயனியின் வாய்பாட்டையும் நிர்ணயித்துவிடலாம். இம் முறையில் அணைவு அயனி $M_qA_r^{\pm}$ -இல் உள்ள M^+, A^- அயனிகளுக்கிடைப்பட்ட விகிதத்தையே உண்மையில் பெறுகிறோம்; இது தெரிந்தவுடன் இணைதிறன், மற்ற வேதியியல் கருத்துகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில், அணைவின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டைப் பெறுவது அவ்வளவு கடினமல்ல.

மின்னழுத்தமானித் தரம் பார்த்தல் தத்துவத்தின் அடிப்படையில், அணைவின் நிலைப்பின்மை மாறிலி ki–யின் உதவியால் வேறுபாட்டு வளைவு (differential curve) வரைபடத்தையும் பெறலாம்; மேலும், அணைவு அயனி முழுதும் உருவாகும் நிலையில் dE/dx உச்சமாகிறது என்பதையும் காட்டலாம். உச்சம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உயரமாகக் கிடைக்கிறதோ, அவ்வளவுக்கு நிலைப்பின்மை மாறிலி குறைந்த மதிப்பு பெற்றிருக்கும்.

---

*இம்முறை பிறிதொரு இடத்தில் விரிவாக உரைக்கப்படும்.



படம் 9.2

அர்ஜென்டோஸயனைடு அயனியின் வாய்பாட்டை அணைவு மானித்தரம் பார்த்தல் மூலம் அறிதல்.

பொட்டாசியம் சயனைடை, சில்வர் மின்முனையுடன், சில்வர் நைட்ரேட்டால் மின்னழுத்தமானி முறையில் தரம் பார்க்கும் போது, கிடைக்கும் தரம்பார்த்தல் வளைவு படம் 9.2-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஒரு சமானம் சில்வர் அயனிக்கு, ஒரு சமானம் சயனைடு அயனியைச் சேர்த்தவுடன், மின்னழுத்தத்தில் குறிப்பிடத்தக்க முதல் மாற்றம் விளைகிறது; அப்போது சில்வர் சயனைடு முழுவதும் வீழ்படிவாகிவிட்டிருக்கும். இரண்டு சமானம் பொட்டாசியம் சயனைடைச் சேர்த்தவுடன், $Ag(CN)_2^-$ அயனி முழுவதும் உருவாகிவிட்டதற்கியைந்த இரண்டாவது மின்னழுத்த மாற்றம் விளைகிறது. மின்னழுத்த மாற்றங்கள் மிகவும் கறுக்காக (sharply) நிகழ்கின்றன; இதிலிருந்து சில்வர் சயனைடு சிறிதளவே கரையும் எனவும், அணைவு அயனி மிகவும் நிலையான ஒன்று எனவும் அதன் வாய்பாடு $Ag(CN)_2^-$ எனவும் அறிகிறோம்.

இந்த அடிப்படைத் தத்துவத்தின் உதவியால் அணைவுச் சமநிலையை, மின்னழுத்த மானி முறையில் நன்கு பயிலலாம்.

அமிலக்காரச் சமநிலை

வேதியியல் வரலாற்றில், பல்வேறு அமிலக்காரக் கொள்கைகள் உருவாக்கப்பட்டுப் பயன்படுத்தப்பட்டு வந்திருக்கின்றன. தற்காலத்தில் உபயோகப்படும் ஆறு மிக முக்கியமான கொள்கைகளை முதலில் ஆய்வோம். கொள்கைகள் பலவாறு வேறுபடினும், பொருத்தமான சூழ்நிலைகளில், ஏதேனும் ஒரு கொள்கையைப்

பயன்படுத்துவது மற்றவற்றை உபயோகப்படுத்துவதைக் காட்டிலும் வசதியும் சிறப்புமுடையது என அனுபவ பூர்வமாக நாம் உணரலாம். எனவே வேதியியலார் தம் தேவைக்கு ஏற்ப எது சிறந்ததோ அதனையே பயன்படுத்துவர்.

அரினியஸ் (Arrhenius) கொள்கை :

அமிலக்கார நீர்க் கரைசல்கள், பரிசோதனைகள் மூலம் காட்டும் குணங்களை அடிப்படையாகக் கொண்டு, முதன் முதலில் இனமறியப்பட்டன. அவற்றுள் சில, சுவை, காட்டிகளின் விளைவுகள், ஒன்று மற்றொன்றை நடுநிலையாக்கல் போன்றவை. எந்த ஒரு பொதுமை (generalisation)யும் பொருள்களின் அமைப்புகளுடன் தொடர்புற்றிருக்க வேண்டும் என்ற கருத்துக்கொவ்வ அமிலக்காரங்களின் குணங்களையும், அவற்றின் அமைப்புகளையும் இணைக்கும் வகையிலான வரையறைகளை உருவாக்கும் முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன.

ஃபாரடே, 1834-ல் அமிலங்கள், காரங்கள், உப்புகள் ஆகியவற்றை மின்பகுளிகள் என வரையறுத்தார். 1838-ல் ஜஸ்டஸ் ஃபன் லீபிக் (Justus von Liebig), அமிலங்கள் என்பவை, உலோகங்களால் இடப்பெயர்ச்சியுறும் ஹைட்ரஜன் அடங்கிய சேர்மங்கள் எனக் கூறினர். ஸ்வன்டே அரினியஸ் (Svante Arrhenius), 1884-ல் வெளியிட்ட, மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கையில், நீர் ஓர் அயனியாக்கும் (அ) அயனியாகும் கரைப்பானாக தன் பங்கை ஆற்றுவது நன்கு வலியுறுத்தப்பட்டது. இதன் அடிப்படையில் உருவான அயனி வழி வரையறைகள் பின்னர் வில்ஹெல்ம் ஆஸ்வால்ட் (Wilhelm Ostwald)-ஆல் சிறந்த முறையில் உருவாக்கிப் போற்றப்பட்டன.

அரினியஸ் காலப்பகுதியில், அயனிச் (ionic) சேர்மங்களுக்கும் சகபிணைப்புச் (covalent) சேர்மங்களுக்குமிடையிலுள்ள வேறுபாடுகள் தெளிவாகப் புரிந்துகொள்ளப்படவில்லை ; H^+ அயனியின் தன்மையும் சரிவர உணர்ந்துகொள்ளப்படவில்லை. எனவே, வேதியியல் வரலாற்றில் நீர் அமைவைப் பொறுத்த அரினியஸ் கொள்கை மாற்றியமைக்கப்பட்டுக் கொண்டே வரப்பட்டது. தற்காலக் கருத்துக்களின் அடிப்படையில், அமிலம் என்பது, நீர்க் கரைசல்களில் நீரிய H^+ அயனிகள் அல்லது ஹைட்ரோனியம் அயனிகளைத் தரும் பொருள் எனவும், காரம் என்பது நீரில் கரைந்து ஹைட்ராக்சைடு அயனி—நீரிய OH^- அயனி—யைத் தரும் பொருள் எனவும் கூறலாம். ஓர் அமிலத்தின் வன்மை,

கொடுத்துள்ள அமிலச் செறிவில், அது பெற்றுள்ள நீரிய H^+ அயனிச் செறிவால் வரையறுக்கப்படுகிறது; அதே போல, ஒரு காரத்தின் வன்மை அதன் நீரியக் கரைசலின் ஒப்பீட்டு நீரிய OH^- அயனிச் செறிவைப் பொறுத்து அறியப்படும். நடுநிலையாக்கல் என்பது நீரிய H^+, நீரிய OH^- இரண்டிற்குமிடைப்பட்ட வினையாகும் :

$$\underset{(\text{நீரிய})}{H^+} + \underset{(\text{நீரிய})}{OH^-} \longrightarrow H_2O + 13.7 \text{ கி.கா.}$$

வன் அமிலங்களுக்கும், வன் காரங்களுக்குமிடைப்பட்ட நடுநிலையாக்கல் வினையின் எந்தல்பி மாற்றம் மாறிலியாக இருப்பதையும், அமிலக்கார நீரிய வினைகள் பலவற்றையும், அமில ஆக்சைடுகள் அல்லது அமில நீரிலிகள், கார ஆக்சைடுகள் ஆகியவை நீரில் கரைந்து முறையே அமிலங்கள் காரங்கள் இரண்டையும் தருவதையும் அரினியஸ் கொள்கையால் விளக்க இயலும்; ஆனால் இக்கொள்கை நீருக்கும், நீரியக் கரைசல்களில் நிகழும் வினைகளுக்குமே அதிக முக்கியத்துவம் கொடுக்கிறது. இது இக்கொள்கையின் குறைபாடு ஆகும். எனவே மேலும் பொதுவான, அதிக வினைகளைத் தொடர்புபடுத்தக்கூடிய, நீரியமற்ற ஊடகங்களுக்கும் பொருந்தக்கூடிய வரையறைகள் ஆயப்பட்டன.

கரைப்பான் அமைவு (Solvent system)க் கொள்கை :

அரினியஸ்-நீர்க் கொள்கையின் தத்துவத்தின் அடிப்படையில், வேறு பல கரைப்பான்களுக்கும் அமிலக்காரத் திட்டங்களை உருவாக்கலாம். ஒரு கரைப்பான் அமைவில், அமிலம் என்பது, அந்தக் கரைப்பானின் தனிப் பண்பைக் காட்டும் நேரயனியைத் தரும் பொருள் ஆகும்; அதே போல, காரம் என்பது அக்கரைப்பானின் தனிப் பண்பைக் காட்டும் எதிரயனியைத் தரும் பொருள் ஆகும். இவ்வாறாக அமிலமும் காரமும் சேர்ந்து நிகழ்த்தும் நடுநிலையாக்கல் வினையில் கிடைக்கும் வினைபொருள்களுள் ஒன்று கரைப்பான் ஆகும். அமிலம் காரம் இரண்டும் அடங்கிய எண்ணற்ற கரைப்பான் அமைவுகள் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன. (அட்டவணை 9.3) இந்தப் பொதுக் கரைப்பான் அமைவில், நீர்க்-கொள்கை ஓர் எடுத்துக்காட்டே ஆகும்.

அட்டவணை 9.3

சில கரைப்பான் அமைவுகள்

கரைப்பான்	அமில அயனி	கார அயனி	உரிய அமிலம்	உரிய காரம்
H_2O	H_3O^+	OH^-	HCl	$NaOH$
NH_3	NH_4^+	NH_2^-	NH_4Cl	$NaNH_2$
NH_2OH	NH_3^+OH	NHO^-H	$NH_2OH.HCl$	$K(NHOH)$
SO_2	SO_2^+	SO_3^{2-}	$SOCl_2$	Cs_2SO_3
N_2O_4	NO^+	NO_3^-	$NOCl$	$AgNO_3$

அம்மோனியா அமைவு

கரைப்பான் அமைவுக் கொள்கைக்கு குறிப்பிடத்தக்க மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு அம்மோனியா அமைவு ஆகும். திரவ அம்மோனியாவும் நீரும் பல வகைகளில் ஒத்திருக்கின்றன.

அம்மோனியா ஒரு முனைவுத் திரவம் (polar liquid). இது ஹைட்ரஜன் பிணைவு (hydrogen bond) பெற்று இணக்கத்தை (association)க் காட்டுகிறது எனவே அயனிச் சேர்மங்களுக்கும், முனைவுச் சேர்மங்களுக்கும் இது நேர்த்தியான கரைப்பான் ஆகிறது. மேலும் மின்பகுளிகளை அயனியாக்கும் கரைப்பானகவும் இது நன்கு பணியாற்றும். இது நீரேறிகள் போல, $CaCl_2$. $6NH_3$, $BaBr_2$. $8NH_3$ போன்ற அம்மோனியேட்டுகளை உருவாக்குகின்றன. அயனிகள் இதில் கரைப்பானேற்றம் பெறுகின்றன: $[Ag(NH_3)_2^+$, $Cr(NH_3)_6^{3+}]$. அம்மோனியாவில் கரைத்த மின்பகுளிகள் சிறந்த மின்கடத்திகள்; ஆனல் அம்மோனியா, நீரைப் போல தாழ்வான கடத்து திறனை பெற்றுள்ளது. அம்மோனியாவின் சுய அயனியாதலை பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$2\,NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

இது நீருக்கு

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

என எழுதப்படும்.

திரவ அம்மோனியாக் கரைசலில் அம்மோனியம், NH_4^+ அயனியைத் தரும் எந்த ஒரு பொருளும் அமிலம் எனவும்,

அமைடு, NH_2^- அயனியைத் தரும் பொருள் காரம் எனவும் அழைக்கப்படும். எனவே நடுநிலையாக்கல் வினை சுய அயனியாதல் (self ionisation) வினையின் எதிர்வினை அல்லது திருப்பமாகும் :

$$NH_4^+ + NH_2^- \rightarrow 2\,NH_3$$

நீரியக் கரைசல்போல, பொட்டாசியம் அமைடை ஃபினால் ஃப்தலின் காட்டியின் உதவியுடன் அம்மோனியம் குளோரைடுக்கு எதிராகத் தரம் பார்க்கலாம்; NH_4Cl அதிகமாகிவிடின், காட்டி நிறமிழந்துவிடும்.

நீரில் ஹைட்ரோனியம் அயனிகள் பங்கேற்கும் வினைகள் போன்றே, திரவ அம்மோனியாவில், அம்மோனியம் அயனியும் பல வினைகளை நிகழ்த்துகின்றன. சோடியம் போன்ற உலோகங்கள் அம்மோனியம் அயனிகளுடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது. அமைடு அயனிகளின் வினைகள் ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளின் வினையை ஒத்திருக்கின்றன.

$$\underset{\text{(திண்)}}{2Na} + 2NH_4^+ \rightarrow 2Na^+ + \underset{\text{(வாயு)}}{H_2} + \underset{\text{(திரவம்)}}{2NH_3}$$

$$\underset{\text{(திண்)}}{Zn(OH)_2} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$$; இதேபோல

$$\underset{\text{(திண்)}}{Zn(NH_2)_2} + 2NH_2^- \rightarrow Zn(NH_2)_4^{2-}.$$

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow \underset{\text{(திண்)}}{HgO} + H_2O$$; இதேபோல

$$3Hg^{2+} + 6NH_2^- \rightarrow \underset{\text{(திண்)}}{Hg_3N_2} + 4NH_3$$

இதே அடிப்படையில், நைட்ரஜன் அமைவில் அடங்கும் சேர்மங்களையும், ஆக்ஸிஜன் அமைவில் சேரும் சேர்மங்களையும் ஒப்பிடலாம். (அட்டவணை 9.4.)

அட்டவணை 9.4

நைட்ரஜன் அமைவிலும், ஆக்ஸிஜன் அமைவிலும் காணக்கூடிய ஒப்பிடத்தக்க சேர்மங்கள்.

நைட்ரஜன் அமைவு	ஆக்ஸிஜன் அமைவு
KNH_2	KOH
$Ca(NH_2)_2$	$Ca(OH)_2$
$PbNH$	PbO
$Hg(NH_2)Cl$	$Hg(OH)Cl$
Ca_3N_2	CaO
H_2NCl	$HOCl$
HN_3	HNO_3
$CaCN_2$	$CaCO_3$
$NH_2.NH_2$	$HOOH$
CH_3NH_2	CH_3OH

ஆக்ஸிஜன் அமைவு	நைட்ரஜன் அமைவு.
OH^-	NH_2^-
$-OH$	$-NH_2$
O^{2-}	NH^{2-}, N^{3-}
$=O$	$=NH$, $\equiv N$

எனவே, ஆக்ஸிஜன் அமைவில் உலோக ஆக்ஸைடுகள் கார ஆக்சைடுகள் எனவும், அலோக ஆக்ஸைடுகள் அமில ஆக்ஸைடுகள் எனவும் வகைப்படுத்தப்படுவது போன்று, நைட்ரஜன் அமைவில் உலோக நைட்ரைடுகளும், இமைடுகளும் காரச்சேர்மங்கள் எனவும், அலோக நைட்ரைடுகள் அமிலச்சேர்மங்கள் எனவும் வகையிடப்படுகின்றன.

இவ்வாறு கரைப்பான் அமைவுக் கொள்கையின் மூலம், தெரிந்த வினைகளைத் தரும் கரைப்பான் அமைவுடன், ஒரு புதிய கரைப்பான் அமைவை ஒப்பிட்டு, அதில் நிகழக்கூடிய வினைகளை முன்கூட்டியே அறிய முடிந்தது. எனினும் இது ஒரு பரந்த வகை முறை அல்ல; விரிவான தொடர்பையும், பொதுமையையும் இம்முறை தரவல்லதல்ல.

(திரவ அம்மோனியா–வேதியியலில் முக்கியமான சிறப்பம்சம் ஒன்றுண்டு. சோடியம் போன்ற IA தொகுதி உலோகங்கள் திரவ அம்மோனியாவில் கரைந்து நீல நிறக் கரைசல்களைத் தருகின்றன. அவை மிக அதிகமான கடத்து திறனைக் கொண்டுள்ளன. இக்கரைசல்கள் காட்டும் சிறப்பான பண்புகளின் காரணம், இக்கரைசல்களில் உலோக அயனிகளுக்கும் கரைப்பானேற்றம் பெற்ற எலக்ட்ரான்(solvated electron)களுக்கு மிடைப்பட்ட சமநிலை ஒன்று உருவாதலே எனக் கருதப்படுகிறது.)

ப்ரான்ஸ்டெட்—லவ்ரி கொள்கை

ஜோஹன்னெஸ் ப்ரான்ஸ்டெட் (Johannes Brønsted) தாமஸ் லவ்ரி (Thomas Lowry) இருவரும் 1923-ல் தனித்தனியாக, அமிலம், காரம் பற்றிய தத்தம் கொள்கைகளை வெளியிட்டனர். இவர்களது வரையறைகளின்படி, அமிலம் என்பது புரோட்டான்களை வழங்கும் பொருள் எனவும், காரம் என்பது புரோட்டான்களை ஏற்கும் பொருள் எனவும் ஆகும். இவ்வகைக் கருத்துகளின்படி, ஓர் அமிலம் காரத்துடன் புரியும் வினையில், முன்னதிலிருந்து பின்னதற்கு ஒரு புரோட்டான் பெயர்ச்சியடையும். இந்த வரையறையில் மேலும் பல வினைகள் வகைப் படுத்தப்பட்டு விடுகின்றன.

அம்மோனியா நீரில் கரைவதை, பின்வருமாறு வெளிப்படுத்தலாம்.

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons HN_4^+ + OH^-$$

இது ஒரு மீள் தன்மையுள்ள சமநிலை. இங்கு நீர் அமிலமாகவும் அம்மோனியா காரமாகவும் பணியாற்றுகின்றன. இதில் நிகழும் அயனியாதல் ஒரு முடிவுறு வினையாகும்.

ப்ரான்ஸ்டெட்-லவ்ரி கொள்கையின்படி, அமிலங்களும் காரங்களும் மூலக்கூறுகளாகவோ அன்றி அயனிகளாகவோ இருக்கலாம். எனவே மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் எதிர்த்திசை வினையில் NH_4^+ ஓர் அமிலமாகவும், OH^- ஒரு காரமாகவும் பணியாற்றுவதாகக் கொள்ளலாம். எனவே இவ்வகை வினையில் இரண்டு அமிலங்களும்

(H_2O, NH_4^+), இரண்டு காரங்களும் (OH^-, NH_3) பங்கேற்கின்றன எனக் கொள்ளலாம். அதாவது இவ்வினையில் ஒரு புரோட்டானுக்காக இரண்டு காரங்கள் போட்டியிடுகின்றன. காரம் NH_3, ஒரு புரோட்டானை ஏற்று NH_4^+ அமிலத்தையும், இந்த அயனி ஒரு புரோட்டானை இழந்து NH_3 காரத்தையும் தருகின்றன. இவ்வாறு புரோட்டான் இழப்பு அல்லது புரோட்டான் ஏற்பால் தொடர்புற்ற ஓர் அமிலக்கார இணைக்கு இணை இரட்டை (conjugate pair) எனப்பெயர். காரம் NH_3-யின் இணை அமிலம் NH_4^+; அமிலம் NH_4^+-ன் இணைகாரம் NH_3 ஆகும். இதே போல H_2O, OH^- இரண்டும் மற்றொரு இணை இரட்டையை உருவாக்குகின்றன. இந்த இணைத் தொடர்புகளை பின்வருமாறு எழுதிக்காட்டலாம்.

அமிலம் 1	காரம் 2		அமிலம் 2	காரம் 1
H_2O	$+NH_3$	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	$+ OH^-$

இதனையே பொதுத் தொடர்பாக,

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

எனக்குறிப்பிடலாம். இதன் உட்பொருள்,

$$\underset{A_1}{(B_1 + H^+)} + B_2 \rightleftharpoons \underset{A_2}{(B_2 + H^+)} + B_1$$

ஆகும்.

கரைசலில் புரோட்டான்கள்

கட்டற்ற புரோட்டான்கள் கரைசலில் காணப்படுவது மிக அபூர்வம். அமிலக்காரக் கொள்கைகள் பற்றி மேலும் ஆய்வதற்கு முன் இந்த புரோட்டான்களைப் பற்றி ஒரு வார்த்தை சொல்லியாக வேண்டும்.

ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவிலிருந்து ஓர் எலக்ட்ரானைக் களைந்தால் விளைவது ஒரு புரோட்டானாகும். அதன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு தனிச்சிறப்புடையது. அதில் எலக்ட்ரான் இல்லை; எனவே அதற்கென்று ஓர் அமைப்பில்லை. அது ஒரு வெறும் அணுக்கரு மட்டுமேயாகும். ஓர் எலக்ட்ரான் கூடு இல்லாததால், இந்த புரோட்டானின் மின்சுமை மையம், மற்றெந்த அயனி அல்லது அணுவை விட மேலும் நெருக்கமாக அண்டை அயனிகளை நோக்கிச் செல்ல இயலும். ஆகையால் வேதியியல் வினைகளில் புரோட்டான் எத்தகைய கொள்ளிடக் கட்டுப் பாட்டுக்கும்

(steric restriction) உட்பட்டதல்ல. மற்ற அயனிகள் ஆங்க்ஸ்ட்ராம் (angstrom) (10^{-8} செ.மீ.) பரிமாணமுள்ள எலக்ட்ரான் கூடுகளான சுமையைச் சுமந்து செல்ல வேண்டியிருக்கும்போது, புரோட்டானோ ஃபெர்மி (fermi) (10^{-13} செ.மீ.) பரிமாணமே பெற்றிருக்கும். இதுவே எல்லாவற்றினும் மிகச்சிறிய, மிக இலேசான அயனியாகும். உண்மையில் அது ஓர் அடிப்படைத் துகள்; பொருள்களின் கட்டுக்கோப்பை உருவாக்கும் அமைப்புக்கூறு. சுருங்கக்கூறின் புரோட்டான் ஓர் அலாதியான அயனி.

இத்தகைய ஓர் இயல்பு கடந்த அயனியின் பண்புகளும் அலாதியானவையாயிருத்தல் வேண்டும். இதனை மற்ற அயனிகளுடனன்றி தனித்துப் பயிலுதலே சிறந்தது எனலாம்; மேலும் புரோட்டான் பெயர்ச்சியின் அடிப்படையில் உருவான ப்ரான்ஸ்டெட்–லவ்ரி கொள்கையின் கீழ் இதனைச் சற்று விரிவாகப் பயிலுதல் மிகப் பொருந்தும். இதனைப் பல நிலைகளில் பயிலலாம்.

முதலாவதாக புரோட்டானுக்கும் கரைப்பானுக்குமுள்ள இடையீடுகள் பற்றி புரோட்டான் கரைப்பானேற்றத்தில் அறிகிறோம். நீரேற்றப்பட்ட ஒரு புரோட்டான் எவ்வாறு கரைசலில் நகர்கிறது என அறிவது மிக முக்கியம். புரோட்டானைப் பொறுத்த வரையில் இந்த நகர்வு தனித்தன்மை வாய்ந்தது. ஏனெனில், பொதுவாக எந்த ஓர் அயனியும் கரைப்பானில் (நீரில்) நகரும்போது, அந்த அயனி அடுத்தடுத்துள்ள கரைப்பான் மூலக்கூறுகளால் வாங்கி, பின் மற்றொன்றுக்கு வழங்கப்படுகிறது. அவ்வயனி புரோட்டானாக இருப்பின், அவ்வாறு நகரும் புரோட்டானையும், வாங்கி வாங்கித்தரும் அடுத்தடுத்துள்ள கரைப்பான் மூலக்கூறிலுள்ள புரோட்டானையும் நாம் வேறுபடுத்தி அறிந்தாக வேண்டும். இது மிகக்கடினம்.

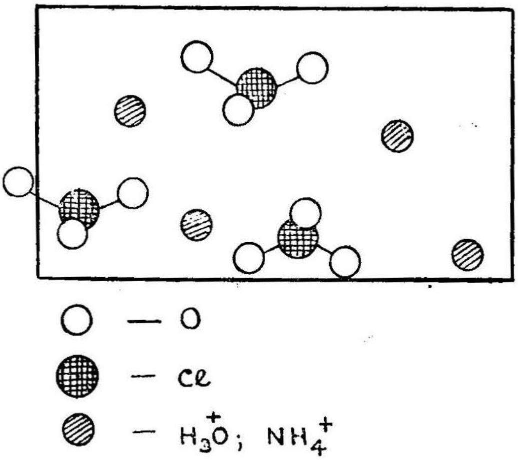
இரண்டாவதாக புரோட்டான்களுக்கும் கரைசலிலுள்ள மற்ற அயனிகளுக்குமிடையிலும் ஏற்படும் இடையீடுகளையும் நாம் ஆய்தல் அவசியம். இத்தகைய இடையீடுகள் தொலைவு-எல்லை (long range) நிலை மின்னியல் விளைவுகளை அதிகம் சார்ந்தவை அல்ல. நமக்கு நன்கு தெரிந்த, அமிலக்கார வினைகளில் காணப்படும் அருகு-எல்லை (short range) வேதியியல் விளைவுகளைச் சார்ந்தவையே ஆகும்.

புரோட்டான் கரைப்பானேற்றம்: முதலில் கரைசலில் புரோட்டானின் நிலை என்ன எனப் பார்ப்போம். ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவிலிருந்து, அதிலிருக்கும் ஒரே ஓர் எலக்ட்ரானையும் நீக்கச் செலவாகும் ஆற்றல் 313 கி. கா./மோல் ஆகும். இந்த அயனியாக்கும்

ஆற்றல் மற்ற தனிமங்களின் அயனி ஆக்க ஆற்றலைக்காட்டிலும் மிக அதிகம். எனவே புரோட்டான்கள் எலக்ட்ரான்களின் மீது அதிக நாட்டமுடையன எனத்தெரிகிறது. இவ்வாறு அவை எலக்ட்ரான் இணைகளைப் பங்கிட்டு, சக பிணைப்பு உருவாக்கும் வல்லமை பெறுகின்றன. இவை ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளிலும் ஈடுபடுகின்றன. தோராயமாகப் பார்க்கும்போது இப்பிணைப் புகளும், ஒரு புரோட்டானுக்கும் பங்கிடா எலக்ட்ரான் இணை களுக்கும் இடைப்பட்ட ஒருவகை நிலை மின்னியல் நாட்டம் என்றே சொல்லலாம்.

இவற்றை யெல்லாம் பார்க்கும்போது, கரைசல்களில் கட்டற்ற புரோட்டான்களிருப்பது ஒருகாலும் சாத்தியமல்ல என்றே தோன்றுகிறது. அவ்வாறெனில் அவை எவ்விதம் அமைந்துள்ளன என அறிய வேண்டும்.

X-கதிர் ஆய்வு முடிவுகளின்படி, பெர்க்ளோரிக் அமில மானோ ஹைட்ரேட், $HClO_4.H_2O$, அம்மோனியம் பெர்க்ளோரேட் ஆகிய இரண்டு திண்மங்களும் ஒருருவுடையன எனத் தெளிவாகிறது. அம்மோனியம் பெர்க்ளோரெட் அம்மோனியம் அயனி, க்ளோரேட், ClO_4^- அயனி ஆகியவை அடங்கிய அயனிப்படிகம் என்பது தெரிந்த உண்மை. எனவே இதனுடன் ஒருருவமைப்புடைய (ஒத்த வடிவுடைய) $HClO_4.H_2O$-விலும் இரண்டு அயனிகள் அமைந் திருக்கவேண்டும். அதில் ClO_4^- அயனியும், மீதமுள்ள H^+, H_2O இரண்டும் சேர்ந்த H_3O^+ அயனியும் இருக்கும் என எதிர்பார்க் கலாம். ஏனெனில் அம்மோனியம் பெர்க்ளோரேட்டிலுள்ள அம்மோனியம் அயனி, NH_3-யும் H^+-உம் சேர்ந்து வந்தது எனக் கொண்டுள்ளோம். NH_4^+, அம்மோனியம் அயனி எனப்படுவது போல, H_3O^+ ஹைட்ரோனியம் அயனி எனப்படுகிறது. இது திண்ம நிலை ஆய்வில் வெளியான முடிவுகள் எனினும், திரவ-திண்ம மாற்றங்களில் இவ்வயனி அமைப்பு மாறாமல் இருக்கும் எனக்கொண்டு, திரவ நிலையிலும் இவ்வயனி உய்வதாக (exist)க் கொள்ள இடமுண்டு.

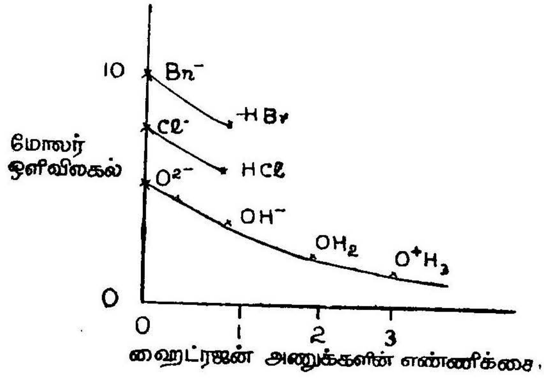


படம் 9.3

திண்மநிலையில் $HClO_4 . H_2O$, $NH_4 . ClO_4$ இரண்டின் அமைவுகள்

H_3O^+ அயனிகள் இருப்பது பற்றிய வேறு சில மறைமுகச் சான்றுகளும் உள்ளன. வாயு நிலைச்சோதனைகளில், நீராவியை எலக்ட்ரான்களால் தாக்கும்போது விளையும் அயனிகளும் மூலக் கூறுகளும் நிரம்பிய விளைபொருட் கலவையை, நிறைநிரல் மானி (mass spectrometer) மூலம் ஆய்ந்ததில், அதில் H_3O^+ அயனிகள் அதிக அளவிலும் $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ முதலியன (அதாவது $H_3O^+ . nH_2O$; n= 1, 2, 3....) குறைந்த அளவிலும் இருப்பதாகத் தெரிகின்றன.

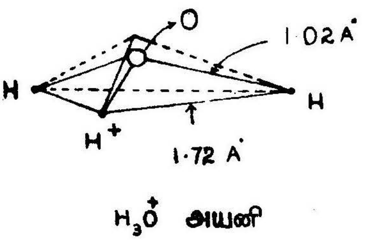
உட்சிவப்பு நிரல் (infra red spectral) சோதனைகளும், அமிலக் கரைசல்களிலும் H_3O^+ அயனிகள் இருப்பதைக் காட்டுகின்றன. மற்றொரு தெளிவான சான்று மோலர் ஒளி விலகலை (refraction) அடிப்படையாகக் கொண்டது. ஒரு கரைசலின் ஒளி விலகல் எண் (refractive index) ஐக் கொண்டு அதிலுள்ள அயனிகளின் அளவையும் வடிவத்தையும் பற்றிக் கூற இயலும். ஒத்த எலக்ட்ரான்கள் கொண்ட அயனிகள், மூலக்கூறுகள் இவற்றின் மோலர் ஒளி விலகலை (molar refraction) அளவிட்டு, அதனை அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு எதிராக வரையும்படத்தில், புரோட்டானைத் தனி உருப்படி(entity)யாகக் கருதாமல், மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் கொண்ட ஓர் உருப்படி ($H_3O^{\pm}$)யாகக் கருதினால்தான், அது இருக்க வேண்டிய இடம், எதிர்பார்த்த முடிவுக்கு ஒத்துவருகிறது. (படம் 9.4)



படம் 9.4

சுருங்கச் சொல்லின், கரைசலில் புரோட்டான்கள் தனித்திருப்பதில்லை. ஏனெனில் அவற்றின் சுற்றுப்புலம் ஆற்றல் மிக்கது. மேலும், ஓர் எலக்ட்ரான் இணையை அது வெகுவாகக் கவரும் இயல்புடையது. இதனால், ஒரு புரோட்டான் நீருடன் இடையீடுறாமல் இருக்க இயலுவதில்லை. அநேகமாக அவை H_3O^+–ஆகவே நீரில் ‘உய்கின்றன’. புரோட்டான் பெயர்ச்சியின் வழிமுறை நன்கு தெரிந்தால்தான், அவை எவ்விதம் உய்கின்றன என்பதன் முழுப்பொருளும் நமக்கு நன்கு புலனாகும்.

திண்ம அமில நீரேறிகளின் அணுக்கருக் காந்த உடனிசைவுத் (nunclear magnetic resonance-NMR) தகவுகள், H_3O^+ அயனியின் வடிவத்தையும் உருவத்தையும் நன்கு நிறுவியுள்ளன. H_3O^+ அயனி, ஒரு முக்கோண பிரமிட் (trigonal pyramid) வடிவம் உடையது. பிரமிடின் மூன்று மூலைகளில் மூன்று ஹைட்ரஜன்களும், மத்தியில் ஆக்ஸிஜனும் அமைந்துள்ளன. பரிமாணங்கள் படம் 9.5-ல் தரப்பட்டுள்ளன. முழு அமைப்பும் அம்மோனியா மூலக்கூறைப் போன்றது.



H_3O^+ அயனி

படம் 9.5

புரோட்டான் நாட்டம்

இவ்வாறாக நீரில் H_3O^+ அயனிகளின் உருவாக்கம் நமக்கு இரண்டு உண்மைகளைப் புலப்படுத்துகின்றன: ஒன்று, கட்டற்ற புரோட்டான், கரைசலில் நிலையற்றது என்பது. மற்றொன்று, புரோட்டான் ஒரு நீர் மூலக்கூறுடன் நெருங்கிய விழைவு (நாட்டம்) கொண்டுள்ளது என்பதாகும். இவ்வாறு நீர் புரோட்டானேற்றம் பெறும்போது விளையும் ஆற்றல் மாற்றம் எவ்வளவு? இதனை வேதி வெப்ப இயக்க இயல் முறையில் கணக்கிட்டறியலாம். இவ்வாறு மதிப்பிட்ட அளவு: 170 கி.கா. மோல்$^{-1}$.

இந்த அதிகமான ஆற்றலே, கரைசலில் புரோட்டான்கள் கட்டற்ற நிலையில் இல்லாமலிருப்பதற்குக் காரணம். நீரியக் கரைசல்களில், அறை வெப்ப நிலையில் கட்டற்ற புரோட்டான்களின் கற்பித(hypothetical)ச் செறிவு: 10^{-150} கி. அயனி. லிட்டர்$^{-1}$ ஆகும்; அதாவது பூஜ்யம்.

மேற்கண்ட புரோட்டான் விழைவு ஆற்றல்(proton affinity), புரோட்டான் நீரேற்ற (proton hydration) ஆற்றலிலிருந்து வேறுபட்டது. முன்னதைக் கணக்கிடும்போது, H_3O^+ அயனி உருவாகும் வினை, வாயு நிலையில் நடப்பதாகப் புனைந்து கொள்ளப் படுகிறது. ஆனால் புரோட்டானின் நீரேற்ற வெப்பம் என்பது, அது வாயு நிலைமையிலிருந்து கரைப்பானுக்கு மாற்றப்படும்போது வெளிவிடப்படும் வெப்பமாகும். எனவே புரோட்டானுக்கும் நீர் மூலக்கூறுக்கு மிடைப்பட்ட இடையீட்டை மட்டும் அறிந்தால் போதாது. H_3O^+ அயனிக்கும், கரைப்பானுக்குமிடைப்பட்ட இடையீட்டைப் பற்றியும் அறிதல் வேண்டும்.

இதற்காக, தனி நீரேற்ற வெப்பத்திற்கும், ஒப்பு நீரேற்ற வெப்பத்திற்குமிடையிலான தொடர்பைக் குறிக்கும் சமன்பாட்டைக் கொண்டு, வரைபடம் மூலம் மதிப்பிட்டு, புரோட்டானின் தனி நீரேற்ற வெப்பம் —266 கி.கா. மோல்$^{-1}$ எனப் பெறுகிறோம். இதிலிருந்து புரோட்டான் விழைவாற்றலைக் கழித்து வரும் ~90 கி.கா. மோல்$^{-1}$, H_3O^+ அயனியின் நீரேற்ற வெப்பமாகும். இம்மதிப்பு K^+ அயனியின் நீரேற்ற வெப்பத்துடன் ஒன்றுகிறது; காரணம் K^+, H_3O^+ ஆகிய இரண்டின் அயனி ஆரங்களும் ஏறத்தாழச் சமமாயிருப்பதாகும்.

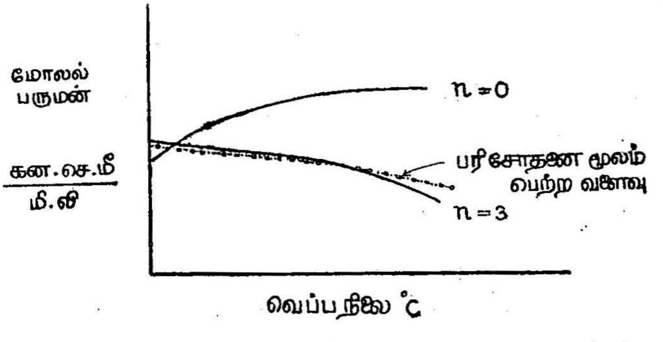
புரோட்டானின் ஒருங்கிணைவு (coordination) எண்

ஒரு புரோட்டானின் மொத்த நீரேற்ற ஆற்றல் (266 கி.கா. மோல்$^{-1}$) அது ஒரு நீர் மூலக்கூறுடன் இடையீடுறும்போது

விளையும் ஆற்றலை (170 கி.கா. மோல்$^{-1}$) விட அதிகமாயிருப்பதால், ஒரு புரோட்டான், ஒன்றுக்கு அதிகமான நீர் மூலக்கூறுடன் இடையீடுற வேண்டும் எனத் தெரிகிறது. அதாவது ஒரு H_3O^+ அயனியும் நீரேற்றமடைந்திருக்க வேண்டும். ஆனால் இந்த H_3O^+ இடையீட்டில் எத்தனை நீர் மூலக்கூறுகள் பங்கெடுத்துக் கொண்டிருக்கின்றன என அறிதல் வேண்டும்.

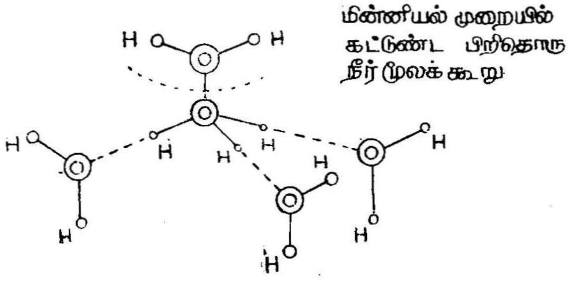
அதனை n என வைப்போம். n-ன் மதிப்பை கீழ்க்கண்ட முறையால் மதிப்பிடலாம். நீரின் அமைப்பில் H_3O^+ அயனிகள் ஏற்படுத்தும் விளைவுகள் இரண்டு. முதலாவதாக அவை நீரின் கட்டமைப்பை உடைக்கின்றன. இதனால் கரைப்பானின் மோலல் பருமன் (molal voume), அளவில் குறைகிறது. ஏனெனில் உடைபட்ட நீர், கட்டமைப்புடைய நீரை விட, குறைந்த கொள்ளிடத்தையே அடைத்துக் கொள்கிறது. இரண்டாவதாக H_3O^+ அயனிகளின் நீரேற்றம், வெப்பநிலை உயர்வு கன அளவைப் பாதிக்கும் முறையில் பெரிதும் மாற்றத்தை விளைவிக்கின்றது. H_3O^+ அயனியின் ஒருங்கிணைவுக் கோட்டத்தில் உள்ள n நீர் மூலக்கூறுகளும் அயனியின் மின்புலத்தால் நன்கு அழுத்தப்படுவதால், மோலல் பருமன் குறைக்கப்பட்டிருக்கிறது.

இவ்வாறு, அடர்த்தி அல்லது மோலல் பருமனை வெப்பநிலையின் சார்பாக அளவிட்டு, பின்னர் அதனை ஒரு H_3O^+ அயனி, n=o அல்லது n=3 நீர் மூலக் கூறுகளுடன் ஒருங்கிணைவுடையன என்ற அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட விளைவுகளுடன் ஒப்பிட்டு, ஒருங்கிணைவு எண்ணைக் கணக்கிடலாம். இம்முறையில் n=3 எனக் கொண்டால்தான் பரிசோதனை விளைவுகள் நன்கு பொருந்துகின்றன. (படம் 9.6)



படம் 9.6. மோலல் பருமன் வரைபடம்

இம்முடிபுகளிலிருந்து H_3O^+ அயனிகள் மூன்று நீர்மூலக் கூறுகளுடன் இணைந்து, ஒரு $(H_9O_4)^+$ தொகுதியாக உருவாகிறது எனத் தெரிகிறது. இத்தொகுதியில் ஒரு H_3O^+ அயனியும், மூன்று நீர் மூலக் கூறுகளும் ஒரு நான்முகி (tetrahedron) வடிவத்தில் அமைந்துள்ளன. (படம் 9.7)



படம் 9.7

$H_9O_4^+$ நீர்க்கோவை

எனவே கரைசலில் புரோட்டானைப்பற்றிய ஆய்வினால் நாம் அறிந்தவை :

(1) நீரிலும் சரி, நீரியக் கரைசலிலும் சரி, கட்டற்ற புரோட்டான்களே கிடையாது.

(2) ஒரு H_3O^+ அயனியை உருவாக்க, H^+ ஒரு நீர் மூலக் கூறுடன் இணையும்போது வெளியாகும் ஆற்றல் மிக அதிகம். புரோட்டான், கரைசலில் உய்வதற்குதவும் நிலையானவழி அது H_3O^+ அயனியாக இருத்தலேயாகும்.

(3) H_3O^+ அயனியும் நீர் மூலக் கூறுகளுடன் இடையீடுற்று $(H_9O_4)^+$ கோவையை உருவாக்குகிறது.

கரைசலில் புரோட்டான் பெயர்ச்சி :

இத்தகைய புரோட்டான்கள், கரைசலில் பலவகைகளில் பெயர்ச்சியுறுகின்றன. ஒரு கரைசலில் மின்பகுளிகள், அடிப் படையில் மாறுபடும் இரண்டு விதமான வழிமுறைகளில் கரை கின்றன. உண்மையான மின்பகுளிகள், (true electrolytes) கரைப் பான் மூலக்கூறுகளுடன் வெறும் இயற்பியல் (வெளி) (physical) இடையீடுகளில் மட்டும் பங்கேற்று கரைப்பானேற்றம் பெற்ற அயனிகளை உருவாக்குகின்றன ; ஆற்றலுள்ள மின்பகுளிகள்

(potential electrolytes) கரைப்பான்-மூலக்கூறுகளுடன் வேதியியல் வினைகளில் ஈடுபட்டு அயனிக் கரைசல்களைத் தருகின்றன. இத்தகைய இரண்டாம் வகை வினைகள், ஒரு தனி வகையைச் சேர்ந்த புரோட்டான் பெயர்ச்சி வினைகளாகும். இவற்றில் மின்சுமையேற்காத ஓர் ஆற்றலுள்ள மின்பகுளி மூலக்கூறு, மின்சுமையற்ற ஒரு கரைப்பான் மூலக்கூறுடன் வினைபுரிந்து எதிரான மின்சுமைகள் பெற்ற ஓர் அயனி இணையை உருவாக்கும்; இது ஒருவகை. இதனைத் தவிர, வேறு பலவகைப்பட்ட புரோட்டான் பெயர்ச்சி வினைகளுமிருக்கின்றன. மேற்கோளாக, ஓர் அயனியும் ஒரு நடுநிலை மூலக்கூறும் வினைபுரிந்து வேறொரு அயனியையும் பிறிதொரு நடுநிலை மூலக்கூற்றையும் உண்டுபண்ணும்.

$$NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + H_3O^+$$

இவ்வாறு NH_4^+ அயனியின் மின்புல அழிவு, H_3O^+ அயனியின் மின்புல ஆக்கத்தால் நிறைவு செய்யப்படுகிறது. இது ஒரு ஆற்றலுள்ள மின்பகுளியின் புரோட்டான் பெயர்ச்சி வினையிலிருந்து மாறுபடுகிறது. பின்னதில் வினையின் விளைவாகக் கிடைக்கும் வேதியினங்கள் அயனிப்புலத்தை உண்டுபண்ணுகின்றன.

மூன்றாவதாக, ஓர் அயனி ஒரு நடுநிலை மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து இரண்டு அயனிகளை உண்டாக்கும்.

$$HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_3O^+$$

இவ்வகைப் புரோட்டான் பெயர்ச்சி வினைகளில், மின்புலம்தரும் இரண்டு அயனியினங்கள் (ionic species) உருவாகின்றன; ஆனால் அழிவதோ ஒன்றுதான்.

மேற்சொன்ன மூன்றுவகை புரோட்டான் பெயர்ச்சிகளுக்கிடையிலுள்ள அடிப்படை வேறுபாடு, வினையின்போது ஈடுபடும் மின்னியல் பணியின் (electrostatic work) விளைவே ஆகும். அதாவது மின்சுமை பெற்ற இனங்களின் மின்னியற்புல உருவாக்கம் அல்லது அழிவுடன் தொடர்புற்ற பணியாகும்.

வேறு வகைப்பட்ட புரோட்டான் பெயர்ச்சியும் ஒன்றுண்டு. இதில் ஓர் ஈரியல்பு(amphoteric)க் கரைப்பானின் இரு மூலக்கூறுகள் பங்கேற்கின்றன. இக்கரைப்பான் அமிலமாகவோ அல்லது காரமாகவே வினைபடக் கூடியது, இங்கு ஒரு கரைப்பான் மூலக்கூறு புரோட்டானை வழங்கும்; மற்றொன்று புரோட்டான் ஏற்கும்.

$$H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$

இத்தகைய சுயபிரிகை வினைகளினால்தான், மிகவும் தூய்மையான கரைப்பான்கள் கூட சிறிதளவு மின்கடத்தும் திறன்பெற்றுள்ளன.

கரைப்பானின் முக்கியமான பங்கு :

இதுவரை கரைசலில் புரோட்டான்களின் நிலை பற்றியும் அவற்றின் கரைப்பான் இடையீடுகள் பற்றியும் விரிவாகக் கண்டோம். இதன் மூலம் அமிலக்கார வினைகளில் கரைப்பான் கொண்டுள்ள முக்கியத்துவம் நன்கு விளங்கும். எனவே ஓர் ஆற்றலுள்ள அமிலம், அது கரைந்துள்ள கரைப்பான், புரோட்டானை ஏற்கும் பண்பைப் பெறவில்லையெனின், தான் மட்டுமே ஒரு கரைபொருளாக இருக்கும்போது, புரோட்டானைத்தர வழியில்லாத ஓர் அமிலமாகப் பணியாற்ற முடியாது. இதே காரணத்தால், ஓர் ஆற்றலுள்ள காரம், தான் மட்டுமே ஒரு கரைபொருளாக இருக்கும்போது, அது கரைந்துள்ள கரைப்பான் ஒரு புரோட்டான் வழங்கியாகப் பணியாற்முதவரை, தான் எதனின்றும் புரோட்டானை ஏற்க வழியில்லாததால் அது காரமாகச் செயலாற்ற இயலாது. எனவே ஒரு வேதியினத்தின் அமிலக்காரப் பண்புகள், அது கரைந்துள்ள கரைப்பான், அமிலம் அல்லது காரமாக இருந்தாலொழிய, வெளிப்படையாகத் தெரியாது. இதனை சில எடுத்துக் காட்டுகள் விளக்கும்.

CH_3COOH	$+ H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	CH_3COO^-
அமிலம் 1	கரைப்பான் (காரம் 2)	அமிலம் 2	காரம் 1
NH_4^+	$+ H_2O \rightleftharpoons$	$H_3O^+ +$	NH_3
அமிலம் 1	கரைப்பான் (காரம் 2)	அமிலம் 2	காரம் 1
CN^-	$+ H_2O \rightleftharpoons$	$HCN +$	OH^-
காரம் 1	கரைப்பான் (அமிலம் 2)	அமிலம் 1	காரம் 2

இவற்றிலிருந்து, சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்து நீர் அமிலமாகவோ அன்றிக் காரமாகவோ பணியாற்றும் என அறிகிறோம். மேலும் லவ்ரி–ப்ரான்ஸ்டட் கொள்கையின்படி, அசெட்டேட் அயனியை ஒரு காரம் எனக் கொள்ளலாம், ஏனெனில், அது ஒரு

புரோட்டானைப்பெற்று அசெட்டிக் அமில மூலக்கூறைத்தரும். இவ்வாறாக இப்புதிய கொள்கை, மேலும் பல பொருள்களை அமிலக் கார வகைகளுக்குட்படுத்தும் வகையில் அரினியஸ் கொள்கையை விரிவாக்குகிறது எனலாம். மேலும் நீர்க் கரைப்பானைப் பொறுத்தவரை, எந்த ஒரு லவ்ரி-ப்ரான்ஸட் அமிலமும் (அசெட்டிக் அமிலம் அல்லது அம்மோனியம் அயனிகள்) கரைசலில் ஹைட்ரோனியம் அயனிகளை உருவாக்கும். அதேபோல லவ்ரி–ப்ரான்ஸட் காரங்கள் (சயனைடு அயனிகள்) கரைசல்களில் ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகளை உருவாக்கும்; இவ்வாறாக அமிலம் காரம் பற்றிய அரினியஸ் கொள்கை, நீரியக் கரைசல்களைப் பொறுத்த வரையில், லவ்ரி–ப்ரான்ஸ்டட் கருத்துக்களால் புறக்கணிக்கப்படவில்லை; மாறாக ஏற்றுக்கொள்ளப்படுகின்றது.

கரைப்பானின் வகைகள் :

இவ்வாறு, பொருள்களின் கரைசல்களில், அவற்றின் அமிலக் காரப் பண்புகளை உருவாக்குவதில் கரைப்பான்கள் ஆற்றும் பங்கிற்கு ஏற்ப, அவற்றை நான்கு பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம்.

ஒரு பொருள் அமிலமாகப் பணியாற்ற, அதன் கரைப்பான் காரமாகச் செயலாற்றவேண்டும்; அதாவது அது புரோட்டானை ஏற்க வேண்டும். அத்தகைய கரைப்பான்கள் புரோட்டான் விரும்பிகள் (protophilic) எனப்படுகின்றன. நீர், ஆல்கஹால், அசெட்டோன், ஈதர், திரவ அம்மோனியா, அமீன்கள் முதலியன இவ்வகையில் அடங்கும்.

மாறாக பொருள்களின் காரத்தன்மையைப் புலனாக்க, கரைப்பான்கள் அமிலங்களாக இருக்க வேண்டும்; அதாவது அவற்றினின்றும் புரோட்டான்களை எளிதில் பெற இயல வேண்டும். அவை புரோட்டான் வழங்கி (protogenic)க் கரைப்பான்கள் எனப்படும். நீர், ஆல்கஹால், தூய அசெட்டிக், ஃபார்மிக், ஸல்ஃப்யூரிக் அமிலங்கள், திரவ ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, ஃப்ளோரைடுகள் ஆகியவை சில எடுத்துக்காட்டுகள் ஆகும்.

இவ்விரு தன்மைகளுமின்றி, சில கரைப்பான்கள் புரோட்டான்களை விரும்புவதுமில்லை; வழங்குவதுமில்லை. அவை நடுநிலைத் தன்மையுடையன. அவற்றை, புரோட்டானிலா (aprotic)க் கரைப்பான்கள் எனலாம். இத்தன்மை, அமிலங்களுக்கும் காரங்களுக்குமிடைப்பட்ட, கரைப்பான் சார்பிலாத நேரடி இடையீடுகளைப் பயிலப் பயன்படுகின்றன.

நான்காவது வகைக் கரைப்பான்களை, புரோட்டான் ஈரியல்பு (amphiprotic)க் கரைப்பான்கள் எனலாம். இவை புரோட்டான் வழங்கியாகவும், ஏற்பியாகவும் பணியாற்றும் வல்லமை பெற்றது. இக்கரைப்பான்கள், கரையும் பொருள்களின் அமிலத்தன்மை, காரத்தன்மை இரண்டையும் வெளிக்கொணர வல்லது. எடுத்துக் காட்டாக, அம்மோனியாவுடன் வினையுறும்போது, நீர் அமில மாகிறது (இணை காரம்: OH^-); அசெட்டிக் அமிலத்துடன் வினை புரியும்போது நீர் ஒரு காரமாகிறது (இணை அமிலம்: H_3O^+). இதே போல நீருடன் அம்மோனியா காரமாகிறது (NH_4^+: இணை அமிலம்). ஹைட்ரைடு அயனி, H^-, திரவ அம்மோனியா வுடன் அமிலமாக வினை புரிகிறது. (இணைகாரம்: NH_2^-)

$$\underset{\text{அமிலம் 1}}{NH_3} + \underset{\text{காரம் 2}}{H^-} \rightarrow \underset{\text{அமிலம் 2}}{H_2} + \underset{\text{காரம் 1}}{NH_2^-}$$

இவை தவிர வேறு பல புரோட்டான் ஈரியல்புச் சேர்மங்களுமிருக் கின்றன. (அட்டவணை 9.5)

அட்டவணை 9.5

சில புரோட்டான் ஈரியல்புக் கரைப்பான்கள்

ஈரியல்புப் பொருள்	இணை அமிலம்	இணை காரம்	மாதிரி வினை			
			அமிலம் 1	காரம் 2	அமிலம் 2	காரம் 1
H_2O	H_2O	OH^-	H_2O	$+ H^-$	$\rightleftharpoons H_2$	$+ OH^-$
	H_3O^+	H_2O	HCN	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons H_3O^+$	$+ CN^-$
NH_8	NH_3	NH_2^-	H_2O	$+ NH_2^-$	$\rightleftharpoons NH_3$	$+ OH^-$
	NH_4^+	NH_3	HCl	$+ NH_8$	$\rightleftharpoons NH_4^+$	$+ Cl^-$
H_2SO_4	H_2SO_4	HSO_4^-	H_2SO_4	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons H_3O^+$	$+ HSO_4^-$
	$H_3SO_4^+$	H_2SO_4	$HClO_4$	$+ H_2SO_4$	$\rightleftharpoons H_3SO_4^+$	$+ ClO_4^-$
HSO_4^-	H_2SO_4	HSO_4^-	H_2SO_4	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons H_3O^+$	$+ HSO_4^-$
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	HSO_4^-	$+ H_3O$	$\rightleftharpoons H_3O^+$	$+ SO_4^{2-}$

ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலங்கள், காரங்களின் வன்மை(strength)கள் :

ப்ரான்ஸ்டெட் கருத்துகளின்படி, ஓர் அமிலத்தின் வன்மை, அதன் புரோட்டான் வழங்கும் விழைவாலும், ஒரு காரத்தின் வன்மை அதன் புரோட்டான் ஏற்கும் விழைவாலும் வெளிப் படுத்தப்படுகிறது. இவ்விழைவுகள் ஒரு கரைப்பானின் உதவி யின்றி எளிதில் புலனாகா என சற்று முன்பு கண்டோம். எனவே நாம் நடைமுறையில் காணும் வன்மைகள் அமிலக்காரங்களின் ஒப்பு வன்மைகளே. அவை உடனிருக்கும் கரைப்பானின் வகை யைப் பொறுத்தே அமைகின்றன. ஓர் அமிலம் அல்லது காரம் எக்கரைப்பானின் உதவியுமின்றி, புரோட்டானை வழங்கும் அல்லது ஏற்கும் விழைவுகளை முறையே காண்பிக்க இயலுமெனின், அவ்விழைவுகள் அப்பொருள்களின் தனிவலிமை (absolute strength) களின் அளவுகள் எனலாம். ஆனால் இவை கோட்பாட்டு மதிப்புகளே ; நடைமுறை முக்கியத்துவம் அவ்வளவு வாய்ந்த தல்ல.

சார்பு வன்மை (relative strength) மீது கரைப்பானின் விளைவுகள் :

அமிலத்தின் சார்பு வன்மை மீது கரைப்பான் ஏற்படுத்தும் விளைவுகளை இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை முதனிலை, இரண்டாம் நிலை விளைவுகள் எனப்படுகின்றன. ஒரு கரைப்பானை, புரோட்டான் பெயர்ச்சி வினையில் புரோட்டான் ஏற்பி அல்லது வழங்கியாக மட்டும் கருதி, விளையும் விளைவுகளைப் பயிலுவது முதனிலை விளைவுகளில் அடங்கும். இதுமட்டுமன்றி அமிலக்கார வினைகளில் கரைப்பான் ஓர் இருமின்முனை ஊடகமாகவும் பணியாற்றுகிறது. இது வினையின் மின்னியல் விளைவுகளைப் பலமாகப் பாதிக்கிறது. இத்தகைய ஆய்வு இரண்டாம் நிலை விளைவுகளைச் சார்ந்தது. இவ்விரு வகை விளைவுகளையும் புரோட் டான் பெயர்ச்சி ஆற்றல் மட்டங்களை (proton transfer energy levels)க் கொண்டு ஆழ்ந்து பயிலலாம். அப்போது அமிலக்கார வினைகளின் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றங்கள் இரண்டு பங்களிப்பு (contribution) களால் ஆனது எனக் கொள்கிறோம். அவை யாவன : வேதியியல் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம், மின்னியல் பயனுறு ஆற்றல் மாற்றம். இத்தகைய ஆய்வு சற்று விரிவானது. எனவே சுருக்கமான முறையில், கரைப்பானின் பங்கை ஒரு பண்பறி முறையில் மட்டுமே இங்கு பயிலுவோம்.

ஓர் அமிலக்கார வினை ஒரு சமநிலையாகும்.

$$\underset{\text{அமிலம் 1}}{HCl} + \underset{\text{காரம் 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{அமிலம் 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{காரம் 1}}{Cl^-}$$

என்ற சமநிலையில் உருவாகும் ஹைட்ரோனியம் அயனிகளின் செறிவு எவ்வளவு அதிகமாக இருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கு அமிலம் வன்மை பெற்றது (strong). எனவே மேற்கண்ட சமநிலை வலப் புறமே முழுதும் முனைந்திருப்பின், அமிலம் வன்மை மிக்கதாகக் கொள்ளப்படுகிறது; அதாவது HCl, H_3O^+-ஐ விட வன்மை மிக்க காரம். இம்முடிபு சமநிலையின் நிலைமையைப் பொறுத்தது. சம நிலையின் நிலைமையை இரண்டு காரணிகள் நிர்ணயிக்கின்றன. ஒன்று அமிலத்தின் புரோட்டான் வழங்கும் விழைவு, மற்றொன்று காரத்தின் புரோட்டான் ஏற்கும் நாட்டம். நீர் ஒரு வன்மை மிக்க புரோட்டான் விரும்பும் பொருளாக இங்கு பணியாற்றுகிறது; அதாவது அது ஒரு காரம். இச்சமநிலையிலுள்ள மற்றொரு காரம் Cl^-. இரண்டிலும் H_2O-வே வன்மைமிக்கது. இவ்விரு காரப் பொருள்களும், புரோட்டான்களுக்காக நிகழ்த்தும் போட்டியில், நீர் எல்லாப் புரோட்டான்களையும் தன்னிடமே இருத்திக்கொள் வதில் வெற்றி பெறுகிறது. எனவே ஒரு வன் அமிலம் HCl, ஒரு மென் இணைகாரம் Cl^--ஐப் பெற்றிருக்கிறது. அதாவது அமிலம் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு வன்மை அதிகம் பெற்றிருக்கிறதோ, அவ் வளவுக்கவ்வளவு அதன் இணைகாரம் வன்மை குறைந்ததாகிறது.

ஒரு 1 0 M அசெட்டிக் அமிலக் கரைசல் 25° செ-ல் 0.42 சதவீதமே அயனியாகிறது. எனவே

$$\underset{\text{அமிலம் 1}}{CH_3COOH} + \underset{\text{காரம் 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{அமிலம் 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{காரம் 1}}{CH_3COO^-}$$

என்ற சமநிலை, முன்போலன்றி, இடப்புறம்தான் முழுதும் முனைந் திருக்கிறது. இங்கு CH_3COO^-, நீரைவிட வன்மைமிக்க காரம். எனவே சமநிலையில் H_3O^+ அயனிகளைவிட, CH_3COOH மூலக் கூறுகளே அதிகம் விளைகின்றன. அதேபோல சமநிலையில் அதிக H_3O^+ அயனிகளே, CH_3COOH மூலக்கூறைவிட அதிக புரோட் டான்களைத் தருகின்றன. எனவே H_3O^+, CH_3COOH-ஐ விட வன்மை மிக்க அமிலம். எனவே முன்போலவே காரம் CH_3COO^- எவ்வளவுக்கு வன்மை அதிகம் பெற்றுள்ளதோ, அவ்வளவுக்கு, அதன் இணை அமிலம் CH_3COOH வலிமை குறைந்ததாகிறது.

இச்சமநிலைகளிலிருந்து மேலும் ஒரு முடிவை நாம் பெறலாம். ஒரு கொடுக்கப்பட்ட வினையில், சமநிலையின் நிலைமை மென்மை

(weakness) குறைந்த அமிலத்தையும், மென்மை குறைந்த காரத்தையும் உருவாக்குவதையே சாதகமாக்குகிறது. இவ்வாறாக HCl, H_2O-இரண்டுக்கு மிடைப்பட்ட வினையில், H_3O^+, Cl^- (முறையே மென்மை குறைந்த அமிலம், காரம்) ஆகியவற்றின் சம நிலைச் செறிவுகள் அதிகமாகவும், அசெட்டிக் அமில நீரியக் கரைசலில் H_3O^+, CH_3COO^- (முறையே வன்மை அதிகமான அமிலம், காரம்) ஆகியவற்றின் சமநிலைச் செறிவுகள் தாழ்வாகவும் இருக்கக் காண்கிறோம்.

கரைப்பானின் சமமாக்கும் விளைவு : (leveling effect)

நீர் ஒரு நோக்கீட்டுக் காரமாக எடுத்துக் கொள்ளப்படும் போது, அரினியஸ்-நீர்க் கொள்கையின் அமில வன்மைகளை ப்ரான்ஸ்டெட் கொள்கையின் வழியாகவும் விளக்கலாம். இதன் படி H_3O^+-ஐ விட வன்மைமிக்க அமிலங்கள், வன்மை மிக்க அரினியஸ் அமிலங்கள் ஆகின்றன. அதேபோல H_3O^+-ஐ விட வன்மை குறைந்த அமிலங்கள் மென் (weak) அரினியஸ் அமிலங்கள் ஆகும்.

H_3O^+ அயனியை விட வன்மை மிக்க அமிலங்கள் நீர்க் கரைசல்களில் முழுதும் அயனியாகின்றன.

$$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$$

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

இதன் காரணம் நீர் ஒரு சிறந்த புரோட்டான் விரும்பிக் கரைப்பானாக இருப்பதேயாகும். வெவ்வேறு அமிலங்களின் முன்னிலையில், நீரின் புரோட்டான் ஏற்கும் அல்லது வழங்கும் விழைவு வேறுபட்டுக் காணப்படுவதில்லை. எனவே, நீரில் பொதுவாக வன்(strong) அமிலங்களாகச் செயல்படும் HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4 போன்ற அமிலங்கள், கிட்டத்தட்ட ஒன்றுக்கொன்று சமவன்மை பெற்ற அமிலங்களாகவே நடந்து கொள்கின்றன. புரோட்டான் வழங்கும் விழைவுகளில் இவ்வமிலங்கள் காட்டும் சிறு வேறுபாடுகள், நீரின் அதிகமான புரோட்டான் நாட்டத்தால் கணிசமாகக் குறைத்து விடப்படுகிறது. எல்லா அமிலங்களும் சமமான அளவு H_3O^+ அயனிகளைத் தருமாறு, நீர் நடந்து கொள்கிறது ; அதாவது நீர் இந்த அமிலங்களின் அமில வன்மைகளைச் சமமாக்கி (ஒரு மட்டமாக்கி)க் காட்டும். இவ்விளைவு சமமாக்கும் விளைவு அல்லது ஒரு மட்டமாக்கும் விளைவு எனப்படும்,

ஆனால் H_3O^+ அயனியை விட வன்மை குறைந்த அமிலங்கள் நீரால் சமமாக்கிக் காட்டப்படுவதில்லை. இதன்படி CH_3COOH, H_3PO_4, HNO_2, H_2S போன்ற மென் அமிலங்கள் நீர்க் கரைசல்களில் கணிசமான வேறுபாடுடைய அயனியாகும் வீதத்தைக் காட்டுகின்றன. அதாவது அவை உண்டாக்கும் H_3O^+ அயனிகளின் அளவு பெரிதும் வேறுபடுகின்றன.

நீர் தவிர வேறு சில கரைப்பான்களும் சமமாக்கும் விளைவை உண்டு பண்ணுகின்றன. திரவ அம்மோனியாக் கரைசல்களில் மிகவும் வன்மை மிக்க அமிலம், அம்மோனியாவின் இணை அமிலமான NH_4^+ ஆகும். திரவ அம்மோனியாவில் அசெட்டிக் அமிலம் முழுதும் அயனியாகிறது ; ஏனெனில் CH_3COOH, NH_4^+-ஐவிட வன்மைமிக்க அமிலமாகும்.

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$$

மெதனால் கரைசலில் நைட்ரிக் அமிலம் முழுமையாகப் பிரிகையுறுவதில்லை; ஏனெனில் மெதனாலின் இணை அமிலமான $CH_3\ OH_2^+$-ஐ விட HNO_3 வன்மை குறைந்த அமிலமாகும்.

$$HNO_3 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + NO_3^-$$

அமிலங்களாகச் செயலாற்றக் கூடிய கரைப்பான்கள் காரங்களின் மீது சமமாக்கும் விளைவுகளைக் காட்டுகின்றன. நீர்க் கரைசல்களில் வன்மைமிக்க காரம், நீரின் இணை காரமான OH^- அயனியாகும். NH_2^-, H^- போன்ற பல அயனிகள் OH^--ஐ விட வன்மை மிக்க காரங்களாகின்றன. எனினும் நீர்க் கரைசல்களில் இந்த வன் காரங்கள் நீரிலிருந்து புரோட்டானைப் பெற்று OH^- அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன; இவ்வினைகள் முற்றுப் பெற்ற வினைகளே. நீர்க்கரைசல்களில் காரப் பொருள்களின் வெளிப்படைக் காரத்தன்மை, OH^- அயனியின் மட்டத்திற்குக் குறைக்கப்பட்டு விடுகிறது. ஆனால் அம்மோனியா போன்றவை, OH^--ஐ

$$H_2O + NH_2^- \rightleftharpoons NH_3 + OH^-$$

$$H_2O + H^- \rightleftharpoons H_2 + HO^-$$

விட குறைந்த காரத் தன்மை யுடையதால் நீரால் சமமாக்கிக் காட்டப்படுவதில்லை. நீர்க்கரைசல்களில் அவை பல்வேறு அளவுள்ள அயனியாதல் வீதங்களை (degrees of ionisation)க் காட்டுகின்றன,

நீரைத் தவிர வேறு சில கரைசல்களும் காரங்களைச் சமமாக்கு கின்றன. நீர்க் கரைசல்களில் H^-, NH_2^- ஆகியவை சம வன்மை காட்டுவதால், அவற்றின் ஒப்பீட்டுக் காரத்துவங்களை அறிய, அவற்றின் வினைகளை வேறு கரைசல்களில் ஆய வேண்டும். இரண்டு அயனிகளும் ஒரே அளவுள்ள காரப்பண்பைக் காட்டினாலும் நாம் வியப்படைவதற்கில்லை. திரவ அம்மோனியாவில், ஹைட்ரைடு அய்னி மிக வேகமாகவும் முழுமையாகவும் வினை புரிகிறது.

$$NH_3 + H^- \rightleftharpoons H_2 + NH_2^-$$

எனவே H^-, NH_2^--ஐவிட வன்மைமிக்க காரம் என முடிவு கட்டலாம். திரவ அம்மோனியா, H^--ஐ, திரவ அம்மோனியாவில் பெறக்கூடிய மிக வன்மை பெற்ற காரமான அம்மோனியாவின் இணைகாரம், NH_2^--ன் மட்டத்திற்குக் குறைத்து விடுகிறது.

வன் அமிலங்களின் வலிவை வேறுபடுத்தி அறிதல் :

இதுவரை கரைப்பான்களின் சமமாக்கும் விளைவு பற்றிப் பார்த்தோம். ஏறத்தாழச் சமமான வன்மையைக் காட்டும் அமிலங்களின் ஒப்பு வலிமையை அறிய வன்மை மிக்க ஒரு புரோட்டான் விரும்பிக் கரைப்பான் உதவாது எனின், அவ்வமிலங்களின் வன்மைகளை வேறுபடுத்தி அறிவது எப்படி எனப் பார்ப்போம்.

ஒரு கரைசல், வன்மை குறைந்த புரோட்டான் விரும்பியாக இருப்பின், முன்கண்ட வன்அமிலங்களின் அமில வன்மைகளை எளிதில் வேறுபடுத்திக் காட்ட இயலும். 'க்ளேஷியல்' (glacial)அசெட்டிக் அமிலம் இத்தகைய கரைப்பானுக்கு ஒரு நல்ல எடுத்துக்காட்டு. இதனை நீரில் கரைக்கும்போது அது புரோட்டான் வழங்கியாகச் செயல்பட்டாலும், தூய நிலையில் அதுவே ஒரு கரைப்பானாகும் போது, புரோட்டான் தரக்கூடிய விழைவை அதிகம் பெற்றுள்ள ஒரு பொருள் அதில் கரைந்திருப்பின், அது புரோட்டான் ஏற்பியாகச் செயல்படுகிறது. எனவே HCl போன்ற அமிலத்துடன்

$$HCl + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

என்ற சமநிலை எளிதில் உருவாகும். இங்கு கரைப்பான் ஒரு வன்மை குறைந்த புரோட்டான் விரும்பி. எனவே சமநிலை வலப் பக்கம் முழுதும் முனைந்திருக்காது; இவ்வாறு $CH_3COOH_2^+$, (H^+) அயனிகள் உருவாகும் அளவு, கரைந்துள்ள அமிலத்தின் வன்மையைப் பொறுத்ததாகி விடுகிறது. $HClO_4$, HBr, H_2SO_4, HCl HNO_3 போன்ற வன் அமிலங்கள்கூட தமது அமில வன்மைகளுக்கிடையில் வேறுபாடுகளைக் காட்டுகின்றன. கடத்துதிறன் பரி

சோதனைகள் கீழ்க்கண்ட ஒப்பீட்டு வன்மைகளைக் காட்டுகின்றன. வன்மை வலமிருந்து இடமாக உயருகிறது.

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

இவ்வமிலக் கரைசல்களில், அசெட்டிக் அமிலக் கரைப்பான் வன்மை மிக்க புரோட்டான் வழங்கும் தன்மையும், சிறிதளவு, வன்மை குறைந்த புரோட்டான் ஏற்கும் தன்மையையும் பெற்றிருப்பதால் இக்கரைசல்கள் மிகை அமிலத்துவத்தைக் (superacidity) காட்டுகின்றன. இப்பண்பு சோதனைகள் மூலமும் நிறுவப்பட்டிருக்கிறது.

ஆனால் இந்த மிகை அமிலத்துவத்தன்மை, புரோட்டான் விரும்பும் பண்பு ஒருசிறிதுமற்ற கரைப்பானில் சிறிதளவும் புலப் படாது. எடுத்துக்காட்டாக, HF ஒரு புரோட்டான் வழங்கும் கரைப்பான். அதற்குக் கொஞ்சங்கூடக் காரத்தன்மை இல்லை. எனவே மிகவும் வன்மை பெற்ற அமிலங்கள் கூட இதில் ஹைட் ரஜன் அயனிகளை உண்டுபண்ண இயலாது. உண்மையில், சாதாரணமாக அமிலங்களாகப் பணியாற்றக்கூடிய, ஆனால் ஓரளவு புரோட்டான் விரும்பும் தன்மைகொண்ட பல பொருள்கள் வன்மை மிக்க புரோட்டான் வழங்கும் கரைப்பான்களில், காரங்க ளாகச் செயல்பட வேண்டியுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட் ரஜன் ஃப்ளோரைடு கரைசலில், நைட்ரிக் அமிலம் ஒரு கார மாகச் செயலாற்றுகிறது.

$$\underset{\text{காரம்}}{HNO_3} + HF \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + F^-$$

எனவே, அமிலங்கள் கரைபொருள்களாக இருக்கும்போது, கரைப்பான் எவ்வளவுக்கு புரோட்டான் விரும்பும் பண்பைப் பெற்றுள்ளதோ அவ்வளவு எளிதில் கரைபொருளின் அமிலத் தன்மை புலனாகும். இதே போல காரங்கள் கரைபொருள்களாக இருக்கும்போது, கரைப்பான் எந்த அளவு அதிகமான புரோட் டான் வழங்கும் விழைவைக் காட்டுகிறதோ, அந்த அளவு சுலப மாக, கரைபொருளின் காரத்தன்மை வெளிப்படும்.

இதுவரை அமிலக்காரச் சமநிலைகளில் கரைப்பான் ஏற்கும் பங்கை ப்ரான்ஸ்டெட் கொள்கையின் அடிப்படையில் ஆய்ந் தோம். இக்கொள்கை நீராற்பகுத்தலுக்கும் பொருந்தி வரு வதைக் கீழே காண்போம்.

நீராற்பகுத்தல் : (hydrolysis)

ஒரு பொருள் நீருடன் சேர்ந்து அதனைப் பிளக்கும் வினை நீராற் பகுத்தல் எனப்படும். சகபிணைப்பு மூலக்கூறுகள் பங்கேற்கும் நீராற் பகுத்தல் வினை, ப்ரான்ஸ்டெட் கொள்கையுடன் எந்தத் தொடர்பும் பெற்றிருக்கவில்லை. ஆனால், சில உப்புகளின், சரியாகச் சொல்வதானால், சில அயனிகளின் நீராற் பகுத்தல் வினைகள் இக்கொள்கையின் கீழ் வருகின்றன.

நீர்க் கரைசல்களில் காரமாகப் பணியாற்றும் எதிரயனிகள் நீராற்பகுக்கப்படுகின்றன.

$$H_2O + B^- \rightleftharpoons HB + OH^-$$

அமிலம் 1 காரம் 2 அமிலம் 2 காரம் 1

இங்கு நீர் அமிலமாகிறது ; எதிரயனிக்கு ஒரு புரோட்டான் வழங்கப்படுகிறது. ஓர் எதிரயனி எந்த அளவுக்கு நீராற்பகுத்தலில் ஈடுபடுகிறது என்பது அதன் காரவன்மையைப் பொறுத்தது. OH^- அயனியின் செறிவுக்கும் கரைசலிலுள்ள எதிரயனியின் செறிவுக்கு மிடைப்பட்ட விகிதம் நீராற்பகுத்தல் வீதம் எனப்படுகிறது. மிக அதிக அளவில் நீராற்பகுக்கப்படும் எதிரயனிகள், மென் இணை அமிலங்கள் கொண்ட வன்காரங்கள் ஆகும்.

$$H_2O + H^- \rightarrow H_2 + OH^-$$

இவ்வினையில் நீராற்பகுத்தல் முழுமையாக நடக்கிறது. நீராற்பகுக்கப்படும் எதிரயனி H^-, OH^--ஐ விட வன்மைமிகுந்த காரமாகும்; எதிரயனியின் இணை அமிலம் H_2, H_2O-வை விட வன்மை குறைந்த அமிலமாகிறது. இத்தகைய எதிரயனிகளின் சிறப்பம்சம் முழுமையான நீராற்பகுத்தல் வினையில் ஈடுபடுவதாகும். உண்மையில் இச்சமன்பாடு OH^- அயனியை விட வன்மைமிகுந்த காரங்களின் மீது நீரின் சமமாக்கும் விளைவை விளக்குகிறது.

இதற்கு நேர் எதிர்மாறான பன்புடையவை Cl^- அயனிகள்; இவை சற்றும் நீராற்பகுக்கப் படுவதில்லை.

$$H_2O + Cl^- \leftarrow HCl + OH^-$$

Cl^- அயனி ஒரு மென்காரம்; இதன் இணை அமிலம் HCl, H_2O-வை விட மட்டுமின்றி, H_3O^+-ஐ விடவும் வன்மை மிக்கது. உண்மையில், நீர்க்கரைசல்களில் HCl, H_3O^+-ஆக சமமாக்கப் பட்டு விடுகிறது. எனவே HCl மூலக்கூறுகள், கணிசமான செறிவு

களுள்ள நீர்க்கரைசல்களில், அளவிடத் தக்கவாறு அமைந்திருப்பதில்லை. குறிப்பிடத்தக்கவாறு நீரிலிருந்து புரோட்டானை ஏற்றுக் கொள்ளும் அளவுக்கு, குளோரைடு அயனி அவ்வளவு வன்மை வாய்ந்ததல்ல. எனவே H_3O^+-ஐ விட வன்மை மிக்க இணை அமிலங்களைக் கொண்ட எதிரயனிகள் நீராற்பகுக்கப் படுவதில்லை.

இதுவரை பார்த்த இரண்டும் இரு வரம்புகள். இவற்றிற்கு இடைப்பட்ட பல சமநிலைகளும் உள்ளன. பின்வரும் சமநிலையில்

$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

CH_3COO^- அயனி OH^--ஐ விட வன்மை குறைந்த காரம்; ஆனால் Cl^- போல அவ்வளவு மென்மையுடையதல்ல. CH_3COO^--ன் இணை அமிலமான CH_3COOH, நீரைவிட வன்மை மிகுந்த அமில மாயினும் HCl அல்லது H_3O^+-ஐ விட அது மென்மை மிகுந்த அமிலம். அசெட்டிக் அமிலம் நீரால் சமமாக்கப்படுவதில்லை. CH_3COOH அமில மூலக்கூறுகள் நீரியக் கரைசல்களில் இருக்க முடியும். சமன்பாடு உணர்த்தும் சமநிலை சிறிதளவே நிகழ்கிறது; மேலும் அது இடப்பக்கம் முனைவுற்றிருக்கிறது. ஏனெனில் இடப் பக்கமுள்ளவை மென்மை மிகுந்த காரமும் அமிலமும் ஆகும். எனினும் சோடியம் அசட்டேட் கரைசலில் அளவிடத்தக்க செறிவுடைய OH^- அயனிகள் இருக்கும். இவை அசட்டேட் அயனிகள் நீராற்பகுத்து விளைந்தவை. நீரை விட வன்மை மிகுந்த ஆனால் H_3O^+-ஐ விட மென்மை மிகுந்த இணை அமிலங்களைப் பெற்ற, CH_3COO^-, CN^-, NO_2^- S^{2-} போன்ற எதிரயனிகள், கணிசமான அளவுக்கு ஆனால் முழுமையின்றி, நீர்க்கரைசல்களில் நீராற்பகுக்கப்படுகின்றன.

அசெட்டேட் அயனியின் நீராற்பகுத்தல் சமன்பாட்டைத் திருப்பி,

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$$

என எழுதலாம். இவ்வாறு குறிப்பிடுதல், ஒரு மென் அமிலத்தை OH^- அயனி அரினியஸ் கொள்கைப்படி நடுநிலையாக்குவதாகக் காட்டும். நிகழும் வினையை, இவ்வாறு எழுதுதலே தெளிவாக விளக்குகிறது.

சில ஹைட்ரஜன் அடங்கிய நேரயனிகள் நீராற்பகுத்தலில் ஈடுபட்டு H_3O^+ அயனிகளை விளைவிக்கின்றன.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3.$$

அம்மோனியா நீரை விட வன்மை மிக்க காரம். எனவே சமநிலை இடப்பக்கம் முனைந்துள்ளது. எனினும், நிகழும் போட்டியில், சில புரோட்டான்களைப் பெறும் அளவுக்கு நீர் ஒரு வன்மை மிக்க காரமாகும். நீராற்பகுத்தல் முற்றுப் பெறவில்லை எனினும், NH_4Cl கரைசல் அமில வினையைக் காட்டுகிறது; ஏனெனில் NH_4^+ அயனி சிறிதளவாவது நீராற்பகுக்கப்படுகிறது.

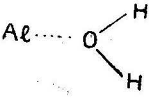
முழுமையாக நீராற்பகுக்கப்படும், அவ்வளவு முக்கியமற்ற, வேறு சில நேரயனிகளும் உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக பாஸ்ஃபோனியம் அயனி, PH_4^+, ஹைட்ரோனியம் அயனியை விட வன்மை மிக்கது; நீரியக் கரைசல்களில் PH_4^+ சமமாக்கப் படுகிறது.

$$PH_4^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + PH_3.$$

உலோக நேரயனிகள், நீர்க்கரைசல்களில் முதலில் நீரேற்றம் பெறுகின்றன; பின்னர் அவற்றில் சில நீராற்பகுக்கப்படுகின்றன. அலுமினியம் அயனியின் இவ்வினையில்,

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$$

$Al(H_2O)_6^{3+}$ அமிலமாகப் பணியாற்றி, காரமாகச் செயலாற்றும் H_2O-வுக்கு ஒரு புரோட்டானை வழங்குகிறது. Al^{3+}-உடன் ஒருங்கிணைவு பெற்ற ஒரு நீர்மூலக் கூறின் அமிலத்தன்மை அதிகமாகி விடுகிறது; ஏனெனில், கீழ்க்கண்ட அமைவில்,



எலக்ட்ரான்கள், நேர் மின்னேற்றம் பெற்ற மைய உலோக அயனியின் பக்கம் ஈர்க்கப்பட்டு விடுவதால், O—H பிணைப்புகள் தளர்வுறுகின்றன. எனவே ஒருங்கிணைவுற்ற நீர் மூலக்கூறுகள், புரோட்டானை வெளியிட்டு ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலங்களாகச் செயலாற்றுகின்றன.

பொதுவாகச் சொல்லுமிடத்து, அதிக நேர்மின்னேற்றம் பெற்ற சிறிய நேரயனிகள் நீராற்பகுத்தல் வினைகளில் ப்ரான்ஸ்டட் அமிலங்களாகச் செயலாற்றுகின்றன. ஆனால் குறைவான மின்னேற்றமும், பெரிய அளவுகளும் கொண்ட (I A, II A தொகுதி) உலோக

அயனிகள், கணிசமான அமிலத் தன்மை பெறுவதில்லை; குறிப்பிடத் தக்கவாறு நீராற்பகுக்கப் படுவதில்லை.

$Al(H_2O)_2(OH)_4^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ போன்ற ஈரியல்பு அயனிகளும் ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலக்கார வினைகளில் பங்கேற்கின்றன. $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Zn(H_2O)_4^{2+}$ போன்ற நீரேற்றம் பெற்ற அயனிகள் ப்ரான்ஸ்டட் அமிலங்களாகப் பணியாற்றி ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளுக்கு புரோட்டான்களை வழங்குகின்றன.

அமிலக்கார வன்மையும் அமைப்பும்

மூலக்கூறு அமைப்புக்கும் அமிலக்கார வன்மைக்குமுள்ள தொடர்பு சற்று சிக்கலானது; பல காரணிகளை அடிப்படையாகக் கொண்டது.

இருமுனையின் நேர்முனையில் ஹைட்ரஜன் பெற்ற முனைவுள்ள மூலக்கூறுகள் அமிலங்கள்; அவற்றில், எலக்ட்ரான்கள், ஹைட்ரஜனிலிருந்து மறுமுனையை நோக்கி இழுபடுகின்றன. எனவே ஒரு புரோட்டான் வெளிப்படுகிறது. எனவே ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்த தனிமத்தின் எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு (electronegativity) அதிகமாக இருப்பின் அமிலத்தின் வன்மை அதிகமாகும். இவ்வாறு அமிலத்தன்மை, சில சேர்மங்களுக்கு பின்வருமாறு அதிகமாகிறது. இது எப்போதும் உண்மையல்ல.

$$NH_3 < H_2O < HF.$$

இரண்டாவது காரணி, அணுவின் அளவை(size)ப் பொறுத்தது எனலாம். மின்னெதிர்த் தன்மை கொண்ட மூலகத்தின் அணு அளவு அதிகமாயின், அமில வன்மை பின்வருமாறு அதிகமாகிறது.

$$H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te;$$
$$HF < HCl < HBr < HI.$$

ஒவ்வொரு வரிசையிலும், இறுதிச் சேர்மம் வன்மை மிக்க அமிலம்: அதிலடங்கியுள்ள ஹைட்ரஜன் தவிர்த்த தனிமத்தின் எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு குறைவு.

ஒரு காரம், ஒரு புரோட்டானை ஈர்க்கவும் தன்னிடம் இருத்தி வைக்கவும், பங்கிடா எலக்ட்ரான் இணையைப்பெற்றிருக்க வேண்டும்; இருமுனையின் எதிர் முனையில் ஓர் எலக்ட்ரான் இணையைப் பெற்ற ஒரு முனைவுற்ற மூலக்கூறு, காரமாகிறது. காரவன்மைகளின் பாங்கு, எதிரயனிகளின் இணை தொடர்புகளிலிருந்து பெறப்படு

கிறது. இவ்வாறு H_2S, H_2O-வை விட வன்மை மிக்க அமிலம். S^{2-}, O^{2-}-வை விட மென்மை மிக்க காரம். ஒத்த மின்சுமையுடைய ஓரணு-எதிரயனிகளின் கார வன்மை, அவற்றின் அளவு அதிகமாக ஆக, குறைகிறது.

கார வன்மை, எலக்ட்ரான் ஈர்ப்புடன் இணையான தொடர்பு உடையது.

$$NH_2^- > OH^- > F^-$$

$$NH_3 > H_2O > HF$$

இங்கு அணு அளவுகள் அவ்வளவு முக்கியமல்ல.

ஆனால் சிறிய அளவும், குறைந்த எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பும் கொண்ட H^- ஓர் ஆற்றல் மிக்க காரமாகும்.

காரவன்மை, எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு அதிகமாகும் போதும், அயனியின் எதிர் மின்னேற்றம் குறையும் போதும், குறைகிறது.

$$N^{3-} > O^{2-} > F^-$$

H-O-X என்ற பொது அமைப்பிலுள்ள ஆக்ஸி அமிலங்களில், X-ன் எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு அதிகமாயின் அமிலவன்மை அதிகமாகிறது.

$$HOCl > HOBr > HOI.$$

மேலும் ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் இவற்றுடன் சேரின், ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்த தொகுதியின் எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் வன்மை அதிகமாகிறது. எனவே புரோட்டான்கள் மேலும் எளிதில் வெளியேற்றப்படுகின்றன.

$$HOCl < HOClO < HOClO_2 < HOClO_3$$

இங்கு குளோரினின் எலக்ட்ரான் நீக்க நிலை அதிகமாகும்போது அமிலத்தன்மையும் அதிகமாகிறது.

ஆக்ஸி அமிலங்களை $\mathbf{(HO)}_m\, \mathrm{X}\, \mathbf{O}_n$ என ஒரு பொது வாய்பாட்டால் குறிப்பின், n-ன் மதிப்பும் அமில வன்மையும் தொடர்புறுத்தப்படலாம். $n=3$ ($HOClO_3$, $HOIO_3$) ஆக இருக்கும்போது அமிலங்கள் மிக வன்மையுடையவை. $n=2$ பெற்ற அமிலங்கள் ($HOClO_2$, $(HO)_2\ SO_2$, $HONO_2$,) வன்மையுடையவை. $n=1$ பெற்ற ($HOClO$, $(HO)_3PO$, $HONO$) அமிலங்கள் வன்மை

யற்றவை. n=o எனின் $(HOCl, (HO)_3B)$ அவை மிக மிக மென்மையானவை.

ஹாலஜன் அணுக்கள் மாறின், எலக்ட்ரான் ஈர்ப்பு, அமில வன்மையைத் தீர்மானிக்கும்.

$$HOClO_2 > HOBrO_2 > HOIO_2.$$

அமில வன்மைத் தொடர்பிலிருந்து அவற்றின், இணைகாரங்களின் கார வன்மைத் தொடர்பைப் பெறலாம்.

$$OCl^- > ClO_2^- > ClO_3^- > ClO_4^-.$$

இதுவரை ப்ரான்ஸ்டெட்-லவ்ரி கொள்கைகளின் பல்வேறு அம்சங்கள் விரிவாகப் பயிலப்பட்டன.

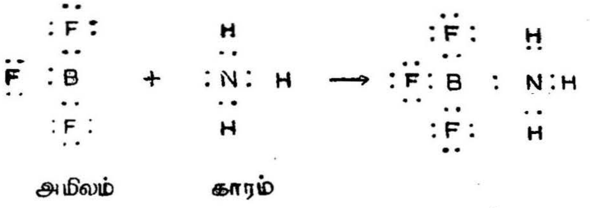
லூயிஸ் கொள்கை

உண்மையில், ப்ரான்ஸ்டெட் கொள்கை, அமிலத்தின் வரையறையை விட, காரத்தின் இலக்கணத்தை விரிவாக உரைக்கிறது. ப்ரான்ஸ்டெட் அமைவில், ஒரு புரோட்டானை ஈர்த்து தன்னிடம் இருத்திக் கொள்ளும் பங்கிடா எலக்ட்ரான் இணையைப் பெற்ற அயனி அல்லது மூலக்கூறு, காரம் எனப்படுகிறது; அமிலம் அத்தகைய காரத்திற்கு ஒரு புரோட்டானை வழங்கும். இவ்வாறு ஒரு புரோட்டானுடன் ஒரு எலக்ட்ரான் இணை(electron pair)யைப் பகிர்ந்து கொள்ளும் ஒரு மூலக்கூறு அல்லது அயனி, மற்ற பொருள்களுடனும் அதையே செய்யலாம்.

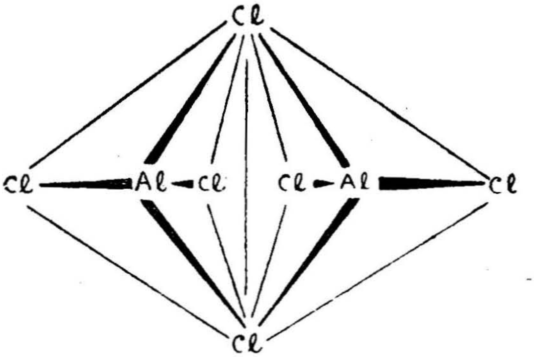
இக்கருத்தின் அடிப்படையில் 1923-ல் முதன் முதலாக கில்பெர்ட் என். லூயிஸ் (Gilbert N. Lewis) அமிலம்–காரம் பற்றிய விரிவான கொள்கையைத் தந்தார். இது அமிலக்கார நிகழ்வை புரோட்டானிலிருந்து நீக்கியது எனலாம். 1938-வரை இக்கருத்து அவ்வளவாக வளர்க்கப்படவில்லை.

லூயிஸ் வரையறையின்படி, காரம் என்பது, ஓர் அணு அல்லது மூலக்கூறு அல்லது அயனியுடன் சகவலுப்பிணைப்பை உருவாக்கக் கூடிய, பங்கிடா எலக்ட்ரான் இணையைப் பெற்ற ஒரு பொருள். அமிலம் என்பது, காரத்திலிருந்து ஓர் எலக்ட்ரான் இணையைப் பெற்று சகவலுப் பிணைப்பை உருவாக்கக் கூடிய பொருள் ஆகும். இவ்வாறு இக் கொள்கை, புரோட்டானை வலியுறுத்தி அதனைச் சுற்றிச் சுழலுவதிலிருந்து விடுபட்டு, எலக்ட்ரான் இணையையும், சகபிணைப்பு உருவாதலையும் அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது.

மற்றெந்த அமிலக்காரக் கொள்கையும் விளக்காத, லூயிஸ் அமிலக் காரக் கொள்கை மட்டுமே விளக்கக்கூடிய ஓர் எடுத்துக் காட்டு:



இவ்வகையைச் சேர்ந்த பல லூயிஸ் அமிலங்களையும் காரங்களையும், பழக்கமான அமிலக் காரத் தரம்பார்த்தல் முறைகளைக் கொண்டு, தகுந்த காட்டிகளின் உதவியுடன் சுலபமாகத் தரங்காண இயலும்.

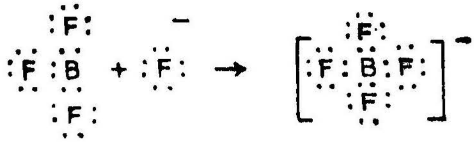


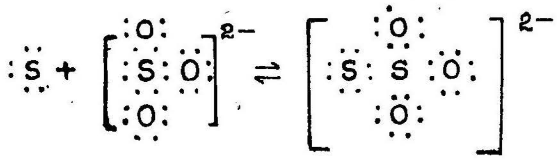
படம் 9.8

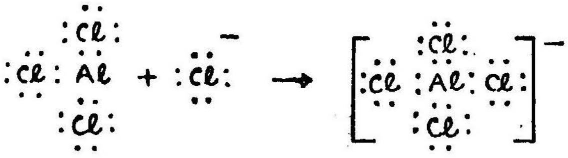
$Al_2\ Cl_6$-ன் வடிவியல் அமைப்பு (configuration)

ப்ரான்ஸ்டெட் அமைவில் காரங்கள் எனப்படும் பொருள்கள் லூயிஸ் கொள்கையின்படியும், காரங்களே ஆகும். எனினும் அமிலம் பற்றிய லூயிஸ் வரையறை, அமிலங்கள் என்ற வகையில் சேர்க்கப்படும் பொருள்களை கணிசமாக விரிவாக்குகிறது. ஒரு லூயிஸ் அமிலம் என்பது, காரத்தின் எலக்ட்ரான் இணையைப் பெறக்கூடிய காலியான சுழலகம் (empty orbital) ஒன்றைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்; புரோட்டான், லூயிஸ் அமிலத்தின் ஒரு எளிய எடுத்துக்காட்டே ஆகும்.

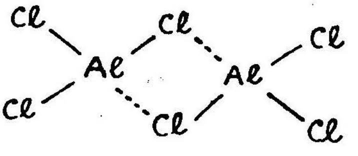
முற்றுறாத எட்டகங்களை(octets)ப் பெற்ற அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளும் லூயிஸ் அமிலங்களுள் அடங்கும்.







அலுமினியம் க்ளோரைடு, $AlCl_3$-யாகவே வினையில் ஈடுபடினும், அது உண்மையிலேயே ஓர் இருபடியாகும். ஒருபடியிலிருந்து இருபடியாகும் மாற்றம்: அதுவே ஓர் அமிலக்கார வினையாகக் கருதப்பட வேண்டிய ஒன்றாகும். ஏனெனில் ஒவ்வொரு $AlCl_3$ பகுதியிலும் உள்ள ஒரு குளோரின் அணு, மற்றொரு $AlCl_3$ பகுதியிலுள்ள அலுமினியம் அணுவிற்கு ஓர் எலக்ட்ரான் இணையை ஈந்து எட்டகம் நிறைவுற உதவுகிறது. அதன் அமைப்பை,



எனக் குறிப்பிடலாம் (படம் 9.8).

அநேக எளிய நேரயனிகளும் லூயிஸ் அமிலங்களாகப் பணியாற்றுகின்றன.

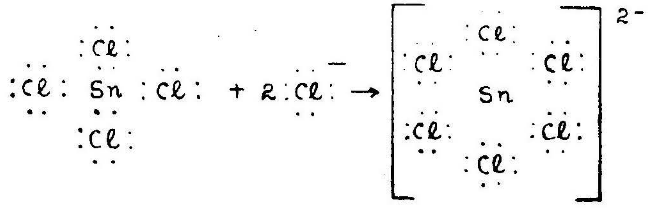
$$Cu^{2+} + 4:NH_3 \rightarrow Cu(:NH_3)_4^{2+}$$

$$Fe^{3+} + 6:C:::N:^- \rightarrow Fe(:C:::N:)_6^{3-}$$

உலோகமும் கார்பன் மானாக்சைடும் சேர்ந்து தரும் கார்பனைல்கள் போன்ற சேர்மங்களை உருவாக்குவதில் சில உலோக அணுக்கள் அமிலங்களாகப் பணிபுரிகின்றன.

$$Ni + 4\ :C:::O: \rightarrow Ni(:C:::O:)_4$$

தனது இணைதிறன் கூட்டை (valency shell) விரித்துக் கொள்ள வல்ல மைய உலோக அணுவைப் பெற்ற சேர்மங்கள், அத்தகைய விரிவு நிகழும் வினைகளில் அமிலங்களாகச் செயல்படுகின்றன.



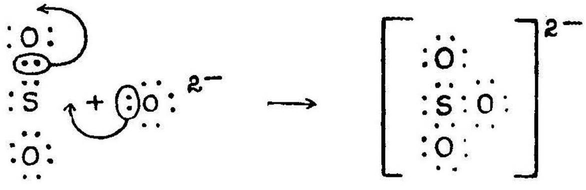
இதே போல:

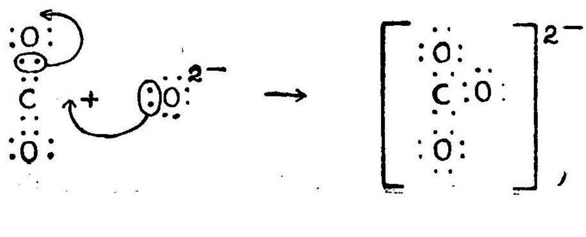
$$SF_4 + 2F^- \rightarrow [SF_6]^{2-}$$

பாஸ்ஃபரஸ் பென்டஃப்ளோரைடு அல்லது ஆர்செனிக் பென்டஃப்ளோரைடு, ஃப்ளோரைடு அயனிகளுடன் வினைபடும் போது, பாஸ்ஃபரஸ், ஆர்செனிக் அணுக்களின் இணைதிறன் கூடு 10 எலக்ட்ரான்களிலிருந்து 12 எலக்ட்ரான்களுக்கு விரிவடைகிறது.

$$PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-$$

இவை தவிர, சில மூலக்கூறுகளில், ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பல் பிணைப்புகள் இருப்பதால், அவற்றில் அமிலப்புலம் (acidic region) ஒன்று ஏற்படும். உதாரணமாக,





மேற்கண்ட வினையைப் போன்றதே, SiO_2-சிலிகாவுக்கும் உலோக ஆக்ஸைடுக்கு மிடைப்பட்ட வினை. இதுவே உலோக வியலில் சிலிகேட் கசடுகள் உருவாக்கும் வினையின் அடிப்படையாகும்.

லூயிஸ் கருத்துகளின் வழியாக, அரீனியஸ், ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலக்கார வினைகளையும் புரோட்டானை மையமாகக் கொண்டு விளக்கலாம்.

$$H^+_{(\text{நீரிய})} + OH^-_{(\text{நீரிய})} \rightarrow H_2O.$$

இங்கு ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலம் ஓர் இரண்டாம் நிலை (secondary) அமிலம் எனப்படுகிறது. ஏனெனில், அது புரோட்டானாகிய முதனிலை லூயிஸ் அமிலத்தைத் தருகிறது.

சிலசமயம் இவற்றை இடப்பெயர்ச்சி (displacement) வினைகளாகவும் கருதலாம்.

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O + H_2O$$

இதில், அமிலமாகிய புரோட்டானின் இணைப்பிலிருந்து, மென்மை மிக்க காரம் H_2O-வை, OH^- காரம் இடப்பெயர்ச்சி செய்து விடுகிறது.

எல்லா ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலக்கார வினைகளும் லூயிஸ் கார இடப்பெயர்ச்சி வினைகளே.

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

என்ற வினையில் காரம் H_2O, மென்மை மிக்க காரம் Cl^--ஐ இடப்பெயர்ச்சி செய்து விடுகிறது.

ஓர் அணுக்கருவுக்கு ஒரு காரம் ஓர் எலக்ட்ரான் இணையைத் தருவதால் இது ஓர் அணுக்கரு விரும்பும் (nucleophilic) வினையாகும். கார இடப்பெயர்ச்சி வினைகள், அணுக்கரு விரும்பும் இடப்பெயர்ச்சிகள் ஆகும்.

ப்ரான்ஸ்டெட் அமிலக்கார வினைகளல்லாதவற்றுள், அணுக்கரு விரும்பும் இடப்பெயர்ச்சி வினைகளைச் சுலபமாகக் கண்டு கொள்ளலாம். லூயிஸ் அமிலக்கார வினையான,

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H_2O$$

நீரில் நிகழ்வதால், இதனை $Cu(H_2O)_4^{2+}$ அணைவிலிருந்து, காரம் H_2O-வை, மேலும் வன்மைமிக்க காரம் NH_3-ஆல் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படும் வினையாக விவரிக்கலாம்.

ஒரு காரத்துடன் நிகழ்த்தும் வினையில், லூயிஸ் அமிலங்கள் ஓர் எலக்ட்ரான் இணையினை ஏற்றுக்கொள்கிறது; எனவே அவை எலக்ட்ரான் விரும்பிகளாகின்றன. அமில இடப்பெயர்ச்சிகள் எலக்ட்ரான் விரும்பும் (electrophilic) இடப் பெயர்ச்சிகள்; இவை கார இடப்பெயர்ச்சிகள் போல அவ்வளவு சாதாரணமானவை யல்ல.

$$COCl_2 + AlCl_3 \rightarrow COCl^+ + AlCl_4^-$$

இது ஓர் எலக்ட்ரான் விரும்பும் இடப்பெயர்ச்சி. இதில் அமிலம் $AlCl_3$, வன்மை குறைந்த அமிலம் $COCl^+$-ஐ காரம் Cl^--உடன் சேர்ந்திருக்கும் அணைவிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சியடையச் செய் கிறது. இவ்வகைப்பட்ட மற்றொருவினை :

$$SeOCl_2 + BCl_3 \rightarrow SeOCl^+ + BCl_4^-$$

இதனையும் முன்போலவே விளக்கலாம்.

உசனோவிச் (Usanowich) கொள்கை

இது மற்றெல்லாக் கொள்கைகளையும் தன்னுள் அடக்கி, ஓர் அகன்ற பொருளை (wide meaning)த் தருகின்றது. இதனை நேர் எதிர்(positive-negative)க் கொள்கை எனலாம். இதன்படி அமிலம் என்பது ஒரு நேரயனியைத் தரக்கூடிய அல்லது, எலக்ட்ரான் அல்லது எதிரயனியுடன் சேரக்கூடிய பொருள்; காரம் என்பது ஓர் எதிரயனியையோ எலக்ட்ரானையோ வெளிவிடக் கூடிய அல்லது நேரயனியுடன் சேரக்கூடிய பொருள்.

இது உப்பு உருவாதல் (salt formation) கொள்கையை அடிப் படையாகக் கொண்டது. பின்வரும் நடுநிலையாக்கல் வினைகள் இக்கொள்கையை விளக்குகின்றன.

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightleftharpoons (NH_4)_2^+ (SnS_3)^{2-}$$

$$SnCl_4 + 2KCl \rightleftharpoons K_2^+ (SnCl_6)^{2-}$$

$$Cl_2 + 2Na \rightleftharpoons 2Na^+ Cl^-$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightleftharpoons K_4^+ [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$SiO_2 + Na_2O \rightleftharpoons Na_2^+ (SiO_3)^{2-}$$

இக்கொள்கையின்படி சோடியம் ஆக்சைடு ஒரு காரம்; ஏனெனில் அது ஓர் எதிரயனி O_2^--வைத் தரவல்லது. அதேபோல சிலிகா ஒரு காரம்; ஏனெனில் அது இந்த எதிரயனியுடன் இணைய வல்லது.

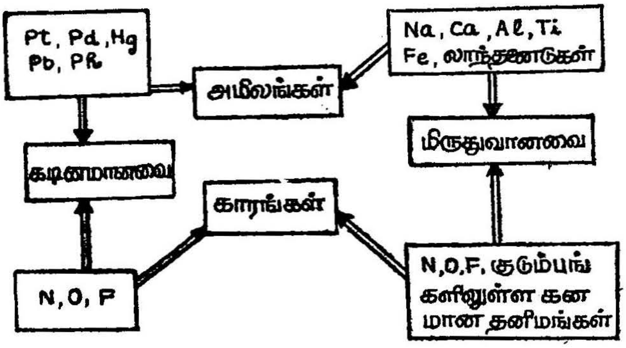
குளோரின் ஓர் அமிலம்; ஏனெனில், அது சோடியம் தரும் எலக்ட்ரானுடன் இணைந்துவிடுகிறது; எலக்ட்ரானைத் தரும் சோடியம் காரமாகி விடுகிறது.

இவ்வாறு அமிலக்காரக் கொள்கையும், ஏற்ற நீக்கக் (redox) கருத்தும் இணைந்து விடுகின்றன. உண்மையில் ஏற்ற நீக்கம் அமிலக் காரத் தன்மையின் ஒரு குறிப்பிட்ட அம்சமாகும்.

இக்கொள்கையின் மிகப்பரந்த பொதுமைத் தன்மையும், உப்பு உருவாதலின் மீது இது காட்டும் அதிக வலியுறுத்தலும் இதன் குறைகளாகக் கருதப்படுகின்றன; என்றாலும் இக்கொள்கை எல்லாப் பொருள்களும் காட்டும் அமிலக்காரத் தன்மைகளையும் உள்ளடக்குகிறது; குறிப்பிட்ட சில சிக்கலான அமைவுகளுக்கு இக்கொள்கையே மற்றவற்றை விட நன்கு பொருந்துகிறது.

கடின, மிருது (hard and soft) அமிலக்காரங்கள்

அண்மையில் அணைவுச் சேர்மங்களின் வேதியியலில், பொருள்களின் வினைஊக்கத்தைப்(reactivity)பொறுத்து பியர்ஸன்(Pearson) அமிலக் காரங்களை பின்வருமாறு வகைப்படுத்தியுள்ளார்.



பிரிகை மாறிலிகள்

HA எனப்படும் ஓர் அமிலம் நீரில் கரைக்கப்படும்போது,

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{O} + A^- \qquad \ldots (9.27)$$

என்ற சமநிலை உருவாகிறது. பொருண்மை செயற்பாட்டு விதியை இச்சமநிலைக்குப் பொருத்தும்போது,

$$\frac{a_{H_3\overset{+}{O}} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{H_2O}} = \text{ஒரு மாறிலி} \quad \ldots (9.28)$$

என நமக்குக் கிடைக்கிறது. கரைசல் மிகவும் விளாவியதாக இருக்கும்போது நீரின் வினைவலிவை ஒன்று எனக் கொள்ளலாம். எனவே,

$$\frac{a_{H_3O^+} . a_{A^-}}{a_{HA}} = K_a \quad \ldots (9.29)$$

என எழுதலாம், K_a என்பது வெப்ப இயக்க(thermodynamic)ப் பிரிகை மாறிலி எனப்படும். கரைப்பானின் மோல் மின்னம் ஒன்றுக்கு மிக நெருக்கமாக அமைந்த கரைசல்களுக்கு இது (K_a) மாறுமலிருக்கும்.

சமன்பாடு 9.29-ஐ வேறு ஒரு வடிவத்திலும் எழுதலாம்.

$$\frac{[H_3\overset{+}{O}][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{f_{H_3\overset{+}{O}} f_{A^-}}{f_{HA}} = K_a \quad \ldots (9.30)$$

அடைப்புக் குறிக்குள் இருக்கும் எண்கூறுகள் செறிவைக் குறிக்கின்றன. கரைசல் கணிசமான அளவு விளாவிய ஒன்ருக இருக்கும் போது வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஒன்று எனக் கொள்ளப்படும். எனவே,

$$\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \simeq K_a \quad \ldots (9.31)$$

என சற்றுத் தோராயமாக எழுதலாம்.

அநேகமாக சமன்பாடு 9.31-ன் இடப்பக்கத்தை K_a எனவும் குறிப்பர்; k_a பண்டைய (classical) பிரிகை மாறிலி எனப்படும். இது ஒரு உண்மையான மாறிலி அல்ல; இது செறிவைப் பொறுத்து சிறிது மாறுபடுகின்றது. நாம் பயிலுவது அநேகமாக மிகவும் விளாவிய கரைசல்கள் ஆதலால் சமன்பாடு 9.31-ஐ எந்தப் பெரிய தவறுமின்றிப் பயன்படுத்தலாம்,

இதே கருத்துகள் காரங்களுக்கும் பொருந்தும்; B எனும் காரம் நீரில் கரையும்போது உருவாகும்,

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad \dots (9.32)$$

என்ற சமநிலைக்கு, முன்போலவே சமநிலை விதியைப் பொருத்தி

$$\frac{a_{BH^+} \cdot a_{OH^-}}{a_B \cdot a_{H_2O}} = \text{மாறிலி} \qquad \dots (9.33)$$

எனப் பெறலாம்.

கரைசல் மிகவும் விளாவியதாக இருக்கும்போதும், எனவே நீரின் வினைவலிவும், கரைந்துள்ள பொருள்களின் வினைவலிவுக் குணகங்களும் ஒன்றாக இருக்கும்போதும், சமன்பாடு 9.33 பின் வருமாறு எழுதப்படும்.

$$\frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]} = k_b \simeq K_b \qquad \dots (9.34)$$

k_b, K_b என்பன முறையே காரத்தின் பண்டைய, வெப்ப இயக்கப் பிரிகை மாறிலிகள் ஆகும்.

இந்த அமிலக்காரப் பிரிகை மாறிலிகள், அமிலம் காரங்களின் ஒப்பு வன்மைகளை அறிய உதவுகின்றன. அமிலக் காரங்களின் வன்மை அதிகமானால், அவை அயனியாகும் அளவுகள் அதிக மாகின்றன; எனவே பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு உயருகிறது.

அமிலக்காரப் பிரிகை மாறிலிகள், வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுபடுகின்றன. எனவே அவற்றின் மதிப்புகள் எப்போதும் அவை அளவிடப்பட்ட வெப்ப நிலைகளுடனேயே தரப்பட வேண்டும்.

பிரிகை மாறிலிகளின் அலகுகள்

வெப்ப இயக்க வினைவலிவுகள் பரிமாணமற்றவை. எனவே HA எனப்படும் ஓர் அமிலத்தின் வெப்ப இயக்கப் பிரிகை மாறிலி

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

பரிமாணமற்றதாகி விடுகிறது. ஆனால் பண்டைய பிரிகை மாறிலி

$$k_a = \frac{[H_3\overset{+}{O}][A^-]}{[HA]} \frac{\text{மோல்} \cdot \text{லிட்டர்}^{-1} \quad \text{மோல் லிட்டர்}^{-1}}{\text{மோல் லிட்டர்}^{-1}}$$

$$= \frac{[H_3\overset{+}{O}][A^-]}{[HA]} \quad \text{மோல்} . \text{லிட்டர்}^{-1}$$

எனவே சமநிலையில் ஈடுபடும் இனங்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து பண்டைய பிரிகை மாறிலிகளின் அலகுகள் மாறுகின்றன.

இக்கருத்துகள் எந்தச் சமநிலை மாறிலிக்கும் பொருந்தும். இவற்றைக்கொண்டு அம்மாறிலிகள் பண்டைய ஒன்று, அன்றி வெப்ப இயக்க மாறிலியா என எளிதில் இனமறிந்து கொள்ளலாம்.

பிரிகை மாறிலிகளை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் பற்றிப் பயிலுவதற்கு முன் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவுகள், அவற்றை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் ஆகியவை பற்றிப் பயிலுதல் நலம்.

ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவுகள் :

எவ்வளவு தூய்மையாக இருந்தாலும், அநேக கரைப்பான்கள் ஒரு சிறிதளவாவது மின்கடத்தும் பண்பைக் காட்டுகின்றன. கோல்ராஷ் (Kohlrausch) ஹெய்ட்வெய்ல்லெர் (Heidweiller) இருவரும் நீரை குறைந்த அழுத்த நிலையில் 48 முறை திரும்பத் திரும்பக் காய்ச்சி வடித்தனர். அப்போதும் நீரின் கடத்து திறன் சிறு அளவு காணப்பட்டது. கரைசல் மூலக்கூறுகள் சுய அயனியாதல் வினையில் ஈடுபட்டு சிறு அளவு அயனிகளை உண்டு பண்ணுதலே இதன் காரணம் ஆகும். திரவ அம்மோனியா, திரவ ஹைட்ரஜன் ஃப்ளோரைடு, நீர் ஆகியவை இத்தகைய செயல் முறையைக் காட்டுகின்றன.

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$$

$$HF + HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

இச்சமநிலைகளில் நிகழும் சுய அயனியாதலில், ஒரு கரைப்பான் மூலக் கூறிலிருந்து மற்றொரு கரைப்பான் மூலக் கூறுக்கு ஒரு

புரோட்டான் பெயர்ச்சியடைகிறது. எனவே இந்நிகழ்வை சுய புரோட்டானுற்பகுத்தல் (autoprotolysis) எனவும் சொல்வர். கரைப்பானைப் பொதுவாக XH எனக் குறிப்பிட்டால், இச்சம நிலைகளை

$$XH + XH \rightleftharpoons XH_2^+ + X^- \qquad \ldots \; (9.35)$$

என எழுதலாம். இதற்கு சமநிலை விதியைப் பொருத்தும் போது,

$$\frac{a_{XH_2^+} \, . \, a_{X^-}}{a^2_{XH}} = \text{மாறிலியாகும்.} \qquad \ldots \; (9.36)$$

அயனியாதலின் அளவு மிகக் குறைவாக இருப்பதால், அயனியாகாத கரைப்பானின் வினைவலிவை ஒன்று எனக்கொள்ளலாம். எனவே சமன்பாடு *9.36*-ஐ

$$a_{XH_2^+} \, . \, a_{X^-} = K_I \qquad \ldots \; (9.37)$$

என எழுதலாம். K_I என்ற மாறிலி, கரைப்பானின் அயனிப் பெருக்கம் அல்லது அயனிப் பெருக்க மாறிலி அல்லது சுய புரோட்டானுற் பகுத்தல் மாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது.

நீர் கரைப்பானாக இருக்கும் போது, அதன் அயனிப் பெருக்கத்தை Kw எனக் குறிப்பர்.

$$Kw = a_{H_3O^+} \, a_{OH^-} \qquad \ldots \; [9.38(1)]$$

$$= m_{H_3O^+} \, m_{OH^-} \, . \, \gamma_{H_3O^+} \, \gamma_{OH^-} \qquad [9.38(2)]$$

$$= c_{H_3O^+} \, c_{OH^-} \, . \, \gamma_{H_3O^+} \, \gamma_{OH^-} \qquad [9.38(3)]$$

$$= [H_3O^+] \, [OH^-] \qquad \ldots \; (9.39)$$

இதனைக் கடத்துதிறன் முறையிலும், மின்உந்து விசைமுறையிலும் நிர்ணயிக்கலாம். பின்னதை இவ்வத்தியாயத்தின் பிறிதொரு இடத்தில் பயிலுவோம். முதல் முறையைப் பயன்படுத்திப் பெற்ற அளவீடுகள் தரும் மதிப்பு, கடத்து திறன் நீருக்கு 25° செ-ல்,

$$Kw = 0.61 \times 10^{-14}$$

ஆகும். இதனைத் தோராயமாக 1×10^{-14} என எடுத்துக் கொள்வது மரபு.

அமிலக்கார நீரியக் கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை, இது வரை மூன்று சமநிலை மாறிகளைப்பார்த்தோம். அவை அமிலக் காரப் பிரிகை மாறிலிகள், அயனிப்பெருக்க மாறிலி ஆகும். இம் மூன்றும் தமக்குள் தொடர்புடையன. பின்வரும் சமநிலையில்,

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

A^-, அமிலத்தின் இணைகாரம் ஆகும். அதுவும் கரைப்பானுடன் பின்வருமாறு சமநிலையுறும்:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad \dots (9.40)$$

எனவே HA அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி,

$$K_a = \frac{[H_3O]^+ [A^-]}{[HA]}.$$ இதேபோல

இணை அமிலம் A^--ன் பிரிகை மாறிலி,

$$K_b = \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]} \qquad \dots (9.41)$$

இவ்விரண்டிலிருந்தும்,

$$K_a K_b = \frac{[H_3O^+] [A^-]}{[HA]} \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]} = [H^+] [OH^-]$$

எனக்கிடைக்கும்.

எனவே $K_a K_b = Kw = 1 \times 10^{-14}$ $\qquad \dots (9.42)$

இத்தொடர்பிலிருந்து, ஒரே கரைசலில், இணை அமிலங்கள் இணைகாரங்கள் இவற்றின் வன்மைகள் ஒன்றுக்கொன்று எதிர் விகித சமத்திலிருக்க வேண்டும் என அறிகிறோம். அமிலத்தின் வன்மை அதிகமாக இருப்பின், Kw மாறிலியாக இருக்க அதன் இணைகாரத்தின் வன்மை, இயைந்தவாறு குறைய வேண்டும்.

ஒரு நடுநிலைக் கரைசல் அல்லது தூயநீரில் இருக்கும் ஹைட்ரோனியம் அயனிக் கரைசலும், ஹைட்ராக்சைடு அயனிக் கரைசலும் சமமாக இருக்க வேண்டும். ஏனெனில் நீர் நடுநிலைத் தன்மையுடையது எனக் கொள்ளப்படுகிறது. மேலும் அவ்வயனிகள் கரைசல் மூலக் கூறுகளிலிருந்தே விளைகின்றன. எனவே சமன்பாடு 9.39-ன்படி

$$(H_3O^+) = [OH^-] = \sqrt{Kw} = \sqrt{10^{-14}}: 10^{-7} \text{ மோல். லிட்டர்}^{-1}$$

எனவே நடுநிலைக் கரைசலின் ஹைட்ரோனியம் அயனிச்செறிவு அல்லது ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு 10^{-7} மோல். லிட்டர்$^{-1}$ ஆகிறது. இதில் சிறிது அமிலத்தைச் சேர்க்கும் போது, நாம் பயின்ற ப்ரான்ஸ்டட்-லவ்ரி கொள்கையின்படி கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு அதிகமாகிறது. அதாவது ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு 10^{-7} மோல். லிட்டர்$^{-1}$-ஐ விட அதிகமாயிருந்தால் கரைசல் அமிலத் தன்மையுடையது எனச் சொல்லலாம். அதற்குக் குறைவாக இருப்பின் கரைசல் காரத் தன்மையுடையது எனப் பொருள்; ஏனெனில் அப்போது ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு 10^{-7} மோல். லிட்டர்$^{-1}$-ஐ விடக் குறைந்து விடுவதால், அயனிப் பெருக்கம் மாறாமலிருக்க ஹைட்ராக்சில் அயனிச் செறிவு உயர வேண்டும்; அதாவது அமிலக் காரக் கொள்கையின்படி கரைசல் காரத் தன்மை பெறவேண்டும்.

H^+, OH^- அயனிச் செறிவுகள் மோல். லிட்டர்$^{-1}$-ல் வெளிப்படுத்துவதைவிட, மேலும் வசதியான ஓர் அளவில், கரைசல்களின் அமிலக் காரத் தன்மைகளை வெளிப்படுத்தல் சுலபமாக இருக்கும். இதற்கான அளவை 1909-ல் ஸாரென்ஸென் (Sϕrensen) முதலில் வரையறுத்தார். அதனை pH எனக் குறிப்பர்.

இது "ஹைட்ரஜன் அயனி வினைவலிவின் தலைகீழ் மதிப்பின் பொதுமடக்கை" என வரையறுக்கப்படுகிறது. அதாவது

$$pH = \log \frac{1}{a_{H^+}} = -\log a_{H^+} \quad \ldots \quad (9.41)$$

ஹைட்ரஜன் அயனி வினைவலிவை, பெரும்பாலான இடங்களில் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவாக எடுத்துக் கொள்ளலாம். எனவே,

$$pH = -\log [H^+] \quad \ldots \quad (9.42)$$

இவ்வரையறையின் மூலம்,

$[H^+] = 10^{-7}$ மோல். லிட்டர் $^{-1}$ எனின் pH = 7 ; அதாவது கரைசல் நடுநிலைமையுடையது.

$[H^+] = 10^{-3}$ மோல். லிட்டர் $^{-1}$ எனின் pH = 3 ; அதாவது கரைசல் அமிலத்தன்மை பெற்றிருக்கும்.

$[H^+] = 10^{-9}$ மோல். லிட்டர் $^{-1}$ எனின் pH = 9 ; அதாவது கரைசல் காரத்தன்மையுடனிருக்கும்.

இந்த வரையறையின் அடிப்படையில் வேறு சில சுலபமான வரையறைகளும் உருவாகின்றன : OH^- அயனிச் செறிவை pOH மதிப்பாலும், பிரிகை மாறிலிகளை pK மதிப்பாகவும் வெளிப்படுத்தலாம். எனவே

$$pOH = -\log [OH^-] \quad \ldots (9.43)$$

$$pK_a = -\log [Ka] \quad \ldots (9.44)$$

$$pK_b = -\log [Kb] \quad \ldots (9.45)$$

சமன்பாடு 9.39-ஐ மடக்கை வடிவில் எழுதினுல்

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = \log Kw \quad \ldots (9.46)$$

அல்லது

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = -\log Kw$$

எனவே

$$pH + pOH = pKw. \quad \ldots (9.47)$$

$$(7 + 7 = 14)$$

ஒரு 0·01 N ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலக் கரைசல் முழுதும் பிரிகையுறும்போது, ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவும் 0·01 மோல். லிட்டர்$^{-1}$ ஆகும்.

$[H^+] = 0{\cdot}01 = 10^{-2}$; எனவே pH = 2.

சமன்பாடு 9.47-ன் படி இக்கரைசலின் pOH = 12.

இதே போல ஒரு 0.01 N சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலில், முழுமையான பிரிகை நிகழும்போது, OH^- அயனிச் செறிவும் 0.01 மோல். லிட்டர்$^{-1}$.

$[OH^-] = 0.01 = 10^{-2}$; எனவே pOH = 2.

முன்போலவே, இக்கரைசலின் pH = 12.

இத்தகைய முடிவுகளைப் பின்வருமாறு அட்டவணைப்படுத்தலாம்.

C_{H^+}	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
C_{OH^-}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

←——அமிலம்——→ நடு நிலைமை ←——காரம்——→

எனவே pH அளவுமுறை, ஒரு கரைசலின் அமிலத்தன்மையை சிறிய நேர்மதிப்புடைய எண்களால் அளவிடுவதற்கு வழிகோலு கிறது. நடைமுறை அளவீடுகளில் இந்த அளவுமுறை 0 முதல் 14 வரை பரந்திருக்கிறது. ஆனால் மிகவும் அதிகமான செறி வுடைய அமிலங்களில் pH மதிப்பு எதிர்மறையாகவும், மிகவும் வன்மை மிகுந்த காரக் கரைசல்களில் pH 14-ஐ விட அதிக மாகவும் இருக்கலாம்.

நடுநிலைக் கரைசல்களில் $[H^+] = \sqrt{Kw}$; எனவே,

$$\text{நடுநிலை } pH = \tfrac{1}{2}pKw \; ; \qquad \ldots \quad (9.48)$$

இச்சமன்பாட்டில் Kw ஒரு பிரிகை மாறிலி; இது வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுகிறது. எனவே நடுநிலை pH மதிப்பும் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்ததாகிறது. இவ்வாறாக, pH 7 உள்ள கரைசல் 25° செ-ல் தான் நடுநிலையாக இருக்கும் என அறியலாம்.

இதுவரை pH பற்றிய அடிப்படைக் கருத்துக்களைப் பயின் றோம். இனி இவற்றை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் பற்றியும், அதன் பின்னர் pH பற்றிய தற்காலக் கருத்துகள் பற்றியும் விரிவாக ஆய்வோம்.

pH அளவீட்டு முறைகள் :

ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பை அளவிடப் பயன்படுத்தும் முறை, மின்உந்துவிசை அளவீடுகளின் மிக முக்கியமான பயன் களுள் ஒன்றாகும். pH, ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவுடன் தொடர்புற்றது ஆகையால், கரைசலில் பின்னதுடன் மீள் சமநிலை யுறக்கூடிய ஒரு மின்முனையை உருவாக்கின், அதன் மின்னழுத்தத் தைக்கொண்டு கரைசலின் pH மதிப்பைப் பெற்றுவிடலாம். இவ்வாறு H^+ அயனிகளுடன் மீள்தன்மையுறக்கூடிய மின்முனைகள் பல உள்ளன. அவற்றுள் முக்கியமான நான்கைப் பற்றி முதலில் கவனிப்போம்.

ஹைட்ரஜன் மின்முனை :

H^+ அயனியுடன் மீள்தன்மையுடைய மின்முனை என்றவுடன் நமக்கு முதலில் நினைவுக்கு வருவது இந்த மின்முனைதான். இதனை அத்தியாயம் 6-ல் கண்டவாறு மிகுந்த கவனத்துடன் தயாரிக்க வேண்டும். இதில் ஏற்படும் மின்முனைச் சமநிலையை,

$$\underset{\text{(வாயு; 1 வ.ம.)}}{\tfrac{1}{2}H_2} \rightleftharpoons \underset{\text{(பிளாட்டினம்)}}{\tfrac{1}{2}H_2} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \text{எலக்ட்ரான்}$$

என எழுதலாம். சமன்பாடு 3.30-ன்படி அப்போது உருவாகும் மின்முனை அழுத்தம் :

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

இங்கு E° பூஜ்யமாகிறது. வாயுவின் வினைவலிவு அதன் பகுதி அழுத்தத்திற்குச் சமம் எனக் கொள்ளின்,

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln p^{\frac{1}{2}} \qquad \text{ஆகும்.}$$

வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் 1 வ.ம. ஆகும்போது இதனை,

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= -\frac{2.303\ RT}{F} \log a_{H^+}$$

என எழுதலாம்.

இம்மின்முனையை ஒரு நோக்கீட்டு மின்முனையுடன் இணைப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது உருவாகும் திரவச்சந்தியற்ற மின்கலத்தை,

$$\underset{(\text{வாயு; 1 வ.ம.})}{H_2 ;\ Pt} \mid H^+ ,\ Cl^- \mid \underset{(\text{திண்})}{AgCl} ;\ Ag$$

என எழுதலாம்; பொதுவாக எழுதும்போது இதனை,

H+-உடன் மீள்தன்மையுள்ள மின்முனை	H^+	நோக்கீட்டு மின்முனை

எனக் கருதலாம். இத்தகைய மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையைச் சோதனை மூலம் அளந்தறியலாம். எனவே,

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\substack{\text{நோக்கீட்டு}\\ \text{மின்முனை}\\ (\text{எ.ஏ.})}} + E_{\substack{H_2\\ (\text{எ.நீ.})}}$$

$$= E_{நோ.மி.மு.} - \frac{2.303\ RT}{F} \log a_{H+}$$

$$= E_{நோ.மி.மு.} + \frac{2.303\ RT}{F} pH \quad ... \quad (9.49)$$

E.மி.க. சோதனை அளவு ; E நோ.மி.மு. அட்டவணை மூலம் தெரிந்த அளவு. எனவே

$$pH = \frac{F\ (E\ மி.\ க. - E\ நோ.மி.மு.)}{2.303\ RT} \quad ... \quad (9.50)$$

எனவே கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிட்டுக் கொள்ளலாம்.

ஆக்ஸிஜன் மின்முனை :

இது ஒரு சிறந்த மீள் மின்முனை அல்ல ; OH^- அயனிக் கரைசலில் முன் போலவே தூய ஆக்ஸிஜன் வாயுவை அல்லது தூய காற்றைச் செலுத்தி இம்மின்முனையை உருவாக்கலாம். இதன் மின்னழுத்தம்,

$$E = E^{\circ}_{O_2|OH^-} + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \text{ என ஆகும்.} \quad (9.51)$$

இதில் a_{OH^-}-க்குப் பதிலாக $\frac{Kw}{a_{H+}}$ -ஐப் பதிலிட்டு, Kw ஒரு மாறிலி எனக் கருத்தில் கொண்டு,

$$E = E^{\circ}_{O_2\,|\,H+} - \frac{RT}{F} \ln a_{H+} \quad ... \quad (9.52)$$

எனப்பெறலாம். எனவே கொள்கையளவில், ஆக்ஸிஜன் மின்முனை H^+ அயனியுடன் மீள் தன்மை உடைய ஒன்றாகச் செயல்படுகிறது. எனவே முன் போலவே ஒரு நோக்கீட்டு மின்முனையின் உதவியுடன் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

இங்கு சில சிக்கல்கள் உருவாகின்றன. ஆக்ஸிஜன் மின்முனையின் நியம மின்முனை அழுத்தத்தை நேரடியாக நிர்ணயிக்க இயலாது. எனவே வெப்ப இயக்க இயல் முறை சார்ந்த பிறிதொரு முறையை இங்கு நாம் துணைக்கொள்ள வேண்டியுள்ளது.

ஆக்ஸிஜனுக்குப் பதிலாக காற்றைப் பயன்படுத்தும் போது, காற்றில் ஆக்ஸிஜனின் பகுதி மின்னழுத்தத்தையே கணக்கீடுகளில் பயன்படுத்த வேண்டும்,

இது அவ்வளவு சிறந்த மீள் தன்மையுடைய மின்முனை அல்ல; ஆதலால், ஒரு கரைசலின் சார்பற்ற (தனி) pH மதிப்பை அளவிடுவதற்கல்லாமல், அதன் pH மாற்றங்களைக் காட்ட மட்டுமே இதனைத் தவறற்ற வகையில் பயன்படுத்தலாம்.

க்வின்ஹைட்ரோன் மின்முனை:

ஹேபர் (Haber). ரஸ் (Russ) இருவரும் க்வினோன், ஹைட்ரோக்வினோன் இரண்டும் அடங்கிய கரைசல் ஒரு சிறந்த ஏற்ற நீக்க மின்முனை அமைவைத் தருகிறது எனக் கண்டனர். இச் சமநிலையை அத்தியாயம் 2-ல் பார்த்தது போல

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$$

எனக்குறிப்பிடலாம். க்வினோன், ஹைட்ரோக்வினோன் ஆகியவற்றின் வினைவலிவுகளை, முறையே a_Q, a_{HQ} எனக் குறிப்பிட்டால் இதன் மின்முனையழுத்தம்,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \,.\, a_{H^+}^2}{a_{HQ}}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{HQ}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \dots \quad (9.53)$$

எனக்கிடைக்கும். இச்சமன்பாட்டில் $a_Q = a_{HQ}$ ஆகும் போது, E, pH-ஐ மட்டும் பொறுத்ததாகிறது. இந்நிலையைப்பெற நாம் க்வினோன், ஹைட்ரோக்வினோன் அமைவின் ஒரு தனித்த குணத்தைப் பயன்படுத்துகிறோம். இவ்விரண்டும் 1 : 1 என்ற விகிதத்தில் சேர்ந்து க்வின்ஹைட்ரோன், $C_6H_4O_2.\ C_6H_4(OH)_2$ என்ற மூலக்கூற்று சேர்க்கைச் (molecular addition) சேர்மத்தை உண்டு பண்ணுகின்றன. இது நீரில் சிறிதளவே கரைகிறது. ஆனால் கரையும் பொருள் முழுதும், முழுமையாகப் பிரிகையுற்று, க்வினோன், ஹைட்ரோக்வினோன் ஆகிய இரண்டையும் சம அளவில் தருகின்றது. இவையிரண்டும் மின்பகாப் பொருள்கள் (non-electrolytes) ஆதலால் பூரிதக் கரைசலில் இவற்றின் வினைவலிவுகள் சமம் எனக் கொள்ளலாம். அத்தகைய கரைசலில்,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \text{அல்லது}$$

$$\underset{(\text{எ.நீ.})}{E} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \dots \quad (9.54)$$

E° மதிப்பு எலக்ட்ரான் நீக்க வினைக்கு -0.6994 வோ. ஆகும். இதனைச் சமன்பாடு 9.54-ல் பதிலிடின்,

$$E_Q = -0.6994 + 0.06\,pH \qquad \dots (9.55)$$

எனக்கிடைக்கும். E_Q-வைப்பெற இம்மின்முனையை காலமல் மின்முனையுடன் இணைத்து வரும் மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். அப்போது கரைசலின் pH-ஐப் பொறுத்து, இம்மின்முனையின் துருவத்தன்மை மாறுபடுகிறது. pH < 7.1 ஆகும் போது, காலமல் நேர்முனையாகிறது. எனவே அங்கு எலக்ட்ரான் நீக்கம் நடைபெற வேண்டும்; $E_{\substack{\text{காலமல்}\\(\text{எ.நீ.})}} = -0\cdot2800$ வோ.

எனவே,

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\substack{Q\\(\text{எ.ஏ.})}} + E_{\substack{\text{காலமல்}\\(\text{எ.நீ.})}} = +0.6994 - 0.06\,pH - 0.2800$$

$$= 0.4194 - 0.06\,pH. \qquad \dots (9.56)$$

E மி.க. தெரியுமாதலால் pH-ஐக் கணக்கிட்டு கொள்ளலாம். pH > 7.1 ஆகும்போது காலமல் எதிர் முனையாகிறது. எனவே

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{\substack{Q\\(\text{எ.நீ.})}} + E_{\substack{\text{காலமல்}\\(\text{எ.ஏ.})}}$$

$$= -0.6994 + 0.06\,pH + 0.28$$

$$= -0.4194 + 0.06\,pH. \qquad \dots (9.57)$$

முன்போன்றே pH-மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

pH $= 7.1$ ஆகும்போது மின்கல மின்உந்து விசை பூஜ்யம். எனவே இரண்டு சமன்பாடுகளும் பொருந்துகின்றன.

இரண்டு சமன்பாடுகளையும் இணைத்தால் ஒரு பொதுச்சமன்பாடு கிடைக்கிறது. அதாவது

$$pH = \frac{0.4194 - (E_{\text{மி.க.}})}{0.06} \qquad \dots (9.58)$$

இங்கு க்வின்ஹைட்ரோன் மின்முனை நேர் மின்முனையானால் ($E_{மி.க.}$) நேர் மதிப்பும் க்வின்ஹைட்ரோன் மின்முனை எதிர் மின் முனையானால் ($E_{மி.க.}$) எதிர் மதிப்பும் பெறுகிறது.

இம்மின்முனையைப் பின்வருமாறு சுலபமாகத் தயாரிக்கலாம். பரிசோதனைக் கரைசலில், சிறிதளவே கரையும் க்வின்ஹைட் ரோனைச் சேர்த்து அக்கரைசலைப் பூரிதமாக்கி, பின் அதில் பிளாட்டினம் அல்லது தங்கத் தகட்டால் ஆன காட்டி மின் முனையை நுழைத்தால் நமக்கு ஒரு க்வின்ஹைட்ரோன் மின்முனை கிடைக்கிறது; இதனைச் சரிவரப் பெற சில கவனமான முன்னேற் பாடுகளைக் கையாள வேண்டும்.

மின்முனை உலோகத்தின் புறப்பரப்பு தூய்மையானதாகவும் எண்ணெய்ப்படிவு ஏதும் அற்றதாகவும் இருக்க வேண்டும். இதற்காக அம்மின்முனை முதலில் க்ரோமிக் அமிலக் கரைசலில் வைக்கப்பட்டு, வாலைவடி நீரால் நன்கு கழுவப்படும். பின்னர் அதனை ஓர் ஆல்கஹால் சுடரில் சூடாக்கி உலர்த்திப் பயன்படுத் தலாம்.

பரிசோதனைக் கரைசலை, தூய நைட்ரஜன் வாயுவினால் கலக் குதல் மேலும் நல்ல பயனைத் தரும். pH 8-க்குக் குறைவாக உள்ள கரைசல்களில், இம்மின்முனை சிறந்த முடிவுகளைத் தரும்; காரக் கரைசல்களில், காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனால் ஹைட்ரோக்வினோன் எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறுவதாலும், அது ஓர் அமிலத்தைப்போல அயனியாவதாலும், சிறு தவறுகள் நேருகின்றன.

க்வினோன் அல்லது ஹைட்ரோக்வினோனுடன் வேகமாக வினை புரியும், எலக்ட்ரான் நீக்க, அல்லது ஏற்புச் சேர்மங்கள் இவ்விரு பொருள்களின் சாதாரணமான விகிதத்தைப் பாதிப்பதால் மின்னழுத்தமும் பாதிக்கப்படுகிறது.

ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனையுடன் வினையுற்று சிறு தொல்லை கள் விளைக்கும் அநேக உலோக அயனிகளின் முன்னிலையில், க்வின் ஹைட்ரோன் மின்முனை சிரமமின்றிச் செயல்படும். ஆனால் அம்மோனிய உப்புகள் இடர்ப்பாடு விளைவிக்கின்றன. இம்மின் முனை அழுத்தம், சிறிதளவுக்கு, எல்லா உப்புகளாலும், மின்பகாப் பொருள்களாலும் பாதிக்கப்படுகின்றன. கரைசலின் அதிக விளாவலே இத்தீங்கைத் தவிர்க்க வல்லது.

ஆல்கஹால், அசெட்டோன், ஃபார்மிக் அமிலம், பென்ஸீன், திரவ அம்மோனியா போன்ற நீரியமல்லா(nonaqueous)க் கரைசல்

களிலும் இம்மின்முனையைச் சற்று மாற்றிப் பயன்படுத்தலாம். அசெட்டிக் அமிலக் கரைசல்களில், க்ளோரானில் (டெட்ர க்ளோரோ பேராபென்ஸொக்விஞேன்) அதன் ஹைட்ரோ க்விஞேன் இரண்டும் சேர்ந்த மின்முனை H^+ அயனி வினைவலிவுக ளைக் கணக்கிடப் பயன்படுகிறது.

ஆன்டிமனி மின்முனை

இதனை ஆன்டிமனி - ஆன்டிமனி ட்ரை ஆக்சைடு மின்முனை என்பதே சரியாகும். கரைசலில் மின்முனைச் சமநிலை வினையை,

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2\,Sb + 3\,H_2O$$

என எழுதலாம். இதன் மின்முனை அழுத்தம்,

$$E = E^{\circ}_{Sb;Sb_2O_3}\Big|H^+ - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}. \quad \ldots (9.59)$$

எனவே இது ஒரு pH மின்முனையாகிறது.

ஓர் ஆன்டிமனிக் கம்பியை காற்றில் படும்படி வைத்தால் அதன் மீது அதன் ட்ரை ஆக்சைடு படிகிறது; எனவே மேற் கொண்டு எந்த ஆக்சைடும் அதன் மீது படிவது அவசியமற்றதாகி விடுகிறது. இதனுடன் ஓர் உலோகக் கம்பியை இணைப்பின் நமக்கு ஆன்டிமனி-ஆன்டிமனி ட்ரைஆக்சைடு மின்முனை கிடைக்கும். இதனை பரிசோதனைக் கரைசலில் நுழைத்து, உருவாகும் மின்முனை அமைவுடன் ஒரு நோக்கீட்டு மின்முனையை இணைத்து, கரைசலின் pH மதிப்பை நிர்ணயிக்கலாம். ஓர் ஆன்டிமனி மின்முனையிலிருந்து மற்றொன்று, மின்னழுத்தத்தில் அதிகமாக வேறுபடுவதால், ஒவ்வொரு மின்முனையின் அழுத்தத் தையும் முதலில் நியமமாக்க வேண்டும். எனவே இதன் மின்னழுத்தத்தை,

$$E = A + B\log a_{H^+} \quad \ldots (9.60)$$

எனப் பொதுவாக எழுதலாம். இதில் A, B இரண்டும், மின்முனை யைத் தயாரிக்கும் முறை, அதனைப் பயன்படுத்தும் சூழ்நிலைகள் ஆகியவற்றைப் பொறுத்த இரண்டு மாறிலிகள்.

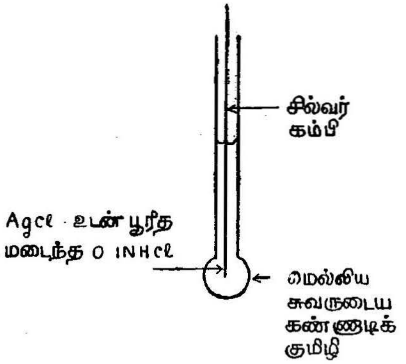
pH இரண்டு முதல் ஏழு வரை, ஆன்டிமனி மின்முனை சற்றுத் தோராயமாகப் பணியாற்றுகிறது. ஆனால் அதிக அமிலக்காரக் கரைசல்களில் விலகல்கள் விளைகின்றன. இத்தகைய சிக்கல்கள், அத்தகைய கரைசல்களில் ஆன்டிமனி ஆக்சைடு கரைவதால் ஒரு வேளை விளையலாம்.

இந்த மின்முனையை உருவாக்க, எந்தச் சிறப்பான நுணுக்கமும் தேவையில்லை என்பதாலும், அது சுலபமாக நச்சுத் தன்மையுறுவதில்லை என்பதாலும், மற்ற மின்முனைகளை விட இது பெரிதும் பயன்படுத்தப்படும். எனினும் துல்லியமான அளவீடுகளுக்கு இது உதவாது; தொழில் முறை pH கட்டுப்பாடுகளில், குறிப்பிட்ட ஒரே வகைப்பட்ட கரைசலின் pH மதிப்பை அடிக்கடி சரிபார்க்க வேண்டியிருக்கும்போது இது நன்கு பயன்படுகிறது.

கண்ணாடி (glass) மின்முனை

pH அளவீடுகளில் மிகப்பரவலாகப் பயன்படும் காட்டி மின்முனை இந்தக் கண்ணாடி மின்முனையே ஆகும். ஹேபெர், க்ளெமென்ஸீவிக்ஸ் (Klemensievicz) இருவரும், ஒரு கரைசலுக்கும், ஒரு கண்ணாடிச் சவ்வின் புறப்பரப்பிற்கும் இடைப்பட்ட மின்னழுத்த வேறுபாடு, கரைசலின் pH-ஐப் பொறுத்து நீள்முறையில் (linearly) மாறுபடுகிறது எனக் கண்டனர். இதன் அடிப்படையில்தான் கண்ணாடி மின்முனை உருவாக்கப்படுகிறது.

சாதாரணமாகப் பயன்படும் கண்ணாடி மின்முனைகளில் ஒரு மெல்லிய சுவராலான குமிழும் (bulb), அதில் மாறுத pH மதிப்புள்ள ஒரு கரைசலும், அதனுள் அமிழ்ந்திருக்கும் நிலையான மின் அழுத்தமுள்ள ஒரு மின்முனையும் அமைந்திருக்கும். (படம் 9.9)



படம் 9.9 கண்ணாடி மின்முனை

அநேகமாக அக்கரைசல் O.1N ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலமாகவும், மின்முனை சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடாகவும் இருக்கும்.

pH மதிப்பை அளவிட, கண்ணுடி மின்முனை பரிசோதனைக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்படும். அப்போது உருவாகும் மின்முனை அமைவை,

Ag;AgCl / O.1N HCl / கண்ணுடி / பரிசோதனைக் கரைசல்
(திண்)

எனக் குறிப்பிடலாம். சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை மாருத வினைவலிவுள்ள ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தில் அமிழ்ந் திருப்பதால், அதன் மின்னழுத்தம் மாருமல் இருக்கும். கண்ணுடி யின் அகப் பரப்பிற்கும், ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலக் கரைச லுக்கு மிடைப்பட்ட மின்னழுத்த வேறுபாடும் மாருமலேயே இருக்கும். ஏனெனில் கரைசலின் pH மதிப்பும் மாறுவதில்லை.

கண்ணுடியின் வெளிப்பரப்பிற்கும், பரிசோதனைக் கரைசலுக்கு மிடைப்பட்ட மின்னழுத்தம், கரைசலின் pH மதிப்பைப் பொறுத்தது. எனவே, அமைவின் மொத்த மின்னழுத்தம் பரிசோதனைக் கரைசலின் pH மதிப்பை மட்டுமே பொறுத் ததாகிறது.

கண்ணுடி மின்முனையை உருவாக்க மிகவும் தகுதியான கண்ணுடி, கார்னிங் (corning) 015 ஆகும்; இதில் 72% SiO_2, 22% Na_2O, 6% CaO ஆகியவை கலந்துள்ளன. இக்கண்ணுடியின் மின்தடை மிகக் குறைவானது. எனினும் அதன் மதிப்பு 10 முதல் 100 மெகோம்களுக்கு (M Ω) இடைப்பட்டதாகும். இக்காரணத் தால் கண்ணுடி மின்முனை அடங்கிய மின்கலங்களின் மின்உந்து விசையை அளவிட சிறப்பான, தனிப்பட்ட முறைகள் தேவைப் படுகின்றன. இத்தகைய உயர் உள்ளிடத் தடைபெற்ற மின்கலங் களின் மின்உந்துவிசைகளை அளவிட, சாதாரணமான மின்னழுத்த மானி முறைகள் தவறுள்ளவையாகவும் பொருளற்றவையாகவும் ஆகின்றன.

நாம் பொதுவாகப் பயன்படுத்தும் ஈடாக்கும் முறையில், கால்வனேமானியின் பூஜ்ய விலகல், சமானப் புள்ளியைக் காண உதவுகிறது. கால்வனேமானியின் வேலைத்திறன் எல்லையை ஓர் எடுத்துக் காட்டால் விளக்கலாம். பரிசோதனை மின்கலத்தின் உள்ளிடத்தடை 10^7 MΩ எனவும், நகரும் இணைப்பு சரியான சமானப் புள்ளியிலிருந்து 1 மில்லி வோல்ட் தள்ளியும் இருப்ப தாகக் கொள்வோம். பொதுவாக, சமானமில்லாத நிலை, கால்வனேமானியின் விலகலால் உணர்த்தப்படுகிறது. நாம் எடுத்துக் கொண்ட மேற்கோளில் 10^7Ω தடைக்குக் குறுக்கில்

10^{-3} V. அதிகமாக (அல்லது குறைவாக)ப் பொருத்தப்படுகிறது. எனவே கால்வனோமானியில் பாயும் மின்னோட்டத்தை ஓம் விதியின் மூலம் கணக்கிட்டால்,

$$I = E/R = \frac{10^{-3}\text{V.}}{10^{7}\,\Omega} = 10^{-10}\text{A. (ஆம்பியர்)} \ldots \quad (9.61)$$

எனக்கிடைக்கிறது. அதாவது மின்னழுத்தமானிப்பாலம் சமானத்திலில்லை எனக்காட்ட, கால்வனோமானி 10^{-10} ஆம்பியர் அளவு மின்னோட்டத்தைக் கண்டு பிடித்துக் காட்ட வல்லதாக இருக்க வேண்டும். கால்வனோமானி 10^{-10}A அளவை மட்டுமே காட்ட இயலும் எனின், இந்த மின்னழுத்தமானிக் கருவியைக் கொண்டு 1 மில்லி வோல்ட் வரைதான் அளக்க முடியும். இதிலிருந்து மின்கலத்தின் உள்ளிடத்தடை அதிகமாக ஆக, மின்உந்துவிசை அளவீட்டின் துல்லியம் குறைந்து கொண்டே செல்கிறது என அறியலாம்.

மின்னழுத்தமானிச் சுற்றில் பயன்படுத்தப்படும் சாதாரண கால்வனோமானியால், 10^{-7}A மின்னோட்டத்தைத் தான் கண்டு பிடித்துக் காட்ட இயலும்; எனவே இது, கண்ணாடி மின்முனையைப் பயன்படுத்தும்போது, பணியாற்ற இயலாது. உயர் மின்தடை உள்ள மின்கலங்களின் மின்உந்து விசையை அளவிடும்போது பொதுவாக ஒரு வால்வுப் பெருக்க மின்சுற்று (valve amplifying circuit) பயன்படுகிறது. இது, சமானத்துக் கொவ்வாத மின்னோட்டம் கால்வனோமானியில் பாய்வதற்கு முன்பு, அதனைப் பெருக்கமடையச் செய்கிறது. அத்தகைய மின்சுற்றுகளில், 0.01 pH அலகுக்கியைந்த 0.5 மி.வோ. மின்னழுத்த வேறுபாடுகளைச் சுலபமாக அளக்க இயலும்.

ஒரு கண்ணாடி மின்முனை, தன்னுடன் தொடர்புடைய கரைசலின் pH மதிப்பைப் பொறுத்து எவ்வாறு வெவ்வேறு மின்னழுத்தத்தைப் பெறுகிறது என்பதை விளக்க பல கொள்கைகள் தரப்பட்டிருக்கின்றன. இவையனைத்தும் சிக்கலானவை. இவற்றில் எந்த ஒன்றும் கண்ணாடி மின்முனையின் தன்மையையும், பணியாற்றும் விதத்தையும் சரிவர விளக்கவில்லை. ஒருவேளை கண்ணாடி மின்முனையின் pH உணர்வு (response), கண்ணாடியின் படிக அணிக் கோவை (crystal lattice)களுக்குள் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் நுழைவதால் விளையலாம். எல்லாக் கொள்கைகளும் ஒரு பொதுவான அம்சத்தைப் பெற்றிருக்கின்றன. அதாவது அவையனைத்தும், pH-ன் மீது மின்னழுத்தம் கொண்டுள்ள சார்பை

விளக்க ஒரே முடிபையே தருகின்றன; அது நெர்ன்ஸ்ட் சமன் பாட்டின் வடிவத்தையே பெறுகிறது:

$$E_G = E^\circ_G + \frac{RT}{F} \ln a_{H+} \qquad \ldots (9.62)$$

இதில் a_{H+} என்பது மின்முனைக்கு வெளிப்பக்கத்தில் உள்ள கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனி வினைவலிவைக் குறிக்கிறது. E°_G என்பது மற்றைய மின்முனைகளின் E° மதிப்பைப் போன்ற ஓர் உண்மையான மாறிலியல்ல; ஒரே மின்முனைக்கே, ஒவ்வொரு நாளும் வேவ்வேறு E°_G மதிப்புகள் உருவாகின்றன. ஏனெனில் இந்த E°_G மதிப்பு, கண்ணாடி மின்முனையின் சமச்சீர்மையற்ற (asymmetric) மின்னழுத்தத்தைத் தன்னுள் கொண்டிருக்கிறது; பிந்தைய மின்னழுத்தம் நேரத்தைப் பொறுத்து மாறுபடுவதால், E°_G மதிப்பும் நாளுக்கு நாள் மாறுபாடடைகிறது.

கண்ணாடி மின்முனையின் உள்ளும் புறமும், ஒத்த மின்முனைகள் இருக்குமானால், பின்வரும் மின்கல அமைவு உருவாகிறது.

Ag; AgCl | 0·1N HCl | கண்ணாடி | 0·1N HCl | AgCl; Ag
(திண்) (திண்)

இது குறையற்ற சமச்சீர்மையுடைய அமைப்பாதலால், இதன் மின்உந்து விசை பூஜ்யமாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் செய் முறையில் இது 0 முதல் 0.10 மி.வோ. வரை மின்னழுத்த வேறு பாடு காட்டுகிறது. இது கண்ணாடி மின்முனையின் உள் வெளிப் பரப்புகளின் மாறுபட்ட pH உணர்வுகளின் வேறுபட்டால் விளைகிறது. இதனையே மின்முனையின் சமச்சீர்மையின்மை மின்ன ழுத்தம் என்கிறோம். இது கண்ணாடியின் அகப்புறப் பரப்புகளின் வெவ்வேறு இழுவிசைகளின் (surface tensions) மாறுபாடுகளால் விளைவதாகக் கருதப்படுகிறது.

இவ்வாறாக, சமன்பாடு 9.62-ல் உள்ள E°_G-யின் மதிப்பை தீர்ணயிக்க, தெரிந்த pH மதிப்புகள் கொண்ட தாங்கல் (buffer) கரைசல்களைக் கொண்டு கண்ணாடி மின்முனையை முதலில் நியம மாக்க வேண்டும். எந்த pH எல்லைகளில் நாம் நமது அளவீடுகளை நிகழ்த்துகிறோமோ, அந்த எல்லைக்குட்பட்ட இரண்டு அல்லது மூன்று, வெவ்வேறு தாங்கற் கரைசல்களைக் கொண்டு E°_G-யின்

மதிப்பை நிர்ணயித்துக் கொள்ளுதல் நலம். கண்ணாடி மின் முனையின் சமச்சீர்மையிலா மின்னழுத்தம், மின்முனை எவ்வாறு கையாளப்படுகிறது என்பதையும் பொறுத்தது. எனவே மிக நீண்ட நேரம் pH மதிப்புகளை அளவிடும் போது குறைந்தது ஒரு மணிக்கு ஒருமுறையாவது அதன் E°_{G} மதிப்பை நிர்ணயித்து சரிபார்த்துக் கொள்வது நன்மையுடையது.

கண்ணாடி மின்முனை பல நன்மைகளையும், வசதிகளையும் உடையது. எலக்ட்ரான் நீக்கி-எலக்ட்ரான் ஏற்பிக் கரைசல் களில் இதனைச் சுலபமாகப் பயன்படுத்தலாம். இது பரிசோதனைக் கரைசலை மாசுறச் செய்வதில்லை; தானும் எவ்வித மின்முனை நச்சுப் பொருள்களாலும் சாதாரணமாக எளிதில் தூய்மையிழப் பதில்லை.

சாதாரணக் கண்ணாடி மின்முனை, 35°செ-க்குக் கீழ், 1—9 pH எல்லையில் நல்ல முடிவுகளைத் தரும். pH, 9-க்கு மேல், கரைசலின் H^+ அயனிகளைத் தவிர, மற்ற நேரயனிகளாலும் இம்மின்முனையின் மின்னழுத்தம் பாதிக்கப்படுகிறது. pH உணர்வில் விளையும் இந்தச் சிறு தவறுகள், கண்ணாடி மின்முனையின் படிக அணிக்கோவையுள் வேறு நேரயனிகளும் நுழைவதால் விளைகின்றன. இவ்விளைவு குறிப்பாக சோடியம் அயனிகள் கரைசலில் உயர் செறிவில் இருக்கும் போது விளைகின்றன. pH 9-க்கு மேற்பட்ட கரைசல் களுக்கு என, தனிப்பண்புடைய கண்ணாடிகளால் ஆன கண்ணாடி மின்முனைகள் உள்ளன. pH 1-க்குக் குறைவான அமிலக் கரைசல் களிலும் கண்ணாடி மின்முனை சிறு தவறுகளுக்கு இலக்காகிறது. இத்தவறுகள் எந்தக் குறிப்பிட்ட நேர் அல்லது எதிரயனிகளாலும் விளைவதில்லை ; சில சமயம் கண்ணாடி மின்முனையின் புறப்பரப்பின் மீது சில அயனிகள் பரப்புக் கவரப்படுவதால் (adsorbed) இவை விளைகின்றன.

கண்ணாடி மின்முனையை உபயோகப்படுத்துவதற்கு முன், இதனைச் சிறிதுநேரம் நீரில் அமிழ்த்தி வைக்கவேண்டும். (இதனை எப்போதும் உலர்ந்துவிடுமாறு விட்டுவிடக் கூடாது.) இப்படிச் செய்யின் சமநிலை எளிதில் எய்திவிடுகிறது. அது சிறு அளவுடைய தாக இருப்பதால், மிகவும் குறைந்த கன அளவுள்ள கரைசல் களிலும் இதனைப் பயன்படுத்த இயலும். இது இம்மின்முனை யின் சிறந்த பயன்களுள் ஒன்று. ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பை அளவிட இம்மின்முனையையும் காலமல் போன்ற நோக்கீட்டு மின்முனையையும் நேரடியாகக் கரைசலில் அமிழ்த்தி உருவாகும் மின்கலத்தை pH மானி போன்ற எலக்ட்ரானிக் கருவிகளுடன்

கண்ணாடி மின்முனை ⏞ (Ag ; AgCl | 0.1N HCl | கண்ணாடி) | கரைசல், (pH அளவிடப்பட வேண்டியது) ⏞ நோக்கீட்டு மின்முனை (0.1N KCl | Hg_2Cl_2 ; Hg)

Ag ; AgCl (திண்) | 0.1N HCl | கண்ணாடி | கரைசல், (pH அளவிடப்பட வேண்டியது) 0.1N KCl | Hg_2Cl_2 (திண்) ; Hg

இணைத்து pH மதிப்பை நேரடியாகக் கண்டுபிடிக்கலாம். இதற்காக முதலில் மூன்று, நான்கு தெரிந்த pH மதிப்புகள் கொண்ட தாங்கற் கரைசல்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. அவற்றுள் ஒரு கரைசலில் இவ்விரு மின்முனைகளும் அமிழ்த்தப் படுகின்றன. ஒரு pH மானியில் இவ்விரு மின்முனைகளும் இணைக் கப்படும். பின்னர் pH மானியில் உள்ள திருப்பியை பூஜ்யத்தில் வைத்து, pH பூஜ்யம் காட்டும் வரை அது தகுந்த திருப்பியைக் கொண்டு சரி செய்யப்படுகிறது. அடுத்து திருப்பியை pH அளவிடும் புள்ளிக்குத் திருப்பி, எடுத்துக் கொண்ட pH காட்டும் வரை pH மானியின் முள் மூன்றாவது திருப்பியின் உதவியால் சரி செய்யப்படுகிறது. இப்போது pH மானி நியமமாக்கப்பட்டு விட்டது. இனி மூன்றாவது திருப்பியை மாற்றவே கூடாது. பின்னர் வேறு இரு கரைசல்களையும் கொண்டு நாம் நியமமாக்கியது சரியா எனச் சோதிக்கலாம். ஒவ்வொரு முறை கரைசலை மாற்றும் போதும் மின்முனைகள் வாலை வடிநீரால் கழுவப்பட்டு மென்மை யான சவ்வுத் தாள்களால் ஈரம் நீங்குமாறு கவனமாகத் துடைக் கப்பட வேண்டும். பின்னர் எந்தக் கரைசலின் pH-ஐக் கண்டு பிடிக்கவேண்டுமோ அதில் இரு மின்முனைகளையும் அமிழ்த்தி இரண் டாவது திருப்பியை pH அளவிடும் புள்ளிக்குத் திருப்பினால், மானியின் முள் கரைசலின் pH-ஐ நேரடியாகக் காட்டும்.

கண்ணாடி மின்முனை அசெட்டிக் அமிலம், ஆல்கஹால் போன்ற தூய, நீரியமல்லாத கரைப்பான்களில் செயலாற்றாது. ஆனால் நீரும், அத்தகைய கரைப்பான்களும் சேர்ந்த கலவை களுக்குகந்தது.

இதுவரை pH அளவீடுகளுக்குகந்த பல மின்முனைகள் பற்றி விரிவாக ஆய்ந்தோம். தற்காலத்தில் நீரியக் கரைசல்கள் மட்டு மின்றி, கரைப்பான்களின் கலவைகளிலும் pH அளவீடுகள் மேற் கொள்ளப்படுகின்றன ; இத்தகைய கலவைகளில் pH பற்றிய நமது அடிப்படைக் கருத்தும் வரையறையும் எவ்வாறு பொருந்தி வருகின்றன என ஆய்வது பயனுள்ளது.

pH பற்றிய தற்காலக் கருத்துகள் :

ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பை

$$pH = -\log a_{H^+}$$

என நாம் வரையறுத்தாலும், ஹைட்ரஜன், க்வின்ஹைட்ரோன், கண்ணாடி ஆகிய மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் கரைசலின் H^+ அயனிக் கரைசலின் வினைவலிவைப் பொருத்திருப்பினும், ஒரு தனி மின்முனை அழுத்தத்தினை அளவிட இயலாமையால், மேற்கண்ட வரையறைக்குகந்த pH மதிப்பை நாம் நிர்ணயிக்க முடிவதில்லை. எனவே pH மதிப்பின் தற்கால வரையறை மேற்கண்டதினின்றும் சற்று மாறுபடுகிறது. இந்த வரையறை ஒரு செய்முறை சார்ந்த ஒன்று. அதாவது செய்முறை நிலைமைகளில் நாம் பின்பற்றும் முறைக்குகந்தது; இதனைப்பெற நாம் எந்தக் காட்டி மின்முனையை வேண்டுமானாலும் பயன்படுத்தலாம். நமது ஆய்வைச் சுலப மாக்க ஹைட்ரஜன் மின்முனையை எடுத்துக் கொள்வோம். பின் வரும் மின்கல அமைப்பைக் கவனிப்போம்.

$$\underset{\substack{(\text{வாயு};\\ 1\ \text{வ.ம.})}}{Pt;\ H_2} \;\Big|\; \text{கரைசல் } X \;\vdots\; \underset{(\text{கரைசல்})}{KCl} \;\Big|\; \underset{(\text{திண்})}{Hg_2Cl_2};\ Hg$$

கரைசல் X , pH அளவிடப் பட வேண்டிய ஒன்று ; இக் கலத்தில் திரவங்கள் கலக்கின்றன ; இதில் காலமல் நேர்த்துருவமாகிறது. எனவே மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை,

$$E_x = E_{Hg;\,Hg_2Cl_2} - E_{H_2} + E_{xj} \qquad \ldots \quad (9.63)$$

என ஆகும் ; E_{xj} என்பது திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் ஆகும்.

காலமல் மின்முனையின் மின்னழுத்தம்

$$E_{Hg_2Cl_2} = E^\circ_{Hg\,;\,Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F}\ln\left[a_{Cl^-}\right]_R$$

$\left[a_{Cl^-}\right]_R$ என்பது காலமல் மின்முனையில் குளோரைடு அயனிகளின் வினைவலிவு ஆகும். ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் 1 வ.ம. எனக் கொள்ளின், ஹைட்ரஜன் மின்முனை அழுத்தம்,

$$E_{H_2} = \frac{RT}{F}\ln\left(a_{H^+}\right)_x$$

இங்கு $(a_{H^+})_x$ என்பது கரைசல் X-ல் H^+ அயனியின் வினை வலிவு ஆகும். இவ்விரு சமன்பாடுகளையும் சமன்பாடு 9.63-ல் பதிலிட்டால்,

$$E_x = E^\circ_{Hg;\, Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \left[^{a}Cl^-\right]R - \frac{RT}{F} \ln \left[^{a}H+\right]_x + E_{xj} \quad \ldots \; (9.64)$$

திரவச்சந்தி மின்னழுத்தத்தையும், குளோரைடு அயனிகளின் வினைவலிவையும் அளவிடமுடியாதாகையால் சமன்பாடு 9.64-ஐப் பயன்படுத்தி $(^{a}H+)_x$-ன் மதிப்பை அளவிட முடியாது.

பரிசோதனைக் கரைசல் X-ஐ நீக்கிவிட்டு, மின்கலத்தில் ஒரு pH மதிப்பு தெரிந்த நியமக் கரைசல் S-ஐ வைப்பதாகக் கொள்வோம். உருவாகும்

Pt; H_2 (வாயு; 1 வ ம.)	|	கரைசல் S	⋮ KCl (கரைசல்)	| Hg_2Cl_2 (திண்)	; Hg

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை E_s, சமன்பாடு 9.64-இலிருந்து,

$$E_s = E^\circ_{Hg;\, Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \left(^{a}Cl^-\right)R - \frac{RT}{F} \ln \left(^{a}H+\right)_s + E_{sj} \quad \ldots \; (9.65)$$

எனக் கிடைக்கும், இங்கு $(^{a}H+)_s$ என்பது நியமக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனி வினைவலிவும், E_{sj} என்பது புதிய மின்கலத்தின் திரவச்சந்தி மின்னழுத்தமும் ஆகும். சமன்பாடு 9.65-ஐ, சமன்பாடு 9.64-இலிருந்து கழித்தால்

$$E_x - E_s = \frac{RT}{F} \ln \left(^{a}H+\right)_s - \frac{RT}{F} \ln \left(^{a}H+\right)_x + \left[E_{xj} - E_{sj}\right] \quad \ldots \; (9.66)$$

என ஆகும். இதில் திரவச்சந்தி மின்னழுத்த வேறுபாடு புறக்கணிக்கத் தக்க அளவுடையதெனவும், இரண்டு மின்கலங்களின் வெப்பநிலைகளும் சமம் எனவும் கொண்டால்,

$$E_x - E_s = \frac{RT}{F}\left[\ln\left(a_{H+}\right)_s - \ln\left(a_{H+}\right)_s\right]$$

$$= \frac{2.303\,RT}{F}\left[\log\left(a_{H+}\right)_s - \log\left(a_{H+}\right)_x\right]$$

$$= \frac{2.303\,RT}{F}\left(pH_x - pH_s\right) \quad \ldots \quad (9.67)$$

இதனை மாற்றி அமைப்பின்,

$$pH_x = pH_s + F\,\frac{\left(E_x - E_s\right)}{2.303\,RT} \quad \ldots \quad (9.67)$$

சமன்பாடு 9.67, pH-ன் தற்கால வரையறையைத் தருகிறது. இது ஒரு நடைமுறை வரையறை. மின்கலத்தில் pH மதிப்பு தெரியாத எந்தக் கரைசலையும் வைத்து மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடலாம். பின்னர் இதே முறையைக் கொண்டு, ஒரு தெரிந்த pH கொண்ட நியமக் கரைசலை வைத்து உருவாகும் புதிய மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடலாம். சமன்பாடு 9.67-ஐக் கொண்டு pH_x-க்கு ஓர் எண்ணைப் பெறலாம்.

இந்த எண் ஒரு கோட்பாட்டு உட்பொருளைப் பெற்றுள்ளது என நிச்சயமாகச் சொல்லமுடியாது. சமன்பாடு 9.66-ல் உள்ள திரவச்சந்தி வேறுபாட்டைப் புறக்கணித்தது நியாயமாக இருந்தாலொழிய நமக்குக் கிடைத்த எண்ணுக்கு எத்தகைய உட்பொருளும் இல்லை; அது வெறும் எண் தான்.

X, S ஆகிய இரு கரைசல்களும் ஒத்தவையாகவும், இரண்டின் அயனி வலிவுகளும் 0.1N-க்குக் குறைவாகவும் அவற்றின் pH 2-க்கும் 12-க்கும் இடைப்பட்டதாகவும் இருந்தால்தான் நாம் பயன்படுத்திய திரவச்சந்தி மின்னழுத்தங்கள் E_{sj}, E_{xj} இரண்டும் சமமாகும்.

இந்தச் சூழ்நிலைகளில் நமக்குக் கிடைத்த pH எண்ணுக்கு, நாம் முதலில் கண்ட விதிமுறை வரையறை வரிக்கும் உட்பொருள் தோராயமாக உண்டு எனக் கொள்ளலாம். இதுவும் நிச்சயம் என அறுதியிட்டுச் சொல்லமுடியாது. ஏனெனில் நியமக் கரைசலின் pH மதிப்பும் மரபு வழியைச் சார்ந்தே தரப்பட்டுள்ளது.

அமிலத்துவச் சார்பெண்கள் :

pH பற்றிய விதிமுறை வரையறையும், நடைமுறை வரையறையும் விளாவிய கரைசல்களுக்கும், விளாவிய நிலையில் அக்கரைசல்களின் pH மதிப்புடன் தொடர்புற்ற பல பண்புகளுக்கும் மட்டுமே பொருந்தி வருகிறது. கரைசல்களின் செறிவு அதிகமாகும் போது பல சிக்கல்கள் விளைகின்றன.

ஒரு கரைசலின் அமிலத் தன்மையுடன் தொடர்புற்ற இரண்டு பண்புகளை நாம் வேறுபடுத்தி அறிய வேண்டும். அவை, கரைசலின் மொத்த அமிலத்துவம், அமிலத்துவ மட்டம் என்பன. ஓர் எடுத்துக் காட்டைக் கொண்டு இவ்விரண்டையும் வேறுபடுத்திக் காட்டலாம்.

1 மோலர் $HClO_4$, 1 மோலர் HOAc ஆகிய இரண்டு அமிலங்களையும் ஒரே சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுக்கு எதிராகத் தரங்காணுவதாகக் கொள்வோம். இரண்டு அமிலங்களும் ஒரே அளவு காரத்துடன் வினைபுரிகின்றன. அதாவது இரு அமிலங்களின் மொத்த அமிலத்துவங்களும் (total acidities) ஒன்றே.

ஆனால் இவ்விரு அமிலங்களின், அமிலத்துவமட்டங்களும் (levels of acidity) வெவ்வேறாகின்றன. 1 மோலர் $HClO_4$ க்விேனலின் போன்ற காரங்களின் கரைசல் பண்புகளை அறியச் சிறந்த கரைப்பானாகப் பணியாற்றுகிறது.

சுக்ரோஸின் சுழிமாற்ற (inversion) வினையில் இவ்வமிலம் சிறந்த வினைவேக மாற்றி (catalyst) யாகப் பணியாற்றுகிறது. க்ரெஸால் சிவப்பு போன்ற காட்டிகளின் நிறமாற்றத்தை எளிதில் நிகழ்த்துகிறது. ஆனால் இம்மூன்று பண்புகளில் ஒன்றைக் கூட 1 மோலர் HOAc பெற்றிருக்கவில்லை. எனவே இரு அமிலங்களின் அமிலத்துவ மட்டங்களும் வேறுபடுகின்றன.

மற்றொரு மேற்கோளைக் கவனிப்போம். செறிந்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலம், அசேட்டோனைட்ரைல் கரைப்பானில் கரைந்த விளாவிய H_2SO_4, நீரிய H_2SO_4 ஆகிய மூன்று அமிலங்களில் முதலிரண்டிலும் அமிலத்துவ மட்டங்கள் அதிகம்; H^+ அயனிச் செறிவு அதிகமல்ல. ஆனால் மூன்றாவது அமிலத்தில் H^+ அயனிச் செறிவு அதிகம். எனவே H^+ அயனிச் செறிவு, செறிந்த கரைசல்களில் முக்கியத்துவமிழக்கிறது; அதாவது H^+ அயனியின் வினைவலிவைப் பொறுத்து வரையறுக்கப்படும் pH அளவுகளும் பொருளற்றுப் போய்விடுகின்றன.

அமிலத்துவ மட்டங்களை மூன்று பண்புகளால் உணரலாம். அவை : (1) மென் காரங்களுக்குக் கரைப்பானாக உதவும் திறன் (2) வினைவேக மாற்றப் பண்பு (3) காட்டிகளின் மீது வினை.

இத்தகைய கருத்துகளின் அடிப்படையில்தான் செறிந்த கரைசல்களின் அமிலத்துவப் பண்பை வெளிப்படுத்தப் பல புதிய சார்புகள் (functions) வரையறுக்கப்பட்டன. அவை அமிலத்துவச் சார்பெண்கள் (acidity functions) எனப்படுகின்றன. அவை பொதுவாக இரண்டு வகைப்படுகின்றன. அவை : மின்பகு முறை (electrometric) அமிலத்துவச் சார்பெண்கள், காட்டி (indicator) அமிலத்துவச் சார்பெண்கள் என்பன. அதாவது இந்தச் சார்பெண்கள் எவ்வாறு சோதனை முறைகளால் நிர்ணயிக்கப்படு கின்றன என்பதைப் பொறுத்து அவை இவ்வாறு வகைப்படுத்தப் பட்டிருக்கின்றன.

இவற்றுள் முதலாவது நாம் சற்று முன்பு கண்ட pH பற்றிய நடைமுறை வரையறையுடன் தொடர்புடையது. இரண்டாவதும் அதிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததும் காட்டி அமிலத்துவச் சார் பெண்களே.

முதன்முதலில் வரையறுக்கப்பட்டதும், மிக நன்றாகத் தெரிந்ததுமான காட்டி அமிலத்துவச் சார்பெண் ஹேமெட் (Hammett) டேரப் (Deyrup) ஆகிய இருவராலும் தரப்பட்டது. இது, அமிலத்துடன் வினைபுரியும் ஒரு மின் நடுநிலையுடைய காரம் B–யை நோக்கீடாகக் கொண்டு வரையறுக்கப்படுகிறது. இது, காரம் B-க்கு ஒரு புரோட்டானைத் தருவதற்குக் கரைசல் காட்டும் விழைவை அளவிடுகிறது. இந்த ஹேமெட் அமிலத்துவச் சார் பெண் H_0 எனக் குறிப்பிடப்படுகிறது. பின்வரும் சமநிலையைக் கவனிப்போம் :

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad \ldots \quad (9.68)$$

இதற்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டு :

$$C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+$$

இத்தகைய வினைகளின் சமநிலை மாறிலி :

$$K = \frac{[BH^+]}{[B]\ [H^+]} \cdot \frac{f_{BH^+}}{f_B\ f_{H^+}} \qquad \ldots \quad (9.69)$$

இங்கு f-கள் வினைவலிவுக் குணகங்கள். BH^+, B ஆகிய இரண் டின் செறிவுகளையும் துல்லியமான பகுப்பாய்வு முறைகளால்

நம்மால் அளந்தறிய இயலும். எனவே [BH+] / [B], K ஆகிய இரண்டு அளவுகளையும் மேலும் விளாவிய கரைசல்களில் மதிப் பிடக்கூடும். சமன்பாடு 9.69-ஐ

$$\log K - \log \frac{[BH^+]}{[B]} = - \log a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad \ldots (9.70)$$

என எழுதலாம். இங்கு H^+ அயனியின் வினைவலிவு a_{H^+}, $[H^+]$. f_{H^+}-க்குச் சமம். சமன்பாடு 9.70-ல் இடப்பக்கமுள்ள அளவுகள் பரிசோதனை மூலம் கண்டறியக் கூடியவை. எனவே எந்த ஒரு அமிலக் கரைசலிலும் ஒரு தகுந்த காட்டியைச் சேர்த்து, இரண்டு இனங்களின் செறிவுகளையும் அளவிடுவதன் மூலம், வலது பக்கமுள்ள சார்பை நாம் பெறமுடியும். இந்த, வலப்பக்கமுள்ள அளவே ஹேமெட் அமிலத்துவச் சார்பெண் என வரையறுக்கப்படு கிறது. எனவே

$$H_o \equiv - \log a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad \ldots (9.71)$$

இதனைத் தவிர வேறு சில அமிலத்துவச் சார்பெண்களும் வரை யறுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இவ்வாறு ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சார்பெண்கள் புழக்கத்திலிருப்பதன் காரணம், ஒவ்வொரு சார் பெண்ணும், காட்டிகள் ஈடுபடும் வெவ்வேறு வகைப்பட்ட சமநிலை களுடன் தொடர்பு கொண்டிருத்தலேயாகும்.

எடுத்துக் காட்டாக,

$$ROH + H^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O \quad \ldots (9.72)$$

என்ற சமநிலைக்கு, நாம் பயன்படுத்தும் சார்பெண்

$$H_R \equiv - \log \frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}} \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}} \quad \ldots (9.73)$$

என வரையறுக்கப்படுகிறது.

H_o-உடன் தொடர்பு கொண்ட வேறு சார்பெண்களும் சில சமயம் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக

$$h_o = \text{anti} \log [-H_o] \quad \text{அதாவது} \quad \ldots (9.74)$$

எதிர்மறை H_o மதிப்பின் எதிர் மடக்கை h_o எனப்படும்.

இந்த அமிலத்துவச் சார்பெண்கள் அனைத்தும் கரைசல் மேலும் மேலும் விளாவப்படும்போது, pH-உடன் ஒன்றிவிடுகின்றன.

செறிந்த அமிலக் கரைசல்களில் (1 M முதல் 9 M வரை) சில முக்கியமான வினைகளின் வினைத் தரத்தை (order of reaction) நிர்ணயிப்பதற்கும், பல சிக்கலான வினைகளின் வழிமுறைகளை அறிவதற்கும், வகைப்படுத்துவதற்கும் இந்த அமிலத்துவச் சார் பெண்கள் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

அமிலக்காரங்களின் பிரிகை மாறிலிகளை நிர்ணயித்தல் :

அமிலக்காரப் பிரிகை மாறிலிகளை நிர்ணயிக்க மூன்று வகைப் பட்ட முறைகள் பொதுவாகப் பயன்படுகின்றன. அவை, கடத்துதிறன் முறைகள், மின்உந்துவிசை முறைகள், ஒளியியல் முறைகள் என்பன. இவையனைத்தும் அமிலம் காரம் இரண்டிற் கும் பொருந்துகின்றன. எனவே ஏதேனும் ஒரு சேர்மத்திற்கான அடிப்படைக் கருத்துகள், சமன்பாடுகள், முறைகள் ஆகியவை மற்றொன்றிற்கும் பொருந்தி வருகின்றன. இங்கு, மின்உந்து விசை முறையைக் கொண்டு ஓர் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியை நிர்ணயித்தலை விரிவாக ஆய்வோம்.

துல்லியமான முறை :

இம்முறையில் திரவச் சந்தியற்ற மின்கலங்கள் பயன்படு கின்றன.

Pt ; H_2	| HA ,	NaA ,	NaCl	| AgCl ; Ag
(வாயு; 1 வ.ம.)	(m_1)	(m_2)	(m_3)	(திண்)

என்ற மின்கலத்தில் HA, m_1 மொலாலிட்டி பெற்றுள்ள ஓர் அமிலம். NaA, m_2 மொலாலிட்டி உடைய அதன் சோடியம் உப்பாகும்.

இதில் சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு மின்முனை நேர்த்துருவ மாகும். எனவே மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{AgCl} - E_{H_2}$$

சில்வர்-சில்வர் க்ளோரைடு, ஹைட்ரஜன் மின்முனை அழுத்தங் களாவன :

$$E_{AgCl} = E^\circ_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E_{H_2} = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் 1 வ.ம. எனின்

$$E_{மி.க.} = E^{\circ}_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$$

அல்லது

$$\frac{F\left(E_{மி.க.} - E^{\circ}_{AgCl}\right)}{RT} = -\ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$$

வினைவலிவுகளை, வினைவலிவுக் குணகங்கள் கொண்டு பதிலிட்டால்,

$$\frac{F\left[E_{மி.க.} - E^{\circ}_{AgCl}\right]}{RT} = -\ln m_{H^+} \cdot m_{Cl^-} - \ln \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \quad \ldots (9.75)$$

என ஆகும். இதே போல அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியையும் வினைவலிவுக் குணகங்களைப் பயன்படுத்தி எழுதும்போது,

$$Ka = \frac{m_{H^+} \cdot m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \ldots (9.76)$$

என ஆகும். இதன் மடக்கையைக் காணும்போது,

$$\ln Ka = \ln \frac{m_{H^+} \cdot m_{A^-}}{m_{HA}} + \ln \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \ldots (9.77)$$

என ஆகும். சமன்பாடு 9.75-இலிருந்து சமன்பாடு 9.77-ன் இடப் பக்கத்தைக் கழித்து, சமன்பாடு 9.75-க்கு சமன்பாடு 9.77-ன் வலப்பக்கத்தைக் கூட்டும்போது

$$\frac{F\left[E_{மி.க.} - E^{\circ}_{AgCl}\right]}{RT} = -\ln \frac{m_{HA}\, m_{Cl^-}}{m_{A^-}} - \ln \frac{\gamma_{HA}\, \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \ln Ka$$

என நமக்குக் கிடைக்கிறது.

அல்லது

$$\frac{F\left[E_{மி.க.} - E^{\circ}_{AgCl}\right]}{2.303\,RT} + \log \frac{m_{HA}\, m_{Cl^-}}{m_{A^-}} = -\log \frac{\gamma_{HA}\,\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{A^-}} - \log Ka \quad \ldots \quad (9.78)$$

ஆகும்.

பல்வேறு மொலாலிட்டிகள் m_1, m_2, m_3 ஆகியவற்றில் மின் கலத்தின் மின்உந்துவிசையை அளவிட்டு சமன்பாடு 9.78-ன் இடப் பக்கத்தை மதிப்பிடலாம். இதனை, கரைசலின் அயனி வலிவுக்கு எதிராக வரைபடத்திலிட வேண்டும். பூஜ்ய அயனி வலிவில் வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஒன்று ஆகிவிடுகின்றன. எனவே சமன் பாடு 9.78-ன் வலப்பக்கம் — log Ka-க்குச் சமமாகிறது. எனவே வரைபடத்தின் கோட்டை, பூஜ்ய அயனி வலிமைக்கு நீட்டிக் கிடைக்கும் இடைவெட்டு — log Ka-வைக் கணக்கிட உதவுகிறது. இதிலிருந்து Ka-வை அறிந்து கொள்ளலாம்.

m_1, m_2, m_3 ஆகிய மூன்று மொலாலிட்டிகளையும் பின் வருமாறு கணக்கிடலாம். விளாவிய கரைசல்களில், சோடியம் குளோரைடு முழுதும் பிரிகையுறுவதாகக் கருதப்படுகிறது. எனவே

$$m_{Cl^-} = m_3. \quad \ldots \quad (9.79)$$

அமிலம் HA, H^+, A^- அயனிகளாக ஒரு பகுதியே பிரிகையுற் றிருக்கும். இவ்வாறு விளையும் H^+ அயனியின் மொலாலிட்டி m_{H^+}; அமிலத்தின் சமன்பாட்டு மொலாலிட்டி m_1. எனவே பிரிகையுறாத அமில மூலக்கூறுகளின் மொலாலிட்டி,

$$m_{HA} = m_1 - m_{H^+} \quad \ldots \quad (9.80)$$

இந்த A^- அயனிகள், உப்பு NaA-யின் பிரிகையிலிருந்து ஒரு பகுதியும், அமிலம் HA-யின் சிறிதளவு பிரிகையிலிருந்து ஒரு பகுதியும் விளைகின்றன. எனவே

$$m_{A^-} = m_2 + m_{H^+} \quad \ldots \quad (9.81)$$

m_{H^+} எவ்வளவு என அறிந்து கொள்வது மிகவும் அவசிய மாகிறது. அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 10^{-4}-க்கு அதிகமாக

இல்லாவிடின், Ka-வின் தோராயமான மதிப்பிலிருந்து, போதுமான அளவு துல்லியமான m_{H^+} மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

அதாவது,

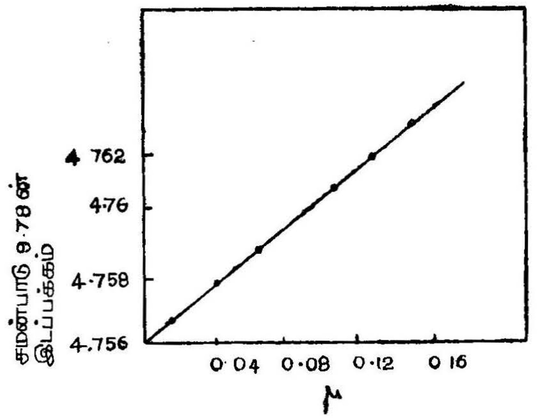
$$Ka \simeq \frac{m_{H^+} \, m_{A^-}}{m_{HA}} \quad \dots (9.82)$$

இங்கு $m_{A^-} \simeq m_2$, $m_{HA} \simeq m_1$ என வைப்பின்,

$$m_{H^+} \simeq Ka . \frac{m_1}{m_2} \quad \dots (9\ 83)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

செய்முறையில் அமில - உப்பு விகிதம், m_1/m_2-வை, பொதுவாக ஒன்று என மாறாமல் வைத்து, சோடியம் க்ளோரைடின் வெவ்வேறு செறிவுகளைக் கொண்டு, கரைசலின் அயனி வலிமை மாற்றப்படுகிறது. இவ்வாறு அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 1.754×10^{-5} என 25° செ-ல் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. (படம் 9.10)



படம் 9.10. அசெட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி

இந்த முறை, 10^{-4} முதல் 10^{-5} வரை பிரிகை மாறிலிகள் உடைய அமிலங்களுக்கு மட்டுமே பொருந்தும். இவற்றை விட வன்மை மிக்க அமிலங்களுக்கு m_{H^+}-ஐக்கணக்கிடுதல் சிக்கலானது.

இவற்றை விட வன்மை குறைந்த அமிலங்களுக்கு, $HA+H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+}+A^{-}$ என்ற சமநிலையைத் தவிர, மற்றொரு சமநிலையும் கருத்தில் கொள்ளப்பட வேண்டும். அதாவது

$$A^{-} + H_2O \rightleftharpoons OH^{-} + HA. \qquad \ldots (9.84)$$

இந்தச் சமநிலையில் கரைப்பானான நீர், ஓரளவு அமிலமாகச் செயலாற்றுகிறது; இதனை A^{-}-ன் நீராற்பகுத்தலாகவும் கருதலாம். எனவே, HA-வின் சமன்பாட்டு மொலாலிட்டி m_1 எனின்

$$m_{HA} = m_1 - m_{H^+} + m_{OH^-} \qquad \ldots (9.85)$$

ஏனெனில், பிரிகைச் செயல் முறையில் HA வினையுறுகிறது; அதே நேரத்தில் நீராற்பகுத்தல் வினையில் அது வினை பொருளாகிறது; அது உருவாகும் அளவு H^+, OH^- அயனிகள் உருவாகும் அளவுக்குச் சமமாகிறது.

மேலும் உப்பு NaA-யின் மொலாலிட்டி m_2 என்றால்,

$$m_{A^-} = m_2 + m_{H^+} - m_{OH^-} \qquad \ldots (9.86)$$

ஆகும். இங்கு, பிரிகை வினையில் A^- உருவாகிறது; நீராற்பகுத்தலில் வினைபடு பொருளாகிறது.

அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி 10^{-5}-ஐ விட அதிகமாகவும் m_1/m_2 விகிதம் ஏறக்குறைய ஒன்று ஆகவும் இருப்பின் கணக்கீடுகளில் m_{OH^-}-ன் மதிப்பு 10^{-9}-ஐ விடக் குறைவானது எனக் காட்டுகின்றன. எனவே இந்த எண்கூறு, m_{HA}, m_{A^-} ஆகியவற்றைத் தரும் கோவைகளில் புறக்கணிக்கப்பட்டு விடுகிறது. இதையே நாம் சற்று முன்பு பின்பற்றினோம்.

பிரிகை மாறிலி 10^{-5}, 10^{-9} இரண்டுக்கும் இடைப்படும் m_1/m_2 விகிதம் ஏறத்தாழ ஒன்றாகவும் இருப்பின், $m_{H^+} - m_{OH^-}$, புறக்கணிக்கத் தக்க அளவு குறைந்த மதிப்புடையதாகிறது. எனவே m_{HA}, m_{A^-} ஆகியவை முறையே, m_1, m_2-க்குச் சமம் ஆகின்றன.

மேலும் வன்மை குறைந்த அமிலங்களுக்கு, m_{H^+} மிக மிகக் குறைந்த மதிப்பைப் பெறுகிறது. எனவே m_{OH^-}-உடன் ஒப்பிடும்

போது இதனைப் புறக்கணித்து விடலாம். இப்போது

$$m_{HA} = m_1 + m_{OH^-} \quad \ldots (9.87)$$

$$m_{A^-} = m_2 - m_{OH^-} \quad \ldots (9.88)$$

இங்கு, m_{HA}, m_{A^-} ஆகியவற்றை நிர்ணயிக்கத்தேவையான m_{OH^-} மதிப்புகளை, $m_{H^+} . m_{OH^-} = 10^{-14}$ ... (9.89)

என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து பெறலாம்.

இவ்வாறு வன்மை குறைந்த அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகளைத் துல்லியமாகக் கணக்கிடலாம். இதே முறையை ஓரளவுக்குப் பின்பற்றி காரங்களின் பிரிகை மாறிலிகளையும் கணக்கிடலாம். மேலும், பல்காரத்துவ அமிலங்களுக்கும் இதனைப் போன்ற ஒரு முறையே பின்பற்றப்படுகிறது. ஆனால் இங்கு படிப்படியாகப் பிரிகையுறும் எல்லா நிலைகளையும் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். மேலும், இம்முறையில் டிபை-ஹ்யுக்கல் கொள்கையும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

தோராயமான முறை

பல்வேறு காரணங்களால், திரவச்சந்தியற்ற மின்கலத்தை அமைத்து வரிசையாகப் பல அளவீடுகளை நிகழ்த்துவது கடினமாகவோ, அன்றி சிலசமயம் அவ்வளவு துல்லியமான மதிப்புகள் தேவையற்றதாகவோ இருக்கும்போது, நாம் தோராயமான மின் உந்துவிசை முறைகளைப் பின்பற்றலாம்.

இம்முறையில், தெரிந்த அளவுள்ள மென் அமிலங்களுக்கு, வரையறுத்த அளவு வன்காரத்தை படிப்படியாகச் சேர்ப்பதனுல் கிடைக்கும் வரிசையான அமில உப்புக் கலவைகளின் H^+ அயனி வினைவலிவு தகுந்த மின்கலம் கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

வன்மை மிகவும் அல்லது கணிசமாகக் குறைந்த அமிலம் HA-வின் தொடக்கச் செறிவு (மொலாலிட்டி) a எனக் கொள்வோம். இதில் சேர்க்கப்படும் ஒரு வன்மைமிக்க ஒற்றை அமிலத்துவக் காரம் MOH-ன் அளவு b எனவும் கொள்வோம். $b < a$-ஆக இருக்கும். நிகழும் அமிலக்கார வினையை,

$$HA + M^+ + OH^- \rightarrow M^+ + A^- + H_2O$$

எனக் கொள்ளலாம். எல்லா அமிலமும் நடுநிலையாக்கப் படுவதில்லை. மீதமிருக்கும் அமிலத்தின் சிறிதளவு

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

எனப் பிரிகையுறலாம். அதே போல சிறிதளவு உப்பு நீராற்பகுத்தலிலும் ஈடுபடலாம்.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

எனவே கரைசலில், பிரிகையுறாத HA மூலக்கூறுகள், H^+ அயனிகள், OH^- அயனிகள், A^- அயனிகள், M^+ அயனிகள் ஆகியவை அடங்கியிருக்கின்றன. கரைசல் மின்நடுநிலைமையுடையதாக இருக்க வேண்டும் ஆதலால், எல்லா நேர் மின்சுமைகளின் கூடுதலும், எல்லா எதிர் மின்முனைகளின் கூடுதலுக்கும் சமமாக இருக்க வேண்டும். n என்பது அயனிகளின் மோல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பதாகக் கொள்ளின்

$$n_{M^+} + n_{H^+} = n_{A^-} + n_{OH^-} \quad \dots (9.90)$$

M^+-ன் மோல்களின் எண்ணிக்கை, சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாக இருக்க வேண்டும்.

எனவே,

$$b + n_{H^+} = n_{A^-} + n_{OH^-} \quad \dots (9{\cdot}91)$$

கரைசலிலுள்ள A^- அயனிகள், முதன் முதலில் இருந்த அமிலத்திலிருந்து வந்திருக்க வேண்டும். ஆகவே

$$a = n_{HA} + n_{A^-} \quad \dots (9.92)$$

n_{HA} என்பது, கரைசலிலுள்ள பிரிகையுறு அமிலத்தின் மோல்களின் எண்ணிக்கையாகும்.

அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி,

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

$$= a_{H^+} \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \dots (9.93)$$

கரைசலிலுள்ள கரைப்பானின் எடையை w கிலோ கிராம் எனக் கொண்டால்,

$$n_{A^-} = w\, m_{A^-}$$

$$n_{HA} = w\, m_{HA}$$

சமன்பாடு 9.93-ன் பகுதி விகுதிகளிரண்டையும் w-ஆல் பெருக்கும் போது,

$$Ka = a_{H^+} \frac{w\, m_{A^-}}{w\, m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

$$= a_{H^+} \frac{n_{A^-}}{n_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \ldots (9.94)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

சமன்பாடு 9.91-இலிருந்து

$$n_{A^-} = b + n_{H^+} - n_{OH}$$

சமன்பாடு 9.92-இலிருந்து

$$n_{HA} = a - n_{A^-}$$

$$= a - b - \left(n_{H^+} - n_{OH^-}\right)$$

இதனைச் சமன்பாடு 9.94-ல் பதிலிட்டால்,

$$Ka = a_{H^+} \cdot \frac{b + n_{H^+} - n_{OH^-}}{a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-})} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

அல்லது,

$$a_{H^+} = Ka \frac{a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-})}{b + n_{H^+} - n_{OH^-}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad \ldots (9.95)$$

ஆனல் $n_{H^+} = wm_{H^+}$; $n_{OH^-} = wm_{OH^-}$; எனவே

$$a_{H^+} = Ka \frac{a-b-w(m_{H^+} - m_{OH^-})}{b + w(m_{H^+} - m_{OH^-})} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad \text{... (9.96)}$$

ஒரு புதிய அளவு B-ஐ இங்கு பயன்படுத்தலாம்;

$$B \equiv b + wm_{H^+} - wm_{OH^-} \quad \text{... (9.97)}$$

எனவே சமன்பாடு 9.96-ஐ

$$a_{H^+} = Ka \frac{a-B}{B} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}$$ என எழுதலாம். ... (9.98)

மடக்கை காணின்,

$$\log a_{H^+} = \log Ka + \log \frac{a-B}{B} + \log \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad \text{...(9.99)}$$

அல்லது,

$$pH = p\,Ka + \log \frac{B}{a-B} + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \text{... (9.100)}$$

இது, ஹெண்டெர்ஸன் (Henderson) ஹேஸல்பால்ஷ் (Hassel balsch) சமன்பாடு என அழைக்கப்படுகிறது. இதனைத் தோராயமாக

$$pH = p\,Ka + \log \frac{b}{a-b} \quad \text{... (9.101)}$$

எனவும் எழுதலாம். இச்சமன்பாடு pH 4 முதல் 10 வரை பொருந்தும். ஏனெனில் அப்போது m_{H^+} 10^{-4} முதல் 10^{-10} வரை இருக்கும். இதனல் சமன்பாடு 9.97-ல் $wm_{H^+} - wm_{OH^-}$ புறக்கணிக்கத்தக்க அளவு குறைந்து விடுகிறது.

செய்முறையில் பின்வரும் மின்கலம் அமைக்கப்படுகிறது.

Pt; H_2 (வாயு; 1வ.ம.)	H^+ சோதனை மென் அமிலம்	‖ KCl (0.1N)	AgCl ; Ag (திண்)

எந்த மென் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியை நிர்ணயிக்க வேண்டுமோ, அதனை குறிப்பிட்ட அளவு ஹைட்ரஜன் மின்முனைக் கலத்தில் எடுத்துக் கொண்டு, நியம வன்காரக் கரைசலை சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்து, ஒவ்வொரு முறையும் மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை அளவிடப்படும். இவ்வாறு மின்னழுத்த மானி முறையில் தரம் பார்த்து அறியப்பட்ட வன்காரப் பருமன், எடுத்துக் கொண்ட மொத்த அமிலச் செறிவுக்கும் இயைந்த அளவாகும். எனவே அதனை a எனக் கொள்ளலாம். ஒவ்வொரு முறையும் சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவு b எனின், அதற்கியைந்த உப்பே உருவாகியிருக்கும். எனவே உப்பின் செறிவின் அளவை b தருவதாகக் கொள்ளலாம். $b<a$ ஆதலால், உப்பாகாத அமிலம் மின்கலத்தின் ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனைக் கலத்தில் மீதமிருக்கும். அதன் செறிவின் அளவை a—b எனக் கொள்ளலாம். ஆகவே உண்டான உப்பின் செறிவு, b = *[உப்பு]*. மீதமிருக்கும் அமிலத்தின் செறிவு, *(a—b) = [அமிலம்]*. இதனை, சமன்பாடு ***9.101*-ல்** பொருத்தினால்

$$pH = pKa + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{அமிலம்}]}^{*} \qquad \ldots \quad [9.102\,(1)]$$

$$= pKa + \log \frac{\text{சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவு}}{[\text{நடு நிலைமை கன அளவு} - \text{சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவு.}]} \qquad \ldots \quad (9.103)$$

சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் அளவு, நடுநிலைமைக் கன அளவில் பாதி எனின் மேற்கண்ட சமன்பாடு

$$pH = pKa \qquad \ldots \quad (9.104)$$

என ஆகும். ஆகவே, ஒரு மென் அமிலத்தின் pKa மதிப்பு, சமான அளவில் பாதி கன அளவுள்ள வன்காரம் சேர்க்கப்பட்ட மென் அமிலக் கரைசலின் pH மதிப்புக்குச் சமமாகிறது. இது ஒரு தோராயமான முறை; pH, சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவு இரண்டையும் வரைந்த வரைபடத்தில், அரை நடுநிலையாக்கல் புள்ளிக்குகந்த pH மதிப்பு *4* முதல் ***10*-க்குள்** இருப்பின், கிடைக்கும் மதிப்பு மென் அமிலத்தின் pKa மதிப்பைத் தரும்.

---

* காரத்திற்குப் பொருத்தும்போது இதனை

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{காரம்}]} \qquad \ldots \quad [9.102\,(2)]$$

என எழுதலாம்.

சமன்பாடு 9.97-ல் B-யின் மதிப்பு, கரைசலின் H^+ அயனிச் செறிவைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. H^+ அயனிச் செறிவு 10^{-4}-கி. அயனி. லிட்டர்$^{-1}$-ஐவிட அதிகமாயிருப்பின் அமிலம் இடைநிலை வன்மையுடையது எனக்கொள்ளலாம். அப்போது OH^- அயனிச் செறிவு 10^{-10}-ஐ விடக் குறைவாகிவிடும். எனவே wm_{H^+} - உடன் ஒப்பிடும் போது அதனைப் புறக்கணித்துவிடலாம். எனவே $B = b + wm_{H^+}$ என ஆகும்.

மாறாக மிகவும் மென்மையான அமிலத்திற்கு, H^+ அயனிச் செறிவு 10^{-10} கி. அயனி. லிட்டர்$^{-1}$–ஐ விடக் குறைவாக இருக்கும் போது wm_{H^+} - மதிப்பைப் புறக்கணித்து விடலாம். அப்போது $B = b + wm_{OH^-}$ என ஆகிறது.

இம்மதிப்புகளை டிபை - ஹ்யூக்கல் கொள்கையின் உதவியால் அறிந்து சமன்பாடுகளில் பயன்படுத்த வேண்டும்.

pK மதிப்புகளும் அமிலக்கார வன்மைகளும் :

அமிலங்கள், காரங்கள் இவற்றின் பிரிகைமாறிலிகளைக் கொண்டு அவற்றின் வன்மைகளை அறிந்து கொள்ளலாம். பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு அதிகமாயின் அப்பொருள் வன்மை மிக்கது எனப் பொருள். ஒப்பீடுகளைச் சுலபமாக்கி, முடிவுகளை வசதியாகப் பெற பிரிகை மாறிலிகளை, சேர்மங்களின் pK_a அல்லது pK_b மதிப்புகளாக அட்டவணைப் படுத்துவர்.

ஓர் அமிலத்தின் pK_a மதிப்பு அதிகமெனின் அது வன்மை குறைந்தது எனவும் அதன் கார இணை வன்மை மிகுந்தது எனவும் பொருள்படும். ஒரு காரத்தின் pK_b மதிப்பு குறைவு எனின் அதன் வன்மை மிக அதிகம். அதாவது அதன் இணை அமிலத்தின் வன்மை அதிகம் ஆகும். காரங்களின் வன்மையை ஒப்பிடும் போது அவற்றின் pK_b மதிப்புகளுக்குப் பதிலாக, அவற்றின் இணை அமிலங்களின் pK_a மதிப்பாக ஒப்பிடுவது மரபு.

சில அமிலங்கள், காரங்களின் pK_a மதிப்புகள் அட்டவணைகள் இ, 15, இ. 16-ல் தரப்பட்டுள்ளன.

நீரின் அயனிப் பெருக்கம் :

நீரின் அயனிப் பெருக்க மாறிலியை திரவச்சந்தியுள்ள மின் கலங்களின் உதவியால் தோராயமாக நிர்ணயிக்கலாம். இது மிகப் பழைமையான முறை.

$$\begin{array}{llll} Pt\,;\,H_2 & |\ KOH & \|\ HCl & |\ H_2\,;\,Pt \\ (\text{வாயு}; & |\ \ 0.01M & \|\ 0.01M & |\ \ (\text{வாயு}; \\ 1\ \text{வ.ம.}) & & & \ \ 1\ \text{வ.ம.}) \end{array}$$

என்ற செறிவு மின்கலத்தில், இரு ஹைட்ரஜன் மின்முனைகளிலும் உள்ள ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் 1 வ.ம. இருக்கும் போது, மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை ஹைட்ரஜன் அயனிக் கரைசல்களின் வினைவலிவு வேறுபாட்டைப் பொறுத்து அமைகிறது. திரவச்சந்தி மின்னழுத்தம் முழுதும் நீக்கப்பட்டு விட்டது எனக் கொண்டால்,

$$E_{\text{மி.க}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{H^+}}{a'_{H^+}} \qquad \ldots (9.105)$$

எனப்பெறலாம்.

a''_{H^+}, a'_{H^+} என்பவை முறையே அமிலக் காரக் கரைசல்களில் உள்ள H^+ அயனிச் செறிவுகள் ஆகும். பிந்தைய கரைசலில்,

$$K_w = a'_{H^+} \,.\, a'_{OH^-} \,.$$

எனவே $$a'_{H^+} = \frac{K_w}{a'_{OH^-}} \,.$$ இதனை

சமன்பாடு 9,105-ல் a_{H^+}-க்காகப் பதிலிடின்

$$E_{\text{மி.க.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{H^+} \,.\, a'_{OH^-}}{K_w} \qquad \ldots (9.106)$$

அயனி வினைவலிவுகள், கரைசல்களின் சராசரி அயனி வினைவலிவுகளுக்குச் சமம் எனக் கொண்டு,

$$E_{மி.க.} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(a_{\pm}\right)'' \left(a_{\pm}\right)'}{K_w} \quad \ldots \quad (9.107)$$

எனப்பெறலாம். இங்கு $\left(a_{\pm}\right)''$ $\left(a_{\pm}\right)'$ என்பவை முறையே HCl, KOH கரைசல்களின் சராசரி வினைவலிவுகள் ஆகும். எனவே மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை அளவிடின் K_w-ஐச் சுலப மாகக் கணிக்கலாம். 25°செ-ல் $E_{மி.க.} = 0.5874$ V. எனவும், $a_{\pm}' = a_{\pm}'' = 0{\cdot}0093$ எனவும் கொண்டால் 25°செ-ல் $K_w = 1{\cdot}01 \times 10^{-14}$ எனக் கிடைக்கிறது. இது தோராயமான மதிப்பு.

Kw-யின் துல்லியமான மதிப்புகளை நிர்ணயிக்கப் பயன் படுத்தும் ஒரு திருப்திகரமான முறையில், திரவச்சந்தியற்ற மின் கலங்கள் பயன்படுகின்றன.

Pt ; H_2	KOH	KCl	AgCl ; Ag
(வாயு; 1 வ.ம.)	$(m_1)'$	(m_2)	(திண்)

இங்கு Ag–AgCl நேர் மின்முனையாகிறது. ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் 1 வ.ம. எனின்,

$$E_{மி.க.} = E_{AgCl} - E_{H_2}$$

தனித்தனி மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் :

$$E_{AgCl} = E^{\circ}_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$E_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

எனவே,

$$E_{மி.க.} = E^{\circ}_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}\, a_{Cl^-} \quad \ldots \quad (9.108)$$

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \text{ ஆதலால்,}$$

$$E_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln Kw - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

$$= E^\circ_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln Kw - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}}$$

$$- \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \quad \ldots \; (9.109)$$

இதனை மாற்றி அமைப்பின்,

$$E_{\text{மி.க.}} - E^\circ_{AgCl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = - \frac{RT}{F} \ln Kw$$

$$- \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \quad \ldots \; (9.110)$$

பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடும், பொட்டாசியம் குளோரைடும் முழுதும் பிரிகையுற்றது எனக் கொண்டால்,

$$m_{OH^-} = m_1$$

$$m_{Cl^-} = m_2$$

எனவே இவற்றைச் சமன்பாடு *9.110*-ல் பதிலிட்டு,

$$\frac{F\,(E_{\text{மி.க.}} - E^\circ_{AgCl})}{2.303\,RT} + \log \frac{m_2}{m_1} = - \log Kw$$

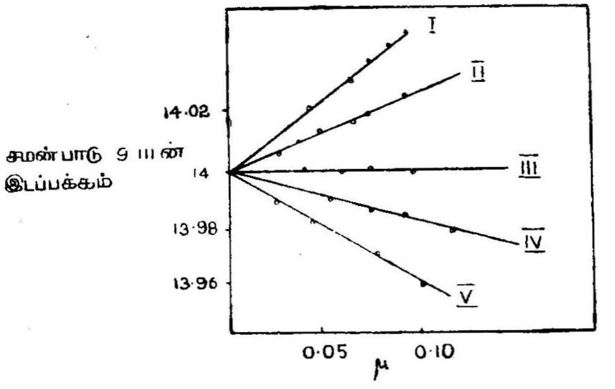
$$- \log \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \quad \ldots \; (9.111)$$

எனப் பெறலாம்.

பூஜ்யச் செறிவில் வினைவலிவுக் குணகங்கள் ஒன்று ஆகிவிடுகின்றன. எனவே சமன்பாடு *9.111*-ன் வலப்பக்கம் $-\log Kw$ என

ஆகும். இச்சமன்பாட்டின் இடப்பக்கத்தை அயனி வலிவுக்கு எதிராக வரைபடத்திலிட்டால், கிடைக்கும் இடைவெட்டு —log Kw-ஐத் தரும்.

ஸீஸியம் (I), பொட்டாசியம் (II), சோடியம் (III), பேரியம் (IV), லிதியம் (V) க்ளோரைடுகளும், இயைந்த ஹைட்ராக்ஸைடுகளும் அடங்கிய பல்வேறு மின்கலங்களின் மின்உந்து விசை அளவீடுகளால் விளைந்த முடிவுகள் வரைபடத்தில் (படம் *9.11*) தரப்பட்டுள்ளன. முடிவிலா வளாவலில் கிடைக்கும் —log Kw மதிப்பின் துல்லியம் குறிப்பிடத்தக்கது. இவ்வாறு *25*°செ-ல் பெற்ற மதிப்பு: 1.008×10^{-14}.



படம் 9.11 நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை நிர்ணயித்தல்

டிபை-ஹ்யூக்கல் கொள்கையைக் கொண்டும் வேறு ஒரு முறையால் Kw-ஐ நிர்ணயிக்கலாம்.

அயனிப் பெருக்கமும் வெப்ப நிலையும்

மற்ற எந்தச் சமநிலை மாறிலியையும் போல, நீரின் அயனிப் பெருக்கமும் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுகிறது. *100*° செ-ல் நீரின் அயனிப்பெருக்கம் 50×10^{-14} ஆக உயருகிறது. ஹார்னெட் (Harned), ஹேமெர் (Hamer) ஆகிய இருவரின்படி *0*° முதல் *35*°-க்குள், அயனிப்பெருக்கத்தையும் வெப்பநிலையையும்,

$$\log Kw = -\frac{4787.3}{T} - 7.1321 \log T - 0.010365T + 22.801 \quad \ldots (9.112)$$

என்ற தொடர்பால் இணைக்கலாம்.

இத்தொடர்பிலிருந்து, வினை சம கனஅளவுக் கோட்டுச் சமன்பாடு,

$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ -ஐக் கொண்டு, நீர் அயனியாதலின் வெப்ப மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். அவையாவன:

வெப்பநிலை	0°செ	20°செ	25°செ
வெப்ப மாற்றம் கி.கா. மோல்$^{-1}$	14.51	13.69	13.48

இம்மதிப்புகள் முடிவிலா விளாவலில் மட்டுமே பொருந்தி வரும். மிக விளாவிய நீரியக் கரைசல்களில் ஒரு வன்அமிலம் ஒரு வன்காரத்தை நடுநிலையாக்கும்போது வெளிவிடப்படும், நடு நிலையாக்கல் வெப்பம்,

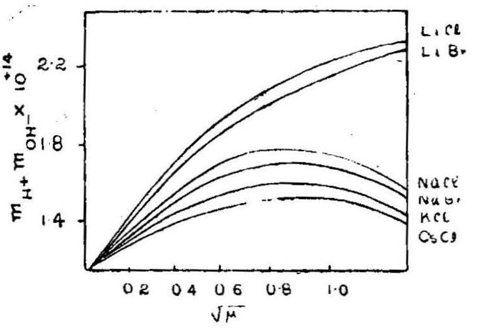
$$H_3O^+ + OH^- = H_2O + H_2O$$

என்ற வினைப்படி நீரின் உருவாதல் வெப்பத்துடன் சமமாகிறது. எனவே சோதனை மூலம் 0°, 20°, 25°செ-ல் பெறப்பட்ட நடுநிலை யாக்கல் வெப்பத்துடன், முன்பு நீர் அயனியாதலின் வெப்ப மாற்றத்தை ஒப்பிடும்போது, Kw-க்கும் T-க்கும் உள்ள தொடர்பின் தவறின்மை நன்கு புலப்படும்.

வெப்பநிலை	0° செ	20° செ	25° செ
நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் கி. கா. மோல்$^{-1}$	14·71	13·69	13·41

Kw, வெப்பநிலை உயர உயர, அதிகமாகிக் கொண்டே செல்வதில்லை. 220° செ-ல் அது ஓர் உச்சத்தைக் காட்டுகிறது; அம்மதிப்பு 460×10^{-14}. பின்னர் Kw குறைகிறது.

இதேபோல, அயனிப் பெருக்கத்தில் நாம் பயன்படுத்தும் அமில-உப்புக்கலவைகளின் அயனி வலிவைப் பொறுத்தும், நீரின் மோலல் அயனிப்பெருக்கம் (சமன்பாடு 9·89) மாறுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட அயனி வலிவில் அது உச்சத்தைக் காட்டி பின்னர் குறைகிறது. பல்வேறு 1:1 மின்பகுளிகளில் இம்மாற்றம் படம் 9.12-ல் தரப்பட்டுள்ளது.



படம் 9.12 நீரின் மோலல் அயனிப்பெருக்கம் மாறுபடுதல்

மின்னழுத்த மானித்தரம் பார்த்தல் முறைகள்

மின் உந்துவிசைகளின் மற்றொரு முக்கியமான பயன் மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தல் ஆகும். சில மின்முனை அமைவுகளின் மின்னழுத்தத்தை அளப்பதன்மூலம் அமைவில் ஈடுபடும் கரைசலை வேறொரு தகுந்த கரைசலுடன் தரம்பார்த்து, நடுநிலை அல்லது இறுதிநிலைப் புள்ளிகளை நிர்ணயித்தல் சுலபமாகிறது.

மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தலை நான்கு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை: அமிலக்காரத் தரம்பார்த்தல், வீழ்படிவாக்கல் தரம்பார்த்தல், எலக்ட்ரான் ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தல், அணைவுத் தரம்பார்த்தல் என்பன. இவ்வாறு இம்முறை, நாம் பயின்ற நான்கு சமநிலைகளுக்கும் பொருந்தி வருகின்றது.

சாதாரணப் பருமனறி (volumetric)த் தரம்பார்த்தல் முறைகளில், நடுநிலைப்புள்ளி (neutralisation point) அல்லது இறுதிநிலைப் புள்ளி(end point)க்கருகில், நாம் எடுத்துக்கொண்ட காட்டியின் நிறம் திடுமென மாறுகிறது. அப்போது pH மதிப்பும் திடுமென மாறும். அல்லது ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தமும் சடுதியில் மாறும். இவ்வடிப்படையில் இறுதிநிலைப் புள்ளிகள் பெறப்படுகின்றன. அதேபோல அப்புள்ளிகளுக்கருகில் நாம் மின்னாற்றல் முறையில் அளந்தறியக்கூடிய ஏதேனும் ஒரு மின்னாற்றல் பண்பு திடுமென மாறின், இறுதிநிலைப் புள்ளிகளை எளிதில் நிர்ணயிக்கலாம்.

மின்னோட்டத்தில் ஏற்படும் திடீர் மாற்றத்தை அளவிடின் அம்முறை ஆம்பியர் மானி(amperometric)த் தரம்பார்த்தல் எனப் படுகிறது.

மின்னாற்றலின் அளவைக்கொண்டு தரம்பார்த்தால் அதனைக் கூலொமானித் (coulometric)த் தரம்பார்த்தல் என்கிறோம்.

மின்னழுத்தத்தில் ஏற்படும் மாற்றத்தை அளவிடும்போது, அது மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தல் ஆகிறது.

இவையனைத்தும் மின்னாற்றல் மானி (electrometric)த் தரம் பார்த்தல்கள் எனப் பொதுவாக அழைக்கப்படுகின்றன.

அமிலக் காரத் தரம் பார்த்தல்

ஓர் வன் அமிலத்தை வன் காரத்துக்கு எதிராகத் தரம் பார்க்கும்போது, தரம் பார்க்கப்படும் கரைசலின் pH மதிப்பு படிப் படியாக உயரும். நடுநிலைப் புள்ளிக்கு அருகில் pH மதிப்பு சடுதியில் உயருகிறது; அப்போது pH மதிப்பு 7-க்கு மிகமிக அருகில் இருக்கும்.

அமிலத்தில் ஒரு ஹைட்ரஜன் மின்முனையை அமிழ்த்தி, உண்டாகும் மின்முனை அமைவை ஒரு தகுந்த நோக்கீட்டு மின்முனையுடன் இணைத்து, கிடைக்கும் மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையைக் காரத்தின் ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப் பிறகும் அளவிட்டு அறியலாம். ஹைட்ரஜன் மின்முனை அழுத்தம்,

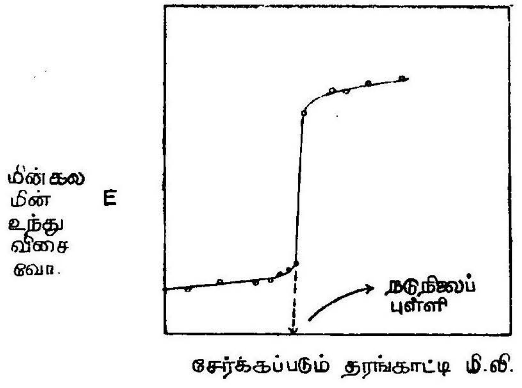
$$E = -\frac{2.303RT}{F} pH$$

என்ற சமன்பாட்டிற்கிணங்க, pH-ஐப் பொறுத்து மாறும் எனக் கண்டோம். எனவே தரம் பார்த்தலின்போது, கரைசலின் pH உயர்வதால் ஹைட்ரஜன் மின்முனை அழுத்தம் குறைகிறது. நடுநிலைப் புள்ளிக்கருகில் pH மதிப்பு திடுமென உயர்வதால், மின்முனை அழுத்தமும் திடுமென மாறும்; அதாவது மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை எப்போது மிக அதிகமான வேறுபாட்டைக் காட்டுகிறதோ அந்நிலையே நடுநிலைப் புள்ளி என அறியலாம்.

பொதுவாக, பூரிதக் காலமல் மின்முனை இங்கு நோக்கீடாகப் பயன்படுகிறது. இதன் மின்முனை அழுத்தம் தரம் பார்த்தலின் போது மாறுவதில்லை. எனவே மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை மாற்றம் ஹைட்ரஜன் மின்முனை அழுத்த மாறுபாட்டால் மட்டுமே விளைகிறது. இவ்வாறு,

$$E_{மி.க} = E_{Hg_2Cl_2} - E_{H_2}$$

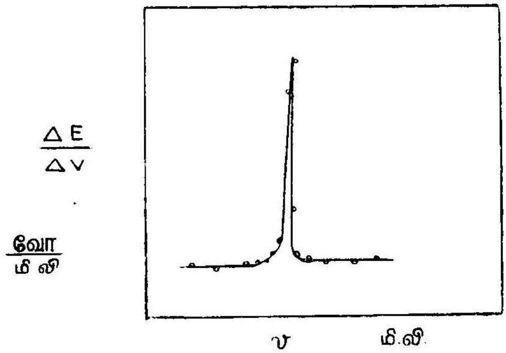
என ஆகும். E_{H_2} குறைந்து கொண்டே செல்வதால், $E_{மி.க.}$ உயர்ந்து கொண்டே செல்கிறது. இதனை வரைபடமாக வரையலாம். ஹைட்ரஜன் –காலமல் இணைப்பைக் கொண்டு ஒரு வன் கார-வன் அமிலத்தரம் பார்த்தலின்போது படம் 9.13-ல் உள்ளது போன்ற வரைபடம் கிடைக்கிறது. தரம் பார்த்தலின் நடுநிலைப் புள்ளியை, வரைபடத்தின் நெடுக்கைக் கோடு காட்டுகிறது.



படம் 9,13

அமிலக்கார மின்அழுத்தமானித்தரம் பார்த்தல் வளைவு

நடுநிலைப் புள்ளியைத் தவறின்றி நிச்சயமாக அறிய வேறுபாட்டு வரைபடத்தைப் பயன்படுத்தலாம். இம்முறையில் $\Delta E/\Delta V$, வன்காரக்கன அளவு(v)க் கெதிராக வரை படத்தில் இடப்படுகிறது. $\Delta E/\Delta V$ என்பது, ஒரு சிறு கன அளவு மாற்றத் திற்கியைந்த சிறு மின்உந்துவிசை மாற்றமாகும். நடுநிலைப் புள்ளிக்கருகில் இந்த அளவு உச்சமாகிறது. இதனை படம் 9.14-ல் காணலாம்.



$(v + \frac{1}{2}\Delta v)$
தரங்காட்டியின் கனஅளவு

படம் 9.14

அமிலக்கார மின்அழுத்த மானித்தரம் பார்த்தலுக்கான வேறுபாட்டு வளைவு

இதனை மேலும் துல்லியமாக்க, $\Delta E/\Delta V$ மதிப்பை $v + \frac{1}{2}\Delta v$-க்கெதிராகப் புள்ளியிட வேண்டும். இத்தகைய முறைகள், முதல் வரைபடத்தின் நெடுக்கைப் பகுதி அவ்வளவு நிச்சயமாகக் கிடைக்காதபோது பெரிதும் பயனளிக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் மின்முனையைப்போல, pH உணர்வுடைய க்வின் ஹைட்ரோன், கண்ணுடி மின்முனைகளைக் கொண்டும் இத்தகைய அமிலக்காரத் தரம் பார்த்தலை நிகழ்த்தலாம். இத்தகைய மின் அழுத்தமானித்தரம் பார்த்தல், பருமனறித்தரம் பார்த்தலைவிட பல நன்மைகளைக் கொண்டுள்ளது. சாதாரண பருமனறித்தரம் பார்த்தலில், மிகவும் வன்மை குறைந்த அமிலக்காரங்களைத் தரம் பார்க்க இயலாது; மேலும், நிறமுள்ள கரைசல்களையும் தரம் பார்க்க முடியாது. இத்தகைய தரங்காணல்கள் மின்னழுத்த மானி முறையால் இயலும். அது மட்டுமின்றி, வன் அமிலம் மென் அமிலம் சேர்ந்த கலவைகளையும், பல்காரத்துவ அமிலங்களையும் கூட மின்னழுத்த மானி முறையால் தரம் காண முடியும்.

மென் அமிலத்தை வன்காரத்துக் கெதிராகவோ, அன்றி மென் காரத்தை வன் அமிலத்துக் கெதிராகவோ தரங்காணும் போது இறுதி நிலைப்புள்ளியைச் சரியாகப் பெறுதல், தரங்காணும் கரைசலின் செறிவையும், அதன் பிரிகை மாறிலியையும் பொறுத்தது. c என்பது தரங்காணும் கரைசலின் செறிவாகவும்,

k_a, k_b முறையே தரங்காணும் மென் அமிலக்காரப் பிரிகை மாறிலிகளாகவும் இருப்பின், பின்வரும் பொதுமைகள் பொருந்து கின்றன.

ck_a அல்லது $ck_b > 10^{-8}$:	முடிவு நிலைப்புள்ளியைத் தெளிவாக நிர்ணயிக்கலாம்.
ck_a அல்லது $ck_b < 10^{-8}$:	தரங்காண இயலும்; ஆனால் முடிவுகள் அவ்வளவு துல்லிய மானவையல்ல. சில சமயம் வன்மையான, புரோட்டான் தரும் ஊடகத்தில் மென் காரங்களைத் தரங்காணலாம்.

அமிலக் கலவைகள், அல்லது காரக்கலவைகளைத் தரங்காணும் போது கலவையிலுள்ள இரண்டு சேர்மங்களின் பிரிகை மாறிலி களும் கணிசமாக வேறுபட்டிருக்க வேண்டும். எனவே வன்அமில மென் அமிலக் கலவைகளையும், வன் கார மென் காரக் கலவை களையுமே இவ்விதம் தரங்காண இயலும். c_1, k_1 என்பவை முறையே ஓர் அமிலத்தின் (அல்லது காரத்தின்) செறிவு, பிரிகை மாறிலி எனவும், c_2, k_2 என்பவை, முறையே மற்றவற்றி னுடையவை எனவும் கொண்டால்; முன்போலவே நிபந்தனைகளை வகைப்படுத்தலாம்.

c_1k_1, c_2k_2 இரண்டும் $> 10^{-8}$; $\frac{c_1k_1}{c_2k_2} > 10^6$	கலவையை சரியாகத் தரம் கண்டு, தனித்தனி இறுதி நிலைப்புள்ளிகள் பெற இயலும்.
$c_1k_1 > 10^{-8}$; ஆனால் $\frac{c_1k_1}{c_2k_2} < 10^6$	முதல் சமானப் புள்ளியைச் சரியாகப் பெற இயலாது. ஆனால் மொத்த கலவைக்கான சமானப் புள்ளியைப் பெறலாம்.

அமிலங்கள் அல்லது காரங்களின் கலவைகளுக்குகந்த இம் முடிவுகள், பல்காரத்துவ அமிலங்களுக்கும், பல் அமிலத்துவக் காரங்களுக்கும் பொருந்துகின்றன. இங்கு k_1 k_2 என்பவை அந்தச் சேர்மங்களின் படிநிலைப் பிரிகை மாறிலிகளைக் குறிப்பிடு கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தை, சோடியம் ஹைட்ராக் ஸைடுக்கு எதிராகத் தரங்காணும்போது, ஒவ்வொரு பிரிகை நிலைக்கும் உகந்த ஒரு மின்னழுத்த உயர்வு

கிடைக்கும். இவ்வுயர்வு இரண்டாவது பிரிகை நிலைக்குந்த இறுதி நிலைப்புள்ளிக்குப் பிறகு சரிவரக் கிடைப்பதில்லை. இதனைத் தவிர்க்க அந்நிலையில் கரைசலில் $CaCl_2$ சேர்க்கப்படுகிறது. சேர்த்த பின்னர் தரங்காணலைத் தொடர்ந்து நிகழ்த்தின் சமானப் புள்ளி திருப்திகரமாகக் கிடைக்கும். இந்தத் தரங்காணலில் விளையும் வினைகளும், உருவாகும் சமநிலைகளும் கீழே தரப் பட்டுள்ளன.

$$H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons H_2O + NaH_2PO_4 ;$$ முதல் நடு நிலைப்புள்ளி

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightleftharpoons H_2O + Na_2HPO_4 :$$ இரண்டாம் நடு நிலைப் புள்ளி.

கால்சியம் குளோரைடு சேர்த்தவுடன் :

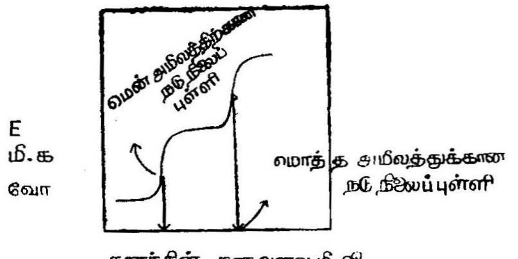
$$2\,Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 \rightarrow 4\,NaCl + Ca_3(PO_4)_2 + 2HCl$$

அல்லது

$$Na_2HPO_4 + 1\tfrac{1}{2}CaCl_2 \rightarrow 2NaCl + \tfrac{1}{2}Ca_3(PO_4)_2 + HCl$$

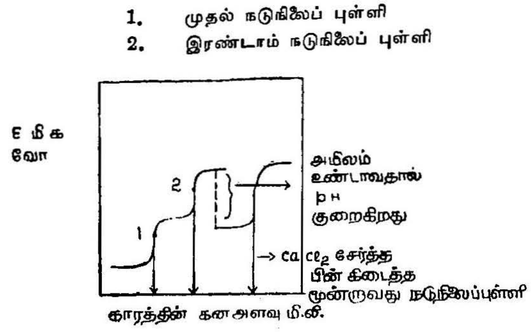
$$(Na_2HPO_4 \equiv)\ HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O:$$ மூன்றும் நடுநிலைப் புள்ளி

இவ்வாறு அமிலம் அல்லது காரக் கலவைகளையும், பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தையும் மின்னழுத்தமானி முறையில் தரங்காணும் போது பின்வருவன போன்ற வரைபடங்கள் கிடைக்கின்றன.



படம் 9.15

இரு அமிலக் கலவையின் மின்னழுத்த மானித்தரம் பார்த்தல்



படம் 9.16

பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தின் மின்னழுத்த மானித்தரம் பார்த்தல்

வீழ்படிவாக்கல் தரம்பார்த்தல் :

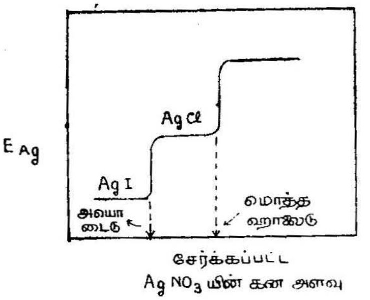
சில்வர் நைட்ரேட்டுக்கு எதிராகப் பொட்டாசியம் குளோரைடைத் தரங்காணும் சோதனையை எடுத்துக் கொள்வோம். சில்வர் நைட்ரேட்டின் முதல் துளி, பொட்டாசியம் குளோரைடில் வீழ்ந்தவுடனேயே, சில்வர்குளோரைடு வீழ்படிவாகி, கரைசல் அதனுடன் பூரிதமடைந்துவிடுகிறது. அப்போது சில்வர் அயனிகளின் வினை வலிவு மிகக் குறைவாக இருக்கும். அதனைக் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட சில்வர் மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தினால் அறியலாம். மேலும் மேலும் சில்வர் நைட்ரேட் சேர்க்கும்போது, அதிகக் குளோரைடு அயனிகள் சில்வர் குளோரைடாக வீழ்படிவாகிறது. கரைசல் சில்வர் குளோரைடுடன் பூரிதமாகவேயிருக்கும்; ஆனால் கரைதிறன் பெருக்கச் சமநிலையை ஈடு செய்ய, குளோரைடு அயனிகள் வினையுறும்போது சில்வர் அயனிகளின் வினை வலிவு சிறிதளவு உயரும். இறுதி நிலைப்புள்ளியை அடைந்தவுடன், சில்வர் அயனிகளின் வினைவலிவு மிகவும் துரிதமாக உயருகிறது. ஏனெனில் அப்போது சில்வர் நைட்ரேட்டின் அளவு மிதமிஞ்சி (excess) விடுகிறது. எனவே சில்வர் மின்முனை அழுத்தமும் சடுதியில் உயர்ந்துவிடுகிறது. இந்த நிலைமையைப் படம் 9·13 விளக்குகிறது.

முன்போலவே, சில்வர் மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தைத் தனியாகக் காண இயலாதாகையால், இதனை ஒரு நோக்கீட்டு மின்முனையுடன் இணைத்து உருவாகும் மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசையை ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப் பிறகும் அளவிடுகிறோம். நோக்கீட்டு மின்முனையின் மின்னழுத்தம் மாறாமல் இருப்பதால் சில்வர் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் எவ்வாறு மாறுகிறதோ அதே

போலவே மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையும் மாறுகிறது. பின்னது முன்னதின் பிரதிபலிப்பே. எனவே படத்தில் திடீரென நிகழும் உயர்வு இறுதி நிலைப் புள்ளியைக் காட்டுகிறது.

கரையாத சில்வர் சேர்மங்களை உருவாக்கக்கூடிய ஹேலைடு களின் கலவை, மற்ற எதிரயனிகளின் கலவை இவற்றையும், சில முன்னெச்சரிக்கைகளுடன், மின்னழுத்தமானி முறை மூலம் தரம் பார்க்கலாம். குளோரைடு அயனிகளும் அயொடைடு அயனி களும் சேர்ந்த கலவை ஒன்றைக் கருதுவோம். சில்வர் நைட் ரேட்டைச் சேர்த்தவுடன், இரண்டு சில்வர் ஹாலைடுகளிலும், அதிகம் கரையாத சில்வர் அயொடைடு முதலில் வீழ்படிவாகும். இந்த நிகழ்வின்போது, சில்வர் மின்முனை அழுத்தம், கரைசலி லிருந்து அயொடைடு அயனிகள் நீக்கப்படுவதால், சிறிதளவு உயருகிறது. எல்லா அயொடைடும் வீழ்படிவானவுடன், அடுத்து சில்வர் குளோரைடு உருவாகும்; அப்போது சில்வர் குளோ ரைடின் கரை திறனைப் பொறுத்த ஒரு புதிய மட்டத்திற்கு, சில்வர் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் திடுமென உயருகிறது. குளோ ரைடின் வீழ்படிவாதலின்போது, மின்னழுத்தம் சிறிதளவு உயர்ந்து, இறுதி நிலைப்புள்ளியில் மறுபடியும் திடீரென உயருகிறது.

வரைபடமாக வரையும்போது நமக்குக் கிடைக்கும் தரம் பார்த்தல் வளைவு படம் 9·17-ல் தரப்பட்டிருக்கிறது. வரைபடத்



படம் 9.17

ஹாலைடு கலவைகளின் மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தல்

தின் முதல் நெடுக்கை (inflection) ப்படி அயொடைடு மதிப் பையும், முதலிரண்டு நெடுக்கைப்படிகளுக்குமிடைப்பட்ட இடை வெளி, குளோரைடு மதிப்பையும் தருகிறது. முதல் படி(step)யின்

உயரம், சில்வர் அயொடைடு, சில்வர் குளோரைடு இரண்டின் கரைதிறன் வேறுபாட்டுக்கு விகித சமத்திலிருக்கும் என்பது வெளிப்படை. எனவே, வரைபடங்களில் எளிதில் புலனாகத் தக்க படிகளைக் காட்டுமளவுக்கு, எதிரயனிகளின் சில்வர் சேர்மங்களின் கரைதிறன்களுக்கிடையில் போதுமான வேறுபாடுகள் இருந்தாலொழிய, அந்த நேரயனிகளாலான கலவைகளைத் தரம்பார்க்க இயலாது என அறியலாம்.

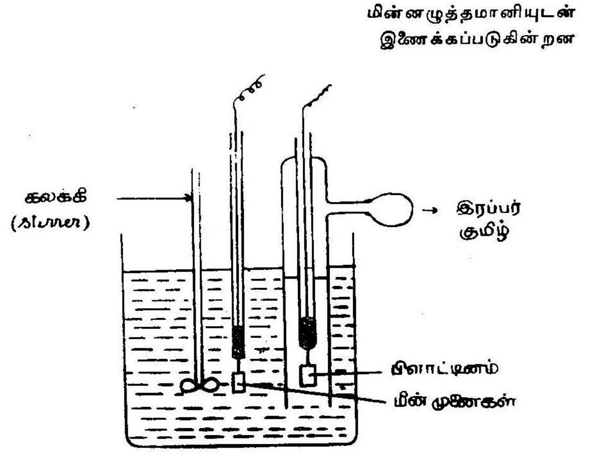
பூரிதக்காலமல் மின்முனையை, நோக்கீட்டு மின்முனையாகப் பயன்படுத்த வேண்டும் எனின், அதனை, தரங்காணும் கலவையினுள் முன்போல நேரடியாக அமிழ்த்த முடியாது. ஏனெனில் காலமல் மின்முனையிலிருந்து, குளோரைடு அயனிகள் கரைசலினுள் ஊடு பரவிச் செல்லும். எனவே காலமல் மின்முனையை, பூரித பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசல் அல்லது பூரித அம்மோனியம் நைட்ரேட் நிறைந்த முகவையில் அமிழ்த்தி அம்முகவையை ஓர் அம்மோனியம் நைட்ரேட் உப்புப் பாலத்தால் தரங்காணும் கலவையுடன் இணைக்க வேண்டும்.

அணைவுமானித் தரம்பார்த்தல் அணைவுச் சமநிலையின் கீழ் பயிலப்பட்டது. எலக்ட்ரான் நீக்க ஏற்றச் சமநிலையின்கீழ், நீக்க ஏற்றத் தரம்பார்த்தலைப் பற்றிப் பயிலலாம்.

வேறுபாட்டுத் தரம்பார்த்தல் (differential titration):

மின்னழுத்தமானித் தரம்பார்த்தலின் முக்கியமான குறிக்கோள், எந்த நிலையில் $\Delta E / \Delta v$ விகிதம் உச்சமதிப்பைப் பெறுகிறது எனக்காண்பதேயாகும். இதனையே வேறுபாட்டுத்தரம் பார்த்தல் தத்துவத்தைக் கொண்டு, எந்த வரைபடங்களின் உதவியுமின்றி நேரடியாகப் பெறலாம். இரண்டு ஒத்த சோடியம் குளோரைடு கரைசல்களுக்கு, சில்வர் நைட்ரேட் போன்ற ஒரு தரங்காட்டி (titrant) யை v, $v+0\cdot1$ மி.லி. ஆகிய அளவுகளுக்குத் தனித் தனியாகச் சேர்ப்பின், இருகரைசல்களிலும் வைக்கப்பட்ட ஒத்த மின்முனைகளின் மின்னழுத்த வேறுபாடு, $\Delta E / \Delta v$-யின் மதிப்பை நேரடியாகத் தருகிறது. இங்கு $v+0\cdot05$ மி.லி. அளவு சில்வர் நைட்ரேட் சேர்க்கப்பட்டதற்கியைந்த புள்ளியில் $\Delta v = 0\cdot1$ மி.லி. ஆகும். எனவே இந்த இரு மின்முனைகளும் சேர்ந்து உருவாகும் மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை, இறுதிநிலைப் புள்ளியில் உச்சமாகிறது.

படம் 9・18-ல் காட்டப்பட்டது போன்ற ஓர் எளிய உபகரணத்தைக் கொண்டு இந்தத் தரம்பார்த்தலை நிகழ்த்தலாம்.



படம் 9.18. வேறுபாட்டு மின்னழுத்தமானித் தரம் பார்த்தல்

இரண்டு ஒத்த காட்டி மின்முனேகள் கரைசலில் அமிழ்த்து வைக்கப் பட்டுள்ளன; ஆனுல் ஒன்று மட்டும் ஒரு பெரிய கண்ணுடிக் குழா யினுள் பொறுத்தப்பட்டுள்ளது. அதிலுள்ள கரைசலே, இணேக் கப்பட்டிருக்கும் இரப்பர் குமிழை நன்கு அழுத்துவதன் மூலம் குழாயின் வெளிச் சூழலுக்கு வெளியேற்றலாம்.

தரங்காணலின் தொடக்கத்தில், கரைசல் முழுவதும் ஒரே சீரான செறிவு பெற்றிருக்கும். இரண்டு மின்முனேகளும் ஒரே இயைபுடைய கரைசலால் சூழப்பட்டிருக்கும். எனவே இரண்டு மின்முனேகளின் மின்னழுத்தங்களும் ஒன்றே ஆகிறது. அதாவது மின்கலத்தின் மின் உந்து விசை பூஜ்யம். ஒரு சிறுகன அளவு Δv-தரங்காட்டியைக் கரைசலில் சேர்த்து கரைசலே நன்கு கலக்கும்போது, தரங்காட்டி கரைசலின் பெரும்பகுதியுடன் வினே புரிகிறது; ஆனுல் கண்ணுடிக் குழாயினுள் உள்ள கரைசல் இதனுல் பாதிக்கப்படுவதில்லே. இப்போது மின் முனேகள், வெவ்வேறு இயைபு (composition)ள்ள கரைசல்களால் சூழப்பட்டுள்ளன. எனவே அவையிரண்டிற்கும் இடையில் ஒரு மின்னழுத்த வேறு பாடு ΔE உருவாகிறது. இந்த விகிதம் $\Delta E / \Delta v$, Δv மிகக் குறைந்த அளவாக இருப்பின் dE/dv-க்குச் சமம். மின்கலத்தின் மின் உந்து விசையைக் குறித்துக் கொண்ட பின்னர் இரப்பர் குமிழை அழுத்தி கண்ணுடிக் குழாயின் உள்ளே இருக்கும் கரைசல் வெளியேற்றப்படுகிறது. அது கரைசலின் பெரும் பகுதியுடன் நன்கு கலந்த பின்னர், குமிழின் மீதிருக்கும் அழுத்தத்தை நீக்கி,

சிறிதளவு கரைசல் குழாயினுள் இழுக்கப்படுகிறது. இப்போது மின்முனைகள் மறுபடியும் ஒத்த கரைசல்களால் சூழப்பட்டு விடுகின்றன. முந்தைய செயல் முறைகள் மறுபடியும் திரும்ப நிகழ்த்தப்படுகின்றன. இவ்வாறு இறுதிநிலைப்புள்ளி கிடைக்கும் வரை திரும்பத் திரும்ப ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப்பின்னும் மின் உந்து விசை அளக்கப்படுகிறது.

தரங்காணலின் தொடக்கத்தில் ΔE-யின் மதிப்பு மிகக் குறை வாக இருக்கும். இதனைப் படம் 9·14-ல் தொடக்க நிலைக் கோட்டி லிருந்து தெரிந்து கொள்ளலாம். ஆனால் தரங்காணலின் இறுதி நிலைப்புள்ளிக்கருகில், உள் மின்முனையின் மின்னழுத்தம், நெடுக் கைப்படியின் அடியிலும் வெளி மின்முனையின் மின்னழுத்தம் அதன் உச்சியிலும் இருப்பதால் ΔE-யின் மதிப்பு மிக அதிகமா கிறது. எனவே ΔE-யின் மதிப்பு உச்சமாகும் வரை தரங்காணல் தொடர்ந்து நிகழ்கிறது. தொடக்க நிலையில் சேர்க்கப்படும் தரங் காட்டியின் கன அளவு அதிகமாக இருக்கலாம்; ஆனால் இறுதி நிலைப்புள்ளியின் அருகில் Δv-ஐ எவ்வளவுக்குக் குறைவாக வைக் கிறோமோ அவ்வளவுக்கு நல்லது.

காட்டிகள் (Indicators)

பருமனறி தரம் பார்த்தல் சோதனைகளில். நடுநிலைப்புள்ளிகள் அல்லது, இறுதி நிலைப்புள்ளிகளைக் காட்டுவதற்கு, சிறு அளவில் அமைவுடன் சேர்க்கப்படும் பொருள்கள் காட்டிகள் எனப்படும். தரங்காணலின் வகைகளைப் பொறுத்து இவற்றை அமிலக்காரக் காட்டிகள், வீழ்படிவாக்கல் காட்டிகள், ஏற்ற நீக்கக் காட்டிகள் என பொதுவாக மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

அமிலக்காரக் காட்டிகள்

அமிலக்காரக் காட்டிகள் என்பவை, ஒரு குறிப்பிட்ட வரம் புக்குள், தனது சூழ்நிலையின் H^+ அயனி வினை வலிவு அல்லது செறிவைப் பொறுத்து கரைசலில் தனது நிறத்தை மாற்றிக் கொள்ளும் பொருள்களாகும். இவை பெரும்பாலும் கரிம அமிலங்கள் அல்லது கரிம காரங்கள். இவற்றின் வேதியியலை ஆயும்போது, இவற்றின் அயனியாகா வடிவம் (unionised form) வெவ்வேறு அமைப்புகளையும், வெவ்வேறு நிறங்களையும் கொண்ட இரண்டு (அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட) அமைப்புமாற்றச் சமநிலை வடிங்களை(tautomers)த் தர வல்லது என அறியப்பட்டது. இரண்டு (அமைப்பு மாற்றச்) சமநிலை வடிவங்களில் ஒன்று மட்டுமே கணிசமான அளவுக்கு அயனியாகிறது.

இரு சமநிலை வடிவங்களில், அயனியாகும் வடிவம் தரும் அயனியின் நிறமும், அதன் தாய் (parent) வடிவத்தின் நிறமும் ஒன்றே. ஓர் அமிலத் தன்மையுடைய காட்டியைக் கருதுவோம். அதனை HIn எனக் குறிப்பிடலாம். இதில் In என்பது மூலக்கூறின் கரிமப் பகுதியைக் குறிக்கிறது. கரைசலில் உருவாகும் சமநிலையை,

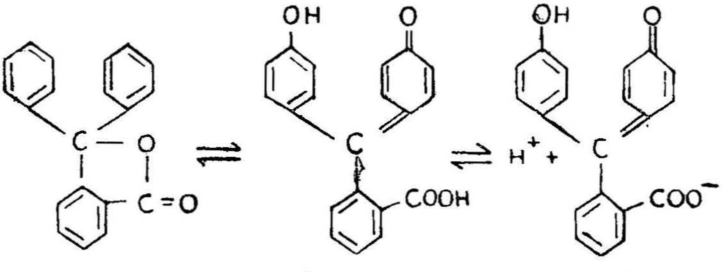
$$\underset{\text{நிறம் A}}{HIn_1} \rightleftharpoons \underbrace{HIn_2 \rightleftharpoons H^+ + In_2^-}_{\text{நிறம் B}} \quad \ldots \quad (9.113)$$

என எழுதலாம். 1, 2 என்ற கீழ்க்குறிகள், மூலக்கூறுகளின் கரிமப் பகுதியின் இரண்டு வெவ்வேறு சமநிலை வடிவங்களைக் குறிக்கின்றன.

அமிலக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு மிக அதிகமாக இருப்பதால், சமநிலை இடதுபுறம் அதிக முனைவு பெறுகிறது. எனவே நிறம் A, காட்டி அமிலக் கரைசலில் பெறும் நிறமாகிறது.

காரக் கரைசலில், காட்டி உண்டு பண்ணும் ஹைட்ரஜன் அயனிகள், ஹைட்ராக்சைடு அயனிகளால் நீக்கப்படுகின்றன. எனவே மேற்கண்ட சமநிலை வலப்பக்கம் அதிகமாக முனைவு பெற்றிருக்கும். எனவே நிறம் B, காட்டி காரக்கரைசலில் தரும் நிறமாகும்.

இதனை ஃபினல்ஃப்தலின் எடுத்துக் காட்டைக் கொண்டு பின் வருமாறு விளக்கலாம்.



நிறமற்றது

சிவப்பு

ஒரு பொருள் நல்ல காட்டியாகச் செயல்பட வேண்டுமெனின், HIn_2-ன் செறிவு, HIn_1-ன் செறிவுடன் ஒப்பிடும்போது மிகக்

குறைவாக இருக்க வேண்டும். இவ்வாறாக, காட்டியின் கார நிறம் முழுதும், In_2^- அயனிகளாலேயே தரப்படும்; இவையே காரக் கரைசல்களில் வேண்டுமளவுக்கு உண்டாக்கப்படுகிறது. இதே போல HIn_1-ஆல் கிடைக்கும் அமில நிறம், அமிலக் கரைசல்களில் உண்டாகும் HIn_2-ஆல் கிடைக்கும் கார நிறத்தால் சிறிதும் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

அமைப்பு மாற்றச் சமநிலையின் சமநிலை மாறிலி,

$$K = \frac{[HIn_2]}{[HIn_1]} \quad \text{... (9.114)}$$

இங்கு வினைவலிவுகளுக்குப் பதிலாக செறிவுகளையே பயன்படுத்தலாம்; ஏனெனில் கரைசல்களில் காட்டிகளின் செறிவு பொதுவாக மிக மிகக் குறைவாதலால், வினைவலிவுகளும் செறிவுகளும் சமம் எனக் கொள்ளலாம்.

ஒரு காட்டி சிறப்பாகச் செயலாற்றவும், தரங்காணலில் நறுக்கான (sharp) இறுதி நிலைப்புள்ளியைத் தரவும் K-யின் மதிப்பு மிகக் குறைவாக இருக்க வேண்டும்.

அயனியாதலின் சமநிலை மாறிலி,

$$K' = \frac{[H^+][In_2^-]}{[H\,In_2]} \quad \text{... (9.115)}$$

எனவே,

$$K\,K' = \frac{[HIn_2]}{[HIn_1]} \cdot \frac{[H^+][In_2^-]}{[HIn_2]} = \frac{[H^+][In_2^-]}{[HIn_1]} = Ki \quad \text{... (9.116)}$$

இங்கு K_i என்பது காட்டி மாறிலி (indicator constant) எனப்படுகிறது.

கரைசலில் HIn_2-ன் செறிவு புறக்கணிக்கத்தக்கது ; மேலும் நிறம் B-யைப் பெற்ற வடிவத்திலுள்ள காட்டியின் மொத்த அளவு In_2^- அயனிகளின் செறிவுக்குச் சமம் எனக் கொள்ளலாம். அதே போல நிறம் A-ஐப் பெற்ற வடிவத்திலுள்ள காட்டியின் மொத்த அளவு, HIn_1-ன் செறிவுக்குச் சமமாகிறது. ஆகவே, காரநிறம், (B) பெற்ற வடிவத்தில் உள்ள காட்டியின் பின்னம் x எனின்,

$$x \propto [In_2^-]; \quad (1-x) \propto [HIn_1].$$

இதனைச் சமன்பாடு **9.116-ல்** பதிலிட்டு

$$K_i = \frac{x}{1-x}[H^+] \quad \ldots \quad [9.117\ (1)]$$

எனப் பெறலாம். இச்சமன்பாடு காட்டிச் சமன்பாடு எனப்படும்.

இனி காரமாக உள்ள ஒரு காட்டியைக் கவனிப்போம். அதனை InOH எனக் குறிப்பிடலாம். கரைசலில் அது ஈடுபடும் சமநிலை :

$$\underbrace{In_1OH}_{\text{நிறம் A}} \rightleftharpoons \underbrace{In_2OH \rightleftharpoons In_2^+ + OH^-}_{\text{நிறம் B.}} \quad \ldots \quad (9.118)$$

முன்போலவே 1, 2 என்ற கீழ்க்குறிகள், மூலக்கூறின் கரிமப் பகுதியின் இரண்டு அமைப்பு மாற்றச் சமநிலை வடிவங்களைக் குறிக்கின்றன.

அமிலக் கரைசலில் உள்ள அநேக ஹைட்ரஜன் அயனிகள், காட்டி அயனியாவதால் விளையும் OH^- அயனிகளுடன் வினை புரிகின்றன. எனவே காட்டிச் சமநிலை வலது பக்கம் மிக அதிகமாக நகருகிறது. எனவே நிறம் B, அமிலக் கரைசலில் காட்டி பெறும் நிறமாகிறது.

இதன் மறுதலையாக (conversely), நிறம் A, காட்டிபெறும் கார நிறம் ஆகும். அமைப்புமாற்றச் சமநிலையின் சமநிலை மாறிலி,

$$K = \frac{[In_2\,OH]}{[In_1\,OH]} \quad \ldots \quad (9.119)$$

முன்போலவே, சேர்மம் ஒரு நல்ல காட்டியாகச் செயல்பட வேண்டுமெனின், K-யின் மதிப்பு குறைவாக இருக்க வேண்டும்.

அயனியாதலின் சமநிலை மாறிலி,

$$K' = \frac{[In_2^+]\ [OH^-]}{[In_2OH]} \quad \ldots \quad (9.120)$$

ஆகிறது. எனவே,

$$KK' = \frac{[In_2OH]\ [In_2^+]\ [OH^-]}{[In_1OH]\ [In_2OH]} = \frac{[In_2^+]\ [OH^-]}{[In_1OH]} \quad (9.121)$$

அயனிப் பெருக்க விதியின்படி, $[OH^-] = K_w/[H^+]$

இதனைச் சமன்பாடு 9.121-ல் பதிலிட்டால்,

$$KK' = \frac{[In_2^+]\ K_w}{[In_1OH]\ [H^+]} \qquad \ldots \quad (9.122)$$

என ஆகிறது. எனவே,

$$\frac{K_w}{KK'} = \frac{K_w\ [In_1OH]\ [H^+]}{[In_2^+]\ K_w} = \frac{[In_1OH]\ [H^+]}{[In_2^+]} = K_i \quad \ldots \quad (9.123)$$

K_i என்பது முன்போலவே காட்டி மாறிலியாகிறது.

கரைசலில் In_2OH-ன் செறிவு புறக்கணிக்கத்தக்கது. மேலும் நிறம் B-ஐப் பெற்ற வடிவத்திலுள்ள காட்டியின் மொத்த அளவை In_2^+ அயனிகளின் செறிவுக்குச் சமமாக எடுத்துக் கொள்ளலாம். அதே சமயம் நிறம் A-வைப் பெற்ற வடிவத்திலுள்ள காட்டியின் மொத்த அளவு In_1OH-ன் செறிவுக்குச் சமமாகும்.

காரநிறம் (A) பெற்ற வடிவத்திலுள்ள காட்டியின் பின்னம் x எனின்,

$$x \propto [In_1OH]\ ; \qquad (1-x) \propto [In_2^+]$$

இதனைச் சமன்பாடு 9.123-ல் பதிலிட்டால்,

$$K_i = \frac{x}{1-x}\ [H^+] \qquad \ldots \quad (9.124)$$

எனக் கிடைக்கிறது. இது சமன்பாடு 9.117-உடன் ஒத்திருக்கிறது.

இரண்டு சமன்பாடுகளிலும், x என்பது காரநிறம் பெற்ற காட்டியின் பின்னம் என்பது இங்கு குறிப்பிடத்தக்கது.

ஒரு பொருள் காட்டியாகப் பணியாற்றத் தேவையான இரண்டாவது முக்கிய நிபந்தனை, சமநிலை சடுதியில் உருவாக வேண்டும் என்பதாகும். மேலும் நிறம் ஹைட்ரஜன் அயனிகளால் மட்டுமே பாதிக்கப்பட வேண்டும்; நடுநிலை உப்பு (neutral salt) களால் பாதிக்கப்படக் கூடாது.

காட்டிகளின் பணியாற்றும் எல்லை (working range):

ஒவ்வொரு காட்டியும் ஒரு குறிப்பிட்ட pH எல்லையில்தான் நிறமாற்றமடைகிறது; அதாவது அந்தக் குறிப்பிட்ட எல்லையில்

தான் அந்தக் காட்டி பணியாற்ற இயலும். இதனை அக்காட்டி யின் பணியாற்றும் எல்லை என்பர்.

கரைசலில் ஒரு காட்டியைக் கருதுவோம். காட்டியின் எல்லாப் பகுதியும் அமிலநிற வடிவத்திலிருக்குமளவுக்கு காட்டி அமிலத்தன்மை யுடையதாக இருக்கட்டும். கரைசலின் காரத் தன்மையை படிப்படியாக உயர்த்துவதாகக் கொள்வோம். அப்போது, காரநிறமுடைய வடிவத்தில் இருக்கும் காட்டியின் ஒரு பின்னமும் இயைந்தவாறு அதிகமாகும். காட்டியின் இத் தகைய காரநிற வடிவத்தின் செறிவில் ஏற்படும் உயர்வு 9 சதவீதத் தைத் தாண்டும் வரை, முழு அமில நிறத்திலிருந்து ஏற்படும் நிற மாற்றத்தை மனிதக் கண்கள் சாதாரணமாகக் கண்டுகொள்ள இயலாது என அறியப்பட்டிருக்கிறது. எனவே, எப்பொழுது கண் முதன் முதலில் நிறமாற்றத்தைத் கண்டுகொள்கிறது என்ப தற்கான ஒரு குறிப்பிட்ட ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு இருக் கின்றது. இந்தச் செறிவை, காட்டி சமன்பாட்டின் உதவியால் கணக்கிடலாம். எனவே,

$$[H^+] = \frac{1-x}{x} K_i \qquad \dots (9.125)$$

காட்டியின் 9 சதவீதம் காரநிறத்தைப்பெற்ற வடிவத்திலிருப் பின் $x = 0.09$. ஆகவே,

$$[H^+] = \frac{0.91}{0.09} K_i \simeq 10K_i \qquad \dots (9.126)$$

அல்லது,

$$\log [H^+] = \log 10 + \log K_i$$

அதாவது,

$$pH = pK_i - 1 \qquad \dots (9.127)$$

இச்சமன்பாடு, குறிப்பிட்ட காட்டியில், நமது கண்கள் ஒரு நிறமாற்றத்தைக் கண்டு கொள்ளும் மிகத்தாழ்ந்த pH மதிப்பைத் தருகிறது.

இதே போல, காரக் கரைசலில் ஒரு காட்டியை எடுத்துக் கொண்டு, pH மதிப்பை படிப்படியாகக் குறைத்துக்கொண்டே செல்லின், காட்டியின் 9 சதவீதம் அமில நிற வடிவத்திலிருக்கும் போது, அதாவது $x = 0.91$ ஆக இருக்கும்போது, முழு கார நிறத்

திலிருந்து நிறம் மாறுவதைக் கண் முதலில் கண்டுகொள்கிறது. இதனைக் காட்டி சமன்பாட்டில் பதிலிடும் போது,

$$[H^+] = \frac{0.09}{0.91} K_i \simeq \frac{1}{10} K_i \quad \ldots (9.128)$$

அல்லது

$$\log [H^+] = \log 0.1 + \log K_i$$

அதாவது,

$$pH = pK_i + 1 \quad \ldots (9.129)$$

இச்சமன்பாடு, காட்டியின் நிறமாற்றத்தை, கண் கண்டு பிடிப்பதற்கியைந்த மிக உயர்ந்த pH மதிப்பைத் தருகிறது.

இவ்வாறு, காட்டி நிறமாற்றம் பெறும் pH எல்லை (பரப்பெல்லை) ஏறத்தாழ இரண்டு pH அலகுகள், அதாவது $pH = pK_i - 1$ முதல் $pH = pK_i + 1$ வரை, எனத் தெரிகிறது. இதனையே காட்டியின் பணியாற்றும் எல்லை (பரப்பெல்லை) என்கிறோம்.

கண், வெவ்வேறு நிறங்களுக்கு வெவ்வேறு உணர்வுகளைப் பெற்றிருப்பதால், பணியாற்றும் எல்லையின் சரியான மதிப்பு காட்டிக்குக் காட்டி மாறுபடுகிறது. சமன்பாடுகள் 9.127, 9.129 இரண்டும் காட்டுவது போல, காட்டி மாறிலியின் மதிப்பைப் பொறுத்து, pH அளவின் மீது காட்டிகளின் பணியாற்றும் எல்லை பெற்றுள்ள நிலையும் காட்டிக்குக்காட்டி மாறுபடுகிறது. சில சாதாரணமான காட்டிகளின் pH எல்லைகளும், காட்டி மாறிலிகளும் அட்டவணை 9.6-ல் தரப்பட்டிருக்கின்றன.

அட்டவணை 9.6

காட்டி	அமில நிறம்	நிறம்மாறும் pH எல்லை	கார நிறம்	pK_i
தைமால் நீலம்	சிவப்பு	1.2—2.8	மஞ்சள்	1.51
மெதில் ஆரஞ்சு	சிவப்பு	3.1—4.5	மஞ்சள்	3.7
ப்ரோமோ க்ரெஸால் பச்சை	மஞ்சள்	3.8—5.4	நீலம்	4.7
மெதில் சிவப்பு	சிவப்பு	4.2—6.3	மஞ்சள்	5.1
லிட்மஸ்	சிவப்பு	5.0—8.0	நீலம்	
ப்ரோமோ தைமால் நீலம்	மஞ்சள்	6.0—7.6	நீலம்	7.0
ஃபினைல் ஃப்தலின்	நிறமற்றது	8.3-10.0	சிவப்பு	9.6
ப்ரோமோ ஃபீனைல் நீலம்	மஞ்சள்	2.8—4.6	நீலம்	4.0
ஃபீனைல் சிவப்பு	மஞ்சள்	6.8—8.4	சிவப்பு	7.9

சமன்பாடு 9.125-ல் $x = 0.5$ ஆக இருக்கும்போது, அதாவது காட்டி 50 சதவீதம் அயனியாக இருப்பின்

$$pH = pK_i \qquad \dots (9.130)$$

என ஆகிறது. இந்த உண்மையின் அடிப்படையில், pH மதிப்பு தெரிந்த தாங்கற் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி காட்டி மாறிலி நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

காட்டிகள், தாங்கற் கரைசல்களின் உதவியுடனோ அல்லது இல்லாமலோ கரைசல்களின் pH மதிப்புகளை நிர்ணயிக்க உதவுகின்றன. இம்முறையில் காட்டி மாறிலிகள் தெரிந்திருக்க வேண்டும்.

மூன்று முன்னெச்சரிக்கைகள் :

காட்டிகளைக் கொண்டு நாம் நிகழ்த்தும் அளவீடுகளில் மூன்று முக்கியமான தவறுகள் நேராவண்ணம் நாம் கவனமாக இருக்க வேண்டும். முதலில், சோதனைக் கரைசல், தாங்கல் கரைசலுடன் சேர்ந்திராதபோது, காட்டியைச் சேர்த்தவுடன் pH கணிசமாக மாறிவிடும். இதற்காக, காட்டியும் சோதனைக் கரைசலும் சம அமிலத்துவம் (isohydric) பெற்றுள்ளதாகச் செய்ய வேண்டும். அதாவது இரண்டும் ஏறத்தாழ ஒரே pH மதிப்புடையதாகச் செய்ய வேண்டும்.

இரண்டாவது, புரோட்டின் போன்ற அமைப்புச் சிக்கலுடைய சேர்மங்கள் கரைசலிலில்லாதவாறு பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். இல்லையெனில் காட்டி முறைகள் (indicator methods) சரிவரப் பலனளிப்பதில்லை.

இறுதியாக, கரைசலில் நடுநிலை உப்புகள் ஏதும் கணிசமாக இல்லாமலிருக்க வேண்டும். இருப்பின் அவை கரைசலின் அயனி வலிவை மாற்றுவது மட்டுமன்றி, அதன் ஒளி உறிஞ்சும் பண்பு (light absorbing property) களையும் பாதிக்கின்றது.

பரந்த எல்லைக் காட்டி :

ஒரு குறிப்பிட்ட காட்டியின் பணியாற்றும் எல்லை மிகக் குறைவாக இருப்பதால் அதன் பயன் ஒரு வரம்புக்குக் கட்டுப்பட்டு விடுகிறது. காட்டியின் திறனை அதிகரிக்க பணியாற்றும் எல்லை கூடிய வரை பரந்திருக்க வேண்டும். அத்தகைய காட்டி பரந்த எல்லைக் காட்டி (universal indicator) எனப்படுகிறது.

மிகவும் வசதியான எளிய பரந்த எல்லைக் காட்டி, மெதில் சிவப்பு, α-நாஃப்தால்ஃப்தலின், தைமால்ஃப்தலின், ஃபினால்ஃப்தலின் ஆகியவற்றின் 0·1 சதவீதக் கரைசல்களை சம அளவு கலப்பதன் மூலம் பெறப்படுகிறது. இதன் பணியாற்றும் எல்லை 3 முதல் 11 pH வரை பரந்திருக்கிறது.

வீழ்படிவாக்கல் காட்டி

குரோமேட் அயனி வீழ்படிவாக்கல் காட்டியாகப் பயன்படுகிறது. கரைசலிலுள்ள க்ளோரைடு அயனிச் செறிவை, சில துளிகள் K_2CrO_4-ன் உதவியுடன் நியம சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலுக்கெதிராகத் தரம் பார்த்து நிர்ணயிக்க முடியும். தரங்காணலின்போது வெண்மையான சில்வர் குளோரைடு வீழ்

படிவாவதை நாம் அறிவோம். ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில், சிவப்பு Ag_2CrO_4 தோன்றும்போது குளோரைடின் வீழ்படிவாதல் முற்றிலும் நிறைவுற்றுவிடுகிறது எனத் தெரியும். இத்தகைய ஓர் அளவறிபகுப்பு முறையில் பயன்படும் CrO_4^{2-}-ன் செறிவு மிகமிகக் குறைவானது (கணக்கு 9.6). எனவே Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாக்கலைத் தொடங்கி வைக்க அதிக Ag^+ செறிவுள்ள கரைசல் தேவைப்படுகிறது. Ag_2CrO_4 வீழ்படிவாகும்போது Cl^- அயனியின் செறிவு மிகமிகக் குறைவாகவேயிருக்கும்.

ஏற்ற நீக்கக் காட்டிகள் ஏற்ற நீக்கச் சமநிலையின் கீழ் பயிலப்படும்.

நடுநிலையாதலும் நீராற் பகுத்தலும் (Neutralisation and Hydrolysis)

அரினியஸ் கொள்கையின்படி, நடுநிலையாதல் என்பது, சமான அளவு அமிலமும் காரமும் வினை புரிந்து உப்பையும் நீரையும் உருவாக்குதல் ஆகும். தற்காலக் கருத்தின்படி நடுநிலையாதல் என்பது சமான அளவுள்ள அமிலத்திற்கும் காரத்திற்கும் இடைப்பட்ட வினையாகவே இன்னும் கருதப்படுகிறது. ஆனால் முன்பே கண்டதுபோல, விளையும் பொருள்கள் உப்பும் நீருமல்ல; அவை அமிலத்தின் இணைகாரமும், காரத்தின் இணைஅமிலமும் ஆகும். எடுத்துக் காட்டாக,

$$\underset{\text{அமிலம் 1}}{HCl} + \underset{\text{காரம் 2}}{CH_3COO^-} \rightleftharpoons \underset{\text{அமிலம் 2}}{CH_3COOH} + \underset{\text{காரம் 1}}{Cl^-}$$

என்பது ஒரு நடுநிலையாதல் வினையாகும்; இதனைப் பொதுவாக எழுதும்போது,

$$\underset{\text{அமிலம்}}{HA} + \underset{\text{காரம்}}{B} \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

என ஆகிறது. இங்கு BH^+, A^- என்பவை, நடுநிலையாதலால் விளைந்த உப்பு அயனியாவதால் கிடைத்தவை எனக் கருதப்படுகிறது.

வினை எந்த அளவுக்கு நிகழ்கிறது என்பது, அமிலக் காரங்களின் வன்மைகளை மட்டுமன்றி, கரைசலின் தன்மையையும் பொறுத்து அமைகிறது. கரைப்பான், நீரைப்போல புரோட்டான் ஈரியல்புடையதெனின், நடுநிலையாதல் விளைபொருள்களுடன் அது இரண்டு வழிகளில் இடையீடுறுகிறது :

$$(1) \quad BH^{+} + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^{+}$$

$$(2) \quad A^{-} + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^{-}$$

வினை (1)-ல் தொடக்கக் காரமும், வினை (2)-ல் தொடக்க அமிலமும் திரும்ப விளைவிக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு நடுநிலையாக்கல் வினை திருப்பப்பட்டுவிடுகிறது. இச்செயல்முறை கரைப்பானுற் பகுத்தல் (solvolysis) எனப்படுகிறது. நீர் கரைப்பானுகும்போது அது நீராற்பகுத்தலாகிறது.

நடுநிலையாதலின் வகைகள்

காரம் மென்மையான தெனின் வினை (1) நிகழ ஏதுவாகிறது. அப்போது, காரம் புரோட்டானை ஏற்றுக்கொள்ள மிகக் குறைந்த விழைவையே காட்டுகிறது. வினை (1) காட்டுவதுபோல, சமயம் வாய்க்கும்போது, அது புரோட்டானை உடனே மிக எளிதில் விட்டுவிடும்.

அமிலம் HA மென்மையானதெனின் வினை (2) நிகழ்வது சுலபமாகிறது. மூல (original) அமிலம் அல்லது தொடக்க அமிலம் மென்மையானதெனின் புரோட்டானை இழக்கும் நாட்டம் அதற்கு மிகக் குறைவாகவே இருக்கும். எனவே வினை (2)-ன் மூலம் புரோட்டானை அது உடனே திரும்பப் பெற்றுக்கொள்ளும்.

வினை (1) ஹைட்ரோனியம் அயனிகளின் உருவாதலுக்கு வழி வகுக்கிறது; எனவே ஓர் அமிலக் கரைசல் விளைகிறது. இதேபோல வினை (2) OH^{-} அயனிகளை உருவாக்கி காரக் கரைசலைத் தருகிறது.

வன் அமிலம், வன் காரத்துடன் வினைபுரியின், நீராற் பகுத்தல் நிகழாது. மேலும், இரண்டையும் சமான அளவு பயன் படுத்தின் விளையும் கரைசல் நடுநிலையாக இருக்கும்.

சமான அளவு வன் அமிலமும், மென் காரமும் வினைபுரிந்து ஓர் உப்பை உண்டாக்கின், வினை (1) நிகழ்கிறது: இந்த நீராற் பகுத்தல் வினை மென் காரத்தால் தூண்டப்படுகிறது. எனவே விளையும் கரைசல் அமிலத்தன்மை பெற்றிருக்கிறது.

சமான அளவு வன் காரமும் மென் அமிலமும் வினையுற்று உப்பை உருவாக்கின், மென் அமிலத்தால் தூண்டப்படும் வினை (2)-ஆல், விளையும் கரைசல் காரத்தன்மை பெறுகிறது.

மென் அமிலமும் மென் காரமும் சமான அளவில் ஒன்று சேரினும் உப்பு விளையும். அப்போது இரண்டு நீராற்பகுத்தல்

வினைகளும் நிகழும். வினையும் கரைசல் காரத்தன்மை பெறுகிறதா அன்றி அமிலத்தன்மையைக் காட்டுகிறதா என்பது, அமிலம், காரம் இரண்டின் ஒப்பு வன்மை (relative strength) யைப் பொறுத்து அமைகிறது.

நடுநிலையாதல் முழுமையாக நிகழ்வதற்குக் கீழ்க்கண்ட இரண்டு நிபந்தனைகள் நிறைவுற வேண்டும்.

(1) காரவன்மைகளின் தரம்,

$A^- < B > H_2O$ எனவும்

(2) அமில வன்மைகளின் தரம்

$BH^+ < HA > H_2O$ எனவும்

இருக்க வேண்டும்.

மென் அமிலமும் வன் காரமும் :

ஒரு மென் அமிலமும் வன் காரமும் உண்டாக்கிய உப்பின் நீராற்பகுத்தலைக் கவனிப்போம். கரைசலில் உப்பின் BH^+, A^- ஆகிய அயனிகள் அடங்கியிருக்கும். மூலக்காரம் மிக வன்மையுடையதாகையால், நீராற்பகுத்தல் வினையில் A^- அயனிகளே பங்கேற்கும்.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad \dots (9{\cdot}40)$$

சமநிலை விதியின்படி,

$$\frac{a_{HA} \cdot a_{OH^-}}{a_{A^-} \cdot a_{H_2O}} = \text{மாறிலி}$$

நீரின் வினைவலிவு ஒன்று எனக் கொண்டு

$$K_h = \frac{a_{HA} \cdot a_{OH^-}}{a_{A^-}} \qquad \dots (9{\cdot}131)$$

எனப்பெறலாம். K_h என்பது உப்பின் நீராற்பகுத்தல் மாறிலி (hydrolysis constant) எனப்படும். வினைவலிவுகளுக்குப் பதில் செறிவுகளைப் பயன்படுத்தினால்,

$$\frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = K_h \qquad \dots (9{\cdot}132)$$

என ஆகும். மூல அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}$$

மேலும், $K_w \equiv [H^+]\,[OH^-]$

இவ்விரு சமன்பாடுகளிலிருந்தும்,

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+]\,[OH^-]\,[HA]}{[H^+]\,[A^-]} = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

எனவே,

$$\frac{K_w}{K_a} = K_h \qquad \ldots \quad (9{\cdot}133)$$

ஏற்கெனவே $K_a . K_b = K_w$ எனப் பார்த்தோம்.

அதாவது $$\frac{K_w}{K_a} = K_b \qquad \ldots \quad (9{\cdot}134)$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளையும் (9·133, 9·134) ஒப்பிடும்போது, அமிலம் HA, காரம் B இரண்டாலும் விளைந்த உப்பின் நீராற் பகுத்தல் மாறிலி K_h-ம் அமிலம் HA-வின், இணை காரத்தின் பிரிகை மாறிலியும் சமம் என அறியலாம். HA-வின் இணை காரம் A^- அயனியாகும். இது கரைப்பானுடன் காரமாக வினை புரிந்து OH^- அயனிகளை உருவாக்கும்;

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

இவ்வினையிலிருந்து காரம் A^- -ன் பிரிகை மாறிலி,

$$K_b = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

எனப் பெறப்படும். இது சற்றுமுன் கண்ட நீராற்பகுத்தல் மாறிலி யுடன் சமமாகிறது.

இவ்வகைக்கு, சோடியம் அசெட்டேட்டை எடுத்துக் காட்டாகக் கொள்ளலாம். அதன் நீராற்பகுத்தல் வினை,

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

ஆகும். சோடியம் அசெட்டேட்டின் நீராற்பகுத்தல் மாறிலி,

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\ [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \ldots (9{\cdot}135)$$

அசெட்டிக் அமிலம், நீருடன் வினை புரிந்து, அதன் இணைகாரம் அசெட்டேட் அயனியை உண்டாக்குகிறது.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

அசெட்டேட் அயனி ஒரு காரம்; அது நீருடன் வினைபுரியும்:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

இவ்வினை, நீராற்பகுத்தல் வினைக்கு முற்றிலும் சமமாகிறது. ஆனால் இதனை காரம் CH_3COO^--ன் பிரிகை வினையாகக் கருதலாம். எனவே பிரிகை மாறிலி,

$$K_b = \frac{[CH_3COOH]\ [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \ldots (9.136)$$

சமன்பாடுகள் *(9.135, 9.136)* இரண்டும் தரும் மாறிலிகளை சோடியம் அசெட்டேட்டின் நீராற்பகுத்தல் மாறிலி எனவோ, அசெட்டேட்அயனியின் காரப்பிரிகை மாறிலி எனவோ, எப்படி அழைப்பினும் பொருத்தமானதும் சரியானதும் ஆகும்.

பொது நீராற்பகுத்தல் வினையை மறுமுறை கவனிப்போம்.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

இங்கு $[HA] = [OH^-]$. எனவே நீராற்பகுத்தல் மாறிலியை,

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} \qquad \ldots (9.137)$$

என எழுதலாம்.

நீராற்பகுத்தல் மிகக்குறைவாக நிகழுவதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையை நீராற்பகுத்தல் வீதத்தாலும் குறிப்பிடலாம். நீராற்பகுத்தல் வீதம் (degree of hydrolysis) x, என்பது, சமநிலை எய்தப்படும்போது, நீராற்பகுக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு மோல் உப்பின் பின்னத்தையும் குறிப்பிடுகிறது. எனவே நீராற்பகுத்தல் மிகக்குறைவாக நிகழும்போது, x-ன் மதிப்பு மிகக்குறைவாக

இருக்கும். அதாவது $K_h < 10^{-2}$; இதனைக் கணக்கிட்டும் காட்டலாம். அப்போது A^- அயனிகளின் செறிவு, கரைசலிலுள்ள உப்பின் செறிவிலிருந்து மிகவும் மாறுபட்டிருக்காது; அதாவது அவ்வளவு அதிகமாகக் குறைந்திராது. உப்பின் செறிவை c எனக் கொள்வோம். இப்போது,

$$[A^-] \simeq c \qquad \ldots (9.138)$$

என எழுதலாம். மேலும்,

$$K_h \simeq \frac{[OH^-]^2}{c}$$

அல்லது $$[OH^-] = \sqrt{K_h c} \qquad \ldots (9.139)$$

அயனிப் பெருக்கத்திலிருந்து,

$$[H+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$ எனப் பெறப்படும். இதில் $[OH^-]$-க்குப் பதிலீடு செய்யும்போது,

$$[H+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_h c}} \qquad \ldots (9.140)$$

எனக் கிடைக்கிறது.

மேலும் $K_h = \frac{K_w}{K_a}$. எனவே முந்தைய சமன்பாட்டில் K_h-க்குப் பதிலீடு செய்யும்போது,

$$[H+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_w c / K_a}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}} = \frac{K_w^{\frac{1}{2}} K_a^{\frac{1}{2}}}{c^{\frac{1}{2}}} \ldots (9.141)$$

மடக்கை காணின்,

$$\log [H+] = \tfrac{1}{2} \log K_w + \tfrac{1}{2} \log K_a - \tfrac{1}{2} \log c$$

அல்லது,

$$pH = \tfrac{1}{2} pK_w + \tfrac{1}{2} pK_a + \tfrac{1}{2} \log c \quad \ldots (9.142)$$

இச்சமன்பாடு, ஒரு வன் காரமும் மென் அமிலமும் சேர்ந்த கரைசல்களில் pH மதிப்பைக் கணக்கிட உதவுகிறது. இந்த மதிப்பீடு வன் காரமும் வன் அமிலமும் சேர்ந்த கரைசல்களில் நிகழ்த்தும் pH கணக்கீட்டைப் போல அவ்வளவு எளிதல்ல என மேற்கண்ட சமன்பாடு நன்கு தெளிவுபடுத்துகிறது.

மென்காரமும் வன்அமிலமும்

இனி ஒரு மென் காரமும் வன் அமிலமும் உண்டாக்கும் உப்பு நீராற்பகுக்கப்படும்போது விளையும் சமநிலைகளைப் பற்றிக் கவனிப்போம். கரைசலில் உப்பின் அயனிகள் BH^+, A^- இரண்டும் இருக்கும். தொடக்க அமிலம் வன்மையானதால் BH^+ அயனி மட்டுமே நீராற்பகுக்கப்படும் :

$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$. எனவே, நீராற்பகுத்தல் மாறிலி,

$$K_h = \frac{[H^+]\ [B]}{[BH^+]}$$

மூலக்காரம் B-யின் பிரிகை மாறிலி,

$$K_b = \frac{[BH^+]\ [OH^-]}{[B]}$$

$$K_w = [H^+]\ [OH^-]$$

இச்சமன்பாடுகளிலிருந்து,

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]\ [OH^-]\ [B]}{[BH^+]\ \ [OH^-]} = \frac{[H^+]\ \ [B]}{[BH^+]}$$

இவ்வாறு,

$$\frac{K_w}{K_b} = K_h \qquad \dots\ (9.143)$$

ஆகிறது இங்கு BH^+ அயனி, காரம் B-யின் இணை அமில மாகும். எனவே நீராற்பகுத்தல் வினையை, அமிலம் BH^+-ன் பிரிகை வினையாகக் கருதலாம்.

உதாரணமாக, அனிலினியம் குளோரைடு, $C_6H_5NH_3Cl$ உப்பை எடுத்துக் கொண்டால், இது வன்அமிலம் HCl, மென் காரம் $C_6H_5NH_2$ இரண்டின் உப்பாகும். சமன்பாடு *(9.143)*-ன் மாறிலி K_h, அனிலினியம் குளோரைடின் நீராற்பகுத்தல் மாறிலி யாகவோ, அல்லது அனிலினியம் அயனி $C_6H_5NH_3^+$-ன் அமிலப் பிரிகை மாறிலி K_a - ஆகவோ கருதப்படலாம்.

நீராற்பகுத்தல் வினையில் $[B] = [H^+]$ ஆகிறது. எனவே நீராற்பகுத்தல் மாறிலியை,

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[BH^+]} \qquad \ldots \quad (9.144)$$

என எழுதலாம். நீராற்பகுத்தல் வீதம், x, மிகச் சிறு அளவினதாக இருக்கும்போது, நீராற்பகுத்தல் அவ்வளவாக நிகழாது; எனவே $K_h < 10^{-2}$ ஆகும். அப்போது, BH^+ அயனி களின் செறிவு, உப்பின் செறிவைவிட அவ்வளவு அதிகமாகக் குறைந்துவிடாது; இரண்டும் ஏறத்தாழச் சமமாகவே இருக்கும். இதனை c எனக் குறிப்பின்,

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$$

அல்லது,

$$[H^+] = \sqrt{K_h c} \qquad \ldots \quad (9.145)$$

இதில் சமன்பாடு *(9.143)*-ஐப் பதிலிட்டால்,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w c}{K_b}} \qquad \ldots \quad (9.146)$$

என ஆகிறது. மடக்கை காணும்போது,

$$\log [H^+] = \tfrac{1}{2} \log K_w - \tfrac{1}{2} \log K_b + \tfrac{1}{2} \log c$$

அல்லது,

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_w - \tfrac{1}{2}\, pK_b - \tfrac{1}{2} \log c \qquad \ldots \quad (9.147)$$

இச்சமன்பாடு வன் அமிலம் மென்காரம் இரண்டும் சேர்ந்த கரைசல்களில் pH மதிப்பைக் கணிக்க உதவுகிறது.

மென் அமிலமும் மென் காரமும்

மென் அமிலமும், மென் காரமும் சேர்ந்த கரைசல்களில், இரண்டு வகையான நீராற்பகுத்தல் வினைகளும் நிகழும்.

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (1)$$

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \qquad (2)$$

நீரின் வினைவலிவு ஒன்று எனக் கொண்டால் இரு வினைகளின் சமநிலை மாறிலிகள்,

$$K_1 = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}; \quad K_2 = \frac{[B]\,[H^+]}{[BH^+]}$$

என ஆகின்றன.

மொத்த நீராற்பகுத்தலைப் பெற, இரண்டு வினைகளையும் ஒன்று சேர்த்தால்,

$$A^- + BH^+ + 2H_2O \rightleftharpoons HA + B + OH^- + H_3O^+ \quad \ldots \quad (9.148)$$

என்ற புதிய சமநிலையைப் பெறுகிறோம். இதன் சமநிலை மாறிலி

$$\frac{[H^+]\,[OH^-]\,[B]\,[HA]}{[A^-]\,[BH^+]} = K_1 K_2$$ ஆகும்.

அல்லது

$$K_w \frac{[HA]\,[B]}{[A^-]\,[BH^+]} = K_1 K_2 \quad \ldots \quad (9.149)$$

K_w, K_1, K_2 ஆகிய மூன்றும் மாறிலிகளாதலால்,

$$\frac{[HA]\,[B]}{[A^-]\,[BH^+]}$$

என்ற கோவையும் மாறிலியாக இருக்க வேண்டும். இதுவே உப்பின் நீராற்பகுத்தல் மாறிலியாகும்.

எனவே,

$$K_h = \frac{K_1 K_2}{K_w} \quad \ldots \quad (9.150)$$

K_h, K_a, K_b:

K_1 என்பது காரம் A^--ன் பிரிகை மாறிலி; இது அதன் இணை அமிலம் HA-யின் பிரிகை மாறிலி K_a-உடன்

$$K_1 = K_w / K_a \quad \ldots \quad (9.151)$$

என்றவாறு தொடர்புடையது. இதேபோல அமிலம் BH^+-ன் பிரிகை மாறிலி K_2, அதன் இணை காரம் B-யின் பிரிகை மாறிலி K_b-யுடன்

$$K_2 = K_w / K_b \quad \ldots \quad (9.152)$$

என்றவாறு தொடர்புற்றிருக்கிறது.

$$\text{எனவே} \quad K_h = \frac{K_w K_w}{K_w K_a K_b} = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad \ldots \quad (9.153)$$

மென் அமிலமும், மென் காரமும் சேர்ந்து உண்டாகும் உப்புக் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுவது சற்று சிக்கலானது. ஆனால் சில எளிமையாக்கும் புனைவு கோள்களைத் துணையாகக் கொண்டால், பயனுள்ள ஆனால் தோராயமான ஒரு முறை நமக்குக் கிடைக்கிறது.

தொடக்க அமிலமும், தொடக்கக் காரமும் ஒத்த வன்மைகளைப் பெற்றிருப்பதாகக் கொள்வோம். விளையும் உப்பின் செறிவு c என வைப்போம். இந்நிலையில், இரண்டு நீராற்பகுத்தல் வினைகளும் ஏறத்தாழ ஒத்த அளவுக்கு நிகழும். எனவே $[HA] \simeq [B]$ என வைத்துக் கொள்ளலாம்.

மேலும், நீராற்பகுத்தல் வீதம் மிகக் குறைவாக இருக்கும் போது, $K_h < 10^{-2}$. ஆகும். அப்போது BH^+, A^- அயனிகளின் செறிவு, உப்பின் செறிவைவிட மிக அதிகமாகக் குறைந்திருக்காது. எனவே நாம் மற்றொரு தோராயத்தையும் துணைக்கு எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

அதாவது $[BH^+] = [A^-] = c$

எனவே நீராற்பகுத்தல் மாறிலி,

$$K_h = \frac{[HA][B]}{[BH^+][A^-]} \qquad \ldots (9.154)\text{-ஐ}$$

$$K_h = \frac{[HA]^2}{c^2} \qquad \ldots (9.155)$$

என எழுதலாம்.

இதிலிருந்து

$$[HA] = c\sqrt{K_h} = c\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} \qquad \ldots (9.156)$$

தொடக்க அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

இதிலிருந்து,

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$$

ஆனால் $[A^-] = c$. இதனைப் பதிலிடும்போது

$$[HA] = [H^+]\frac{c}{K_a} \qquad \ldots (9.157)$$

சமன்பாடுகள் (9.156 , 9.157) இரண்டையும் ஒப்பிடும்போது

$$[H^+]\frac{c}{K_a} = c\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

அல்லது $$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}} \qquad \ldots (9.158)$$

மடக்கை காணின்

$$\log [H^+] = \tfrac{1}{2}\log K_a + \tfrac{1}{2}\log K_w - \tfrac{1}{2}\log K_b$$

அல்லது

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}pK_w - \tfrac{1}{2}p\,K_b \quad \ldots \; (9.159)$$

மூன்று வகைகளின் ஒப்பீடு

இதுவரை நாம் வருவித்த மூன்று சமன்பாடுகளையும் ஒப்பிடுவோம்.

முதல் சமன்பாட்டின் *(9.142)* படி, மென் அமிலமும் வன் காரமும் சேர்ந்து உருவாகும் உப்புக் கரைசலின் pH, அல்லது காரத்தன்மை, அமிலத்தின் வன்மை குறையக் குறைய அதாவது அதன் pK_a மதிப்பு உயர உயரவும், செறிவு (c) அதிகமாக ஆகவும், உயருகிறது.

இரண்டாவது *(9.147)* சமன்பாட்டின்படி, மென் காரமும் வன் அமிலமும் சேர்ந்து கிடைக்கும் உப்புக் கரைசலின் pH அல்லது காரத்தன்மை, காரத்தின் வன்மை குறையும்போது அல்லது pK_b அதிகமாகும்போதும், செறிவு (c) அதிகமாகும்போதும், குறைகின்றது.

இச்சமன்பாட்டை

$$pOH = \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}pK_b + \tfrac{1}{2}\log c \quad \ldots. \; (9.160)$$

எனவும் எழுதலாம்.

இச்சமன்பாடும் முன் சொன்ன முடிவையே தரும்.

மூன்றுவது *(9.159)* சமன்பாட்டின்படி மென் அமிலமும் மென் காரமும் சேர்ந்து உருவாக்கும் உப்புக் கரைசலின் pH மதிப்பு, அமில வன்மை குறையும்போது அதாவது pK_a அதிகமாகும்போதும், காரவன்மை அதிகமாகும்போது அதாவது pK_b குறையும்போதும், அதிகமாகிறது. இக்கரைசலின் pH, முன்னவை போல செறிவை (c)-ப் பொறுத்து மாறுபடுவதில்லை; ஆனால் அமிலம் காரம் இரண்டின் வன்மையையும் பொறுத்தது.

அமிலம் காரத்தை விட அதிக வன்மையுடையதாயிருப்பின், அதாவது $K_a > K_b$ எனின், கரைசல் அமிலத்தன்மை காட்டும்; காரம் அமிலத்தை விட வன்மையுடையதெனின், அதாவது $K_b > K_a$ என்ருல் கரைசல் காரத்தன்மை பெறும்; இரண்டுமின்றி, காரமும் அமிலமும் சம வன்மையுடையதெனின், அதாவது $K_a = K_b$ ஆகும்போது, கரைசல், நீராற்பகுப்பு வினை நிகழ்ந்தாலும் நடுநிலையுடனேயே இருக்கும்.

பல்காரத்துவ (polybasic) அமிலம்

இதே கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு பல்காரத்துவ அமிலக் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடவும் ஒரு கோவையைப் பெறலாம். எடுத்துக் காட்டாக, வன் காரம், இரு காரத்துவ மென் அமிலம் இரண்டிணுலும் விளையும் அமில உப்புக் கரைசலின் pH மதிப்பை

$$pH = \tfrac{1}{2}\, pK_1 + \tfrac{1}{2}\, pK_2 \qquad \ldots \quad (9.161)$$

என்ற சமன்பாட்டில் பெறலாம். K_1, K_2 என்பவை முறையே இரு காரத்துவ மென் அமிலத்தின் முதல், இரண்டாவது பிரிகை மாறிலிகள். இக்கரைசலிலும் pH, செறிவை(c)ப் பொறுத்திருப்பதில்லை.

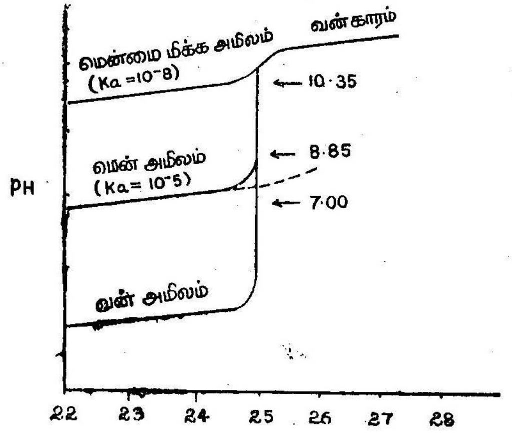
இதுவரை பயின்ற கருத்துகளின் அடிப்படையில் உருவான சில எளிய பயிற்சிக் கணக்குகள் அத்தியாயத்தின் இறுதியில் சேர்க்கப்பட்டிருக்கின்றன.

நடுநிலையாக்கல் வினைகளில் அமிலக் காரக் காட்டிகளின் பயன்கள் :

முன்பு கண்டது போல, ஒரு காட்டியின் நிறம் மாறும் எல்லை இரண்டு pH அலகுகளாகும். ஒரு காட்டி அடங்கிய கரைசலின் pH, காட்டியின் பணியாற்றும் எல்லையில் மெதுவாக, படிப்படியாகவே மாறுகிறது எனின், அதனுல் விளையும் நிறமாற்றமும் படிப்படியாகவே நிகழும். ஆனுல் pH வேகமாக மாறும் போது, நிறமாற்றம் நறுக்காகத் தெரியும். எனவே அமிலக் காரத் தரம் பார்த்தலின் போது, தவறற்ற இறுதி நிலைப் புள்ளியைக் கண்டு பிடிக்க இயலும். இவ்வாறு தரங்காணலின் போது, குறிப்பாக நடுநிலைப் புள்ளிக்கருகில், pH எவ்வளவு வேகமாக மாறுகிறது என்பது தரங்காணலின் துல்லியத்தை நிர்ணயிக்கும் முக்கியமான காரணிகளில் ஒன்ருகிறது.

நடுநிலையாக்கல் வளைவுகள் :

நடுநிலையாக்கல் வினை எல்லா அமிலக் காரங்களுக்கும் ஒன்றுக இருப்பதில்லை என அறிவோம். அமிலக் காரங்களின் வன்மை வேறு பாட்டைப் பொறுத்து கரைசலின் pH மதிப்பு பலவகை களில் வேறுபடுகிறது எனவும் கண்டோம். எனவே தரங் காட்டியின் கனஅளவையும், கரைசலின் pH மதிப்பையும் வரை படத்திலிடும் போது கிடைக்கும் நடுநிலையாக்கல் வளைவுகள் வடி வத்தில் வேறுபடுகின்றன. 25 மி.லி. 0.1N அமிலங்கள் பல வற்றை, 0.1N காரத்திற் கெதிராகத் தரங்காணும் போது கிடைத்த நடுநிலையாக்கல் வளைவுகள் படங்கள் 9.19, 9.20-ல் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.

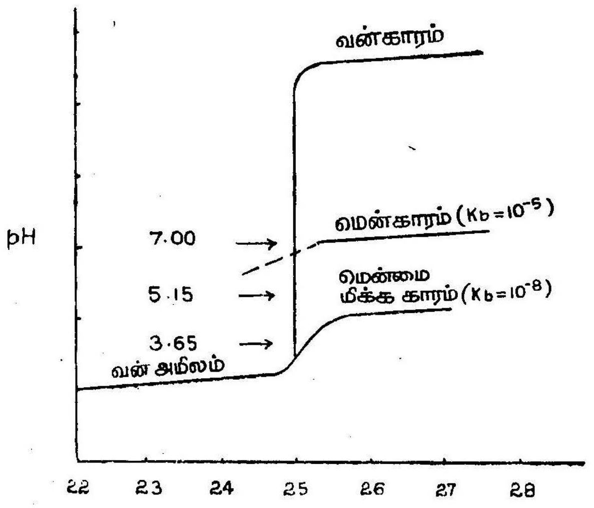


சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவு மி.லி.
படம் 9.19.

வன் காரமும் வன் அமிலமும் :

ஒரு வன் காரம், வன் அமிலம் இரண்டையும் தரம் பார்க்கும் போது கிடைக்கும் வளைவைச் சுலபமாகப் பெறமுடியும். உண் டாகும் உப்பு நீராற் பகுக்கப்படாது ஆதலால், நடுநிலைப்புள்ளிக்கு (25 மி.லி.) அருகில் உள்ள pH 7 ஆகிறது. மற்ற புள்ளிகளில் காட்டும் pH மதிப்புகளை, கரைசலிலுள்ள மிதமிஞ்சிய அமிலம் அல்லது காரத்தின் அளவுகளிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

உதாரணமாக, காரத்தின் அளவு 22 மி.லி. ஆக இருக்கும் போது, 3 மி.லி. 0.1 N அமிலம் அதிகமாக இருக்கிறது. கரைசலின்



சேர்க்கப்பட்ட காரத்தின் கன அளவு மி.லி.
படம் 9.20

மொத்தக் கன அளவு 47 மி.லி. ஆகிறது. எனவே அமிலத்தின் செறிவு $= \frac{0.1}{47} \times 3 = 0.0064$ மோல். லிட்டர்$^{-1}$. அமிலம் வன்மையுடைய ஒன்றாதலால், அது முழுதும் பிரிகையுறுகிறது. எனவே H^+ அயனிச் செறிவும் 0.0064. மோல். லிட்டர்$^{-1}$. அதாவது 6.4×10^{-3} மோல். லிட்டர்$^{-1}$. எனவே pH $= 2.19$.

மென் அமிலமும் வன் காரமும்:

மென் அமிலமும், வன் காரமும் சேர்ந்த கரைசல்களில் நடு நிலைப் புள்ளிக்கருகில் pH மதிப்பைக் கணக்கிட சமன்பாடு 9.142 பயன்படுகிறது. மிதமிஞ்சிய காரம் வன்மையுடையதாதலால், நடுநிலையாதல் வளைவின் காரப்பகுதி மாறாமல் இருக்கிறது. ஆனால் அமிலப் பகுதியில் நமக்கு, மென் அமிலமும் வன் காரத்துடன் சேர்ந்த அதன் உப்பும் அடங்கிய கரைசல் கிடைக்கிறது. எனவே இங்கு pH மதிப்பைக் கணக்கிட ஹெண்டர்சென் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

வன் அமிலமும் மென் காரமும்:

இதே போல வன் அமிலத்தை மென் காரத்திற் கெதிராகத் தரம் பார்க்கும் போது, நடுநிலைப் புள்ளியில் pH மதிப்பைக்

கணக்கிட சமன்பாடு 9.147 பயன்படுகிறது ; சமநிலைப் புள்ளியின் காரப் பகுதியில் pH மதிப்பைக் கணக்கிட ஹெண்டர்சென் சமன் பாட்டைச் சற்று மாற்றி, காரத்திற்கு அது பொருந்தும் வடிவத்தில் 9.102(2)- ஐப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

நடுநிலையாக்கல் வளைவுகளின் வடிவங்கள் கரைல்களின் செறிவைப் பொறுத்து அமைகின்றன என்பது இங்கு நினைவில் கொள்ளத்தக்கது.

மூன்று வகைகளிலும் தரங்காணும் துல்லியம்: காட்டிகளின் பங்கு:

வன் கார-வன் அமில நடுநிலையாக்கல் வளைவை மீண்டும் கவனிப்போம். சமநிலைப் புள்ளிக்கருகில் pH, சேர்க்கப்படும் காரத்தின் கன அளவைப் பொறுத்து மிக வேகமாக மாறுகிறது. 24.95 மி.லி. காரம் சேர்க்கப்படும் போது pH 4.00. ஆனல் 25.05 மி.லி. சேர்த்தவுடன் இம் மதிப்பு 10-க்கு உயர்ந்துவிடுகிறது. அதாவது தரங் காட்டியின் இரண்டு துளிக் கரைசல்கள் pH மதிப்பில் 6 pH அலகுகள் மாற்றத்தை உண்டுபண்ணுகின்றன. எனவே இவ்வகைப்பட்ட தரங்காணல்களுக்கு, 4 pH முதல் 10 pH வரை பணியாற்றும் எல்லையுடைய எந்தக் காட்டியை வேண்டுமானுலும் பயன்படுத்தலாம். இறுதி நிலைப் புள்ளிக்கருகில் சேர்க்கப்படும் இரண்டு துளிகள், கரைசலின் pH மதிப்பை, காட்டியின் பணியாற்றும் எல்லை முழுமைக்கும் எடுத்துச் செல்வதால், காட்டியின் முழு அமில நிறம் முழு கார நிறமாக விரைவில் மாற்றமடைகிறது. உண்மையில் தரங்காட்டியின் ஒரு துளி, கரைசலின் pH மதிப்பில் 3 அலகுகள் மாற்றத்தை உண்டுபண்ணுவதால், வன் அமிலத்தை வன் காரத்திற் கெதிராக ஒரு துளிவரை துல்லியமாகத் தரங்காண முடியும்.

பிரிகை மாறிலி 10^{-5} பெற்ற ஒரு மென் அமிலத்தை, வன் காரத்திற் கெதிராகத் தரம் பார்க்கும் போது நடுநிலையாக்கல் வளைவின் நெடுக்கைப்படி, மிகவும் குட்டையாகிவிடுகிறது. அப்போது அது pH 7.8 முதல் pH 10.0 வரை 2 pH அலகுகள் எல்லையையே நிரப்புகின்றது. நடுநிலைப் புள்ளியில், உண்டாகும் உப்பு நீராற் பகுப்படுவதால் pH மதிப்பு 8.85 ஆகிறது. இத்தகைய தரங்காணலில் ஒரு நறுக்கான இறுதி நிலைப் புள்ளியைப் பெற pH 7.8-முதல் pH 10 வரை பணியாற்றும் எல்லையுடைய காட்டியே நல்ல பயனளிக்கும். கரைசலில் அதிக அளவு CO_2 கரைந்தில்லாத போது ஃபினுல்ஃப்தலின் திருப்தியாகப் பணியாற்றுகிறது.

பிரிகை மாறிலி 10^{-8} பெற்ற ஒரு மிக மென்மை வாய்ந்த அமிலத்தைக் காரத்திற் கெதிராகத் தரங்காணும் போது, நடுநிலைப் புள்ளியில் காணும் pH 10.35 ஆகிறது. மேலும் இந்த எல்லையில் pH மிக மெதுவாகவே மாற்றமடைகிறது. படம் 9.19-இலிருந்து நடுநிலைப் புள்ளிக்கருகில் 2 pH அலகுகள் (9.35-இலிருந்து 11.35 வரை) உயர்வதற்குச் சேர்க்க வேண்டிய காரத்தின் கன அளவு 23.8 மி.லி.-இலிருந்து 26.1 மி.லி. ஆக மாறுகிறது. ஆகவே இந்த பணியாற்றும் எல்லையிலடங்கிய ஒரு காட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்து அதனையே நாம் பயன்படுத்தினாலும், அதன் நிறம் 2.3 மி.லி. தரங் காட்டியைச் சேர்த்தால் தான் படிப்படியாகவாவது மாறும். எனவே ஒரு மென் அமிலத்தை வன் காரத்துக் கெதிராக திருப்தி கரமாகத் தரங்காண இயலாது என அறியலாம்.

பிரிகை மாறிலி 10^{-5} பெற்ற மென் காரத்தை வன் அமிலத்துக் கெதிராகத் தரங்காணும் போது, சமநிலைப் புள்ளிக் கருகில் கரைசல் பெறும் pH 5·15 ஆகும். இந்த எல்லையில் கரைசலின் pH 4.1-இலிருந்து 6.3-க்கு மாறுகிறது. இந்த வரம்புக்குட்பட்ட, பணியாற்றும் எல்லையுடைய மெதில் சிவப்பு போன்ற காட்டியைப் பயன்படுத்தினால் ஒரு நறுக்கான இறுதி நிலைப் புள்ளி கிடைக்கும்.

மிக மென்மையான $(K_b = 10^{-8})$ காரத்தை வன் அமிலத்திற்கெதிராகத் தரங்காணும் போது pH மாற்றம் சடுதியில் நிகழ்வதில்லை. எனவே தரங்காணலைத் திருப்தியாக நிகழ்த்த இயலாது.

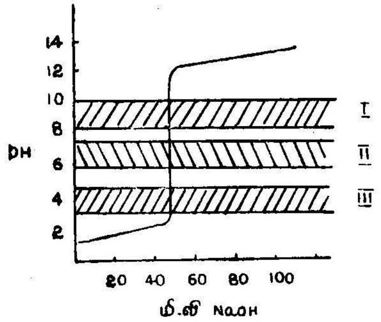
மென் அமிலமும் மென் காரமும் :

ஒரு மென் அமிலத்தை $(K_a = 10^{-5})$, ஒரு மென் காரத்திற் கெதிராகத் தரம் பார்க்கும் போது, நடுநிலைப் புள்ளிக் கருகிலுள்ள pH மதிப்பு 7 ஆகிறது. இந்த நிகழ்ச்சிக்கான நடுநிலை வளைவை, மென் அமில வளைவையும், மென்கார வளைவையும், ஒன்றை யொன்று நோக்கி நீட்டி pH 7-க்கருகில் இணைப்பதன் மூலம் பெறலாம். படத்தில் உள்ள கோடு இதனைக் காட்டுகின்றது. இங்கும் pH மாற்றம் நறுக்காக நிகழ்வதில்லை. எனவே திருப்தி கரமான தரங்காணல் இயலுவதில்லை.

பல்வேறு அமிலக்கார அமைவுகளுக்கு எவ்வாறு சில காட்டி களே சிறந்த முறையில் பணியாற்ற இயலும், மற்றவை இயலு

வதில்லை என்பதைப் பின்வரும் படங்கள் (9.20 முதல் 9.23 வரை) நன்கு தெளிவுபடுத்துகின்றன.

படங்கள்: 9.20, 9.21, 9.22, 9.23: காட்டிகளின் நிறமாற்ற எல்லைகள் பலவகை நடுநிலையாக்கல் வளைவுகளுக்கும் பொருந்தும் விதங்கள்



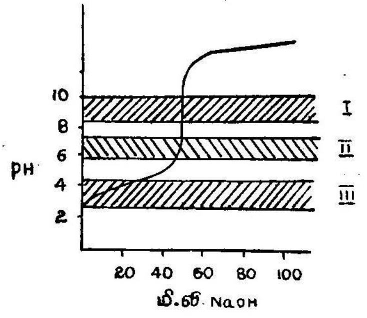
I: ஃபெனால்ஃப்தலின் நிற மாற்ற எல்லை.

II: புரோமோ தைமால் நீலம் - நிறமாற்ற எல்லை.

III: மெதில் ஆரஞ்சு நிற மாற்ற எல்லை.

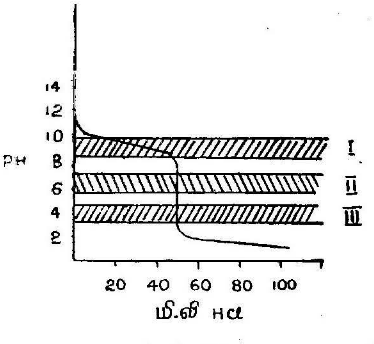
50 . மி.லி. 0.1N HCl } × 0.1N NaOH

படம் 9.20



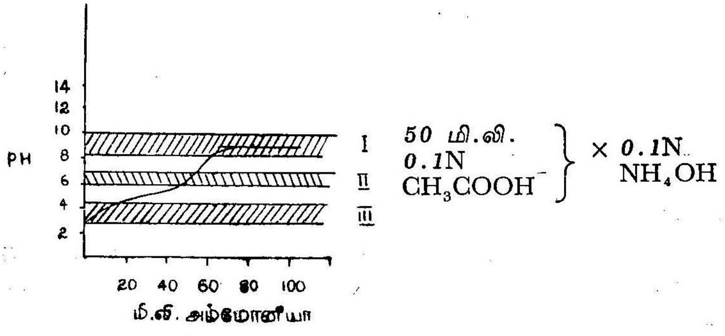
50 மி.லி. 0.1N CH_3COOH } × 0.1N NaOH

படம் 9.21



50 மி.லி. 0.1N NH_4OH } × 0.1N HCl

படம் 9.22



படம் 9.22

தாங்கல் கரைசல்கள் (Buffer Solutions)

சோடியம் குளோரைடு, அம்மோனியம் அசெட்டேட் ஆகிய இரண்டின் நீரியக் கரைசல்களும் 7 pH மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன. சோடியம் குளோரைடு ஒரு வன் காரம் வன் அமிலம் இரண்டும் சேர்ந்து விளைந்த உப்பு. எனவே நீராற்பகுத்தல் நிகழ்வதில்லை. அம்மோனியம் அசெட்டேட் ஒத்த அமிலக்கார வன்மைகள் ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$; $K_b = 1.77 \times 10^{-5}$) பெற்ற மென் அமிலமும் மென் காரமும் சேர்ந்து விளைந்த உப்பு ஆகும். எனவே இச்சூழ் நிலைகளில் (சமன்பாடு 9.159-ன் படி) கரைசல் நடுநிலைத் தன்மை யுடையதாயிருக்கிறது.

ஒரு லிட்டர் சோடியம் க்ளோரைடு கரைசலில், 1 மி.லி. 0.1N ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் கரைசலின் pH, 7-இலிருந்து 4-க்குக் குறைகிறது; அதாவது ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு ஆயிரம் மடங்கு அதிகமாகிறது.

ஆனால் ஒரு லிட்டர் அம்மோனியம் அசெட்டேட் கரைசலில் அதே 1 மி.லி. 0.1N ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த் தால் கரைசலின் pH-ல் எந்தக் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமும் நிகழ் வதில்லை.

இவ்வாறு அமிலம் அல்லது காரம் சேர்க்கப்படும்போது pH மாற்றம் ஏதுமின்றி தன்னைக் காத்துக் கொள்ளும் நிகழ்ச்சி தாங்கல் வினை (buffer action) எனப்படுகிறது. இத்தன்மையைக் காட்டும் கரைசல்கள் தாங்கல் கரைசல்கள் எனப்படுகின்றன; எத்தகைய pH மாற்றத்தையும் இவை தாங்கிக் கொள்கின்றன.

தாங்கல் கரைசல்கள் பெரும்பாலும், ஒரு மென் அமிலமும், ஏதாவதொரு வன்காரத்துடன் அது உண்டு பண்ணும் உப்பும்,

அல்லது ஒரு மென் காரமும், ஏதாவது ஒரு வன் அமிலத்துடன் அது உண்டாக்கும் உப்பும் சேர்ந்தவை. இக்கரைசல்கள் முக்கிய மாக, வெளியிலிருந்து சேரும் பொருள்களால் விளையும் pH மாற்றத்தை எதிர்த்து (தடுத்து), தெரிந்த pH மதிப்பு தரும் கரைசல்களைத் தரப் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

தாங்கல் வினை :

ஒரு மென் அமிலமும், அதன் வன் கார உப்பும் சேர்ந்த கரைசல் எவ்வாறு தாங்கல் வினையைப் பெறுகிறது என்பதனைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

இக்கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளைச் சேர்த்தவுடன், அவை உப்பின் எதிரயனியுடன் சேர்ந்து வினையுற்று நீக்கப்பட்டு விடுகின்றன :

$$H_8O^+ + A^- \rightarrow HA + H_2O.$$

இதனால் அயனியாகாத அமிலம் விளைகிறது.

மாறாக, ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளைச் சேர்த்தவுடன், அவை, வினையுறாத அமிலத்துடன் சேர்ந்து, அதிக உப்பை விளைவிக்கப் பயன்பட்டுவிடுகின்றன.

$$OH^- + HA \rightarrow A^- + H_2O$$

இதேபோல, ஒரு மென்காரமும் அதன் வன் அமில உப்பும் சேர்ந்த கலவையில், அமிலத்தைச் சேர்த்தவுடன், வினையுறாத காரத்துடன் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் வினைபுரிந்து உப்பை உண்டாக்குகின்றன :

$$H_3O^+ + B \rightarrow BH^+ + H_2O$$

காரத்தைச் சேர்த்தவுடன், உப்பின் நேரயனியுடன் OH^- அயனிகள் வினையுற்று அயனியாகாக் காரத்தைத் தருகின்றன.

$$OH^- + BH^+ \rightarrow B + H_2O$$

ஹெண்டெர்சென் சமன்பாடு : தோராயமான வடிவங்கள் (approximate forms) :

ஒரு மென் அமிலமும், அதன் ஒரு வன் கார உப்பும் சேர்ந்த தாங்கற் கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம். அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

இங்கு [HA], பிரிகையுரு அமிலத்தின் செறிவைக் குறிக்கிறது. அமிலம் மென்மையானதாக இருப்பதால், சிறிதளவே அயனியாகியிருக்கும்; எனவே [HA] = [அமிலம்] எனக் கொள்வோம். இங்கு [அமிலம்] என்பது தாங்கல் கரைசலில் உள்ள அமிலத்தின் மொத்தச் செறிவாகும். இதேபோல, அமிலம் பிரிகையுறுவதால் விளையும் A^- அயனிகளின் செறிவு முழுதும் பிரிகையுறும் உப்பிலிருந்துவரும் A^- அயனிகளின் செறிவுடன் ஒப்பிடும்போது, புறக்கணிக்கத்தக்கதாகிறது. எனவே $[A^-]$ = [உப்பு]. இத்தோராயங்களை, பிரிகை மாறிலிக்கான கோவையில் பதிலிட்டால்,

$$K_a = [H^+] \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

அல்லது

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{அமிலம்}]}{[\text{உப்பு}]} \qquad \text{என ஆகும்.}$$

பொது மடக்கை காணின்,

$$\log [H^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{அமிலம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

அல்லது

$$pH = pKa + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{அமிலம்}]} \qquad \ldots \quad [9.102(1)]$$

எனப்பெறுகிறோம். இது நாம் முன்னர் வருவித்த ஹெண்டெர்ஸென் சமன்பாட்டின் தோராயமான வடிவமாகும்.

ஒரு மென் காரமும் அதன் வன் அமில உப்பும் சேர்ந்த தாங்கற் கரைசலுக்கியைந்த ஹெண்டெர்ஸென் சமன்பாட்டையும் நாம் இதேபோலப் பெறலாம். மென்காரத்தின் பிரிகை மாறிலி,

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

முன்போன்ற தோராயங்களைப் பயன்படுத்தினுல்,

$$[BH^+] = [\text{உப்பு}]; \quad [B] = [\text{காரம்}].$$

இவற்றை மேலுள்ள சமன்பாட்டில் பொருத்தும்போது,

$$K_b = [OH^-] \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{காரம்}]}$$

அல்லது $[OH^-] = K_b \frac{[\text{காரம்}]}{[\text{உப்பு}]}$

இதிலிருந்து,

$$pOH = pK_b + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{காரம்}]} \quad \ldots \quad [9.102(2)]$$

என்ற சமன்பாட்டைப் பெறலாம். இதுவே, மென்காரம் அடங்கிய தாங்கற் கரைசலுக்கான ஹெண்டெர்ஸென் சமன்பாடு ஆகும்.

$$pH + pOH = pK_w$$

என்ற தொடர்பைப் பயன்படுத்தும்போது, மேலுள்ள சமன் பாட்டை வேறு வடிவத்திலும் எழுதலாம்.

$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{காரம்}]} \quad \ldots \quad (9.162)$$

இச்சமன்பாடுகளை வருவிக்க நாம் மேற்கொண்ட தோராயங் களைக் கருத்தில் கொண்டு நோக்கும்போது, இவை pH எல்லை 4 முதல் 10 வரையில் நம்பத் தகுந்த முடிவுகளைத் தருகின்றன.

தாங்கற் கரைசல்கள் பயன்படும் பெரும்பான்மையான அமைவுகள், இந்த எல்லைக்குள்ளேயே இருப்பதால், இச்சமன்பாடு களைப் பயன்படுத்துவால் எந்தத் தவறுகளும் விளையாது. ஆனால் நான்கிற்குக் குறைந்த அல்லது 10-க்கு அதிகமான pH மதிப்பு களுடைய தாங்கற் கரைசல்களுக்குச் சற்று சிக்கலான சமன் பாடுகள் தேவைப்படுகின்றன.

தாங்கல் திறன் (buffer capacity)

ஒரு தாங்கல் கரைசல் தன்னுடைய pH மதிப்பில் எத்தகைய மாற்றமுமின்றி, ஏற்றுக்கொள்ளக் கூடிய அமிலம் அல்லது காரத் தின் அளவை அதன் தாங்கல் திறன் எனலாம். இதனைக் காரத்தின் வழியாக

$$\text{தாங்கல் திறன்}, \beta = \frac{db}{d(pH)} \quad \ldots \quad (9.163)$$

என வரையறுக்கலாம். அதாவது கரைசலில் ஓர் அலகு pH மாற்றத்தை உண்டுபண்ணுவதற்குத் தேவையான வன்காரத்தின் அளவு தாங்கல் திறன் ஆகும்.

இது *1922*-ல் வான் ஸ்லைக் (Van Slyke) முதன் முதலில் அறிமுகப்படுத்திய தாங்கல் காட்டி (buffer index) எனும் அளவை அடிப்படையாகக் கொண்டது. இதனை அமிலம் வழியாகவும் வரையறுக்கலாம் :

$$\beta = -\frac{da}{d(pH)} \qquad \ldots \quad (9.164)$$

அமிலம் சேர்க்கும்போது pH மதிப்பில் எதிர்த் திசையில் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. எவ்வாறு வரையறுப்பினும் β ஒரு நேர் மதிப்புடைய எண்ணாகும்.

ஓர் அமிலக்கார அமைவின் தாங்கல் திறனை, pH-நடுநிலையாக்கல் வளைவுகளை ஆய்ந்து தெரிந்து கொள்ளலாம். வளைவு தட்டையாக இருப்பின், தாங்கல் திறன் மிக அதிகமாகும். ஒப்பீட்டுச் செறிவுகள் மிக்க வன்கார அமிலக் கரைசல்கள், உயர், தாழ் pH மதிப்புகளில் சிறந்த தாங்கற் கரைசல்களாகப் பணியாற்றலாம். மென் கார அமிலங்கள் மட்டும் நல்ல தாங்கற் கரைசலாக இயலாது. சிறிதளவு உப்பு அதில் உண்டானவுடன், அவற்றின் தாங்கல் திறன் அதிகமாகும். அதாவது அக்கரைசல்களின் [உப்பு]/[அமிலம்], அல்லது [உப்பு]/[காரம்] ஆகிய விகிதங்கள் ஒன்றுக்கு மிக அருகில் இருக்கும்போது அவை மிக உயர்ந்த தாங்கல் திறனைக் காட்டுகின்றன. இவ்விகிதங்கள் ஒன்றிலிருந்து விலக விலக, அத்திறன் குறையத் தொடங்கும். மேலும் திருப்திகரமான தாங்கல் திறன், இந்த விகிதங்கள் *10*-க்கும் *0.1*-க்கும் இடைப்பட்டிருக்கும்போதுதான் பெறப்படுகிறது. எனவே தாங்கல் கரைசல்களின் பயனுள்ள எல்லைகளை,

$$pH = pKa \pm 1 \qquad \ldots \quad (9.165)$$

அல்லது

$$pOH = pK_b \pm 1 \qquad \ldots \quad (9.166)$$

என்ற சமன்பாடுகள் மூலம் அறியலாம்.

தாங்கல் கரைசல்களைத் தயாரித்தல் :

இத்தகைய கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு பல்வேறு அமிலக்கார உப்பு அமைவுகள் எந்த எல்லைகளில் உச்சத் தாங்கல்

திறன்களைப் பெறுகின்றன என அட்டவணை (9.7)ப் படுத்தப் பட்டுள்ளன. இம்மதிப்புகள் தகுந்த மின்கலங்களின் உதவியால்

அட்டவணை 9.7

தாங்கல் கரைசல்களின் pH எல்லைகள்

இயைபு	pH எல்லை
HCl + KCl	1.0— 2.2
க்ளைஸின் + HCl	1.0— 3.7
பொட்டாசியம் அமில ஃப்தாலேட் + HCl	2.2— 3.8
சோடியம் ஃபெனில் அசெட்டேட் + ஃபெனில் அசெட்டிக் அமிலம்	3.2— 4.9
சக்ஸினிக் அமிலம் + போரக்ஸ்	3.0— 5.8
CH_3COOH + NaOAc	3.7— 5.6
பொட்டாசியம் அமில ஃப்தாலேட் + NaOH	4.0— 6.2
டை சோடியம் ஹைட்ரஜன் சிட்ரேட் + NaOH	5.0— 6.3
KH_2PO_4 + NaOH	5.8— 8.0
போரிக் அமிலம் + போரக்ஸ்	6.8— 9.2
டைஎதில் பார்பிட்யூரிக் அமிலம் + சோடியம் உப்பு	7.0— 9.2
போரக்ஸ் + HCl	7.6— 9.2
போரிக் அமிலம் + NaOH	7.8—10.0
க்ளைசின் + NaOH	8.2—10.1
போரக்ஸ் + NaOH	9.2—11.0
Na_2HPO_4 + NaOH	11.0—12.0

சரிபார்க்கவும் பட்டுள்ளன. இந்த அட்டவணைகளைக் கொண்டு, நமக்கு வேண்டிய pH எல்லைகளுக்குகந்த தாங்கல்களை, கொடுத்துள்ள செய்முறையைப் பின்பற்றி எளிதில் தயாரித்துக் கொள்ளலாம்.

உதாரணமாக நமக்கு 5.8 முதல் 8 வரை pH எல்லையுள்ள தாங்கல் வேண்டுமெனின், அட்டவணையின்படி, டைஹைட்ரஜன் பொட்டாசியம் பாஸ்ஃபேட், சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அமைவை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். கொடுத்துள்ள செய்முறைப்படி [இணைப்பு : அட்டவணை இ. 14 (ii)] வேண்டிய செறிவில், இரு கரைசல்களையும் தயாரித்துக் கொள்ள வேண்டும். பின்னர் இரண்டின் தனித்தனிக் கன அளவுகளையும் கொடுத்துள்ளவாறு வேறுபடுத்தி, மொத்தக் கனஅளவு மாறுமலுள்ள பல கலவைகளைத் தயார் செய்து கொண்டால் நமக்கு 5.8 முதல் 8 pH மதிப்புள்ள பல தாங்கல்கள் கிடைக்கின்றன. இவற்றின் பல்வேறு pH மதிப்புகளும் செய்முறையிலேயே தரப்பட்டிருக்கின்றன.

பரந்த எல்லைத் தாங்கல் (universal buffer) :

பரந்த எல்லையுள்ள காட்டியைத் தயாரித்தது போலவே, பரந்த எல்லைத் தாங்கலையும் தயாரிக்கலாம். சிட்ரிக் அமிலம், டைஎதில் பார்பிட்யூரிக் அமிலம், போரிக் அமிலம், பொட்டாசியம் டைஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட் ஆகிய சேர்மங்கள் குறிப்பிட்ட அளவு கலந்த கரைசல் இத்தகைய தாங்கலாகச் செயலாற்றுகிறது. இதனை வேண்டிய அளவு நடுநிலையாக்கி pH 2 முதல் 12 வரை, வேண்டிய pH மதிப்புள்ள தாங்கலை ஒரே கரைசலிலிருந்து பெறலாம். இதனால் ஒவ்வொரு எல்லைக்கும் ஒவ்வொரு அமைவைத் தயாரித்து, பின் அவற்றை வேண்டிய வெவ்வேறு அளவில் கலக்க வேண்டிய சிரமம் குறைகிறது ; எனினும் துல்லியமான ஆய்வுகளுக்கு இம்முறையே சிறந்தது.

தாங்கல் கரைசலும், அயனி வலிவும் :

இதுவரை தாங்கல் கரைசல்களின் pH மதிப்புகளைக் கணக்கிட நாம் பயன்படுத்திய ஹெண்டெர்ஸென் சமன்பாடு சற்றுத் தோராயமானது. சமன்பாடு 9.100–ன் வலப்பக்கத்திலுள்ள வினைவலிவுக் குணகத்தை நாம் இதுவரை, விளாவிய கரைசல்களுக்குகந்த புனைவு கோள்களின் அடிப்படையில் புறக்கணித்து வந்தோம். அதனையும் கருத்தில் கொள்ளும்போது, வினை வலிவுக் குணகங்கள் அயனிவலிவுடன் தொடர்பு கொண்டுள்ளதால், தாங்கல் கரைசல்களில், சில நடுநிலை உப்புகள் கரைந்திருக்கும் போது அவற்றின் pH மதிப்புகள் அயனி வலிவைப் பொறுத்து

மாறுபடுகின்றன எனக் காணலாம். தாங்கல் அமைவுகளில் சில சமயம் KH_2PO_4, Na_2HPO_4 போன்ற அமில உப்புகள் ஈடுபடுகின்றன. இவற்றின் காரத்துவம் (அவ்வுப்பில் அடங்கியுள்ள ஹைட்ரஜன்களின் எண்ணிக்கை) அதிகமாக ஆக, தாங்கல் கரைசல், அயனி வலிவால் மேலும் அதிகமாகப் பாதிக்கப்படுகிறது. இவ்வுப்புகள் நீராற்பகுக்கப்படும்போது உண்டாகும் அமிலங்கள் பொதுவாக பல்காரத்துவ அமிலங்கள் ஆகும். இவை பல படிகளில் கரைசலில் பிரிகையுறுகின்றன. இவை இவ்வாறு பிரிகையுறும் படிகளை n எனக் கொண்டால், n-ன் மதிப்பு அதிகமாகும்போது, அயனி வலிவைப் பொறுத்து pH பெறும் மாற்றமும் அதிகமாகிறது. சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்து, இம்மாற்றம் நேர் மதிப்போ அல்லது எதிர் மதிப்போ பெற்றிருக்கும்.

ஏற்ற நீக்கச் சமநிலைகள் :

நியாயமாகப் பார்க்கும்போது எல்லா மின்வேதியியல் வினைகளும் ஏற்ற நீக்க வினைகளே. எனவே பல்வேறு மின்முனை அமைவுகளைக் கொண்டு இவ்வினைகள் ஈடுபடும் சமநிலைகளை ஆயும் போது, ஏற்ற நீக்கச் சமநிலைகள் என்ற தலைப்பில் தனியாகப் பயிலப்படும் வினைகள் மற்றவற்றிலிருந்து எவ்வகையில் வேறுபடுகின்றன என உய்த்தறிவது நலம். அத்தியாயம் 2-ல் பயின்ற முதல்வகை, இரண்டாம் வகை, மூன்றும் வகை மின்முனை வினைகளில் மின்முனை உலோகமும் பங்கேற்கிறது. ஆனுல் இங்கு தனியாகப் பயிலும் வினைகளில் மின்முனை பங்கேற்பதில்லை. வினையில் அல்லது சமநிலையில் ஈடுபடும் பொருள்கள் அத்தனையும் கரைசலிலேயே அடங்கியுள்ளன. எனவே ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தம் என நாம் சொல்வது, கரைசலில், எலக்ட்ரான் ஏற்றம், எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெற்ற இரண்டு இனங்களுக்கிடையில் சமநிலை உருவாகும்போது, அதில் நுழைக்கப்பட்ட ஒரு வினையுரு (மந்த) மின்முனை உலோகம் பெறும் மின்னழுத்தத்தையே ஆகும். இக்கருத்து ஏற்கெனவே தொடக்க நிலையில் குறிப்பிடப்பட்டிருப்பினும், இங்கு வலியுறுத்தப்பட வேண்டியது அவசியம்.

ஏற்ற நீக்கம் :

கரைசலில் நிகழும் ஏற்ற நீக்கச் சமநிலையைப் பொதுவாக,

எலக்ட்ரான் நீங்கிய நிலை (எலக்ட்ரான் ஏற்பி அல்லது எலக்ட்ரான் நீங்கி அல்லது எலக்ட்ரான் வாங்கி)	+ எலக்ட்ரான் ⇌	எலக்ட்ரான் ஏற்ற நிலை (எலக்ட்ரான் ஏற்றி அல்லது எலக்ட்ரான் நீக்கி* அல்லது எலக்ட்ரான் வழங்கி)

* எலக்ட்ரான் (-ஐ தன்னிடமிருந்து) நீக்கி

இவ்வமைவில் அமிழ்ந்துள்ள ஏற்ற நீக்க மின்முனையழுத்தத்தைப் பொதுவாக,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{எலக்ட்ரான் ஏற்பி}]}{[\text{எலக்ட்ரான் ஏற்றி}]}$$

என எழுதலாம். இங்கு வினைவலிவும் செறிவும் சமம் எனக் கொள்ளப்பட்டுள்ளது.

இச்சமநிலை இடப்புறம் நகர்ந்திருப்பின், உண்டாக்கப்படும் எலக்ட்ரான்கள், மின்முனையில் ஒன்று சேர்ந்து, அங்கு எதிர் மதிப்புள்ள மின்னழுத்தத்தை உருவாக்கும். அப்போது ஏற்ற நீக்கச் சமநிலை, எலக்ட்ரான்களை எளிதில் வெளித் தருகின்றன எனப் பொருள். அதாவது அமைவு ஒரு சிறந்த எலக்ட்ரான் நீக்கி அல்லது எலக்ட்ரான் ஏற்றி.

மாறாக சமநிலை வலப்புறம் நகர்ந்திருப்பின், மந்த மின்முனை உலோகத்திலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் உட்கவரப்படுகின்றன. எனவே அது ஒரு நேர் மின்னழுத்தத்தைப் பெறுகிறது. இப்போது அமைவு எலக்ட்ரானை ஏற்கத் தகுதி பெற்றுள்ளது. எனவே அது ஓர் எலக்ட்ரான் நீங்கி அல்லது எலக்ட்ரான் ஏற்பி.

அட்டவணை 4.1-இலிலுள்ள ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தத்திற்கும் அமைவுகளின் ஏற்றநீக்கத் திறனுக்கு மிடைப்பட்ட தொடர்பு முன்னரே விரிவாகக் கூறப்பட்டது. இவ்வத்தியாயத்தில் குறிப்பிடத்தக்க முக்கியமான கருத்து ஏற்ற நீக்கச் சமநிலையில் அணைவுச் சமநிலை குறுக்கிடும்போது அமைவின் ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தம் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றமுறுகிறது என்பதே.

இவ்வுண்மையை,

$$E_{Co^{3+} | Co^{2+}} = +1.82;$$

$$E_{Co(NH_3)_6^{3+} | Co(NH_3)_6^{2+}} = +0 \cdot 10$$

ஆகிய இரண்டு மின்னழுத்தங்களையும் ஒப்பிட்டு உணரலாம்.

ஏற்ற நீக்கச் சமநிலையும் நியம மின்னழுத்தமும் :

இரண்டு ஏற்ற நீக்க அமைவுகளை ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் போது நிகழும் வினைவுகளை மேலும் ஆழ்ந்து பயிலுவோம். ஃபெர்ரிக், ஃபெர்ரஸ் அயனிகள் நிறைந்த ஒரு கரைசலையும், ஸ்டான்னஸ், ஸ்டான்னிக் அயனிகள் அடங்கிய மற்றொரு

கரைசலையும் எடுத்துக்கொள்வோம். இவ்விரு அமைவுகளின் மின்னழுத்தங்களும் முறையே,

$$E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (9\cdot167)$$

$$E_{Sn} = E^{\circ}_{Sn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \qquad (9\cdot168)$$

என ஆகின்றன. இவ்விரு கரைசல்களையும் கலக்கும்போது டின் அமைவு அய(ர்)ன் அமைவை எலக்ட்ரானேற்றம் செய்யும்.

நடக்கும் வினையாவது :

$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

டின் அமைவின் மின்னழுத்தம், அய(ர்)ன் அமைவின் மின்னழுத்தத்தைவிடக் குறைவாக இருப்பதால்தான் இவ்வினை நிகழ்கிறது. வினை நடக்கும்போது, ஃபெர்ரிக் அயனிகளின் வினைவலிவு குறைகிறது; ஃபெர்ரஸ் அயனிகளின் வினைவலிவு அதிகமாகிறது.

சமன்பாடு 9·167-இலிருந்து, இவ்விருவினைகளும் E_{Fe}-ஐக் குறைக்கின்றன என அறியலாம். அதே சமயம் ஸ்டான்னிக் அயனிகளின் வினை வலிவு அதிகமாகிறது; ஸ்டான்னஸ் அயனிகளின் வினைவலிவு குறைகிறது. சமன்பாடு 9·168 இம்மாற்றங்கள், E_{Sn}-ஐ அதிகமாக்குகின்றன எனக் காட்டுகிறது.

ஆகவே இரண்டு எதிரெதிரான நிகழ்வுகள் ஒன்றையொன்று நோக்கி நகர்கின்றன. வினையின் ஒரு நிலையில், இரு அமைவுகளின் மின்னழுத்தங்களும் சமமாகின்றன. அப்போது நிகர வினையும் மேற்கொண்டு நிகழ்வதில்லை; சமநிலை எய்தப்படுகிறது. எனவே சமநிலையில்,

$$E_{Fe} = E_{Sn} \qquad \ldots \ (9.169)$$

சமன்பாடுகள் 9·167, 9·168 இரண்டையும் இங்கு பதிலிடும் போது,

$$E^{\circ}_{Fe} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe_2+}} = E^{\circ}_{Sn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \qquad (9\cdot170)$$

இதனை மாற்றி அமைப்பின்,

$$\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{Sn};$$

$$\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}} = E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{sn}$$

$$\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{4+}} \quad a^2_{Fe^{2+}}}{a_{Sn^{2+}} \cdot a^2_{Fe^{3+}}} = E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{Sn} \qquad (9{\cdot}171)$$

இடப்பக்கமுள்ள மடக்கை எண் கூறு, நிகழும் வினையின் சமநிலை மாறிலியாகும். எனவே அதனை K எனக் கொண்டால்

$$\frac{RT}{2F}\ln K = E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{Sn}$$

அல்லது $\ln K = (E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{Sn})\,\frac{2F}{RT}$ $\qquad (9{\cdot}172)$

இவ்வினையை ஒரு மின் வேதியியல் கலத்தில் நிகழுமாறு செய்ய, ஃபெர்ரஸ் - ஃபெர்ரிக் மின்முனையையும், ஸ்டான்னஸ்-ஸ்டான்னிக் மின்முனையையும் இணைக்கும் மின் கலத்தை உருவாக்க வேண்டும். அத்தகைய மின்கலத்தின் நியம மின் உந்துவிசை

$$E^{\circ}_{Fe} - E^{\circ}_{Sn}$$

ஆகும். எனவே இதனைச் சமன்பாடு 9·172-ல் பதிலிட்டால்

$$\ln K = \frac{nFE^{\circ}_{\text{மி.க.}}}{RT} \qquad (9{\cdot}173)$$

என்ற பொது முடிவு கிடைக்கிறது.

இச்சமன்பாட்டை, இரண்டு ஏற்ற நீக்க அமைவுகளை இடையீடுறச் செய்து அதன் விளைவாக இங்கு வருவித்திருப்பினும், இதனையே அத்தியாயம் 3–ல் கண்டது போல வெப்ப வியக்க முறையாலும் வருவிக்கலாம்.

இம்முடிவு எந்த மின்வினைக்கும் பொருந்தும். அம்மின்வினை ஒரு ஏற்ற நீக்க மின்முனையாகத்தான் இருக்க வேண்டும் என அவசியமல்ல. அது சாதாரண மின்முனை அமைவாகவும் இருக்கலாம்,

வெப்ப இயக்க முறைப்படி,

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ_{\text{மி.க.}} ; \qquad \Delta G^\circ = -RT\ln K$$

என்ற இரு சமன்பாட்டையும் இணைப்பின்,

$$- RT\ln K = - nFE^\circ_{\text{மி.க.}}$$

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

எனவே நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்கள் சமநிலை மாறிலிகளுடன் தொடர்புடையதாகின்றன.

அநேக ஏற்ற நீக்க வினைகள் கரைசலில் மிக வேகமாக நிகழினும், மற்றும் பல அவ்வாறு நிகழ்வதில்லை. அப்போது சமநிலை மிக மெதுவாக நிறுவப்படுகிறது. ஆகவே சமநிலை மாறிலி மிக அதிகமாக இருந்தால், வினை மிக வேகமாக நிகழ வேண்டும் என்ற அவசியமும் கட்டாயமும் இல்லை. ஆனால் அநேக ஏற்ற நீக்க வினைகள் முழுதுமாக நிகழ்கின்றன. இவற்றின் சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்பு மிக அதிகம்.

நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்களை நிர்ணயித்தல்:

இந்த நியம மின்னழுத்தங்களை நிர்ணயிக்க, தெரிந்த வினை வலிவுகள் கொண்ட எலக்ட்ரான் நீக்க-ஏற்ற நிலைகளடங்கிய மின்முனையை அமைத்து, அதனைத் தகுந்த நோக்கீட்டு மின்முனையுடன் இணைத்து உருவாகும் மின் கலத்தின் மின்உந்து விசையை அளக்க வேண்டும். இந்த மதிப்பைப் பொதுச் சமன்பாட்டில் பொருத்தினால், E° மதிப்பைக் கணக்கிட்டு அறிய முடியும். இதற்காக பளப்பளப்பான பிளாட்டினம், தங்கம் ஆகிய உலோகங்கள் வினையுறு மின்முனைகளாகப் பணியாற்றுகின்றன. இதுவே அடிப்படை முறையாகும்.

ஆனால் நடைமுறையில் இந்த வழியைப் பின்பற்றுவது சில சமயம் சிக்கல்கள் நிறைந்ததாக இருக்கும். அப்போது தோராயமான முறைகளைப் பின்பற்றலாம். பொதுவாகப் பயன்படுவது தரங்காணும் முறை. முதலில் ஏற்ற நீக்கத் தரங்காணலைப் பற்றி விவரமாக ஆய்வோம்.

ஏற்ற நீக்கத் தரங்காணல்:

ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தலில், ஏற்ற நீக்க அமைவுகள் அளவறிபகுப்பிற்கான பருமனறி காரணி (volumetric reagent)

களாகப் பயன்படுகின்றன. எனினும் தேர்ந்தெடுக்கப்படும் அமைவுகள் சில கட்டுப்பாடுகளுக்குட்படவேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, ஃபெர்ரஸ் அயனிகளடங்கிய கரைசலை, சீரிக் அயனிகளுக்கெதிராகத் தரங்காணுவதாகக் கொள்வோம். நிகழும் வினை,

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

ஆகும். தொடக்கக் கரைசலில் இருந்த ஃபெர்ரஸ் அயனிகளின் அளவை, சேர்க்கப்படும் சீரிக் அயனிக்கரைசலின் கன அளவு அளந்து காட்ட இயலுமெனின், வினை முழுமையாக நடந்தாக வேண்டும்; வினை 99.9 சதவீதம் நிகழ்ந்தால் போதுமானது. அப்போது, கரைசலின் மொத்த ஃபெர்ரஸ் அயனிச் செறிவில் 0.1 சதவீதம் மீதியிருக்கும்.

இந்த வினையின் சமநிலை மாறிலியை,

$$K = \frac{a_{Fe^{3+}} \cdot a_{Ce^{3+}}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{Ce^{4+}}}$$ என எழுதலாம்.

வினை 99.9 சதவீதம் முற்றுப் பெற்றிருக்கும் போது ஃபெர்ரிக், ஃபெர்ரஸ் அயனிகளின் வினைவலிவுகளுக்கிடைப்பட்ட விகிதம்

$$\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \frac{99.9}{0.1} \simeq 10^3 \quad \ldots \quad (9.174)$$

இதே போல சீரஸ், சீரிக் அயனிகளுக் கிடைப்பட்ட விகிதம்

$$\frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}} = \frac{99.9}{0.1} \simeq 10^3 \quad \ldots \quad (9,175)$$

எனவே வினையின் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு 10^6 ஆகிறது. இவ்வாறாக, ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை சீரிக் அயனிகள், அளவறி முறையில் (quantitatively) எலக்ட்ரான் நீக்கம் செய்ய வேண்டுமெனில் வினையின் சமநிலை மாறி 10^6-க்குக் குறைவாக இருக்கக் கூடாது.

இந்த வினையை ஒரு மின்கலத்தில் நிகழுமாறு செய்யலாம்.

$$Pt \mid Fe^{3+}; Fe^{2+} \parallel Ce^{3+}; Ce^{4+} \mid Pt$$

என்ற மின்கலம் இதற்குத் தகுந்தது. இதன் நியம மின் உந்து விசையை அட்டவணை மூலம் பெறலாம்.

$$E^\circ_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{Ce} - E^\circ_{Fe}$$

$$= 1.61 - 0.77 = 0.84 \text{ வோ.}$$

இதனைச் சமன்பாடு 9.173-ல் பொருத்தி

$$\ln K = \frac{0.84 \; nF}{RT}$$ எனப் பெறலாம்.

$$25^\circ \text{ செ-ல் } \log K = \frac{0.84}{0.059} = 14.23.$$

ஆகவே $K = 1.7 \times 10^{14}$

இந்த மதிப்பு 10^6–ஐ விட அதிகமாக இருப்பதால், ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை, சீரிக் அயனிகளுக் கெதிராகத் தரம் பார்க்கலாம் என நன்கு அறியலாம்.

சமநிலை மாறிலிக்கான அதம வரம்பு 10^6-ஐக் கொண்டு இயைந்த E° மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். 25° செ-ல்

$$\log 10^6 = \frac{E^\circ_{\text{மி.க.}}}{0.059} \; ; E^\circ_{\text{மி.க.}} = 0.059 \times 6 = 0.35 \text{ வோ.}$$

அதாவது, இரண்டு ஏற்ற நீக்க அமைவுகள், ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தலுக்குத் தகுந்ததாக இருக்க வேண்டுமெனின், அவற்றின் நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்கள் குறைந்தது 0.35 வோ. வேறுபாட்டைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். இரண்டு அமைவு களின் n-மதிப்பும் 1 எனின், இந்த நிபந்தனை பொருந்தும். ஓர் அமைவுக்கு $n = 1$ ஆகவும், மற்றொன்றிற்கு $n = 2$ எனவும் இருப்பின், முன் போலக் கணக்கிட்டு, துல்லியமான தரம் பார்த் தலுக்கு K-யின் அதம வரம்பு 10^9 எனவும், இரண்டு அமைவு களும் குறைந்தது 0.26 வோ. வேறுபாட்டைப் பெற்றிருக்க வேண்டும் எனவும் தெளிவாகக் காட்டலாம்.

இனி ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தலின் போது, பல்வேறு நிலை களில், மின்னழுத்தம் எவ்வாறு மாறுகிறது எனக் கவனிப்போம்.

ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட் கரைசலை சீரிக் சல்ஃபேட்டுக்கு எதிராகத் தரங்காணுவதாகக் கொள்வோம். சீரிக் சல்ஃபேட்டின்

ஒவ்வொரு சேர்க்கைக்குப் பிறகும் சமநிலை எய்தப் பெறும். தரம் பார்த்தலின் எல்லா நிலைகளிலும் E_{Fe} , E_{Ce} - க்குச் சமமாக இருக்கும். தரங்காணலின் எந்த நிலையிலும், மின்னழுத்தத்தை,

$$E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad \ldots (9.176)$$

அல்லது

$$E_{Ce} = E^{\circ}_{Ce} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}} \quad \ldots (9.177)$$

என்ற சமன்பாட்டைக் கொண்டும் கணக்கிடலாம்.

இறுதி நிலைப் புள்ளிக்கு முன் Fe^{2+} அதிகமாயிருப்பதால் மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிட முந்தைய சமன்பாட்டையும், இறுதி நிலைக்குப்பின், Ce^{4+} அதிகமிருப்பதால் பிந்தைய சமன்பாட்டையும் பயன்படுத்துதல் வசதியானது.

இதே போல, இறுதிநிலைப் புள்ளியில் மின்னழுத்தத்தை எவ்வாறு கணக்கிடலாம் எனக் கவனிப்போம். வினையின் சமநிலை

மாறிலி, $$K = \frac{a_{Fe^{3+}} \cdot a_{Ce^{3+}}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{Ce^{4+}}} \quad \ldots (9.178)$$

தரங்காணல் முழுமைக்கும் பொருந்தும்.

ஆனால் இறுதி நிலைப்புள்ளியில் மட்டும்

$$\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}} \quad \ldots (9.179)$$

ஆக இருக்கும். எனவே அப்போது

$$K = \left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right)^2$$

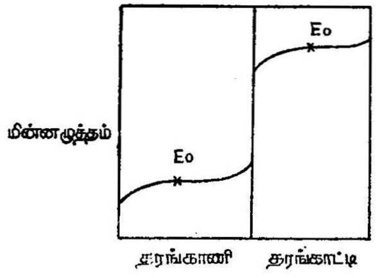
அல்லது

$$\left(\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) = \sqrt{K} \quad \ldots (9.180)$$

இதனைச் சமன்பாடு 9.176-ல் பதிலிட்டால்

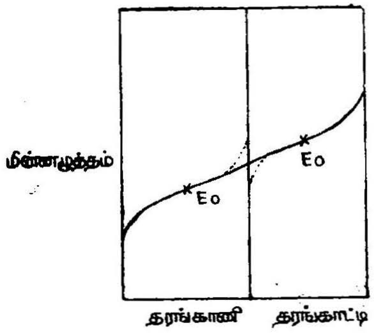
$$E_e = E^\circ_{Fe} + \frac{RT}{F} \ln \sqrt{K} \quad \ldots (9.181)$$

எனக் கிடைக்கும். E_e என்பது இறுதி நிலைப்புள்ளியில் மின்முனை அழுத்தமாகும். ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை, செரிக் அயனிகளுக்கெதிரே தரம் பார்க்கும்போது இவ்வாறு கணக்கிடப்பட்ட மின்னழுத்தங்களை, Ce^{4+} கன அளவுக்கெதிரே வரைபடமாக வரையும்போது படம் 9.24 நமக்குக் கிடைக்கிறது. சில அமைவு



படம் 9.24. ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தமானித் தரங்காணல்: இறுதிநிலைப் புள்ளியைப் பெறுவது சுலபம்.

களுக்கு இத்தகைய வரைபடம், படம் 9.25 போன்ற வடிவத்

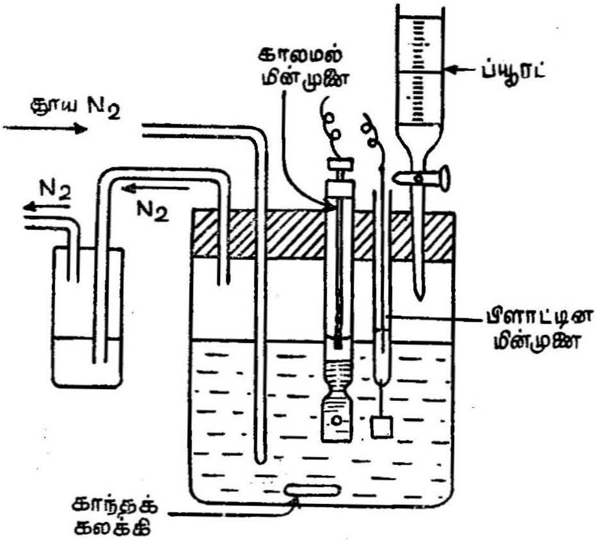


படம் 9.25. ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்த மானித் தரங்காணல்: இறுதிநிலைப் புள்ளியை திருப்திகரமாகப் பெற இயலாது.

தைப் பெறும். அவை தரம் பார்த்தல் வினைக்குத் தகுதியல்ல. E மதிப்புகளுக்குப் பதிலாக E° மதிப்புகளை வரைபடத்தில் வரையின், தரம் பார்த்தல் வளைவு சற்று மாறுபடும். ஏனெனில் பின்னவை, வினைவலிவுகளுடன் தொடர்புடையன. சிலசமயம் விதிமுறை (formal) மின்னழுத்தங்களும் பயன்படுவதுண்டு. அவை வினைவலிவுகளையன்றி செறிவுகளைப் பொறுத்தன.

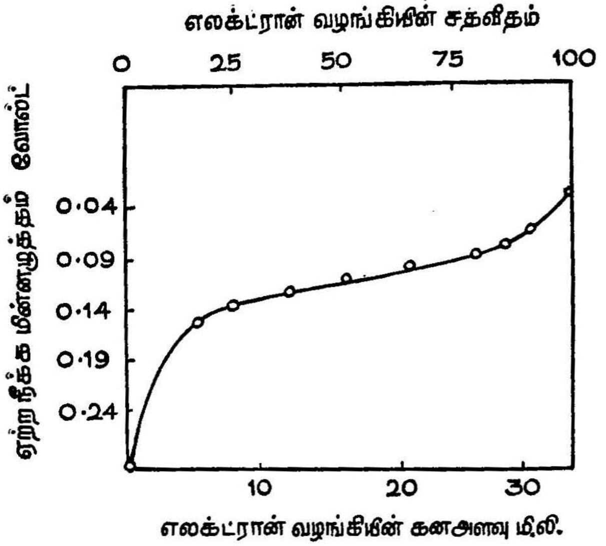
இனி தரம்பார்த்தல் முறையைப்பயன்படுத்தித் தோராயமான நியம மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடும் முறையைக் கவனிப்போம்.

சில கரிமச் சேர்மங்களின் ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்களை நிர்ணயிக்க, தரங்காணல் முறை பயன்படுகிறது. சேர்மத்தின் தூய எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெற்ற வடிவம் ஒரு தெரிந்த pH மதிப்பு உள்ள தாங்கற் கரைசலில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. தரங் காணும் பாத்திரத்தில் வளிமண்டலக் காற்று சற்றும் உட்புகாத வண்ணம் தூய நைட்ரஜன் சூழ்நிலை உருவாக்கப்படும். தெரிந்த அளவு எலக்ட்ரான் ஏற்றும் கரைசலை சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்து நைட்ரஜன் வாயுவைக் குமிழிகளாகச் செலுத்தி கரைசலை நன்கு கலக்கி, பின் அதில் அமிழ்ந்துள்ள வினைபுரியா (மந்த) மின் முனையினைத் தகுந்த நோக்கீட்டு மின்முனையுடன் சேர்த்து உருவாகும் மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை அளவிடப்படுகிறது. இந்தச் சோதனையைப் படத்தில் (படம் 9.26) காட்டியுள்ள தரங் காணும் கலத்தின் உதவியுடன் செய்வது மிகவும் வசதியானது.



படம் 9.26, ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தமானித்தரம் பார்த்தல்

மின்முனையின் ஏற்ற நீக்க மின்முனையழுத்தத்தையும் தரங்காட்டியின் கன அளவையும் வரைபடத்தில் (படம் 9.27) புள்ளி



படம் 9.27. ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தல் வளைவு

யிட்டுக் கிடைக்கும் வளைவிலிருந்து, முழு எலக்ட்ரானேற்றமும் பெற்ற புள்ளியைப் பெறலாம். அப்போது மின்முனை அழுத்தம் விரைவாக உயரும்.

பின்னர் எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெற்ற வடிவம், எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெற்ற வடிவம் இரண்டின் செறிவுகளுக்கிடையிலுள்ள விகிதத்தை, தரங்கண்ட கன அளவுகளிலிருந்து கணக்கிட வேண்டும். மின்னழுத்தம் விரைவாக உயரும்போது தரங்கண்ட கன அளவு t_c எனவும், தரங்காணலின் ஏதாவது ஒரு நிலையில் கன அளவு t எனவும் கொண்டால்,

$$E = E^{o\prime} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[o]}{[r]}$$ என்ற சமன்பாடு

[o–எலக்ட்ரான் வாங்கி r-எலக்ட்ரான் வழங்கி]

$$E = E^{o\prime} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{t_c - t}{t} \qquad \ldots (9.182)$$

என ஆகும். இதில் தெரியாத மதிப்பு E°′-ஐக் கணக்கிட்டறியலாம். அதுவே தோராய நியம மின்னழுத்தமாகும்.

இச்சோதனையை, முந்தைய தரங்காணி, தரங்காட்டிகளை மாற்றி, மறுமுறை செய்து E°′-ஐக் கணக்கிட்டாலும், அதே மதிப்பு கிடைக்கும். இங்கு n-ன் மதிப்பு தெரிந்திருக்கும். இத்தகைய கணக்கீடுகள் அட்டவணையில் (9.8) காட்டப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை : 9.8

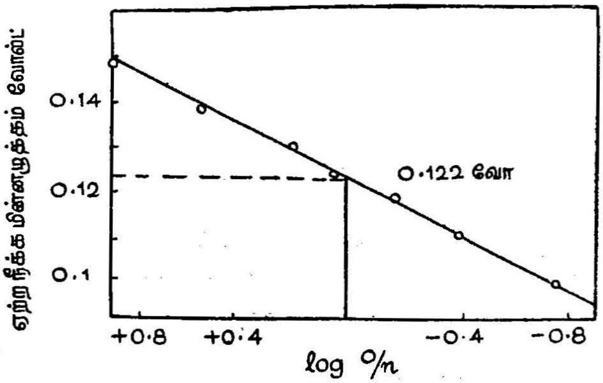
30° செ-ல் 1-நாஃப்தால் 2-சல்ஃபொனேட் இண்டோஃபீனல்-இன் தோராயமான நியம மின்னழுத்தத்தை மதிப்பிடுதல்.

கரைசலின் pH : 6.98

t	எலக்ட்ரான் ஏற்ற சதவீதம்	E	$-\frac{RT}{2F}\ln\frac{t_c-t}{t}$	E°′
4.0	12.2	−0.1479	−0.0258	−0.1221
8.0	24.4	−0.1368	−0.0148	−0.1220
12.0	36.6	−0.1292	−0.0072	−0.1220
16.0	48.8	−0.1224	−0.0006	−0.1218
20.0	61.0	−0.1159	+0.0058	−0.1217
24.0	73.2	−0.1085	+0.0131	−0.1216
28.0	85.4	−0.0985	+0.0230	−0.1215
32.8.(t_c)	100.0	−0.0360	—	—

சில புதிய ஏற்ற நீக்க அமைவுகளைக் கையாளும் போது n-ன் மதிப்பு தெரியாது. அதனைப் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

அளவிடப்பட்ட மின்முனை அழுத்தத்தை log [o] / [r] அல்லது, log $\frac{t_c - t}{t}$ -க்கு எதிராக வரைபடத்தில் (படம் 9.28) வரையின், 25°



படம் 9.28 n, $E^{0'}$ ஆகியவற்றை நிர்ணயித்தல்

செ-ல், கிடைக்கும் நேர்கோட்டின் சாய்வு 0.059/n ஆகும். இதிலிருந்து n-ஐக் கணக்கிடலாம். மேலும் log [o] / [r]-பூஜ்ய மாகும்போது வரைபடம் காட்டும் மின்னழுத்தம் தோராய நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தமாகிறது. இதனைச் சமன்பாட்டி னின்றும் கணிக்கப்பட்ட முந்தைய மதிப்புடனும் ஒப்பு நோக்க லாம். (அட்டவணை 9.8: கடைசிப்பத்தி)

இந்த முறை நம்பத் தகுந்த மதிப்புகளைத் தருவதால் இதனைக் கொண்டு பல கரிம எலக்ட்ரான் ஏற்ற நீக்க அமைவுகளின் நியம அழுத்தங்கள் கணக்கிடப்பட்டுள்ளன. இம்மதிப்புகள் கரைசலின் pH-ஐப் பொறுத்தது. மேலும் சில சிறப்பான ஏற்ற நீக்க அமைவுகள் இரண்டு அல்லது மூன்று நிலைகளில் சமநிலையில் பங்கேற்கலாம். அத்தகைய அமைவுகளின் ஆய்வு அவற்றின் படிநிலைப் பிரிகைகளையும் பொறுத்து அமைகிறது. இவ்வகையில் குறிப்பிடத்தகுந்தவை க்வினோன்-ஹைட்ரோக் வினோன், தயோ யூரியா-ஃபார்மமிடின் டைசல்ஃபைடு போன்ற அமைவுகள் ஆகும்.

ஏற்ற நீக்க (நிலை) காட்டிகள் :

ஓர் ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தலின் இறுதிநிலைப் புள்ளியை, ஓர் ஏற்ற நீக்கக் காட்டியின் உதவியால் நிர்ணயிக்கலாம். அத்த கைய காட்டிகள் தாமே ஒரு மீள் ஏற்ற நீக்க அமைவாக அமைந்

திருக்கின்றன. அவற்றின் எலக்ட்ரான் நீக்கப்பட்ட அமைவும் ஏற்றுக் கொண்ட அமைவும் வெவ்வேறு நிறத்திண்மைகள் அல்லது நிறங்களைப் பெற்றுள்ளன.

வெவ்வேறு மின்னழுத்தங்கள் கொண்ட இரண்டு ஏற்ற நீக்க அமைவுகளை ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும் போது, நிகழும் வினையில் உயர் மின்னழுத்தம் கொண்ட அமைவு, தாழ்மின்னழுத்தம் கொண்ட அமைவை எலக்ட்ரான் நீக்கம் செய்கிறது என முன்பு கண்டோம். இதனால் உயர் மின்னழுத்தம் தாழ்ந்து, தாழ் மின்னழுத்தம் உயர்ந்து, இரு மின்னழுத்தங்களும் ஒன்றை யொன்று நெருங்குகின்றன. இரு மின்னழுத்தங்களும் சமமாகும் போது ஒரு புள்ளியில் சமநிலை உருவாகிறது. இப்புள்ளியை மேலும் கவனமாக இங்கு ஆயவேண்டும். இதனால் இரண்டு ஏற்ற நீக்க அமைவுகளின் ஒப்பீட்டு அளவுகள், நிகழும் மின்னழுத்த மாற்றத்தை எவ்விதம் பாதிக்கின்றன என அறியலாம்.

ஒப்பிடும் போது அதிக அளவில் உள்ள ஃபெர்ரஸ், ஃபெர்ரிக் அயனிகள் சேர்ந்த கரைசலில், சிறு அளவு ஏற்ற நீக்கக் காட்டியைச் சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். மேலும் காட்டி அமைவின் மின்னழுத்தம், ஃபெர்ரஸ்-ஃபெர்ரிக் அமைவின் மின்னழுத்தத்தைவிட அதிகமானதாக இருக்கட்டும். அப்போது காட்டியால் ஃபெர்ரஸ் அயனிகள் எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறும். காட்டியின் எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெற்ற வடிவத்தை O எனவும் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெற்ற வடிவத்தை R எனவும் குறித்தால் நிகழும் வினையை,

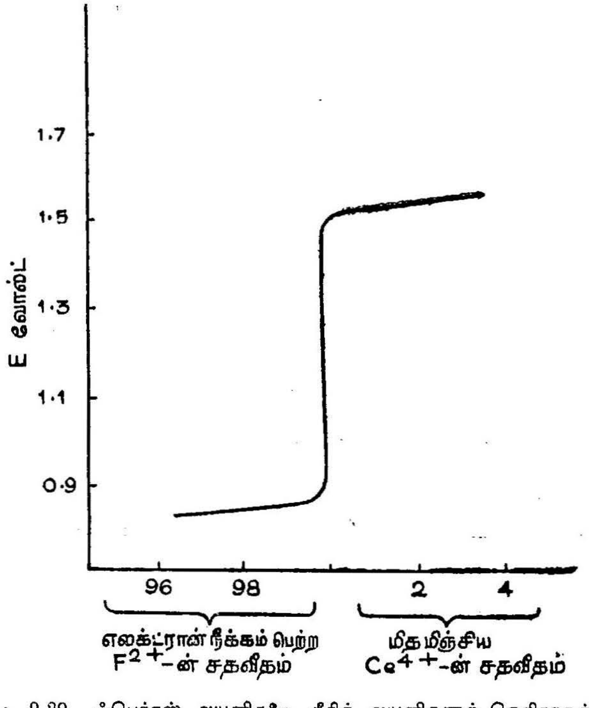
$$Fe^{2+} + O \rightarrow Fe^{3+} + R \qquad \dots \quad (9.183)$$

என எழுதலாம். இங்கு O, R இரண்டும் ஓர் எலக்ட்ரான் வேறுபாடுதான் கொண்டுள்ளது எனப் புனைந்து கொள்கிறோம்.

காட்டியின் அளவு மிகக் குறைவாக இருப்பதால், அது முழுதும் அதன் எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெற்ற வடிவமாக மாறுவதற்கு, மிகக் குறைந்த அளவுள்ள ஃபெர்ரஸ் அயனிகளே போதும். அப்போது. வினைவலிவு விகிதம் a_O/a_R -ன் மதிப்பில் பெருமளவு மாற்றம் நிகழும் ; எனவே அதன் மின்னழுத்தம் கணிசமாகக் குறைந்துவிடுகிறது. இந்த நிலை. ஒப்பிடும் போது மிக அதிக அளவில் உள்ள ஃபெர்ரஸ்-ஃபெர்ரிக் அமைவில் அடங்கிய சிறு அளவு ஃபெர்ரஸ் அயனிகளால் மட்டுமே உருவாதலால், ஃபெர்ரிக், ஃபெர்ரஸ் அயனிகளின் வினை வலிவுகளுக்கிடைப்பட்ட விகிதத்தில் ஏற்படும் மாற்றம் உண்மை

யில் மிகக் குறைவே ஆகும். இதனால் ஃபெர்ரஸ்-ஃபெர்ரிக் அமைவின் மின்னழுத்தம் மிக நுண்ணளவிலேயே உயர்ந்திருக்கும்.

இதிலிருந்து, ஒப்பிடும் போது அதிகமான ஏற்ற நீக்க அமைவு ஒன்றுக்கு, சிறு அளவு காட்டியைச் சேர்க்கும் போது, காட்டி, சேர்க்கப்பட்ட அமைவின் மின்னழுத்தத்தைத் தழுவிக் கொள்கிறது. எடுத்துக் காட்டாக, ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டை, ஃசீரிக் சல்ஃபேட்டுக் கெதிராகத் தரங்காணும் போது, உடனிருக்கும் எந்தக் காட்டியின் மின்னழுத்தமும், படம் 9.29-ல் காட்டிய வளைவையே பின்பற்றுகிறது.



படம்: 9.29. ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை, சீரிக் அயனிகளுக் கெதிராகத் தரம் பார்க்கும் போது நிகழும் மின்னழுத்த மாற்றம்.

காட்டியின் வெவ்வேறு நிறம் பெற்ற வடிவங்களாலான கலவைகளில், அவற்றின் 10 முதல் 90 சதவீதம் கொண்ட வரம்புகளுக்கிடையில் மட்டுமே, காட்டியின் நிறத்தில் நிகழும் மாற்றத்தைக் கண்டு கொள்ள இயலும் என முன்பு பார்த்தோம். ஒரு

ஏற்ற நீக்கக் காட்டி, முழு எலக்ட்ரான் ஏற்றம் பெற்ற வடிவத்தில் இருந்து படிப்படியாக எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறுகிறது எனின், ஏறத்தாழ 10 சதவீதக் காட்டி எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெற்ற வடிவத்திலிருக்கும் போதுதான் கண், உடன் நிகழும் நிற மாற்றத்தைக் கண்டு கொள்ளும். இதனை வேறுவிதமாகச் சொல்வதெனின், கண் முதலில் நிறமாற்றத்தை உணரும் போது, ஏற்கெனவே 10 சதவீத வினை முடிந்துவிட்டிருக்கும். அந்த நிலையில் அமைவின் மின்னழுத்தம்,

$$E = E^\circ_{In} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{0.09}{0.91}$$

$$= E^\circ_{In} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{10} \quad \ldots \quad (9.184)$$

காட்டியின் 90 சதவீதம் எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெற்ற வடிவத்தைப் பெற்ற பின்னர், கண் மேலும் நிகழும் எந்த நிறமாற்றத்தையும் உணர இயலாது ; இந்த நிலையில் அமைவின் மின்னழுத்தம்

$$E = E^\circ_{In} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{0.91}{0.09}$$

$$= E^\circ_{In} + \frac{RT}{nF} \ln 10 \quad \ldots \quad (9.185)$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளிலும், E°_{In} என்பது, காட்டியின் நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தம் ஆகும். இவ்விரு சமன்பாடுகளும், ஓர் ஏற்ற நீக்கக் காட்டியைப் பயன்படுத்தும் போது, கண் நிறமாற்றத்தை உணரக் கூடிய மின்னழுத்தப் பரப்பெல்லையைத் தருகின்றன.

$n = 1$ எனவும் வெப்பநிலை $25°$ செ. எனவும் கொண்டால் இரண்டு வரம்புகளும்,

$$E^\circ_{In} - 0.059 \quad \ldots \quad (9.186)$$

$$E^\circ_{In} + 0.059 \quad \ldots \quad (9.187)$$

என ஆகின்றன. எனவே $n = 1$ ஆகும் போது, ஓர் ஏற்ற நீக்கக் காட்டியின் பணியாற்றும் பரப்பெல்லை

$$E^{\circ}_{In} \pm 0.06 \qquad \ldots \quad (9.188)$$

அதாவது 0.12 வோ. எனக் கொள்ளலாம்.

ஓர் ஏற்ற நீக்கத் தரம் பார்த்தல், சிறந்த அளவறி முறையாக இருப்பதற்கு நாம் கண்ட முதல் நிபந்தனை, இரண்டு ஏற்ற நீக்க அமைவுகளும் 0.3 வோ. வேறுபாடு கொண்டிருக்க வேண்டும் என்பதாகும்.

இந்த நிலையில், இறுதிநிலைப் புள்ளிக்கருகில் நிகழும் துரித மின்னழுத்த மாற்றம், குறைந்தது 0.12 வோ. பரப்பெல்லையைப் பெற வேண்டும்; இது இரண்டாவது நிபந்தனை.

எனவே, ஓர் ஏற்ற நீக்கக் காட்டியினைப் பயன்படுத்தும் தரம் பார்த்தலின் போது இறுதி நிலைப் புள்ளிக்கருகில் நிகழும் துரித மின்னழுத்தமாற்றம், காட்டியின் பணியாற்றும் பரப்பெல்லைக்குள் அடங்கினால்தான், அக்காட்டியைக் கொண்டு, நறுக்கான இறுதி நிலைப் புள்ளியைப் பெறமுடியும். இதிலிருந்து ஒரு தரங்காணல் அமைவின் இறுதிநிலைப் புள்ளி மின்னழுத்தம் எந்தக் காட்டியின் நியம ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தத்துக்குச் சமமாகிறதோ, அந்தக் காட்டியே, அந்தக் குறிப்பிட்ட தரங்காணல் வினைக்குச் சிறந்த தேர்வாகும் என்பது நன்கு தெளிவாகிறது. சில ஏற்ற நீக்கக் காட்டிகளின் மின்னழுத்தங்கள் அட்டவணை 9.9-ல் தரப்பட்டிருக்கின்றன.

அட்டவணை 9.9

சில ஏற்ற நீக்கக் காட்டிகளின் மின்னழுத்தங்கள்

காட்டி	நிறமாற்றம்	E_0'வோ. மின்னழுத்தம்
ஸ்டார்ச்சு I_3^--KI	நீலம் → நிறமற்றது	0.53
மெதிலின் நீலம்	நீலம் → ,,	0.52
டைஃபெனில் அமின்	ஊதா → ,,	0.76
டைஃபெனில் பென்ஸிடின்	,, → ,,	0.76
4, 7-டைமெதில் ஃபெர்ராயின்	வெளிர் நீலம்→ சிவப்பு	0.88
ஃபெர்ராயின்	வெளிர் நீலம்→ சிவப்பு	1.06
நைட்ரோஃபெர்ராயின்	,, → ,,	1.25

கணக்குகள்

அத்தியாயம் 9

(தேவையான இடங்களில் இணைப்பில் அடங்கிய அட்டவணை மதிப்புகளைப் பயன்படுத்துக.)

கரைதிறன் சமநிலை :

1. இணைப்பிலுள்ள அட்டவணையைப் பயன்படுத்தி, Ag_2SO_4, $La(IO_3)_3$, MgF_2 ஆகியவற்றின் கரைதிறன்களை தூய நீரில் கணக்கிட்டு அவற்றை மோல் லிட்டர்$^{-1}$ அலகிலும், கிராம் லிட்டர்$^{-1}$ அலகிலும் வெளியிடுக.

[விடைகள் : 1.58×10^{-2} மோ. லி$^{-1}$; 6.9×10^{-4} மோ. லி$^{-1}$; 1.18×10^{-3} மோ. லி$^{-1}$.]

2. கொடுத்திருக்கும் கரைதிறன்களிலிருந்து, இயைந்த கரைதிறன் பெருக்கங்களைக் கணக்கிடுக.

(i) $TlCl$; S = $1{\cdot}4\times10^{-2}$ மோ. லி$^{-1}$

(ii) SrF_2 ; S = 8.5×10^{-4} ,,

(iii) $Ce(IO_3)_3$;S = 1.85×10^{-3} ,,

[விடைகள் : (i) 1.96×10^{-4}; (ii) 2.46×10^{-9}; (iii) 3.18×10^{-10}]

3. பின்வருவனவற்றில், முதலில் உள்ள சேர்மங்களின் கரைதிறன்களை, பிந்தைய கரைசல்களில் கணக்கிடுக.

(i) $PbSO_4/0.05$ M $Pb(NO_3)_2$

(ii) $PbSO_4/1.0\times10^{-3}$ M Na_2SO_4

(iii) MgF_2 /0.10 M KF

(iv) MgF_2 /1.0×10^{-4} M $Mg(NO_3)_2$

[விடைகள் : (i) 3.16×10^{-7} மோ. லி$^{-1}$
(ii) 1.56×10^{-5} மோ. லி$^{-1}$
(iii) 1.26×10^{-4} மோ. லி$^{-1}$
(iv) 5.17×10^{-4} மோ. லி$^{-1}$]

4. பின் வரும் கரைசல்களைக் கலக்கும்போது, வீழ்படிவு ஏதேனும் உருவானால், அதன் எடையைக் கணக்கிடுக.

(i) 20 மி.லி. 5.0×10^{-3} M KIO_3 + 5 மி.லி. 1.0×10^{-2} M $Pb(NO_3)_2$

(ii) 10 மி.லி. 1.0×10^{-3} M NaCl + 1.00 மி.லி. 1×10^{-3} M $TlNO_3$

(iii) 1.00 மி.லி. 0.10 M NaCl + 10.00 மி.லி. 0.010 M $AgNO_3$

(iv) 40.7 மி.கி. KF (திண்மம்) 50 மி.லி. 0.0070 M $CaCl_2$ கரைசலில் கலக்கப்படும்போது.

[விடைகள் : (i) 27.2 மி.கி ; (ii) வீழ்படிவு இல்லை; (iii) 14.3 ,, (iv) 26.4 மி.கி.]

5. தொடக்க pH 3.50 உடைய ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தில் $Mg(OH)_2$-ன் கரைதிறனைக் கணக்கிடுக. பூரிதக் கரைசலின் pH மதிப்பு என்ன ?

[விடைகள் : $S = 2.84 \times 10^{-4}$; pH = 10.40]

6. 0.01 M $BaCl_2$, 0.01 M $SrCl_2$ சேர்ந்த கரைசலின் 100 மி.லி. அளவை, 200 மி.லி. 0.01 M Na_2SO_4-உடன் கலக்கும் போது, ஒவ்வொரு அயனியும் எந்த வீதத்திற்கு வீழ்படிவாகிறது ?

[விடை ; Sr–வீழ்படிவாவதில்லை ; 99.83% பேரியம் வீழ்படிவாகிறது.]

7. பின் வரும் நியம மின்முனை அழுத்த மதிப்புகளிலிருந்து PbI_2-ன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைக் கணக்கிடுக.

$$2e + \underset{(\text{திண்})}{PbI_2} \rightleftharpoons \underset{(\text{திண்})}{Pb} + \underset{(\text{நீரிய})}{2\,I^-} \qquad E^\circ = -0.365 \text{ வோ.}$$

$$2e + \underset{(\text{நீரிய})}{Pb^{2+}} \rightleftharpoons Pb_{(\text{திண்})} \qquad E^\circ = -0.126 \text{ வோ.}$$

[விடை : 8.3×10^{-9}]

8. Hg S-ன் கரைதிறன் பெருக்கம் 1.6×10^{-54} ; Hg^{2+}/Hg மின்முனை அழுத்தம்,

$2e + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg$; $E^\circ = +0.854$ வோ.

$2e + HgS \rightleftharpoons Hg + S^{2-}$ என்ற அரை வினையின் E° மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

9. Ag ; AgI | KI (1 M) ‖ $AgNO_3$ (0.001 M) | Ag

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை (25° செ-ல்) 0.72 வோ. 1 M KI, 0.001 M $AgNO_3$ ஆகியவற்றின் சராசரி வினைவலிவுக் குணகங்கள் முறையே 0.65, 0.980 எனின் AgI-யின் கரைதிறனை, KI கரைசலிலும், நீரிலும் கணக்கிடுக.

அமிலக்காரச் சமநிலை :

10. கீழ்க்கண்ட கரைசல்களில் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுக :

(i) $[H^+] = 0.25$ M (ii) $[OH^-] = 4.0 \times 10^{-3}$ M
(iii) $[OH^-] = 6.3 \times 10^{-10}$ M.

11. பின் வரும் கரைசல்களில் $[H^+]$-ஐக் கணக்கிடுக :
(i) pH = 12.3; (ii) pOH = 6·5 (iii) pH = 6.7

12. ஹைட்ரஜன் காலமல் மின்முனைகள் இணைந்த மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை (25° செ., 1 வ.ம.) 0.833 வோ. மின்கலத்தில் உள்ள HCl கரைசலின் pH மதிப்பு, $[H^+]$ ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

13. அழுத்தமானியில் 500 மி.மி. காட்டும் ஒரு மலைச் சூழலில் உள்ள ஆய்வுக் கூடத்தில் ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பை ஹைட்ரஜன் மின்முனை (சூழ்நிலை அழுத்தம்) கொண்டு அளவிட்ட போது 4 எனக் கிடைத்தது. இது சரியா ? இல்லையெனின் சரியான pH–ஐக் கணக்கிடுக.

14. Ag; AgCl (திண்) | HCl (0.1M) | கண்ணாடி | சோதனைக் கரைசல் | பூரித காலமல் மின்முனை

என்ற மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை, சோதனைக் கரைசலின் pH 4–ஆக இருப்பின் 0.1120 வோ. மற்றொரு கரைசலில் மின் உந்துவிசை 0.3865 வோ. எனின் அதன் pH என்ன? சோதனைக்

கரைசலின் pH 4-க்குப் பதிலாக 2.50 எனின் மின்உந்துவிசை என்ன ?

15. 0.05 M பென்ஸாயிக் அமிலமும், 0.10 M சோடியம் பென்ஸொயேட்டும் சேர்ந்த கரைசல் 25° செ-ல் காட்டும் pH மதிப்பு 4.50 எனின் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் கணக்கிடுக.

16. ஒரு காட்டி (HIn)யின் பிரிகை மாறிலி 5.0×10^{-8}. இதன் அமில நிறம் மஞ்சள்; கார நிறம் நீலம். மஞ்சள் நீல நிறங்களின் விகிதம் 20/1 என இருக்கும்போது மஞ்சள் நிறம் புலனுகிறது. நீல மஞ்சள் நிறங்களின் விகிதம் 2/1 என இருக்கும்போது நீல நிறம் தெரிகிறது என்ருல், காட்டி நிறமாற்றம் பெறும் pH பரப்பெல்லையைக் கண்டுபிடிக்க.

17. ஒரு சிறு அளவு ஃபினுல்ஃப்தலின், 0.1 M சோடியம் புரொப்பியனேட் கரைசலுக்கு (25° செ-ல்) சேர்க்கப்படுகிறது. நிறமுள்ள அமைவைப்பெறும் பின்னத்தைக் கணக்கிடுக.

25° செ-ல், $K_w = 1.01 \times 10^{-14}$

$K_a = 1.3 \times 10^{-5}$

(புரொப்பியானிக் அமிலம்)

$K_{In} = 3.16 \times 10^{-10}$

(ஃபினுல்ஃப்தலின்)

18. மென் ஒருகாரத்துவ அமிலம் ஒன்றின் 0.01 M நீரியக் கரைசலின் pH 3.3 அதே வெப்ப நிலையில் அதன் 0.2 M நீரியக் கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

19. $2\,H^+ + D_2 \rightarrow H_2 + 2\,D^+$

(வாயு) (வாயு)

என்ற வினைக்கு 25° செ–ல் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக.

$E^\circ_{D^+ | D_2; Pt} = -3.4$ மில்லி வோ.

20. $H_2 + Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_3O^+ + 2Cl$

என்ற வினைக்கான சமநிலை மாறிலி, (25° செ–ல்)

$Ka = 10^{46}$ $Pt; H_2 \mid HCl \mid Cl_2; Pt$

(வாயு) (நீரிய) (வாயு)

என்ற மின்கலத்தின் E° மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

21. Pt; H_2 | HCl | AgCl; Ag, என்ற மின்கலத்தின் $E^\circ = 0.22$ வோ. இதன் மின்உந்துவிசை *0.385* வோ. ஆக இருக்கும் போது HCl கரைசலின் pH மதிப்பைக் கணக்கிடுக. $p_{H_2} = 1.38$ எனக் கொள்க.

22. 1.0×10^{-3} M $Ba(OH)_2$ கரைசலின் pH, pOH இரண்டையும் தனித்தனி முறைகளால் கணக்கிடுக.

[pH = *11.30*; pOH = *2.70*]

23. பின்வரும் தனித்தனிக் கரைசல்களில் அடங்கியுள்ள எல்லா அயனிகளின் செறிவுகளையும், கரைசலின் pH மதிப்புகளையும் கணக்கிடுக.

(i) $5 \cdot 3 \times 10^{-3}$ M அசெட்டிக் அமிலம்

(ii) $0 \cdot 40$ M ,,

(iii) $0 \cdot 10$ M HCN

(iv) 1×10^{-6} M HF

விடைகள் :

(i) [HOAC] = $5 \cdot 0 \times 10^{-3}$; $[OAc^-] = 2 \cdot 96 \times 10^{-4}$

$[H^+] = 2 \cdot 96 \times 10^{-4}$; $[OH^-] = 3 \cdot 38 \times 10^{-11}$

pH = $3 \cdot 53$

(ii) [HOAc] = $0 \cdot 4$; $[OAc^-] = 2 \cdot 64 \times 10^{-3}$

$[H^+] = 2 \cdot 64 \times 10^{-3}$; $[OH^-] = 3 \cdot 79 \times 10^{-12}$

pH = $2 \cdot 58$

(iii) [HCN] = $0 \cdot 10$; $[CN^-] = 6 \cdot 9 \times 10^{-6}$

$[H^+] = 6 \cdot 9 \times 10^{-6}$; $[OH^-] = 1 \cdot 45 \times 10^{-9}$

pH = $5 \cdot 16$

(iv) [HF] = $1 \cdot 48 \times 10^{-9}$; $[F^-] = 1 \cdot 0 \times 10^{-6}$

$[H^+] = 1 \cdot 0 \times 10^{-6}$; $[OH^-] = 1 \cdot 0 \times 10^{-8}$

pH = $6 \cdot 0$

24. பின்வரும் கரைசல்களின் pH மதிப்புகளையும், தாங்கல் காட்டிகளையும் கணக்கிடுக.

(i) $1{\cdot}0\times10^{-2}$ M AcOH + $2{\cdot}0\times10^{-2}$ M NaOAc

(ii) $2{\cdot}0\times10^{-2}$ M KCN + $2{\cdot}0\times10^{-2}$ M HCN

(iii) $1{\cdot}0\times10^{-2}$ M பிரிடின் + $5{\cdot}0\times10^{-3}$ M HCl

(iv) $1{\cdot}0\times10^{-5}$ M NH_3 + $1{\cdot}0\times10^{-5}$ M NH_4Cl

[விடைகள் :

(i) pH = $5{\cdot}06$ $\beta = 1{\cdot}54\times10^{-2}$

(ii) pH = $9{\cdot}32$ $\beta = 2{\cdot}30\times10^{-2}$

(iii) pH = $5{\cdot}17$ $\beta = 5{\cdot}77\times10^{-3}$

(iv) pH = $8{\cdot}62$ $\beta = 2{\cdot}05\times10^{-5}$]

25. கீழ்க்காணும் கரைசல்களின் pH மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

(i) $0{\cdot}10$ M H_3PO_4 (ii) $0{\cdot}1$ M NaH_2AsO_4

(iii) $0{\cdot}10$ M $NaHCO_3$ (iv) $0{\cdot}1$M Na_2CO_3

[விடைகள்: (i) $[H^+] = 2{\cdot}15\times10^{-2}$

$[H_3PO_4] = 7{\cdot}85\times10^{-2}$

$[H_2PO_4^-] = 2{\cdot}15\times10^{-2}$

pH = $1{\cdot}67$

(ii) $[H^+] = 2{\cdot}44\times10^{-5}$

$[H_3AsO_4] = 4{\cdot}07\times10^{-4}$

pH = $4{\cdot}61$

$[H_2AsO_4^-] = 0{\cdot}10$

$[HAsO_4^{2-}] = 4{\cdot}31\times10^{-4}$

(iii) $8{\cdot}30$

(iv) $11{\cdot}37$]

26. *5·83* மில்லி கிராம் $Mg(OH)_2$-ஐக் கரைப்பதற்கான *0·1* M அசெட்டிக் அமிலத்தின் அளவைக் கணக்கிடுக. கரைசலின் pH மதிப்பையும் பெறுக.

[விடைகள்: *1·98* மி.லி. S = $5{\cdot}05 \times 10^{-2}$ மோ. லி$^{-1}$
pH = *9·72*]

27. எந்த pH மதிப்பில் சில்வர் அசைடின் கரைதிறன் சில்வர் அயொடேட்டின் கரைதிறனுக்குச் சமமாகும்? அப்போது உப்பின் கரைதிறனையும் தருக.

[விடைகள்: pH = *3·75;* S = $1{\cdot}73 \times 10^{-4}$]

அமிலக்காரக் கொள்கைகள்

28. கீழ்க்கண்ட இனங்களின் இணை காரங்களை எழுதுக.

(i) HSO_4^- (ii) H_2SO_4 (iii) H_2S (iv) $HClO_2$
(v) $H_2PO_4^-$ (vi) NH_3.

29. கீழ்க்கண்ட இனங்களின் இணை அமிலங்களை எழுதுக.

(i) HSO_4^- (ii) SO_4^{2-} (iii) S^{2-} (iv) $H_2PO_4^-$
(v) HCO_3^- (vi) NH_3.

30. கீழ்க்கண்ட ஒவ்வொரு பிரிவிலும் வன்மை மிக்க அமிலம் எது?

(i) H_3PO_4: H_3AsO_4
(ii) H_3AsO_3: H_3AsO_4
(iii) H_2SO_4: H_2SO_3
(iv) H_3BO_3: H_2CO_3
(v) H_2Se: HBr

31. கீழ்க்கண்ட ஒவ்வொரு பிரிவிலும் வன்மை மிக்க காரம் எது?

(i) P^{3-}: S^{2-} (ii) PH_3: NH_3 (iii) SiO_3^{2-}: SO_3^{2-}
(iv) NO_2^-: NO_3^- (v) Br^-: F^-

32. கீழ்க்கண்ட வினைகளை லூயிஸ் கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்குக.

(i) $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$
(ii) $S^{2-} + S \rightarrow S_2^{2-}$
(iii) $HgCl_2 + 2Cl^- \rightarrow HgCl_4^{2-}$
(iv) $H^- + H_2CO \rightarrow H_3CO^-$

வீழ்படிவாக்கல் தரம் பார்த்தல்

*33. 100 மி.லி. 0·1*M KCl *கரைசலில், ஒரு சில்வர் மின் முனை அமிழ்த்து வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. அக்கரைசலுக்கு* (i) *30 மி.லி.* (ii) *45 மி.லி.* (iii) *50 மி.லி.* (iv) *55 மி.லி.* (v) *70 மி.லி. அளவுக்குப்படிப்படியாக, 0·2*M *சில்வர் நைட்ரேட் சேர்க்கும்போது, சில்வரின் மின்முனை அழுத்தங்களைக் கணக்கிடுக. ஒரு தரங்காணல் வளைவை உருவாக்கி, இறுதிநிலைப் புள்ளியைக் கணக்கிடுக.* AgCl-*ன் கரைதிறன் பெருக்கம்* $= 2 \cdot 3 \times 10^{-10}$ *கி.அயனி² லிட்⁻².* $E^\circ_{Ag^+ | Ag}$*: 0·8 வோ.வெப்பநிலை 25°செ.*

[*விடைகள்:* (i) *0·32 வோ.* (ii) *0·36 வோ.* (iii) *0·52 வோ.* (iv) *0·67 வோ.* (v) *0·70 வோ.*]

அமிலக்காரத் தரம் பார்த்தல்

34. 30 மி.லி. 0·500 N NH_3-*ஐ 0·050* N HCl-*ஆல் தரங் காணலில்* HCl-*ஐ* (i) *10 மி.லி.* (ii) *30 மி.லி.* (iii) *40 மி.லி. ஆகிய அளவில் சேர்க்கும்போது* pH *மதிப்புகளை நிர்ணயிக்க.*

அணைவுச் சமநிலை

35. $Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$ *என்ற வினையின் சமநிலை மாறிலி* $= 4 \cdot 0 \times 10^{-19}$ *(25° செ-ல்) தொடக்கத்தில் 0·1*M KCN, *0·03*M $AgNO_3$ *அடங்கிய கரைசலில்* $[Ag^+]$-*ஐக் கணக்கிடுக.*

[*விடை:* $7 \cdot 5 \times 10^{-8}$ *மோ. லி⁻¹*]

36. 1×10^{-3}M $AgNO_3$ *கரைசல் அம்மோனியாவால் 0·10*M *செறிவு பெறும்படி செய்யப்படுகிறது. விளையும் கரைசலில்* Ag^+, $Ag(NH_3)^+$. $Ag(NH_3)_2^+$ *ஆகிய இனங்களின் செறிவுகளைக் கணக்கிடுக.*

[*விடைகள்:* $[Ag(NH_3)_2^+] = 1. \times 10^{-3}$M
$[Ag^+] = 6 \cdot 0 \times 10^{-9}$M
$[Ag(NH_3)^+] = 1 \cdot 4 \times 10^{-6}$M]

37. $0 \cdot 1M\ NH_3$-ல் AgCl-ன் கரைதிறனைக் கணக்கிடுக.

[விடை: $4 \cdot 8 \times 10^{-3}M$]

38. 0·010M சோடியம் தயோசல்ஃபேட் கரைசலில் Ag Br-ன் கரைதிறனைக் கணக்கிடுக.

[விடை: $4.3 \times 10^{-3}M$]

ஏற்ற நீக்கச் சமநிலை

39. 298° K-யில், $Pt_{Ce^{4+} | Ce^{3+}}$, $Pt_{Fe^{3+} | Fe^{2+}}$ ஆகிய மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் முறையே 1.61 வோ. 0·77 வோ. ஆகும். இதிலிருந்து பெறப்படும் முடிவுகள் என்ன?

40. $2Hg + 2\ Fe^{3+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+}$

என்ற மின்கலவினை நிகழக்கூடிய மின்கலத்தை உருவாக்கி, எல்லா அயனிகளும் வினைவலிவு ஒன்று பெற்றிருப்பதாகக் கொண்டு மின்கல மின்உந்து விசையைக் கணக்கிடுக. வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட்டு, எந்தத் திசையில் வினை நிகழும் எனக் கண்டு பிடிக்க.

[விடைகள்: −0·017 வோ; K = 0·462]

41. 0·2M Cd^{2+} கரைசலில் அயர்ன் உலோகத்தைச் சேர்க்கும்போது பின்வரும் வினை நிகழ்கிறது.

$$Fe_{(\text{திண்})} + Cd^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cd_{(\text{திண்})}$$

வினையின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிடுக. சமநிலையில் அயனிகளின் செறிவையும் கணக்கிடுக.

(விடைகள்: K = 17.8 $[Fe^{2+}]$ = 0·189M
$[Cd^{2+}]$ = 0·011M)

42. ப்ரான்ஸ்டெட், (Brϕnsted) பெடெர்ஸென் (Pederson) [Z. physik. Chem., 103, 307 (1924)] இருவரும்

$$Fe^{3+} + I^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + \tfrac{1}{2} I_2$$

என்ற வினையின் சமநிலை மாறிலி 25° செ-ல் 21 எனத் தோராயமாகக் கண்டனர். $E^\circ_{I_2 | I^-} = -0 \cdot 535$ வோ. I_2-ன் கரைதிறன் நீரில் 0·00132 மோ. லி$^{-1}$ எனக் கொண்டு $E^\circ_{Fe^{2+} | Fe^{3+}}$ மதிப்பைக் கண்டு பிடிக்க.

10. மீட்சியிலா மின்முனைச் செயல்முறைகள்

முனைவாக்கம்—மிகைமின்னழுத்தம்—முனைவாதலும், மிகைமின்னழுத்தமும்—முனைவாக்கத்தின் வகைகள்—மிகைமின்னழுத்தத்தின் வகைகள்—வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தம்—செறிவு மிகைமின்னழுத்தம்—மின்னாற் பகுத்தலின் வகைகள்—மின்னோட்ட மின்னழுத்த வளைவுகள்—கரைதல், படிதல், சிதைவு மின்னழுத்தங்கள்—மின்முனை வினைகளை நிகழ்முன்னுரைத்தல்—மின்னாற் பகுத்தலும், மின்னோட்டங்களும்—முனைவாக்கவரைவு.

உலோக அரிப்பு—அரித்தலின் வகைகள்: நடைமுறைக் கண்ணோட்டம்—அரித்தலின் அலகு—அரித்தலுக்குத் துணை செய்யும் சில காரணிகள்—அரித்தலும் மின்னழுத்தமும்—அரித்தலின் வகைகள்: கோட்பாட்டுக் கண்ணோட்டம்—ஹைட்ரஜன் வெளியேற்ற வகை அரிப்பு—முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையில் அரிப்பு—வேறுபாட்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற அரிப்பு—அரிப்பைத் தடுக்கும் முறைகள்—நிலையான முறைகள் (படிமங்கள்)—தற்காலிக முறைகள்: பூச்சுகள்.

செயலறு நிலை—செயலறு நிலையும் மின்னோட்ட அடர்வும்—செயலறு நிலையும் வினையுறு நிலையும்—செயலறு நிலை: சில முக்கியமான சோதனை உண்மைகள்—செயலறு நிலைத் தொடக்கம்—செயலறு நிலையின் வகைகள்—பிறைச் செயலறு நிலை—செயலறு நிலைபற்றிய கொள்கைகள்—கொள்கைகளைச் சரிபார்த்தல்—இயக்கச் செயலறு நிலை—அன்றாட வாழ்வில் அரிப்பும் செயலறு நிலையும்.

வேதியியல் ஆற்றல் திரிபு—ஆற்றல் மாற்றம்: மின்முறையும் பிறமுறைகளும்—மின்னாற்றல் தோற்றுவாயின் வகைகள்—ஆற்றல் மாற்றத்தில் சில சொற்கள்—ஆற்றல் தோற்றுவாய்க்கான சில தேவைகள்—முதனிலை மின்கலங்கள்—பசை மின்கலம்—இரண்டாம் நிலை மின்கலங்கள்—லெட் அமில சேமக்கலம்—கார மின்கலம்—சில்வர்-ஸிங்க் மின்கலம்—சோடியம்-சல்ஃபர் மின்கலம்—எரிபொருள் மின்கலங்கள்—முதனிலை மின்கலமும் எரிபொருள் மின்கலமும்—எரிபொருள் மின்கலம்: நன்மைகள்—வரையறையும் வகையீடும்—அமைப்பில் இடர்ப்பாடுகள்—மற்றொரு வகையீடு—பிஷாஃப் எரி

பொருள் மின்கலம்—டேவிட்யன் எரிபொருள் மின்கலம்—ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலம்—அயனிப் பரிமாற்ற வகை—திரும்பப் பெறும் வகை—உயிரியல் வகை.

முனைவாக்கமும் மிகைமின்னழுத்தமும்

முனைவாக்கம் (Polarisation):

ஓர் உலோக மின்முனை M-ன் ஒரு பகுதி, அதன் அயனி M^+ அடங்கிய கரைசலில் அமிழ்ந்திருப்பதாகக் கொள்வோம். அப்போது இரண்டு எதிரெதிரான வினைகள் நிகழ்ந்து, பின் ஒரு சமநிலை உருவாகிறது என அறிவோம்:

$$M \rightleftharpoons M^+ + e \qquad \ldots (10.1)$$

சமநிலையின் இருப்பிடத்தைப் பொறுத்து, மின்முனை ஒரு மின்னழுத்தத்தை ஏற்கிறது. சமநிலை வலப்புறம் மிகவும் நகர்ந்திருப்பின், எலக்ட்ரான்கள் உலோகத்தில் சேமிக்கப்படுகின்றன. எனவே உலோக மின்முனை அழுத்தம், அதிக எதிர்மதிப்பைப் பெறுகிறது. அமைவு சமநிலையில் இருப்பதால் இந்த மின்னழுத்தம், மின்முனையின் மீள் மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது.

இம்மின்முனையை ஒரு மின்சுற்றில் இணைத்து, மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைவிட நுண்ணளவே அதிகமான நேர்மதிப்பைப் பெற்ற ஒரு மின்னழுத்தத் தோற்றுவாயுடன் இணைத்தால், எலக்ட்ரான்கள் மின்முனையிலிருந்து மின்சுற்றுக்குப் பாய்கிறது. எலக்ட்ரான்களின் இந்த இழப்பு, சமநிலையைக் குலைத்துவிடுகிறது; எனவே சமநிலையைத் திரும்பப் பெற, அமைவு மேற்கொள்ளும் முயற்சியின் விளைவாக ஒரு நிகர வினை நிகழ்கிறது. அதாவது அதிக எலக்ட்ரான்கள் வழங்கப்படுகின்றன. எனவே,

$$M \longrightarrow M^+ + e \qquad \ldots (10.2)$$

என்ற வினை நிகழ்கிறது; உலோகம் கரைந்து உலோக அயனிகளை உருவாக்குகின்றது. அவை உலோகத்தைவிட்டு நீங்கி கரைசலை அடைகின்றன. மின்முனை இவ்வாறு நேர் (உயர்) மின்முனையாகச் செயல்படுகிறது.

மின்முனையின்மீது பொருத்தப்படும் வெளி மின்னழுத்தம், மீள் மின்முனை அழுத்தத்தைவிட நுண்ணளவே அதிகமான நேர் மதிப்பைப் பெற்றுள்ளது எனின், மின்முனை எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் வேகம் மிகக் குறைவே ஆகும். எனவே மின்முனை வினை வேகம், எலக்ட்ரான் இழப்பு வேகத்துக்கு நன்கு ஈடுகட்டும். இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், மின்முனை அதன் மீள் மின்னழுத்தத்தைப்

பேணி நிலையாக வைத்துக் கொள்ளும். அப்போது மின்முனை, ஒரு மீட்சியுள்ள நேர் மின்முனையாக இயங்குகிறது எனலாம்.

ஆனால் பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம், மின்முனையின் மீள் மின்னழுத்தத்தைவிட, மிக அதிகமான நேர் மதிப்புடையதாக இருப்பின், மீளும் இயக்கத்தில் காண்பதைவிட வேகமாக, எலக்ட்ரான்கள் மின்முனையைவிட்டு நீங்கும். உலோகக் கரைப்பில் பங்கேற்கும் ஏதேனும் ஒரு நிலை மிகவும் மெதுவாக நிகழின், மின்முனை வினையால் எலக்ட்ரான்கள் உண்டாக்கப்படும் வேகத்தை விட, எலக்ட்ரான் இழப்பின் வேகம் மிக அதிகமாகிவிடும். இச்சூழ்நிலைகளில் மின்முனையின் மின்னழுத்தம், அதன் மீள் மின்னழுத்தத்தைவிட மிகவும் அதிகமான நேர் மதிப்பைக் கொண்டுவிடும். அப்போது மின்முனை முனைவாக்கம் பெற்றுவிட்டதாகக் கூறப்படுகிறது.

தன்னுடைய மீள் மின்னழுத்தத்தைத் தவிர, வேறு மின்னழுத்தம் கொண்டு இயங்கும் எந்த ஒரு மின்முனையும், முனைவாக்கம் பெற்று, மீட்சியிலா வகையில் செயலாற்றத் தொடங்கிவிட்டது எனலாம்.

மிகைமின்னழுத்தம் (overpotential) :

மீட்சியிலா வகையில் செயல்படும்போது மின்முனை கொண்டுள்ள உண்மையான மின்னழுத்தத்திற்கும், அதன் மீள் மின்னழுத்தத்திற்கு மிடையிலுள்ள வேறுபாடு, மிகைமின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது. இதனை η எனக் குறிப்பர்.

ஒரு நேர் மின்முனையின் மீட்சியிலா மின்முனை அழுத்தம், அதன் மீள் மின்னழுத்தத்தைவிட அதிக நேர் மதிப்பைப் பெறுவதால்

$$E'_A = \underset{(E_A)}{E_{\text{மீள்}}} + \eta_A \qquad \ldots \quad (10.3)$$

என எழுதலாம். இங்கு

E'_A —நேர் மின்முனையின் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம்

E_A — ,, மீள் மின்னழுத்தம்

η_A — ,, மிகை மின்னழுத்தம்.

ஆகும்.

பொருத்தப்பட்ட மின்னழுத்தம், மின்முனையின் மீள் அழுத் தத்தைவிட நுண்ணளவே அதிகமான எதிர் மதிப்புடையதெனின், வெளித் தோற்றுவாயிலிருந்து, எலக்ட்ரான்கள் மின்முனைக்குப் பாய்கின்றன. இதுவும் சமநிலையைக் குலைக்கிறது. எனவே எலக்ட்ரான்களை உட்கொள்ளும் ஒரு நிகரவினை நிகழ்கிறது. அது,

$$M^+ + e \rightarrow M \text{ ஆகும்.} \qquad \ldots (10.4)$$

அதாவது, நேரயனிகள் மின்முனையை நோக்கி கரைசலின் ஊடே நகர்ந்து சென்று, அங்கு எலக்ட்ரான்களை ஏற்று உலோக அணுக் களாகப் படிகின்றன. எனவே மின்முனை எதிர் (தாழ்) மின் முனையாகச் செயல்படுகிறது.

மீள் மின்னழுத்தத்தைவிட, பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம் நுண்ணளவே அதிகமான எதிர்மதிப்பைப் பெற்றிருப்பின், மின் சுற்றில் பாயும் மின்னோட்டமும் நுண்ணளவே ஆகும். எனவே மின்முனை வினைவேகமும் எலக்ட்ரான் பாய்வு வேகமும் ஒன்றை யொன்று ஈடுகட்டும் விதத்தில் நிகழும். இவ்வாறு மின்முனை, மீள் மின்னழுத்தத்தைப் பாதுகாத்துக் கொள்கிறது.

பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம் கணிசமான அளவு அதிக எதிர்மதிப்பைப்பெறின், எலக்ட்ரான்களும் குறிப்பிடத்தக்க வேகத்துடன் மின்முனையை நோக்கி வந்தடைகின்றன. முன் போலவே, உலோகப்படிதல் நிகழ்வில் ஏதேனும் ஒருநிலை மெதுவாக நிகழுமெனின், எலக்ட்ரான்கள் தாம் வெளியேற்றப் படுவதைவிட வேகமாக, உலோகத்தினிடம் வந்து சேருகின்றன. எனவே மின்முனையின் மின்னழுத்தம், அதன் மீள் மின்னழுத் தத்தைவிட அதிகமான எதிர்மதிப்பைப் பெற்றுவிடும். இந்த மின்முனையும் அப்போது முனைவாக்கம் பெற்று மீட்சியிலா முறையில் இயங்கத் தொடங்கிவிடும். ஆக ஓர் எதிர்மின்முனையின் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம், அதன் மீள் மின்னழுத்தத்தைவிட அதிக எதிர்மதிப்புடையதாகிறது. இத்தொடர்பை,

$$E'_C = E_{\text{மீள்}} - \eta_C \qquad \ldots (10.5)$$

எனக் குறிப்பிடலாம். இங்கு

E'_C — எதிர் மின்முனையின் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம்

$E_{\text{மீள்}}$ — ,, மீள் மின்னழுத்தம்

η_C — ,, மிகை மின்னழுத்தம்

ஆகும்.

மேற்கண்ட ஆய்விலிருந்து, மிகைமின்னழுத்தம் எப்போதும் நேர்மின்முனைகளை மேலும் நேர்த்தன்மையுடையனவாகவும், எதிர் மின்முனைகளை மேலும் எதிர் மின்தன்மை உடையனவாகவும் ஆக்குகின்றன என அறிகிறோம். இதுவரை உலோக மின்முனைகளையே மையமாகக் கொண்டு ஆய்ந்திருப்பினும் நாம் பெற்ற முடிவுகள், எந்த மின்முனை அமைவுக்கும் பொருந்தும். அது மட்டுமன்றி இம் மின்முனைகளாலான மின்கலங்களுக்கும் கூடப் பொருந்திவரும்.

சமநிலையிலிருக்கும் ஒரு வேதி மின்கலம், பயனுள்ள வேலை ஏதும் செய்வதில்லை. எனவே பணியாற்றும் மின்கலங்கள் சமநிலையை விட்டு விலகியிருத்தல் வேண்டும். அப்போது மின்கலத்தின் வழியாக ஒரு நிகர மின்னோட்டம் நிகழ்வதால், சமநிலைக் குலைவு மீட்சியிலாத் தன்மையை உண்டாக்கிவிடும். ஆகவே பணியாற்றும் மின்கலம் மீட்சியிலாத் தன்மையுடையதாகிறது.

முனைவாதலும் மிகைமின்னழுத்தமும் :

இவ்விரு சொற்களும் சற்று வேறுபட்ட பொருளைத் தருகின்றன. மிகைமின்னழுத்தம் என்பது, பணியாற்றும் மின்முனை, பரிசோதனை மின்கலத்தில் காட்டும் மின்னழுத்தத்திற்கும் அதன் மீள் மின்னழுத்தத்திற்கு மிடைப்பட்ட வேறுபாடாகும். ஆனால் முனைவாதல் அல்லது முனைவாக்கம் என்பது பரிசோதனை மின்கலத்தில் மின்முனை காட்டும் மின்னழுத்தத்திற்கும் அதன் அசையாநிலை மின்னழுத் (rest potential) தத்திற்கும் இடையிலுள்ள வேறுபாடாகும். மீள் மின்முனைகளைப் பொறுத்தவரை இரு சொற்களும் பொருளில் ஒன்றிவிடுகின்றன. மிகைமின்னழுத்தம் அடிப்படை உட்பொருள் (fundamental significance) உடையது. ஆனால் முனைவாக்கம் செய்முறை (practical) உட்பொருள் மட்டுமே கொண்டது.

முனைவாக்கத்தின் வகைகள் :

முனைவாக்கத்திற்கு மூன்று காரணிகள் பங்களிக்கின்றன. அவை ஓம் தாழ்வு (ohmic drop) அல்லது IR தாழ்வு, செறிவு விளைவுகள் (concentration effects), வினையூக்கம் (activation) என்பன. கரைசலின் மின்தடையால் விளைவது முதல் வகை. மின்னழுத்தத்தை அளவிடும்போது இரு மின்முனைகளுக்கும் இடையிலுள்ள கரைசல் தரும் மின் தடையைக் கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். பணியாற்றும் மின்முனையின் புறப்பரப்பில் நிகழும் மாற்றங்களால் உடனிருக்கும் கரைசல்களில் செறிவுச்சரிவு

(concentration gradient) விளைகிறது. இதுவே இரண்டாம் வகை முனைவாக்கம் ஆகும். மூன்றும் வகை முனைவாக்கம், மின்முனை வினைகளின் வினை வேக இயலுடன் தொடர்புடையது.

ஓம் முனைவாக்கம், மின்னோட்டத்துடன் நேர் விகிதத்தில் உள்ளது; மின்னோட்டம் தொடங்கிய உடனே தோன்றக்கூடியது. வினையூக்க முனைவாக்கம், மின்னோட்டம் அதிகமாகும்போது, முதலில் விரைவாகவும் பின்னர் மெதுவாகவும் உயர்ந்துகொண்டே செல்லக் கூடியது; மின்னோட்டம் தொடங்கி சில மில்லி செகண்டுகள் ஆன பின்னரே இது தோன்றுகிறது. செறிவு முனைவாக்கம் மிக மிக மெதுவாக உண்டாக ஆரம்பிக்கிறது. இது மின்னோட்டத்துடன் மடக்கை வடிவத்தில் தொடர்புடையது.

மொத்த முனைவாக்கம் என்பது இம்மூன்றும் சேர்ந்ததே ஆகும்.

மிகைமின்னழுத்தத்தின் வகைகள் :

மிகைமின்னழுத்தம் என்பது, மின்முனைச் செயல் வகைகளில் அடங்கிய பலநிலைகளில், ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட நிலைகள் மெதுவாக நிகழ்வதால் விளைகிறது எனப் பார்த்தோம்.

அயனிகள் மின்முனைகளில் படிகின்ற நிகழ்வில் மூன்று முக்கிய நிலைகள் அடங்கியுள்ளன. அவை: மின்முனைப் பரப்புக்கு அயனிகள் பெயர்ச்சியடைதல், அயனிகள் அணுக்களை உருவாக்க மின்சுமையிழத்தல், அணுக்கள் சாதாரண நிலைக்குகந்தவாறு மாற்றமடைதல் என்பன.

உலோகத்தைப் பொறுத்தவரை, இந்த மூன்றுவது நிலை, உலோக அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் பொருத்தமான உலோகப் படிக அணிக் கோவை (crystal lattice) யில் சென்று அமைதலாகும்; வாயுவைப் பொறுத்த வரையில், இந்நிலை அணுக்கள் இணைந்து மூலக்கூறுகளாக மாறுதலாகும்.

உலோகக் கரைப்பில் இவ்விரண்டு வினைகளும் திசைமாறி விடுகின்றன.

இம்மூன்றில் ஏதேனும் ஒரு நிலை மிக மெதுவாக நிகழ்ந்தாலும் மிகைமின்னழுத்தம் உருவாகிறது. எனவே எந்த நிலை மெதுவாக நிகழ்கிறது என்பதைப் பொறுத்து மிகைமின்னழுத்தம் பொதுவாக இரண்டு வகைகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றது.

இரண்டாவது மூன்றாவது நிலைகளின் வேகக் குறைவால் உண்டாகும் விளைவு வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தம் எனப்படும். முதல் நிலையின் பொதுவான தன்மையால் விளைவது செறிவு மிகை மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது.

வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தம்:

வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தம், வினையூக்க முனைவாக்கத்தைப் போல, மின்முனை வினைகளின் வினை வேக இயலுடன் தொடர்புடையது. மின்முனை இயலை இரண்டு விதமாக அணுகலாம். ஒன்று நெர்ன்ஸ்ட் வெப்ப இயக்கமுறை அல்லது சமநிலை முறை; மற்றொன்று வினை வேக இயல் அணுகு முறை.

இரண்டாவது அணுகுமுறை மிகவும் அதிக அடிப்படைத் தன்மை வாய்ந்தது. இதன் வழியாக மின்முனை இயலின் இரண்டு அடிப்படைச் சமன்பாடுகளான நெர்ன்ஸ்ட், டாஃபல்(Tafel) சமன்பாடுகளை வருவிக்க இயலும். டாஃபல் சமன்பாட்டின் மிக எளிய வடிவத்தை

$$\eta = a + b \log i \qquad \ldots \quad (10.6)$$

எனக் குறிப்பிடலாம். சில குறிப்பிட்ட எல்லைக்குள், மிகை மின்னழுத்தமும் (η), மின்னோட்டமும் (i) நேர் கோட்டுத் தொடர்புடையன; a, b என்பவை மாறிலிகள். இவ்வணுகு முறையின் படி, வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தம் என்பது, மின்முனைச் செயல் முறையில் அடங்கிய, மெதுவான நிலைக்குகந்த வினையூக்க ஆற்றலை மீதூர்ந்து, (exceed-over and above) மெதுவான நிலையைக் கணிசமான வேகத்துடன் நிகழச் செய்வதற்கான ஆற்றலாகும்.

இந்த வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தம், ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் வாயுக்களின் வெளியேற்றத்தில் மிக முக்கியமான பங்கேற்கிறது;* எனினும் உலோகப்படிவாதல், கரைப்பு வினைகளில் பங்கேற்கும் மிகை மின்னழுத்தத்தின் பெரும் பகுதி, செறிவு மிகை மின்னழுத்தத்துடன் தொடர்பு படுத்தப்படுகிறது. அயர்ன், கோபால்ட், நிக்கல் ஆகிய மூன்றும் இவ்வகைக்கு விதி விலக்காகின்றன. அவற்றின் மின்முனைச் செயல் முறைகள் வினையூக்க மிகை மின்னழுத்தத்துடனேயே தொடர்பு கொண்டுள்ளன.

---

*எதிர் மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றத்துடன் தொடர்புடையது ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தம். நேர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் வெளியேற்றத்துடன் தொடர்புற்றது ஆக்ஸிஜன் மிகைமின்னழுத்தம்.

செறிவு மிகைமின்னழுத்தம் :

செறிவு மிகைமின்னழுத்தத்தின் தோற்றுவாயை சில்வர் மின்முனைகளுக்கிடையில், சில்வர் நைட்ரேட்டை மின்னாற் பகுத்தல் மேற்கோளைக் கொண்டு நன்கு விளக்கலாம்.

மின்னாற்பகுத்தல் தொடங்குவதற்கு முன் இரண்டு சில்வர் மின்முனைகளும், சுற்றியுள்ள கரைசல்களுடன் சமநிலை பெறுகின்றன. எனவே சில்வர் அயனிகளின் வினைவலிவுகளைப் பொறுத்து அவை தகுந்த மீள் மின்னழுத்தங்களைப் பெறுகின்றன. இரண்டு மின்முனைகளும் ஒரே கரைசலில் அமிழ்ந்திருப்பதால் அம்மின்னழுத்தங்கள் சமம். அதாவது மின் கலத்தின் மின் உந்து விசை பூஜ்யமாகிறது.

சிறு அளவு வெளி மின்னழுத்தத்தை மின் கலத்தின் மீது பொருத்துவோம். அப்போது ஒரு சில்வர் மின்முனை நேர்முனையாகிறது; மற்றொன்று எதிர் முனையாகிறது. எதிர் முனைக் கருகில் உள்ள சில்வர் அயனிகள் உலோகமாகப் படிந்து விடுகின்றன. நேர் மின்முனையில், சில்வர் அயனியாகக் கரைசலுக்கு வருவதால், அதனருகில் சில்வர் அயனிகளின் செறிவு அதிகமாகி விடுகிறது. இவ்வாறு மின்முனைகளின் மிக அருகிலிருக்கும் நேர் மின்முனைத் திரவத்தின் செறிவு அதிகமாகவும் எதிர் மின்முனைத் திரவத்தின் செறிவு குறைவாகவும் ஆகிவிடுகிறது. நேர் மின் முனைக்கருகிலுள்ள சில்வர் அயனிகளின் உயர் செறிவு, அவ்வயனிகளின் ஒரு பகுதி எதிர் மின்முனையை நோக்கி கரைசலின் வழியாக ஊடுருவிச் செல்வதாலும், எதிர் மின்முனைக்கருகிலுள்ள சில்வர் அயனிகளின் தாழ் செறிவு, நேர் முனையிலிருந்து வரும் அவ்வயனிகளாலும் சிறிதளவு ஈடுகட்டப்படுகிறது.

ஆனால் இத்தகைய பெயர்ச்சி நிகழ்வுகள் மெதுவாக நிகழ்வதாகக் கொண்டால், நேர் மின்முனை எதிர் மின்முனை இரண்டைச் சுற்றியும் ஒரு திட்டமான செறிவு வேறுபாடு உண்டாகிவிடும். இது ஒரு செறிவு மின்கலத்தை உருவாக்குவதால், இதன் மின் உந்து விசை, பொருத்தப்படும் மின்உந்து விசையை எதிர்க்கும்.

ஒவ்வொரு மின்முனையும், செயல்படும் போது பெறும் உண்மையான மின்னழுத்தத்திற்கும், கரைசலின் உள்ளக (bulk)த்திலிருக்கும் அதே செறிவு, மின்முனையையடுத்தும் இருந்த போது அது சமநிலையடைந்து பெற்ற மீள் மின்னழுத்தத்திற்கும் இடைப்பட்ட வேறுபாடு அந்தந்த மின்முனையின் செறிவு மிகை மின்னழுத்தம் எனப்படும்.

மின்னாற்பகுத்தலின் வகைகள் :

பொருத்தப்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடு மின்கலம் பெறும் மீள் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை விட அதிகமாகிவிடும் போது, மின் ஆற்றல், வேதி ஆற்றலாக மாறிவிடுகிறது. அதாவது மின்னாற் பகுத்தல் நிகழ்கிறது. முந்தைய மின்னழுத்த வேறுபாடு, பிந்தையதைவிட நுண்ணளவே அதிகமாக இருப்பின், தகுந்த சூழ் நிலைகளில், மீள் மின்னாற்பகுத்தல் (reversible electrolysis) நிகழ் கிறது எனச் சொல்கிறோம். அவ்வாறன்றி முந்தைய மின் னழுத்த வேறுபாடு, பிந்தையதை விட மிக மிக அதிகமாக இருப்பின் மீட்சியிலா (irreversible) மின்னாற்பகுத்தல் நடைபெறு கிறது. நடைமுறையில் எதிர்ப்படுவதும் நாம் பயிலுவதும், அதிக மாகப் பயன்படுவதும் அநேகமாக பிந்தைய வகையே ஆகும்.

சற்று முன்பு நாம் கண்ட ஆய்வில் உருவான செறிவு மின் கலத்தின் மின்உந்து விசை, நேர் மின்முனை எதிர் மின்முனை மிகை மின்னழுத்தங்கள் இரண்டின் கூடுதலாகும். வெளியிலிருந்து பொருத்தப்படும் மின்உந்து விசை, இந்த செறிவு மின்கலத்தின் எதிர் (பின்) (back) மின்உந்து விசையை விட மிகவும் விஞ்சும்போது தான் மின்னாற் பகுத்தல் தொடர்ச்சியாக நடைபெறும். இதனை தொடர்ந்த (continuous) மின்னாற் பகுத்தல் எனவும் சொல்லுவர்.

செறிவு, வினையூக்க மிகைமின்னழுத்தங்கள் இரண்டும், வெப்பநிலை, மின்பகுளியின் செறிவு, மின்னோட்ட அடர்வு, மின் முனையின் மேற் பரப்பின் தன்மை ஆகிய பல காரணிகளைப் பொறுத்திருக்கின்றன. மிகைமின்னழுத்தம் பற்றி நாம் மேற் கொண்ட ஆய்வு மிக எளிமையானதும் அடிப்படையானதும் ஆகும். மேற்கண்ட காரணிகளைப் பொறுத்து மிகைமின்னழுத் தங்கள் வேறுபடுவதை விளக்கப் பற்பல கொள்கைகள் தரப் பட்டுள்ளன. எந்த ஒரு தனிக் கொள்கையும் திருப்தியான விளக்கம் தரவில்லை.

மின்னோட்ட-மின்னழுத்த வளைவுகள் :

பாயும் மின்னோட்டத்திற்கும், அதன் காரணமான மின் னழுத்த வேறுபாட்டிற்கு மிடையிலுள்ள தொடர்புகள், முந்தைய பகுதியில் நாம் பயின்ற கருத்துகளை நன்கு தெளிவாக்கும். பின் வரும் டேனியல் மின்கலத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.

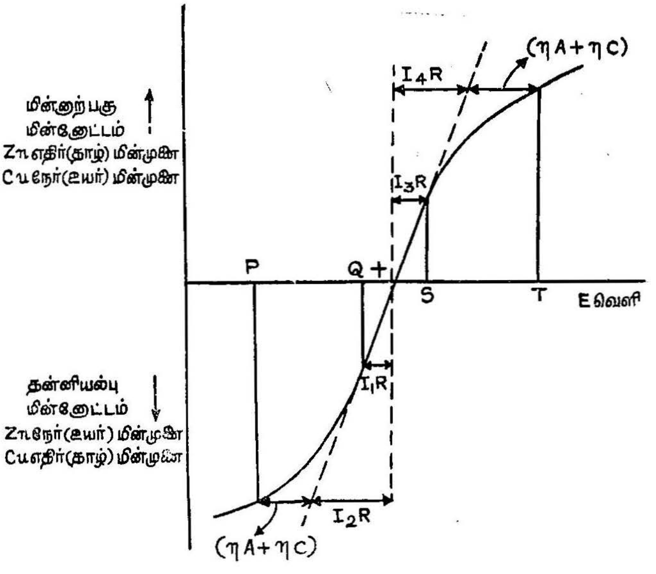
$$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$$

ஒரு வெளி மின்னழுத்த வேறுபாட்டுத் தோற்றுவாயின் எதிர்த் துருவத்தை Zn-உடனும், நேர்த் துருவத்தை Cu-உடனும் இணைப்

போம். பொருத்தும் மின்னழுத்த வேறுபாடும் மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையும் சமமாகும்போது நிகர மின்னோட்டம் நிகழ்வதில்லை. Zn, Cu மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் அவற்றின் மீள் மதிப்புகளே ஆகின்றன. ஒரு மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை, மின்னழுத்தமானிச் சுற்றில் இணைத்து அளவிடும்போது இத்தகைய நிலைதான் உருவாகின்றது. Cu மின்முனை நேர்க்குறி முனை (positive pole) யாதலால்

$$E_{\text{மி.க.}} = E_{Cu} - E_{Zn} = E_{\text{மீள்}} \qquad \ldots \quad (10.7)$$

ஆகிறது. பொருத்தப்படும் $E_{\text{வெளி}}$ மின்கல மின்உந்து விசை $E_{\text{மீள்}}$-ஐத் தவிர வேறு எந்த மதிப்பைப் பெற்றாலும், ஒரு நிகர மின்னோட்டம் நிகழும். அப்போது உருவாகும், மின்னோட்டத்திற்கும் மின்னழுத்தத்திற்கு மிடைப்பட்ட தொடர்புகளை படம் 10.1 காட்டுகிறது.



படம்: 10.1, மின்னோட்ட-மின்னழுத்த வளைவு

டேனியல் மின்கலத்தின் மீள் மின்உந்து விசையைச் சரியாக எதிர்க்கின்ற, பொருத்தப்பட்ட மின்உந்து விசையைப் புள்ளி X, காட்டுகிறது; அங்கு மின்னோட்டம் பூஜ்யம் ஆகிறது. $E_{\text{வெளி}}$

ஒரு சிறிதளவு (Q) குறைக்கப்படும் போது, $E_{மி.க.}$, $E_{வெளி}$-ஐ விட QX அளவுக்கு விஞ்சுகிறது; மின் சுற்றில் I_1 மின்னோட்டம் பாயத்துவங்குகிறது. இந்த மின்னோட்டம் மிகக் குறைவாக இருப்பின் மின்முனைகள் மீள் தன்மையுடன் செயல்படும். அப் போது

$$QX = E_{மீள்} - E_{வெளி} \qquad \ldots \quad (10.8)$$

ஓம் விதியின்படி, மின்னோட்டம் I_1

$$= \frac{E_{மீள்} - E_{வெளி}}{R} \qquad \ldots \quad (10.9)$$

R என்பது மின்கலத்தின் மின் தடையாகும்.

மின்முனைகள், மீள்தன்மையுடன் இயங்கும்போது, E_{Cu}, E_{Zn} இரண்டும் மாறிலிகள் எனவே Q, X - இரண்டுக்குமிடைப் பட்ட மின்னோட்ட - மின்னழுத்த வளைவு நேர்க்கோடாகிறது. அதன் சாய்வு $\frac{1}{R}$ ஆகும்.

பொருத்தப்படும் மின்உந்துவிசை, மின்கலத்தினுடையதை விடக் குறைவானதால், Zn மின்முனை, அதன் மின்னழுத்தத்தை விடக் குறைந்த எதிர் மதிப்புடைய புள்ளியுடன் இணைக்கப்பட் டிருக்கும்; ஆகவே நேர் மின்முனையாகச் செயல்படும். அதே போல, Cu மின்முனை அதன் மின்னழுத்தத்தை விட குறைந்த நேர்மதிப்புடைய முனையுடன் இணைக்கப்பட்டிருப்பதால் எதிர்மின் முனையாகப் பணியாற்றுகிறது. படம் 10.1-ல் மின்உந்துவிசை அச்சுக்குக் கீழே, தன்னியல்பு மின்னோட்டம் காட்டப்பட்டிருக் கிறது. $E_{வெளி}$, P-வரை மேலும் குறைக்கப்படும்போது, அதிக மான மின்னோட்டம் I_2 பாய்கிறது. எனவே மின்முனைகள் முனைவாக்கம் பெற்று, மீட்சியிலா இயக்கம் உருவாகி விடுகிறது. Zn நேர்(உயர்)மின்முனையாதலால் அதன் மிகைமின்னழுத்தம் η_A அதன் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம் E'_{Zn}-ஐ, அதன் மீள் மதிப்பு E-ஐ விட அதிக நேர்மதிப்புடையதாக்கி விடுகிறது. அதாவது,

$$E'_{Zn} = E_{Zn} + \eta_A. \qquad \ldots \quad (10.10)$$

இதே போல Cu, எதிர்(தாழ்)மின்முனையின் மிகை மின்னழுத்தம் η_C ; அதன் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம் E'_{Cu}-ஐ அதன் மீள்மதிப்பை விட மேலும் எதிர் மதிப்புடையதாக்குகிறது. ஆகவே

$$E'_{Cu} = E_{Cu} - \eta_C \qquad \ldots (10.11)$$

இவற்றிலிருந்து, மின்கலத்தின் மீட்சியிலா மின்உந்துவிசை,

$$\begin{aligned} E' &= E'_{Cu} - E'_{Zn} \\ &= (E_{Cu} - \eta_C) - (E_{Zn} + \eta_A) \\ &= (E_{Cu} - E_{Zn}) - (\eta_A + \eta_C) \\ &= E_{\text{மீள்}} - (\eta_A + \eta_C) \qquad \ldots (10.12) \end{aligned}$$

மின்னோட்டத்தை நிகழ்த்தும் நிகர மின்உந்துவிசை PX-க்கு இயைந்திருக்கிறது. எனவே

$$\begin{aligned} PX &= E' - E_{\text{வெளி}} \\ &= E - (\eta_A + \eta_C) - E_{\text{வெளி}} \qquad \ldots (10.13) \end{aligned}$$

ஓம் விதியின்படி, மின்னோட்டம்

$$I_2 = \frac{E - (\eta_A + \eta_C) - E_{\text{வெளி}}}{R} \qquad \ldots (10.14)$$

E மாறுமலிருப்பினும், மின்னோட்டத்தின் உயர்வைப் பொறுத்து η_A, η_C இரண்டும் உயர்வதால், மீட்சியிலா மின்னோட்டம், $\frac{1}{R}$ சாய்வுடைய நேர்கோட்டிலிருந்து விலகிச் செல்கிறது.

மின்கலத்தின் மீள் மின்உந்து விசையைவிட சிறிதளவே அதிகமான SX என்ற அளவுக்கு, பொருத்தப்படும் மின்உந்து விசையை S எனும் புள்ளிக்கு உயர்த்தினல், மின்கலத்தின் வழியாக I_3 மின்னோட்டத்தை, வெளித் தோற்றுவாய் பாயும்படி செய்கிறது.

இதன் திசை தன்னியல்புத்திசைக்கு நேர் எதிராகும். I_3-ன் அவுள சிறியது எனின், மின்முனைகள் மீள் தன்மையுடன் செயல் படுகின்றன. SX-ன் மதிப்பு பின்வருமாறு கிடைக்கும்.

$$SX = E_{\text{வெளி}} - E_{\text{மீள்}} \quad \ldots (10.15)$$

இதிலிருந்து, $$I_3 = \frac{E_{\text{வெளி}} - E_{\text{மீள்}}}{R.} \quad \ldots (10.16)$$

மின்முனைகள் மீள்தன்மையுடன் செயற்படும்வரை, அவை தம் மீள் மின்னழுத்தங்களிலிருந்து மாறுபடுவதில்லை. எனவே S, X-இரண்டிற்கும் இடையில் பெறப்படும் மின்னோட்ட-மின் னழுத்த வரைபடம், $\frac{1}{R}$ சாய்வு கொண்ட ஒரு நேர்க்கோடா கிறது. இப்போது பொருத்தப்படும் மின்உந்துவிசை, மின்கல மின்உந்துவிசையை விட அதிகம்; Zn மின்முனை அதன் மின்முனை அழுத்தத்தைவிட அதிக எதிர் மதிப்புடைய முனையுடன் இணைக்கப் பட்டிருப்பதால் அது எதிர்முனையாகிறது. Cu மின்முனை அதன் மின்னழுத்தத்தை விட அதிக நேர் மதிப்புடைய முனையுடன் இணைந்திருப்பதால் அது நேர்முனையாகி விடுகிறது. வெளித் தோற்றுவாய், இப்போது மின்கலத்துக்கு ஆற்றல் வழங்கத் தொடங்கி விடுகிறது; இது மின்னாற்பகுத்தலுக்கு இணையானது. படம் 10.1-ல் மின்னாற்பகுத்தல் மின்னோட்டம், மின்உந்துவிசை அச்சுக்கு உயரே காட்டப்பட்டுள்ளது.

பொருத்தப்படும் மின்உந்துவிசை, T அளவுக்கு உயர்த்தப் படுவதாகக் கொள்வோம். அப்போது மிக அதிகமான-பெருமளவு-மின்னாற்பகு மின்னோட்டம் I_4 மின்கலத்தினுள் பாயும். எனவே மின்முனைகள் முனைவாக்கம் பெறுகின்றன.

Zn மின்முனை தற்போது எதிர் மின்முனையாதலால், அதன் மிகைமின்னழுத்தம் η_C, அதன் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம் E'_{Zn}-ஐ, அதன் மீள் மதிப்பை விட அதிகமான எதிர் மதிப்புடைய தாக்குகிறது. அதாவது

$$E'_{Zn} = E_{Zn} - \eta_C \quad \ldots (10.17)$$

காப்பர் தற்போது நேர் மின்முனையாவதால், அதன் மிகை மின்னழுத்தம் η_A, அதன் மீட்சியிலா மின்னழுத்தம் E'_{Cu}-ஐ

அதன் மீள் மதிப்பிலிருந்து அதிகமான நேர் மதிப்பைப் பெறும்படி செய்கிறது. எனவே

$$E'_{Cu} = E_{Cu} + \eta_A \qquad \dots (10.18)$$

ஆக, மின்கலத்தின் மீட்சியிலா மின் உந்து விசை

$$\begin{aligned} E' &= E'_{Cu} - E'_{Zn} \\ &= \left(E_{Cu} + \eta_A\right) - \left(E_{Zn} - \eta_C\right) \\ &= \left(E_{Cu} - E_{Zn}\right) + (\eta_A + \eta_C) \\ &= E + (\eta_A + \eta_C) \qquad \dots (10.19) \end{aligned}$$

இந்த நிலையில் நிகழும் மின்னோட்டத்திற்குக் காரணமான நிகர மின் உந்துவிசை, TX-க்கு இயைந்திருக்கும். ஆகவே

$$\begin{aligned} TX &= E_{வெளி} - E' \\ &= E_{வெளி} - E - (\eta_A + \eta_C) \qquad \dots (10.20) \end{aligned}$$

இதிலிருந்து மின்னோட்டம்

$$I_4 = \frac{E_{வெளி} - E - (\eta_A + \eta_C)}{R} \qquad \dots (10.21)$$

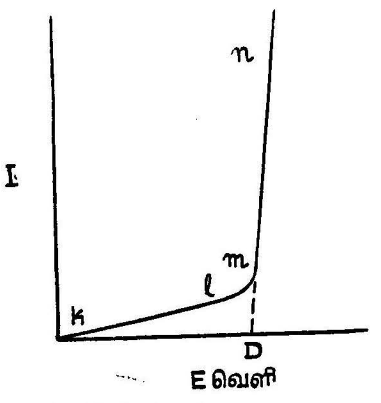
இங்கும் முன்போலவே, மிகைமின்னழுத்தங்கள் மின்னோட்டம் உயரும்போது அதிகமாகிறது; மீட்சியிலா மின்னூற்பகு மின்னோட்டம், சாய்வு $\frac{1}{R}$ கொண்ட நேர்க்கோட்டிலிருந்து விலகி விடுகிறது.

இவ்வாறு, மின்னோட்ட-மின்னழுத்தத் தொடர்புகள், மின் கலங்களில் நிகழும் மின்செயல்வகைகள் எவ்வளவுக்கு மீள் தன்மையுடையன என அறியவும், மீட்சியிலாச் செயல் வகைகள் மிகைமின்னழுத்தங்களால் எவ்விதம் பாதிக்கப்படுகின்றன என அறியவும் பெரிதும் உதவுகின்றன.

கரைதல், படிதல் சிதைவு மின்னழுத்தங்கள் (Dissolution, deposition and decomposition potentials)

படம் *10.1*-ல் காட்டியுள்ள மின்னோட்ட-மின்னழுத்த வளைவு, வெளி மின்னழுத்தம் தரப்படுவதற்கு முன், மின்முனைகள் கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும் ஓர் அமைவைக் குறிப்பிடுகின்றது. எனினும் நடைமுறையில் நிகழும் பெரும்பாலான மின்னாற்பகுத்தல்களில், தொடக்க நிலையில் மின்முனைகள் கரைசலுடன் சமநிலையில் இருப்பதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக பிளாட்டினம் மின்முனைகளின் உதவியால் நிகழும், ஹைட்ரோ க்ளோரிக் அமிலத்தின் மின்னாற்பகுத்தலைக் கவனிப்போம்.

மின்னாற்பகுத்தல் தொடங்குவதற்கு முன், ஹைட்ரஜன் குளோரின் வாயுக்கள் கரைசலில் இருக்க ஏதுவில்லை; எனவே மின்முனைகள் கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்காது. இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், மின்னோட்ட-மின்னழுத்த வளைவுகள் படம் *10.2*-ல் காட்டப்பட்டுள்ள வடிவத்தைப் பெறுகின்றன.



படம் 10.2 (மின்) சிதைவு -வளைவு

மின்முனைகளுக் கிடையில் ஒரு சிறு அளவு மின்உந்துவிசையைப் பொருத்தும்போது, ஹைட்ரஜன் அயனிகள் எதிர்மின்முனையை நோக்கி நகர்ந்து சென்று அங்கு ஹைட்ரஜன் வாயுவாக மின்சுமை நீக்கம் பெறுகிறது.

$$H^+ + e \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2 \qquad \ldots (10.22)$$

இதே போல குளோரைடு அயனிகள், நேர் மின்முனையை நோக்கிச் சென்று அங்கு குளோரின் வாயுவாக மின்சுமை நீக்கம் பெறுகிறது.

$$Cl^- \rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2 + e \qquad \ldots (10.23)$$

இவ்வாறு, இவ்வினைபொருள்களின் சிறு அளவு மின்முனைகளின் அருகில் தோன்றியவுடனே, அமைவு கால்வானி மின்கலம் போலச் செயலாற்றத் தொடங்கி விடுகிறது. இந்தப் புதிய மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை, பொருத்தப்படும் மின்உந்துவிசையை எதிர்க்கும். கால்வானி மின்கலத்தின் எதிர் மின்உந்துவிசை

$$E - E_A - E_C \text{ ஆகும்.} \qquad \ldots (10.24)$$

இங்கு E_A = குளோரின் மின்முனையழுத்தம்.

E_C = ஹைட்ரஜன் ,,

இவற்றின் மின்னழுத்த மதிப்புகள் பின்வரும் சமன்பாடு களால் தரப்படுகின்றன.

$$E_A = E^\circ_{Cl_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}}{a_-} \qquad \ldots (10.25)$$

$$= E^\circ_{Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_- \qquad (10.26)$$

இங்கு a_- என்பது குளோரைடு அயனிகளின் வினைவலிவு, p_{Cl_2} என்பது மின்முனையில் குளோரின் வாயுவின் பகுதி அழுத்தம்.

இதேபோல

$$E_C = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{RT}{F} \ln a_+ - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \qquad (10.27)$$

இங்கு a_+ என்பது ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் வினை வலிவு; p_{H_2} என்பது மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் பகுதி அழுத்தம்.

எனவே கால்வானி மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை

$$E_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_+ a_- \quad \ldots (10.28)$$

அயனிகளின் வினைவலிவுகள் மாறாமல் இருக்கின்றன என எடுத்துக் கொண்டால், சமன்பாடு 10·28-லிருந்து, வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் அதிகமாகும்போது எதிர் மின் உந்து விசை அதிகமாகிறது என அறியலாம். மின்முனைகளில், பின் (எதிர்) மின் உந்துவிசை (back emf) வெளி மின்உந்து விசைக்குச் சமமாகும் அளவுக்குப் போதுமான வினைபொருள்கள் சேர்ந்து விடின், மின்னாற்பகுத்தல் நின்று விடுகிறது.

விதிமுறைப்படி, அமைவுக்கு சிறு அளவு மின்உந்து விசையைப் பொருத்தும்போது, ஒரு நிலையற்ற மின்னோட்டமே விளைய வேண்டும். ஆனால் படம் 10·2-ல் காட்டியுள்ளதுபோல, k, l இரண்டுக்குமிடையில் பொருத்தப்படும் மின்உந்து விசைகளில், மிகச் சிறிய ஆனால் தொடர்ந்த மின்னோட்டம் விளைவதைக் காணலாம். இது எச்ச மின்னோட்டம் (residual current) எனப்படுகிறது. மின்னாற்பகுத்தல் வினை பொருள்கள், மின்முனைகளினின்றும் வெளிப்பரவி விடுவதால் இது விளைகின்றது. ஆகவே, மின்முனைகளில் தகுந்த ஹைட்ரஜன் குளோரின் செறிவுகளைப் பாதுகாக்க இந்த எச்ச மின்னோட்டம் தேவைப்படுகிறது.

பொருத்தப்படும் வெளி மின்னழுத்தம் அதிகமாக்கப்படும் போது, இதனை எதிர்க்கத் தேவையான ஹைட்ரஜன், குளோரின் வாயுச் செறிவுகளும் (அழுத்தங்களும்) அதிகமாகின்றன. இவ்வாறு உட்பரவுதல் மிக வேகமாகி, எச்சமின்னோட்டம் உயருகிறது. படம் 10·2-ல் lm-க்கு இடையில் ஒரு நிலையில், மின்முனைகளை அடுத்த H_2, Cl_2 வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்கள் 1 வ.ம. - க்கு அதிகமாகிவிடுகின்றன. இந்நிலையில், மின்முனைகளிலிருந்து வாயுக்கள் வெளியேறுகின்றன; எதிர் மின் உந்து விசை இனி உயருவதில்லை. மேலும் வெளி மின்னழுத்தத்தை மேலும் உயர்த்தினால், வினையும் நிகர மின் உந்து விசை தடையற்ற மின்னாற்பகுத்தலை நிகழ்த்துகிறது. இந்த நிலையைப் படத்தின் (10.2) mn பகுதி குறிப்பிடுகிறது.

இப்பகுதியைப் பொதுவாக பூஜ்ய மின்னோட்டத்திற்குப் பின்னோக்கி நீட்டி, பொருத்தப்பட்ட மின் உந்து விசையின் மதிப்பைப் பெறலாம். அதனை D எனக் குறிப்பிடலாம். இந்தக் குறிப்பிட்ட மின் உந்து விசையில் கணிசமான மின்னாற் பகு மின்னோட்டம் பாயத் தொடங்கிவிடும். இம்மதிப்பு சிதைவு மின்னழுத்தம் எனப்படுகிறது. இது முக்கியமான அடிப்படை உட்பொருள் கொண்டதல்ல; ஆனால் செய்முறை மின்னாற் பகுத்தல்களைப் பொருத்தவரை ஆழ்ந்த உட்பொருள் உடையது.

எனவே இம்மதிப்பு D-ஐ, செய்முறைச் சிதைவு மின்னழுத்தம் என அழைக்கலாம்.

படம் 10·1-இலிருந்து, மின்னாற்பகுத்தல் நிகழ, மீள் மின் உந்துவிசையை நுண்ணளவு விஞ்சினால் போதும் என அறியலாம். மின்னாற்பகுத்தல் நிகழத் தேவையான வெளி மின் உந்துவிசையின் இந்த அதம மதிப்பு, மின்கலத்தின் மீள் மின் உந்துவிசைக்குச் சமமாகிறது. இதனை மீள் சிதைவு மின்னழுத்தம், $D_{மீள்}$ எனலாம். இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், மின்னாற்பகு மின்னோட்டம் குறிப்பிடத்தக்க அளவு பாய்வதில்லை. கணிசமான மின்னாற்பகு மின்னோட்டம் தேவையெனின், வெளியிலிருந்து பொருத்தப்படும் மின் உந்துவிசை, மின்முனைச் செயல் வகைகளுடன் தொடர்புற்ற மிகைமின்னழுத்தங்களையும் விஞ்ச வேண்டும். இந்தச் சிதைவுமின்னழுத்தம் D_I-ஐ சமன்பாடு 10·21-ஆல் கணக்கிடலாம். அப்போது நிகழும் மின்னோட்டம் I ஆகும்.

$$D_I = D_{மீள்} + \eta_A + \eta_C + IR \quad \ldots (10.29)$$

இங்கு $D_{மீள்} = E_A - E_C$ (10.30) ஆகும். E_A, E_C இரண்டும், முறையே நேர், எதிர் மின்முனைகளின் மீள் மின்னழுத்தங்கள்.

இதுவரை, நாம் எடுத்துக் கொண்ட மின்னாற்பகுத்தல் மேற்கோளில், எதிர் மின் முனையில் ஹைட்ரஜன் வெளியேறுவதற்கான நிலைமையை ஆய்ந்தோம். இதே கருத்துகள் உலோகப் படிதலுக்கும் பொருந்தும். உலோகம் படிய ஆரம்பித்தவுடன், எதிர் மின்முனை முழுதும் மூடப்படாத நிலையில், அதன் வினைவலிவு மாறிக்கொண்டிருக்கும். எனவே வெளி மின்னழுத்தம் எதிர் மின் உந்து விசையால் எதிர்க்கப்படும். பின்னர் மின்முனை முழுதும் உலோகத்தால் மூடப்பட்டவுடன், அது ஒரு தூய உலோக மின் முனையாகவே செயலாற்றத் தொடங்கிவிடும்; அதன் வினைவலிவு, மாறிலியாகிவிடுகிறது; அதாவது 1 ஆகிவிடும். இந்த நிலையைத்தாண்டி, எதிர் மின் உந்து விசை உயர இயலாது; எனவே வெளியிலிருந்து இனி மேலும் தரப்படும் மின் உந்துவிசை மின்னாற்பகுத்தலை நிகழச் செய்கிறது.

முழு மின்கலத்தின் குறுக்கே விளையும் மொத்தச் சிதைவு மின்னழுத்தத்தைக் கருதுவதைவிட, தனித் தனி மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களைக் கருதுதல் மேலும் வசதியானது. இந்த முறை, I R எண் கூற்றின் ஈடுபாட்டை நீக்கிவிடும். இது மின்

பகுளியின் குறுக்கே விளையும் மின்னழுத்தத் தாழ்வாகும். இதனையே முன்பு ஓம் முனைவாக்கம் எனக் குறிப்பிட்டோம்.

சமன்பாடுகள் *(10.29)*, *(10.30)* இரண்டையும் இணைத்தால்

$$D_I = E_A - E_C + \eta_A + \eta_C + IR$$

$$= \left(E_A + \eta_A\right) - \left(E_C - \eta_C\right) + IR \quad \ldots \quad (10.31)$$

எனக்கிடைக்கும். எண்கூறுகள்

$$\left[E_A + \eta_A\right], \left[E_C - \eta_C\right]$$

இரண்டும் முறையே நேர் எதிர் மின்முனைகளின், செயல்படும் மின்னழுத்தங்களாகும். இம்முனைகளில்தான் நாம் கவனமாக ஆய்ந்து கொண்டிருக்கும் மீட்சியிலா மின்முனை வினைகள் நிகழ்ந்து கொண்டிருக்கின்றன. இம்மின் முனைகளின் மின்னழுத்தங்கள் முறையே கரைதல் (மின்சுமை நீக்க) (discharge) மின்னழுத்தம், படிதல் மின்னழுத்தம் எனப்படுகின்றன.

இவற்றின் அதம மதிப்புகள், அந்தந்த மின்முனைகளின் மீள் மின்னழுத்தங்களே. ஆனல் கணிசமான மின்னோட்டம் தேவைப் படின், உரிய மிகை மின்னழுத்தங்களையும் கணக்கில் கொள்ள வேண்டும்.

மின்முனை வினைகளை நிகழ்முன்னுரைத்தல் (prediction)

மிகை மின்னழுத்தங்கள், மின்முனை அழுத்தங்கள், ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்கள் ஆகியவற்றைக் கொண்டு, மின்முனை வினைகளின் நிகழ்வை முன் கூட்டியே அறியலாம். இது செய்முறை மின் வேதியியலில் பல சிறப்பான பயன்பாடுகளை (applications)ப் பெற்றுள்ளது.

கரைசலில் அநேக அயனிகள் ஒன்றாக அடங்கியுள்ளபோது, நிகழக்கூடிய மின்முனை வினைகள் பலவகைப்படும். ஒரு குறிப்பிட்ட எதிர் மின்முனை வினை கணிசமான அளவு நிகழ, அம்முனையின் மீது வெளியிலிருந்து பொருத்தப்படும் மின்னழுத்தம், அம்முனையில் நிகழும் வினைக்கான மின்சுமை நீக்க (படிதல்) மின்னழுத்தத்தைக் காட்டிலும், அதிக எதிர் (more negative) மதிப்பைப் பெற்றிக்க வேண்டும். இதேபோல, ஒரு குறிப்பிட்ட நேர் மின்முனை வினை நிகழ வெளியிலிருந்து உட்செலுத்தப்பட்ட நேர் மின்முனை

அழுத்தம். அம்மின்முனை வினைக்கான கரைதல் மின்னழுத்தத்தைக் காட்டிலும் அதிக நேர் மதிப்பைப் பெற்றிக்க வேண்டும்.

மின்னாற்பகு மின்கலத்திற்குக் குறுக்கே பொருத்தப்படும் மின் உந்து விசையைப் படிப்படியாக அதிகரிப்பின், எதிர்மின்முனை படிப்படியாக அதிக எதிர் மதிப்பு பெறும்; நேர்மின் முனை படிப்படியாக நேர் மதிப்பு பெறும். எனவே எதிர்மின்முனையில் நிகழும் முதல் வினை, மிகக் குறைந்த (அதம) எதிர் மதிப்புடைய மின்சுமை நீக்க மின்னழுத்தம் பெற்ற வினையாகும். மறுதலையாக, நேர் மின்முனையில் நிகழும் முதல் வினை, அதம நேர்மதிப்புடைய (minimum positive value) கரைதல் மின்னழுத்தம் பெற்ற மின்முனை வினையாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, இரண்டு எதிர் மின்முனை நிகழ்வுகள் நடக்கும் சாத்தியக்கூறுடைய ஒரு கரைசலை எடுத்துக் கொள்வோம். அத்தகைய செயல்முறைகளின் மின்சுமையிறக்க மின்னழுத்தங்கள், ஹைட்ரஜன் அளவு முறையில் $+0.5$ வோ., -1.0 வோ. ஆக இருக்கட்டும். எதிர்மின்முனைக்கு வெளியிலிருந்து தரப்படும் மின்னழுத்தம் $+0.5$ வோ.-ஐ விட அதிகமாக (அதிக நேர்மதிப்புடையதாக) இருப்பின், எந்த நிகழ்வும் நடைபெறாது; எனவே மின்னோட்டம் பாயாது. அது $+0.5$ வோ.-க்கும் -1.0 வோ.-க்கும் இடையில் இருப்பின், முதல் நிகழ்வு மட்டுமே நடக்கும். அம்மின்னழுத்தம் -1.0 வோ.-ஐ விடக் குறைவாக (குறைந்த எதிர்மதிப்புடையதாக) இருப்பின், இரண்டு செயல்முறைகளும் ஒரே நேரத்தில் நிகழும்.

நீரியக் கரைசல்களின் மின்னாற்பகுத்தலில், மின்முனைகளில் எந்த வினை முதலில் நிகழும் என நாம் ஆயும்போது, எதிர்மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றத்தையும், நேர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் வெளியேற்றத்தையும் நாம் எப்போதும் நினைவில் கொள்ளவேண்டும்.

$$H^+ + e \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2; \quad E^\circ = 0.000 \text{ வோ.} \quad \ldots (10.32)$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + 4e; \quad E^\circ = +0.400 \text{ வோ.} \quad \ldots (10.33)$$

நீரிய ஸிங்க் சல்ஃபேட் கரைசலின் மின்னாற்பகுத்தலில், எதிர் மின்முனை வினைகளைக் கருதுவோம். ஸிங்க் அயனிகளின் வினைவலிவு 1 எனவும், கரைசல் நடுநிலைமை உடையது எனவும் கொள்வோம். ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் வினைவலிவு அவற்றின் செறிவுக்குச் சமம் என எடுத்துக் கொள்வோம்.

$$[H^+] = 10^{-7} M.$$

ஒரு வ.ம. அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜன் வாயுவைத் தரத் தேவையான, ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் மீள் மின்சுமையிறக்க மின்னழுத்தம்,

$$E_C = \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{-7}}{1} \text{ ஆகும்.} \quad \ldots (10.34)$$

25° செ. வெப்பநிலையில் F_C = −0.4 வோ. வினைவலிவு 1 பெற்ற Zn^{2+} அயனிகளிலிருந்து, Zn உலோகம் படியச் செய்யத் தேவையான மீள் மின்சுமையிறக்க மின்னழுத்தம் Zn மின்முனையின் நியம மின்னழுத்தமான −0.76 வோ. ஆகும். அநேக மின்முனைகளின்மீது, Zn படிவதற்கான மிகைமின்னழுத்தம் புறக்கணிக்கத்தக்க அளவு மிகக் குறைவானது; எனவே Zn^{2+} அயனிகளின் செய்முறை படிதல் மின்னழுத்தத்தையும் −0.76 வோ. எனவே வைத்துக் கொள்ளலாம்.

பிளாட்டினம் மின்முனைகளின்மீது, ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மின்சுமையிறக்கம் பெறத் தேவையான மிகை மின்னழுத்தமும் மிகக் குறைவே. இத்தகைய சூழ்நிலைகளில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் படிதல் மின்னழுத்தம், Zn அயனிகளின் படிதல் மின்னழுத்தத்தைவிடக் குறைந்த எதிர்மதிப்புடையது. எனவே பிளாட்டினம் மின்முனையில் நிகழக்கூடிய முதல் எதிர்மின்முனை வினை ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேற்றமே ஆகும்.

இந்த மின்னாற்பகுத்தலில் பிளாட்டினத்துக்குப் பதிலாக, லெட் எதிர்மின்முனையைப் பயன்படுத்துவதாகக் கொள்வோம். லெட் மின்முனையின்மீது ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுவதற்கான மிகை மின்னழுத்தம், மிக அதிகம். எனவே, ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் மின் சுமையிறக்க மின்னழுத்தம், Zn-இனுடையதைவிட அதிக எதிர் மதிப்புடையதாவிடுகிறது. ஆகவே, லெட் எதிர்மின்முனையில் நிகழும் முதல் நிகழ்முறை Zn உலோகப் படிதல் ஆகும்.

இதுவரை விவரித்த எளிய எடுத்துக்காட்டில், மிகை மின்னழுத்தங்களின் மதிப்பைப் பயன்படுத்தாமலேயே, நிகழ் முன்னுரைகள் தருவது இயலும் எனக்கண்டோம். மேலும் சரியாக விளக்கும்போது, சமன்பாடுகள் (10.12), (10.19)-ஐக் கொண்டு, மிகை மின்னழுத்த மதிப்புகளை அட்டவணைகள் (இ. 11, 12)-இலிருந்து பதிலிட்டு, மேற்கண்டது போன்ற முடிவுகளை அளவு சார் முறையிலும் பெறலாம்.

இங்கு ஒரு முக்கியமான உண்மையை உணர்தல் வேண்டும். மீள் செயல்முறைகளைப் பொறுத்தவரை, வெறும் ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்கள், மின்முனை வினைகளின் நிகழ்வை முன்னுரைத்து விடும். ஆனால் மீட்சியிலா மின்முனை வினைகளில், வெறும் ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தம் சார்ந்த ஊகம் நம்மைக் குழப்பத்தில் ஆழ்த்தி விடும்; இவற்றுடன், மேற்சொன்னதுபோல மிகைமின்னழுத்த மதிப்புகளையும் கணக்கில் எடுத்துக் கொண்டே எந்த நிகழ் முன்னுரையும் தரப்படவேண்டும். அப்போதுதான் சரியான முடிவுகள் கிடைக்கும்.

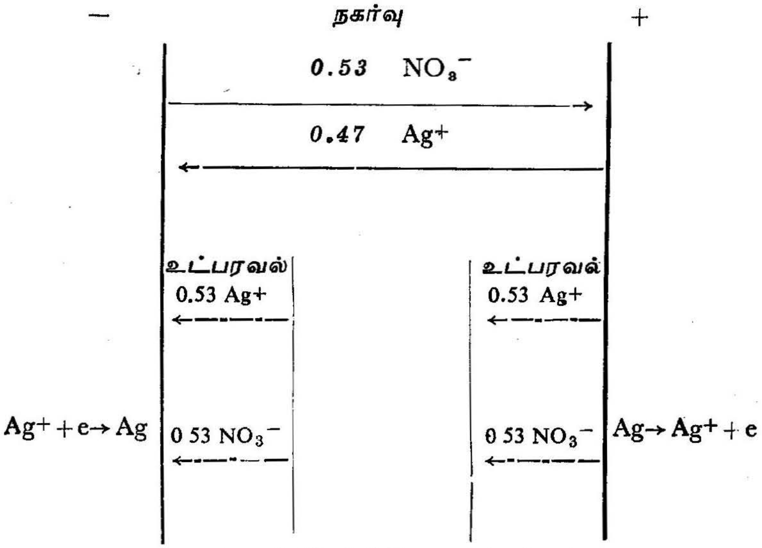
மின்னாற்பகுத்தலும், மின்னோட்டங்களும் :

மின்னாற்பகுத்தல், தோற்றத்திற்கு எளிதாகவும், ஆர்வ மூட்டக் கூடியதாகவும். செய்முறையில் முக்கியத்துவமும், பயனும் உடையதாகவுமிருப்பினும், அதன் அடிப்படைக் கோட் பாடுகள், மேலும் தத்துவங்களைப் பொறுத்தவரை அது ஒரு சிக்கலான நிகழ்வே ஆகும். இந்த நிகழ்முறையில் பல மின்னோட் டங்கள் ஈடுபடுகின்றன. அவற்றுள் ஒன்றான எச்ச மின்னோட்டம் பற்றி முன்பு கண்டோம். இதனைத்தவிர வேறுவகை மின்னோட்டங் களும் இவ்வினையில் ஈடுபடுகின்றன. அவற்றுள் முக்கியமான வற்றைப்பற்றி மட்டும் சுருக்கமாக இங்கு பயிலுவோம்.

மின்னாற்பகுத்தலில், மின்னோட்டத்தை நிகழ்த்தும் அயனி களையும், மின்முனை வினைகளில் ஈடுபடும் அயனிகளையும் வேறு படுத்தி அறிவது மிகவும் முக்கியத்துவமும் அவசியமும் உடையது. கரைசலின் உள்ளகத்தில் அடங்கியுள்ள எல்லா அயனிகளும் தத்தம் பெயர்ச்சி எண்களுக்கேற்ப மின்னோட்டத்தை நிகழ்த்து வதில், அதாவது மின்சுமைகளைச் சுமந்து செல்வதில் பங்கேற் கின்றன. ஆனால் மின்முனைகளில் படியும் அல்லது கரையும் அயனிகள், மின்முனை அழுத்தங்களால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

நடுநிலைத் தன்மையுடைய O.1N சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலின் மின்னாற்பகுத்தலைக் கவனிப்போம். கரைசலில் பாயும் மின்னோட்டம் I எனக் கொள்வோம். சில்வர், நைட்ரேட் அயனி களின் பெயர்ச்சி எண்கள் முறையே 0.47, 0.53 ஆகும்.

நாம் இதுவரை பயின்ற உண்மைகளின் அடிப்படையில், மின்னாற்பகுத்தலின்போது உருவாகும் நிலைமையைப் படம் 10.3-ல் காட்டியுள்ளதுபோல விளக்கலாம். சில்வர், நைட்ரேட் அயனிகள் இடம்விட்டு இடம் நகர்ந்து சுமந்து செல்லும் மின் னோட்டம் முறையே 0.47 I, 0.53 I ஆகும், கரைசலின்

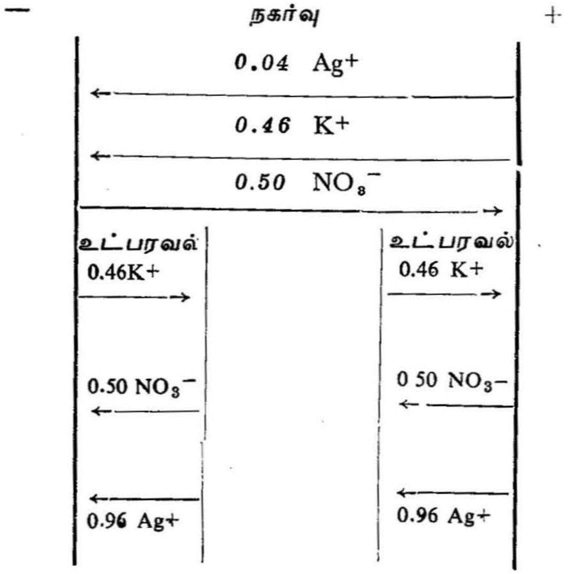


படம் 10.3 O. 1N $AgNO_3$-ஐ மின்னாற்பகுத்தல்

உள்ளகத்தில் பணியாற்றும் ஒரே மின்னோட்டம் இதுவே ஆகும். இவற்றை அயனிகளின் நகர்வு மின்னோட்டம் (migration current) என்பர். எனினும், உட்பரவுதல் படிவுகளில், அயனிகளின் உட்பரவுதலால் சிறிதளவு மின்னோட்டம் சுமந்து செல்லப்படுகிறது. இவை உட்பரவல் (diffusion) மின்னோட்டங்கள் எனப்படுகின்றன.

சில்வர் நைட்ரேட்டுடன் 1.ON பொட்டாசியம் நைட்ரேட் கரைசலும் உடனிருக்கும்போது, மின்னாற்பகுத்தலைக் கவனிப்பின் சில சுவைமிக்க விளைவுகள் நிகழ்வதைக் காணலாம். பொட்டாசியம் நைட்ரேட் இங்கு மிதமிஞ்சி இருப்பதால், நகர்வு மின்னோட்டத்தின் பெரும்பகுதியை அதுவே கவனித்துக் கொள்கிறது எனலாம். அதாவது, உட்பரவுதல் படிவில் உள்ள மின்னோட்டம் முழுமையும், மின்முனையை நோக்கி சில்வர் அயனிகள் உட்பரவுதலாலேயே நிகழ்கிறது எனக் கொள்ளலாம்.

மின்னாற்பகுத்தலின்போது உருவாகும் இப்புதிய நிலையை படம் 10.4-ல் காணலாம். இங்கு t_{K+} : 0·46. t_{Ag+} : 0.04; $t_{NO_3^-}$: 0.5. ஒரு குறிப்பிட்ட மின்னோட்டம் I நிகழும்போது, சில்வர் மின்முனையின் பரப்பில் உள்ள



படம் 10 .4 O.IN Ag NO_3 + I.ON KNO_3 கலவை : மின்னாற்பகுத்தல்

சில்வர் அயனிகளின் நிலைத்த செறிவை C_e எனவும், கரைசலின் உள்ளகத்தில் அதன் செறிவு C_s எனவும் இருக்கட்டும்.

உட்பரவல் படிவின் குறுக்கே விளையும் சில்வர் அயனிகளின் உட்பரவல் வேகம், செறிவு வேறுபாடு($C_s - C_e$)-உடன் நேர்விகித சமத்திலிருக்கும். மின்னோட்டத்தை உயர்த்துவதாகக் கொள்வோம். அப்போது மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசையும் அதிகரிக்கும். இதனால் மின்முனைப் பரப்பிலிருந்து, சில்வர் அயனிகள் மேலும் வேகமாக நீக்கப்படுகின்றன. எனவே நிலைத்த செறிவு C_e குறைகிறது ;($C_s - C_e$) அதிகமாகிறது. இவ்வாறு உட்பரவல் வேகம் அதிகரிக்கிறது. இது, உயர்ந்திருக்கும் மின்னோட்டத்துக்கு இயையும்வரை நிகழும். மின்கலத்தின் குறுக்கே செலுத்தப்படும் மின் உந்துவிசையை மேலும் உயர்த்தினால், மின்னோட்டமும் தொடர்ந்து உயரும். இது C_e பூஜ்யம் ஆகும்வரை நடக்கின்றது. இச் சூழ்நிலைகளில், உட்பரவல் உச்ச வேகத்தை அடைந்துவிடும்; மேலும் அதிகமான மின் உந்துவிசையை மின் கலத்துக்குத் தந்தாலும் மின்னோட்டத்தை மேலும் உயர்த்த

முடியாது. மின்னோட்டத்தின் இந்த உச்சமதிப்பு வரம்பு(limiting) மின்னோட்டம் அல்லது உட்பரவல் வரம்பு (limiting diffusion) மின்னோட்டம் எனப்படுகிறது.

நடைமுறையின்போது, கரைசலில் வேறு நேரயனிகளும் அடங்கியிருக்கும். அவை எலக்ட்ரானேற்றம் பெறத் தொடங்கியவுடன் மறுமுறை மின்னோட்ட உயர்வு தோன்றும்.

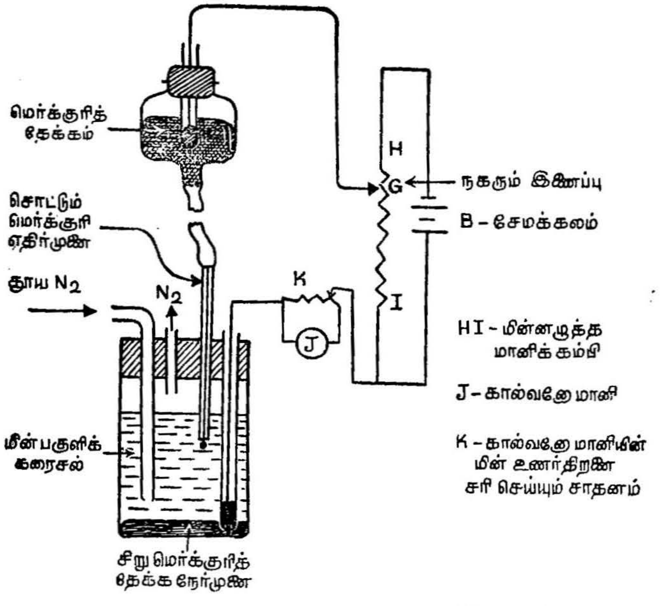
உட்பரவல் மின்னோட்டம், (C_s-C_e)-யுடன் நேர் விகிதத்தில் மாறுபடுவதால், $C_e = 0$ ஆகும்போது, வரம்பு மின்னோட்டம் கரைசலின் உள்ளகச் செறிவு C_s -க்கும் நேர் விகித சமத்தில் இருக்க வேண்டும். இந்த உண்மையே, முனைவாக்கவரைவு (polarography) எனும் பகுப்பாய்வு நுணுக்க முறையின் அடிப்படைத் தத்துவம் ஆகும்.

முனைவாக்கவரைவு :

இந்தப் பகுப்பாய்வு முறை 1923-ல் J. ஹெரோஸ்கி (J. Heyrovsky)-யால் உருவாக்கப்பட்டது. இது, மின்னழுத்த மானி முறை, மின்னாற்பகுத்தல் ஆகிய இரண்டின் அடிப்படைகளையும் தன்னகத்தே கொண்டுள்ளது. இதனைக் கொண்டு நேர் மின்முனை, எதிர் .மின்முனைச் செயல்முறைகள் இரண்டையும் ஆய்ந்தறியலாம்.

எதிர் மின்முனை வினைகள் பற்றி ஆயும்போது, பொதுவாக மின்னாற்பகுத்தல் மெர்க்குரி மின்முனைகளுக்கிடையில் நிகழ்த்தப்படுகின்றது. நேர் மின்முனையாக, அதிகமான புறப்பரப்பு கொண்ட சிறு மெர்க்குரித் தேக்கம் (reservoir) செயலாற்றுகிறது. பரப்பு அதிகமாவதால் நேர் மின்முனையில் மின்னோட்ட அடர்வு (current density) தாழ்வாக வைக்கப்படுகிறது: இதனால் மின்முனைவாக்கம் தடுக்கப்படுகிறது. ஒரு சிறு மெர்க்குரித் துளி (mercury drop) எதிர் மின்முனையாகப் பணியாற்றுகிறது. இது ஒரு பெரிய மெர்க்குரித் தேக்கத்துடன் இணைக்கப்பட்ட நுண் புழை (capillary) யின் முனை (tip)-யிலிருந்து வெளிப்படுகிறது. தேக்கத்திலிருந்து கிடைக்கும் அளவைச் சரிசெய்து, நுண்புழையிலிருந்து வெளிப்படும் மெர்க்குரியை முதலில் சிறு துளியாக உருவாகும்படியும், பின்னர் அதன் புறப்பரப்பு தொடர்ந்து அதிகமாகி ஒரு பெரிய துளியாகி இறுதியில் வீழ்ந்துவிடும்படியும் அமைக்கலாம்; உடனே ஒரு புதிய துளி முனையில் உருவாகும். இத்தகைய அமைப்பால்,

எதிர் மின்முனைப் பரப்பு எந்த நேரத்திலும் தூய்மையாகவும், மின்னுற்பகுத்தல் விளைபொருள்களால் மாசுறாமலும் வைக்கப் படுகிறது. இவ்வாறு எதிர் மின்முனையாகப் பணியாற்றிய பின்பு, மெர்க்குரித் துளி, மின்கலத்தின் கீழுள்ள சிறு மெர்க்குரி நேர் மின்முனைத் தேக்கத்துடன் சேர்ந்துகொள்ளுமாறு, உபகரணம் அமைக்கப்படுகிறது. இந்த உபகரணமும், இணைந்த மின் சுற்றும் படம் 10.5-ல் தரப்பட்டுள்ளன. சில சமயம் எதிர் மின்முனை

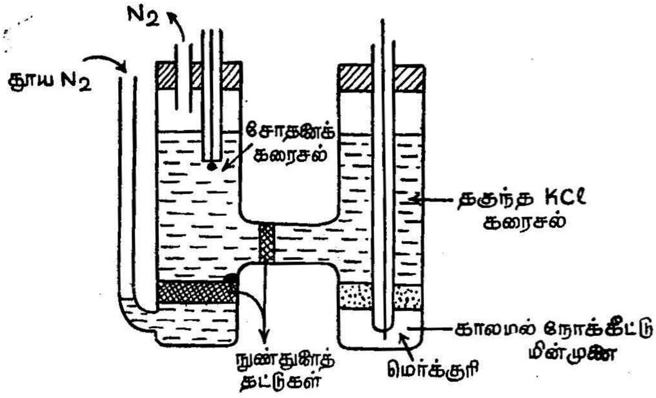


முனைவாக்கவரைவு : உபகரணமும் மின்சுற்றும்

படம் 10.5

பணியாற்றும் மின்னழுத்தத்தை நிர்ணயிக்க, சிறு தேக்க நேர் முனைக்குப் பதிலாக, காலமல் போன்ற நோக்கீட்டு மின்முனை பயன் படுத்தப்படுகிறது. அப்போது மின்னுற்பகு மின்கலத்தின் உரு வாக்கம் சற்று வேறுபடுகின்றது. (படம் 10.6).

Zn அயனிகளும், Cd அயனிகளும் அடங்கிய கரைசலை மின்முனைவாக்கவரைவு மூலம் பகுப்பாய்வதாகக் கொள்வோம். இந்த அயனிகள் மெர்க்குரி எதிர்மின்முனையில் தத்தம் மின்சுமை களை இழந்து, உரிய படிதல் மின்னழுத்தங்களில் அமால்கம்களை உண்டாக்குகின்றன. மின்சுமையிழக்கும் அயனிகள், உட்பரவல்



முனைவாக்கவரைவு மின்கலம்

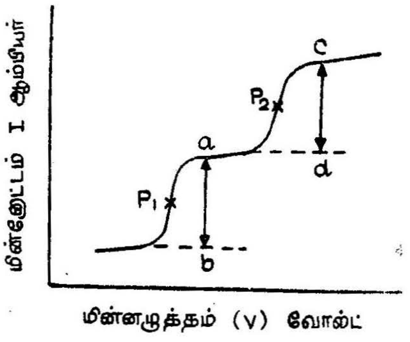
படம் 10.6

படிவின் குறுக்கே சுமந்து செல்லும் மின்னோட்டம், பெரும்பாலும் உட்பரவல் மின்னோட்டமாகவே இருக்க, மிதமிஞ்சிய (large excess) அளவிலுள்ள ஒரு வேறுபட்ட (differential) அல்லது துணை (supporting) மின்பகுளி (அநேகமாக பொட்டாசியம் குளோரைடு) கரைசலில் சேர்க்கப்படுகிறது. கரைசலுக்கு, ஒவ்வொரு நிலையிலும், அதிகரிக்கும் எதிர் மின்னழுத்தத்தை, எதிர் மின்முனை வழியாக உட்செலுத்துவோம்.

குறைவான வெளி மின்உந்துவிசையின் போது எச்ச மின்னோட்டம் புலப்படுகின்றது. ஆனால் எதிர் மின்முனை அழுத்தம் போதுமான எதிர் மதிப்பைப் பெறும்போது, நேரயனிகளில் ஒன்று மின்சுமையிறக்கம் பெறும். நாம் எடுத்துக்கொண்ட மேற்கோளில், கேட்மியம் அயனிகள், Zn அயனிகளைவிடக் குறைந்த எதிர் மதிப்புடைய படிதல் மின்னழுத்தம் பெற்றிருப்பதால், முன்னவையே முதலில் மின்சுமையிறக்கம் பெற்று மெர்க்குரி மின்முனையில் கேட்மியம் அமால்கமாக மாறுகின்றன. இவை நேர் மின்முனையுடன் சேர்ந்து, அங்கு மறுபடியும் Cd^{2+} அயனிகளாக மாறும் நேர் மின்முனை வினையில் பங்கேற்கின்றன.

எதிர் மின்முனை கேட்மியம் அயனிகளின் படிதல் மின்னழுத்தத்தைவிட மேலும் அதிகமான எதிர் மதிப்புடையதாகும்போது, உட்செலுத்தப்படும் மின்உந்துவிசை உயர உயர, மின்னோட்டமும் மிக வேகமாக உயருகிறது. கரைசலில் உள்ள கேட்மியம் அயனிகளின் குறிப்பிட்ட செறிவுக்குரிய வரம்பு மதிப்பை, கேட்

மியம் அயனிகளின் உட்பரவல் மின்னோட்டம் பெறும் வரை இது நிகழ்கிறது. மின்கலத்தின் வழியாகச் செல்லும் மொத்த மின்னோட்டம், முழுக்க முழுக்க கேட்மியம் அயனிகளின் உட்பரவல் மின்னோட்டத்தினால்தான் விளைகிறது என்றால், வெளி மின்உந்துவிசை உயர்ந்துகொண்டே யிருந்தாலும்கூட, இந்த நிலையில் மின்கல மின்னோட்டம் மாறாமல் நிலையாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் நடைமுறையில், உட்செலுத்தப்படும் மின்உந்துவிசை உயரும்போது மின்கல மின்னோட்டம் தொடர்ந்து மாறுகிறது. இது மின்கலத்தில் சிறு அளவில் நிகழும் பிற போலி (pseudo) மின்னோட்டங்களால் உண்டாகிறது. இந்த மாறுபாடு மிகவும் அற்பமானதே. இத்தகைய விளைவு படத்தில் வரைபடமாகத் தரப்பட்டிருக்கிறது.



ஒரு முனைவாக்க வரைபடம்
படம் 10.7

இதில் எதிர் மின்முனையின் உயரும் எதிர் மின்னழுத்தத்திற்கெதிராக, மின்கலத்தின் மாறும் மின்னோட்டம் புள்ளியிடப்பட்டிருக்கிறது. இவ்வரைபடம் முனைவாக்கவரைபடம் (polarogram) எனப்படுகிறது.

மின்னோட்டம், எதிர் மின்முனையில் மின்னழுத்தம் Zn^{2+} அயனிகளின் மின்சுமையிறக்க மின்னழுத்தத்தைவிட அதிக எதிர் மதிப்பு பெறும்வரை தொடர்ந்தும், மெதுவாகவும் மாறும்; இந்த மெதுவான மாற்றத்தின்போது, Zn^{2+} அயனிகளின் மின்சுமையிறக்கத்தால், மின்னோட்டம் மறுபடியும் திடீரென உயருகிறது. இந்த மின்னோட்ட உயர்வு, எல்லா Zn^{2+} அயனிகளும் படியும்வரை நிகழ்கிறது; அதாவது Zn^{2+} அயனிகளின் உட்பரவல் மின்னழுத்தம் அதன் உச்சவரம்பு மதிப்பை அடையும்வரை நிகழ்கிறது. பின்னர் மின்உந்து விசையைப் பொறுத்து மின்னோட்டம்

உயரும் வேகம் திடீரெனக் குறைந்துவிடுகிறது; அதாவது மின்னோட்டம் உயர்வதில்லை. இந்த நிலையில், பெறப்படும் மின்னோட்டம், படிந்துகொண்டிருக்கும் Zn, Cd அயனிகளின் உட்பரவல் மின்னோட்டங்கள், எச்ச மின்னோட்டம், சில போலி மின்னோட்டங்கள் ஆகிய அனைத்தின் மொத்தமாகும்.

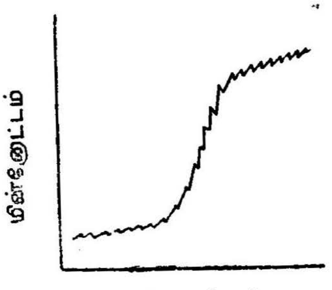
ஓர் அயனியின் வரம்பு உட்பரவல் மின்னோட்டம், கரைசலில் அதன் செறிவுக்கு நேர் விகிதசமத்திலிருப்பதால், முனைவாக்க வரைபடத்திலிலுள்ள இடைப் பகுதி a b, கரைசலிலுள்ள கேட்மியம் அயனிகளின் செறிவைக் குறிக்கும் ஓர் அளவாகும்; இதே போல இடைப்பகுதி c d, Zn^{2+} அயனிகளின் செறிவைக் காட்டும் அளவாகிறது. கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் உண்மையான செறிவை நிர்ணயிக்க உபகரணத்தை முதலில், தெரிந்த செறிவு கொண்ட கரைசல்களின் உதவியால் நியமமாக்கவேண்டும். இவ்வாறு மின்முனைவாக்கவரைவு ஓர் அளவறி பகுப்பு முறையை நமக்குத் தருகிறது.

அயனிகள் மின் சுமையிறக்கத்துக்குட்படத் தொடங்குவதற்கான மின்னழுத்தங்கள், கரைசலில் அயனிகள் பெற்றுள்ள செறிவைப் பொறுத்துள்ளன. ஆனால் முனைவாக்க வரைபடத்தில், அயனிகள் படியத் தொடங்கியவுடன் நிகழும் மின்னோட்ட உயர்வைக் காட்டும் கோடுகளின் பாதித் தொலைவில் உள்ள P_1, P_2 என்ற புள்ளிகளுக்குரிய மின்னழுத்தங்கள் அயனிகளின் செறிவைப் பொறுத்ததல்ல; மாறாக அயனிகளின் தன்மையைப் பொறுத்திருக்கும். ஒவ்வோர் அயனிக்கும் உரிய, அயனியின் தனித் தன்மையைக் காட்டும் இம்மின்னழுத்தம் அரை அலை மின்னழுத்தம் (half-wave potential) எனப்படுகின்றது. முனைவாக்க வரைபடத்தில் கிடைக்கும் ஒவ்வொரு உயர்வும் ஓர் 'அலை' (wave) என அழைக்கப்படுவதால் அந்த மின்னழுத்தத்துக்கு அவ்வாறு பெயரிட்டுள்ளனர். இதனைக் கொண்டு கரைசலிலுள்ள அயனியின் இனமறி(characterise)யலாம். இவ்வாறு முனைவாக்க வரைவு ஒரு பண்பறி பகுப்பாய்வாகவும் செயலாற்றுகிறது.

அரை அலை மின்னழுத்தங்கள், அவை குறிப்பிடும் உலோக அயனிகளின் செறிவைப் பொறுத்ததல்ல எனினும், உடனிருக்கும் துணை மின்பகுளி(வேறுபட்ட மின்பகுளி)யின் செறிவையும் தன்மையையும் பொறுத்தது. எனவே பல்வேறு உலோக அயனிகளுக்கான அரை அலை மின்னழுத்தங்களை அட்டவணைப்படுத்தும் போது, சோதனையில் பயன்பட்ட துணை மின்பகுளி எது எனவும் அதன் செறிவு என்ன என்பதையும் உடன் குறிப்பிட வேண்டும்.

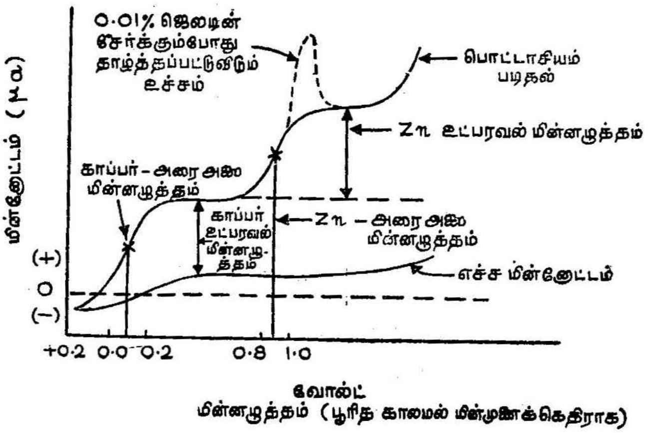
நடைமுறையில் இச்சோதனையை நிகழ்த்தும்போது, மின்னாற் பகு மின்கலத்தில் எடுத்துக் கொள்ளும் கரைசலில், இயல்பாகவே காற்றிலிருந்து கரைந்துள்ள ஆக்ஸிஜனை நீக்கவேண்டும். இல்லையெனில் அவ்வாயுவும், மின்னாற்பகுத்தலின்போது ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடாகவோ, நீராகவோ எலக்ட்ரானேற்றம் பெற்று விடும். இதனால் பெறப்படும் பெரிய முனைவாக்கவரைவு அலைகள், பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக்கொண்ட மற்ற வேதியினங்களின் சிற்றலைகளை மீதூர்ந்து மறைத்து (overshadow) விடும். இதற்காக மின்னாற்பகுத்தலின்போது, கரைசலின் வழியே தூய நைட்ரஜன் வாயுவைக் குமிழிகளாகச் செலுத்தி, கரைசலில் ஆக்ஸிஜனின் அளவை மிகமிகக் குறைவாக்கிவிடுகிறோம்.

மெர்க்குரி எதிர் மின்முனையில் உருவாகும் துளி மெதுவாக பெரிதாகிக் கொண்டே சென்று பின் திடீரென விழுந்துவிடுவதால், அதன் புறப்பரப்பு ஒரு கால வரம்பிற்குட்பட்டு அதிகமாகவும் குறையவும் செய்கிறது. இதனால் நாம் பெறுகின்ற முனைவாக்க வரைவுப்படம் ஒரு மழமழப்பான (smooth) வளைவைக் காட்டாமல், இரம்பப் பற்களைப் போன்ற (saw-toothed) தோற்றத்தைக் காட்டுகிறது. (படம் 10.8) இந்த ஏற்றத் தாழ்வுகளைக் குறைக்க மின் சுற்றில் தகுந்த மாற்றங்கள் செய்யவேண்டும்.



படம் 10.8
இரம்பப்பல் வடிவ முனைவாக்கவரைபடம்

சில சமயங்களில், ஓர் அலை உருவானவுடனேயே, வரம்பு மின்னோட்டம் வருவதற்கு முன், முனைவாக்கவரைபடத்தில் ஓர் உச்சம் தோன்றும் (படம் 10.9). இதனைத் தாழ்த்த, மின்பகுளிக் கரைசலில், சில உயர் மூலக்கூறு எடைகள் கொண்ட பரப்புக் கவர்ச்சியுறக் கூடிய, ஜெலடின் போன்ற பொருள்களைச் சிறு செறிவில்



படம் 10.9

0.1 M KCl கரைசலில் பித்தளையின் முனைவாக்கவரைபடம்

சேர்ப்பார்கள், இவை உச்சத் தாழ்த்தி(maximum suppressor)கள் **எனப்படுகின்றன.**

மின்முனைவாக்கவரைவுப் பகுப்பு பல சிறப்பம்சங்களையும் எண்ணற்ற பயன்பாடுகளையும் கொண்டது. மிகவும் குறைந்த கன அளவுடைய கரைசல்களைக் கொண்டும் (2 மி.லி.) பகுப்பாய்வை நிகழ்த்த முடியும். மிகமிகக் குறைந்த செறிவுகளிலும் (10^{-5}M முதல் 10^{-6}M வரை) இவை நல்லமுடிவுகளைத் தருகின்றன. அநேக கரிமப் பொருள்களும் இம்முறையால் பகுத்தறியப்பட்டுள்ளன. அநேக உலோக அயனிகள், கரிம அமைவுகள் ஆகியவற்றின் ஏற்ற நீக்க மின்னழுத்தங்களும், பல அணைவுச் சமநிலைகளின் நிலைப்பு மாறிலிகளும் இம்முறையால் நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளன. இம் மதிப்புகள் வினைவழி முறைகளை அறியப் பெரிதும் உதவுகின்றன.

சொட்டும் (dropping) மெர்க்குரி எதிர் முனைக்குப் பதிலாக சுழலும் (rotating) பிளாட்டின நேர் முனையின் உதவியாலும் இந்த முனைவாக்கவரைவு முறையைப் பயன்படுத்தலாம். இம்முறை நேர் மின்முனைவாக்க வரைவு (anodic polarography) எனப்படுகிறது.

உலோக அரிப்பு (Metallic Corrosion)

வெற்றிடத்திலிருக்கும் உலோகமே 'சூழ்நிலை'யுடன் வினைபுரியாது. மற்றவை வினை புரிந்தே ஆக வேண்டும், ஓர் உலோகம்

அதனைச் சுற்றியுள்ள சூழ்நிலையுடன் எளிதில் வினைபுரிந்து சேர்மங்களாக மாறிவிடுவதை உலோக அரிப்பு எனலாம். கடல்நீர், காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜன், வேறு சில வாயுக்கள் முதலியவை இத்தகைய உலோக அரித்தலுக்குப் பெரிதும் துணைபுரிகின்றன. இவ்வினை தடுத்தாக வேண்டிய நிர்ப்பந்தங்களில் மெதுவாக நடந்து கொண்டிருக்கிறது.

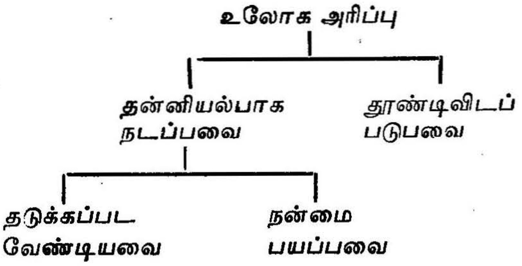
இரும்பு துருப்பிடித்தல் இயற்கையில் தானாக நடக்கும் (spontaneous) அரிப்பு ஆகும், அப்போது விளையும் பொருள்கள் மூல உலோகத்தைவிட வலிமை குன்றியவை; அதிக இடத்தை அடைத்துக் கொள்ளும்; எளிதில் நொறுங்கும் தன்மையுடையன. எனவே பொருளே இறுதியில் அழிந்துபடுகிறது. உதாரணமாக எஃகுப் பாலங்களின் பகுதிகள் அரிக்கப்பட்டுவிடுவதால் பாலம் பழுதுறுகிறது. இது தன்னியல்பாக நடக்கும்; தடுக்கப்பட வேண்டிய அரிப்புகளில் இது ஒன்று. வெள்ளிப் பாத்திரங்கள் பளபளப்பு குன்றிவிடுவதும், (வெள்ளி-வெள்ளி சல்ஃபைடாக மாறுவதும்) பித்தளை மாசுறுவதும், நிக்கல் ஒளி மங்குவதும், தாமிரத் தகடுகளாலான கூரைகள் மீது பச்சை நிறப்படிவுகள் (கார கார்பனேட்) உருவாவதும் தன்னியல்பாக நடக்கும், தடுக்கப்பட வேண்டிய அரிப்புக்கு மேலும் சில எடுத்துக் காட்டுகள் ஆகும்.

சிலவகை அரிப்புகள் நன்மை பயக்கவும் (advantageous) செய்கின்றன. இத்தகைய தன்னியல்பு அரிப்புகள் நிகழவில்லையெனில் இயற்கையில் தாதுப் பொருள்கள் உண்டாக இயலாது. உயர் உலோகங்கள் மட்டுமே தனியாக இயற்கையில் கிடைக்கின்றன. மற்றவை அரிப்பில் ஈடுபட்டு தாதுப் பொருள்களைத் தரும்பொழுது ஆற்றல் வெளிவிடப்படுகிறது. அதாவது அவற்றிலிருந்து உலோகங்களைப் பிரிக்க ஆற்றல் செலவிடப்படவேண்டும்.

சில நேரங்களில் அரிப்பு விரும்பி நிகழுமாறும் (induced) செய்யப்படும்—அதாவது தூண்டிவிடவும்படும். பழுதடைந்த டின் தகடுகளிலிருந்து டின்னைத் திரும்பப் பெற, அதனை அரித்து அழியும்படி செய்ய வேண்டியுள்ளது. சில சமயங்களில் ஓர் உலோகத்தைக் காக்க அதனுடனிணைந்த மற்றோர் உலோகத்தை அரிக்க விடவும் செய்வர். இதனைத் தியாக (sacrificial) அரிப்பு எனச் சொல்லுவர்.

அரித்தலின் வகைகள் : நடைமுறைக் கண்ணோட்டம் (practical point of view)

எனவே நடைமுறைக் கண்ணோட்டத்தில் பார்க்கும் போது அரிப்பு மூன்று வகைப்படுகிறது. இவ்வகையீட்டை பின்வருமாறு தரலாம்;



அரித்தலின் அலகு :

அரிப்பை அளவறி முறையில் பயிலும் போது, அதனைக் குறிப் பிட்ட அலகுகளால் வெளியிடுகிறோம். அதிகமான பரப்பளவின் மீது அரித்தல் சீரான அளவில் மெதுவாக நிகழின் அதனை 'ஓர் ஆண்டுக்கு இத்தனை அங்குலத் தடிப்பு' எனக் குறிப்பிடுவர் (inches per year - ipy). சில சமயம் அது வேகமாக நிகழும் போது அதனை எடைக் கணக்கில், 'ஒரு நாளைக்கு ஒரு சதுர டெசி மீட்டருக்கு இத்தனை மில்லி கிராம்' (milligrams per dm^2 per day-mdd) என வெளியிடுவர்.

அரித்தலுக்குத் துணை செய்யும் சில காரணிகள்:

அரித்தல் பெரும்பாலும் உலோகப் பரப்புகளின் மீதுள்ள சிறு சிறு குழி (pit) களில் தொடங்குகிறது. கலவை உலோகங்களின் ஏதாவது ஓர் ஆக்கக்கூறு முதலில் அரிப்பில் ஈடுபடலாம். பித்தளை யிலிருந்து துத்தநாகம் அரிக்கப்பட்டு வெளிவரும். இதனால் பித்தளையில் செய்யப்பட்ட பாத்திரத்தின் உருவம் மாறாது; ஆனால் வலிமை குன்றிவிடும். சில சமயம் உலோகப் பகுதிகள் ஒடிந்தும் வளைந்தும் இருப்பின் அரித்தல் தொடங்க அவை சிறந்த இடங்கள் ஆகின்றன.

அரித்தலும் மின்னழுத்தமும்:

உலோக அரிப்புக்கு இலக்காகாதவை உயர் உலோகங்களே. அவையும் சில அணைவுச் சேர்மக் கரைசல்களில் கரைகின்றன. இல்லையெனில் அவற்றைத் தூய்மைப்படுத்த இயலாமற் போய் விடும். இது ஒருவகை. சில உலோகங்களின் மேற்பரப்பு எப்படி யிருக்கும் எனப் பார்ப்பதற்கு முன்பேயே அரிக்கப்பட்டுவிடு கின்றன. சோடியம் பொட்டாசியம் முதலியவை இவ்வகைக்கு எடுத்துக் காட்டுகள். இது மற்றொரு வகை. இவ்விருவகைகளும் இரண்டு வரம்புகள். மற்ற உலோகங்கள் இவ்விரு எல்லைகளுக்கும் இடையில் அமைகின்றன. உலோக அரிப்பின் ஈடுபாட்டிற்கும்,

அவ்வுலோகங்கள் மீள் வரம்பு அட்டவணை ((periodic table)யில் பெற்றிருக்கும் இடத்திற்கும் நெருங்கிய தொடர்புண்டு. எளிதில் அரிக்கப்படாத தங்கம், பிளாட்டினம் ஆகியவை உலோக வரிசையின் உயர் அல்லது எதிர் முனையிலும், மிக எளிதில் அரிக்கப்படும் சோடியம், பொட்டாசியம் போன்றவை தாழ் அல்லது நேர் முனையிலும் உள்ளன. ஆகவே மின்உந்து விசை, ஓர் உலோகம் எவ்வளவு எளிதில் கரைசலில் அயனியாக மாறும் என்பதைக் காட்டுகிறது. இவ்வாறு, உலோகத்தின் அயனியாக்க மின்னழுத்தமும், நீரியச் சூழலில் நடக்கும் அரிப்புக்குத் தொடர்புடையதாயிருக்கின்றது. மின்முனை அழுத்த வரிசையை ஆய்ந்தால், வரிசையின் உயரே இருக்கும் எந்த ஓர் உலோகமும், அதன் கீழே இருக்கும் உலோகத்தை அதன் கரைசலிலிருந்து இடம் பெயரச் செய்யும் என அறியலாம். இதனைச் சரியாகச் சொல்வதானால், ஒரே கரைசலில் ஓர் உலோகத்தினுடையதைவிட அதிகமான நேர் மதிப்புடைய, M | M^+ என்ற முறையில் எழுதப்பட்ட கரைசல் மின்னழுத்தம் கொண்ட மற்றொரு உலோகம், பின்னதை அதே கரைசலில் இடம் பெயரச் செய்யும்; இம் முடிவு ஹைட்ரஜனுக்கும் பொருந்தும். ஆகவே எடுத்துக் கொண்ட ஒரு கரைசலில் அதிக நேர் மதிப்புடைய எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்தம் கொண்ட எந்த உலோகமும், அதே கரைசலிலிருந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது. இந்தப் பொது விதியைக் கொண்டு நோக்கும் போது லெட் $\left(E_{Pb} \simeq +0.12\right.$ வோ.$\left.\right)$ ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்து ஹைட்ரஜனை $\left(E_{H_2} = \pm 0.0\right.$ வோ.$\left.\right)$ வெளியேற்ற வேண்டும்; Zn $\left(E_{Zn} \simeq +0.75\right.$ வோ.$\left.\right)$ சோடியம் சல்ஃபேட் போன்ற நடுநிலைக் கரைசலிலிருந்து $\left(E_{H_2} \simeq +0.4\right.$ வோ.$\left.\right)$ ஹைட்ரஜனை வெளியேற்ற வேண்டும்.

அரித்தலின் வகைகள்: கோட்பாட்டுக் கண்ணோட்டம் (theoretical point of view)

ஆனால் நடைமுறையில் மேற்சொன்ன எந்த வினையும் நிகழ்வதில்லை. ஏனெனில், ஹைட்ரஜன் வாயு வேளியேற்றம், மின்னாற் பகுத்தலில் நாம் பயின்றது போல, மிகைமின்னழுத்தம் பெற்றுள்ளது. ஆகவே அதே நிபந்தனைகளை இங்கேயும் பொருத்திப் பார்க்க வேண்டும். லெட், ஸிங்க் இரண்டின் மிகைமின்னழுத்தங்கள் முறையே 0.6, 0.7 வோ, ஆகும். ஏற்கெனவே நாம் கண்ட ஆய்வுகளின்படி, ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலத்தில் லெட் எதிர்

மின்முனையின் எலக்ட்ரான் ஏற்ற மின்னழுத்தம் $-E_{H_2}-\eta =$ $-0\cdot6$ வோ. எனவும், நடுநிலைக் கரைசலில் Zn எதிர் மின்முனையின் மின்னழுத்தம் $-1\cdot1$ வோ. ஆகவும் இருந்தால்தான், ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றம் நிகழும். இந்த நிபந்தனைகளுக்கியைந்த ஹைட்ரஜன்-கரைதல் மின்னழுத்தங்கள் முறையே $+0\cdot6$ வோ. $+1\cdot1$ வோ. ஆகும். இவ்விரு மதிப்புகளும், உரிய உலோகங்களின் மின்னழுத்தங்கள் $+0\cdot12$ வோ. $+0\cdot75$ வோ. ஐ விட அதிக நேர் மதிப்புடையதால், ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றம் நிகழ்வதில்லை.

ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவை அதிகமாக்குவதாகக் கொள்வோம். அப்போது ஹைட்ரஜன் கரைதல் மின்னழுத்தங்கள் குறைந்து விடுகின்றன. ஆகவே உலோகங்கள் கரைவதற்கான விழைவு அதிகமாகின்றது. ஆக 2N அமிலக் கரைசலில் H_2-வின் மீள் மின்னழுத்தம் $\sim\pm0\cdot0$ வோ. ஆகும்போது Zn-எதிர் மின் முனையில் மின்சுமை நீக்க மின்னழுத்தம் $-0\cdot7$ வோ. ஆகும். அதாவது ஹைட்ரஜன் கரைதல் மின்னழுத்தம் $+0\cdot7$ வோ. இது Zn-ன் கரைதல் மின்னழுத்தத்திற்கு மிகநெருக்கமாக இருப்பதால், உலோகம் செறிவு மிக்க அமிலக் கரைசலில் (மெதுவாகக்)கரையத் தொடங்கும் என எதிர் பார்க்கலாம். உண்மையில் தூய ஸிங்க் இவ்வாறு கரைந்தாலும் மாசுபட்ட (impure) உலோகம் மிக எளிதில் கரையத் தொடங்கி விடும். இதன் காரணங்கள் இரண்டு; அவை; (1) மிகைமின்னழுத்தத் தாழ்வு (2) உள்ளிட மின் கலங்கள் (local cells) உருவாதல் என்பனவாகும்.

ஹைட்ரஜன் வெளியேற்ற வகை அரிப்பு

தூய Zn-உடன் ஒரு துண்டு காப்பர் உலோகத்தை இணைத்து, கிடைக்கும் இணையை நீர்த்த அமிலத்தில் அமிழ்த்தினால், ஒரு குறுக்குச் சுற்று (short circuit) பெற்ற எளிய வோல்டா மின்கலம் உருவாகின்றது. அப்போது Zn கரையும் வேகம் பெரிதும் அதிகரிக்கின்றது. இந்த அமைவைச் சற்று கூர்ந்து நோக்கும்போது ஹைட்ரஜன் வாயு, முன்போல Zn உலோகத்திலிருந்து வெளியாகாமல்,காப்பர் முனையிலிருந்து வெளியேறுவதை அறியலாம். ஆனால் கரைவதென்னவோ Zn-தான். அதாவது உருவான மின்கலத்தில், மட்ட உலோகமான Zn நேர் மின்முனையாகிக் கரைகிறது; Zn^{2+} அயனிகள் உருவாகின்றன; ஒப்பிடும்போது சற்று உயர் தன்மையுடைய உலோகமான தாமிரம் எதிர் மின்முனையாகச் செயலாற்றுகிறது. ஆகவே கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகள் அங்கு சென்று மின்சுமை நீங்கப் பெற்று வாயுவாக வெளியேறுகின்றன. தாமிர மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் 0.2 வோ.

தான். ஆனால் Zn-உலோகத்திற்கு இம்மதிப்பு 0·7 வோ. எனவே தான் ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றம் தாமிரத்தில் எளிதில் நிகழ் கிறது.

ஃபாரடே விதிகளின்படி, Zn கரையும் வேகம், குறுக்குச் சுற்று பெற்ற வோல்டா மின்கலத்தின் ஊடே பாயும் மின்னோட்டம் அதிகமாகும்போது உயருகிறது. மின்பகுளியின் கடத்து திறனை அதிகமாக்கியும், மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை உயர்த்தியும், மின்னோட்டத்தை நாம் அதிகரிக்கலாம். குறுக்குச் சுற்று பெற்ற வோல்டா மின்கலத்தின் மின்உந்து விசையை, Zn-ன் கரைதல் மின்னழுத்தம் ~0·75 வோ., Cu-எதிர் மின்முனையின் மீது ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தத்தை அனுமதித்த பின்னர் கிடைக்கும் மின்சுமை நீக்க மின்னழுத்தம், ஆகிய இரண்டையும் தகுந்தவாறு கூட்டிப் பெறலாம்; நடுநிலைக் கரைசலில் ஹைட்ரஜனின் மீள் மின்சுமை நீக்க மின்னழுத்தம் —0·41 வோ.; அமிலக் கரைசலில் இம்மதிப்பு ±0·0 வோ. ஆகவே Cu-ல் கணிசமான வாயு வெளியேற்றத்திற்கான, உண்மையான மின்சுமை நீக்க மின்னழுத்தங்கள் இரு கரைசல்களிலும் முறையே —0·61 வோ., —0·20 வோ. ஆகும். எனவே குறுக்குச் சுற்று பெற்ற Zn-Cu மின்கலத்தின் மின்உந்துவிசை நடுநிலைக் கரைசலில் 0·14 வோ. ஆகவும் அமிலக் கரைசலில் 0·55 வோ. ஆகவும் கிடைக்கிறது. இரண்டிலும் கடத்து திறன்கள் ஒன்றாக இருக்கின்றன எனக் கொண்டால் நடுநிலைக் கரைசலை விட, அமிலக் கரைசலில் Zn அதிகமாகப் பாதிக்கப் படுகிறது என எளிதில் அறியலாம். அதிகமான உயர் (noble) தன்மை கொண்ட தாமிர எதிர் மின்முனையில் மிகை மின்னழுத்தம் 0·2 வோ.-ஐ விடக்குறைந்திருப்பின், மின்கல மின்உந்துவிசை உயர்ந்து விடுகிறது; எனவே Zn மேலும் எளிதாகக் கரைகிறது.

எனவே ஓர் உலோகம், அதனை விட உயர் உலோகத்துடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கும்போது, முன்னது எளிதில் கரைவதற்கான நிபந்தனைகள் இரண்டு. அவையாவன: *(1)* உயர் உலோகத்தில் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் தாழ்வாக இருக்க வேண்டும்; *(2)* கரைசலின் H^+ அயனிச் செறிவு அதிகமாக இருக்க வேண்டும். ஏதேனும் ஒரு நடுநிலை உப்பைக் கரைசலில் சேர்க்கும்போது கரைசலின் கடத்து திறன் அதிகமாகிறது. எனவே மட்ட (base) உலோகம் கரையும் வேகம் அதிகரிக்கும். உயர்நிலை உலோகத்தின் மிகைமின்னழுத்தம் அதிகமாயின் (உதாரணமாக மெர்க்குரி), தாழ்நிலை (baser) உலோகம் பாதிக்கப் படுவது பெரிதும் தடுக்கப்படுகிறது. Zn அமால்கமாகப் பயன்

படும்போது இந்த உண்மையே அடிப்படையாகிறது. கிடைக்கும் மின்கலத்தில் எதிர் மின்முனைப் பகுதியான மெர்க்குரியில் உருவாகும் மிகைமின்னழுத்தம், மின்உந்துவிசையைப் பூஜ்யமாக்கி விடும் அளவுக்கு உயருகிறது. ஆகவேதான் Zn பாதிக்கப் படுவதில்லை (அரிப்பு நிகழுவதில்லை).

இதுவரை நாம் கண்ட ஆய்வுகள், அரிப்பின் முதல் வகையை விளக்குகின்றன, இதனை ஹைட்ரஜன் வெளியேற்ற வகை அரிப்பு (hydrogen evolution type) என்பர். ஆகவே கோட்பாட்டு வகையில் காணும்போது அரிப்பு வேறு விதமாக வகைப்படுத்தப் படுகிறது. இவ்வகையீட்டைப் பின்வருமாறு தரலாம்.

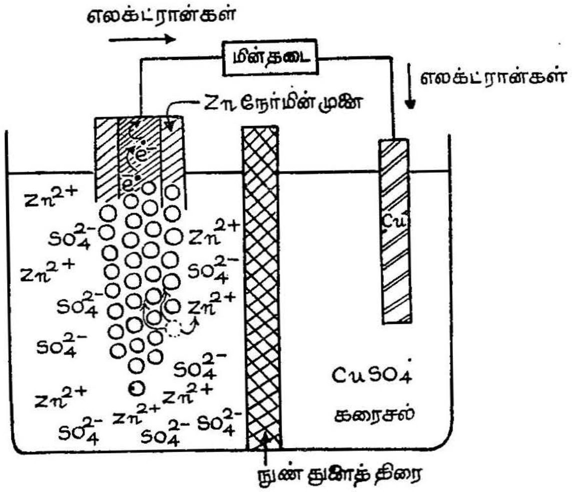
அரிப்பு

- ஹைட்ரஜன் வெளியேற்ற வகை அரிப்பு
- முனைவு நீக்கி முன்னிலையில் அரிப்பு (corrosion in presence of depolariser)
- வேறுபாட்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற அரிப்பு (differential oxygenation corrosion)

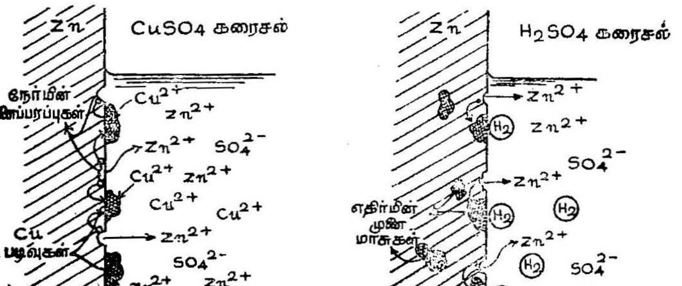
இப்போது நாம் பயின்ற முதல் வகை அரிப்பில், அமைவின் அதிக உயர் தன்மை கொண்ட பகுதியில், உண்மையில் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுகிறது. இவ்வகை அரிப்பு நிகழ உயர்நிலை தாழ் நிலை உலோகங்கள் ஒன்றுடனொன்று இணைந்திருக்க வேண்டும். இரண்டில், உயர்நிலை உடைய உலோகத்தின் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் குறைவாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் இவ்வுலோ கங்கள் அதிக அளவில் இருக்க வேண்டிய அவசியமில்லை. உதாரண மாக அமிலத்தில் உள்ள Zn-உலோகத்துடன், சிறுதுளி காப்பர் சல்ஃபேட் சேர்ப்பின், Zn-கரையும் வேகம் மிகவும் அதிகரிக்கிறது. காப்பர் Zn-ன் மேற்பரப்பின் பல்வேறு இடங்களில் படிவதால் அநேக குறுக்குச் சுற்று பெற்ற மின்கலங்கள் உருவாகின்றன. எனவே நாம் முதலில் கண்ட நிலை அதிக அளவில் உருவாகிறது.

மேலும் தாழ்நிலை உலோகத்துடன் மற்றொரு உலோகம்தான் இணைந்திருக்க வேண்டும் என்பது அவசியமல்ல. அது தாழ்ந்த ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தம் உடைய சல்ஃபைடு, ஆக்ஸைடு போன்ற மாசுகளாகவும் இருக்கலாம். டேனியல் மின்கலத்தில்

நிகழும் அரிப்பு முதல் வகையைச் சேர்ந்தது. (படங்கள் 10.10 10.11)



படம் 10.10 டேனியல் மின்கலத்தில் Zn அரிக்கப்படுதல்



படம் 10.11 : (i) Zn அரிப்பு — $CuSO_4$ கரைசலில் Cu படிவு

(ii) Zn அரிப்பு—H_2SO_4 கரைசலில் H_2 வெளியேற்றம்

முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையில் அரிப்பு

இரண்டாவது வகை அரிப்பு, ஒரு முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையில் நிகழ்கிறது. முன் சொன்ன சோதனைகளில், வெளியேறும் ஹைட்ரஜன் வாயுவுடன் வினைபுரியும் ஒரு புதிய பொருளும், மின்கலத்தில் இருப்பதாகக் கொள்வோம்; அப்போது எதிர்

மின்முனை வினை ஒன்று குறைந்த மின்னழுத்தத்தில் நிகழும். அது ஹைட்ரஜன் முனைவு நீக்கி எனப்படுகிறது. ஆக்ஸிஜன், எலக்ட்ரான் நீக்கி, போன்றவை இவ்வாறு பணியாற்ற இயலும். ஆக்ஸிஜன் காற்றிலேயே இருப்பதால் இதனை நீக்க சிறப்பான முன்னேற்பாடுகளைச் செய்யாவிடில் இவ்வகை அரிப்பு நிகழும் சாத்தியக் கூறுகள் அதிகமாகி விடுகின்றன.

இவ்வகை அரிப்பில், எதிர் மின்முனைப் பகுதிகளில் உண்மையில் ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றம் நிகழ்வதில்லையாதலால், அமைவின் உயர்நிலை உலோகத்தின் மிகைமின்னழுத்தம் முக்கியத்துவம் பெறுவதில்லை. எப்போதெல்லாம், இரண்டு உலோகங்கள் தடையற்ற (free) காற்றுச் சூழ்நிலைகளில் கரைசலில் இணைகின்றனவோ, அப்போதெல்லாம் தாழ்நிலை உலோகமே அரிக்கப்படுகிறது. இவ்வினை எந்த உலோகத்தின் மிகை மின்னழுத்தத்தையும் பொறுத்திருப்பதில்லை. இக்காரணத்தினால்தான் குறையுற்ற (imperfect) ''டின் தகட்டில்'' உள்ள இரும்பு, ஈரப்பசை இருக்கும்போது காற்றில் எளிதில் அரிக்கப்பட்டு விடுகிறது; ஆனால் ஆக்ஸிஜன் உடன் இல்லாதபோது, டின் உலோகத்தின் உயர் மிகை மின்னழுத்தம், இரும்பு அரிக்கப்படுவதைத் தடுத்து விடுகிறது. எனினும் இவ்விரண்டில், கீழ்ப்படிவுகளில் உள்ள இரும்பு வெளித் தெரியத் தொடங்கியவுடன், இரும்பை விட வேகமாக டின்தகடு துருப்பிடிக்க ஆரம்பித்து விடுகிறது. இது கண்கூடாக நாம் காணும் உண்மை. இப்போது குறுக்குச் சுற்று பெற்ற உள்ளிட வோல்டா மின்கலம் உண்டாவதும், இதன் எதிர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜன் முனைவு நீக்கியாகச் செயல் படுவதுமே இதன் காரணங்கள் ஆகும்.

இவ்வகை அரிப்பு உலோக அமைவு அமிழ்ந்துள்ள கரைசலின் தன்மையையும் பொருத்திருக்கிறது. சிட்ரிக், ஆக்ஸாலிக் அமிலக் கரைசல்களில் துருப்பிடிப்பது டின்தானே ஒழிய இரும்பல்ல. இதன் காரணம் முந்தைய உலோகம் இந்த மின்பகுளிக் கரைசல்களில் அணைவு எதிரயனிகளை உண்டாக்குவதாகும். இதனால் அவ்வுலோகத்தின் கரைதல் மின்னழுத்தம், அதே கரைசலில் இரும்பினுடையதைவிட அதிகமாகி விடுகிறது. எனவே இத்தகைய சூழ்நிலைகளில், அரிப்புக்குப் பொறுப்பான மின்கலங்களில், டின் நேர் மின்முனையாகவும், இரும்பு எதிர் மின்முனையாகவும் செயலாற்றத் தொடங்கி விடுகின்றன.

முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையிலும் கூட, கரைசலின் மின் கடத்து திறனை அதிகமாக்கும்போதும், அதன் அமிலத் தன்மையை

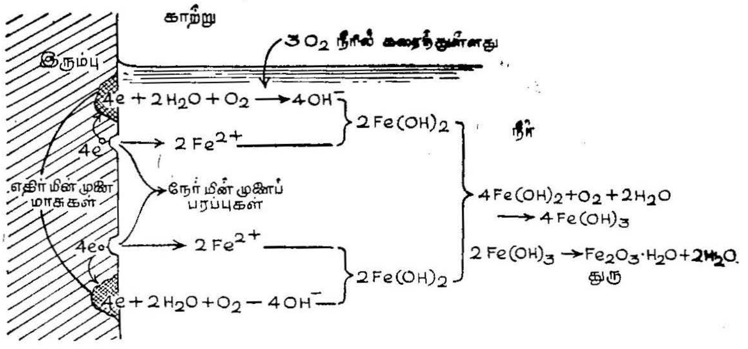
உயர்த்தும்போதும், தாழ்நிலை உலோகத்தின் அரிப்பும் அதிகரிக்கிறது. இச்சமயங்களில், மின்கலத்தின் எதிர் முனைப் பகுதிகள் ஒருவகை ஆக்ஸிஜன் மின்முனையாக நடந்து கொள்கிறது; அதன் மின்னழுத்தம் ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைப் போல, அமிலத்துவம் உயரும்போது அதிகரிக்கிறது. இதனால் உள்ளிட வோல்டா மின்கலங்களின் மின்உந்து விசையும் அதிகரிக்கின்றது. எனவே அரிப்பும் அதிகரிக்கின்றது.

ஓர் அமைவின் நேர் எதிர் மின்முனைகளுக்கிடைப்பட்ட பெருமளவு மின்னழுத்த வேறுபாடு அரிப்புக்குச் சாதகமாக அமைகிறது. எனினும், ஒரு முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையில் சிறு அளவு மின்னழுத்த வேறுபாடே, அரிப்பைத் தூண்டி விடப் போதுமானது. பார்வைக்குச் சீராகத் தெரியும் (apparently uniform) உலோகத் துண்டின் ஏதேனும் ஒரு பகுதி மடிந்து அல்லது சற்று நசுங்கி இருப்பின், அது நசுங்காத பகுதியை விடத் தாழ்நிலைப்(நேர் மின்முனைப்)பகுதியாகச் செயலாற்றத் தொடங்கி விடும்; இதேபோல உலோகத்தினுள் அடங்கிய சிறு படிகங்கள் பெரியவற்றை விடத் தாழ்நிலைப் பண்பு அதிகம் பெற்றவையாகின்றன: சில சமயங்களில் தூய உலோகங்களில் கூட, சிறு அளவு உயர்நிலை உலோகங்கள் உட்சேர்க்கையாகக் காணப்படும். இத்தகைய அமைப்பு வேறுபாடுகள், உள்ளிட வோல்டா மின்கலங்களை உருவாக்கி விடுவதால், ஆக்ஸிஜன் போன்ற முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையில், தாழ்நிலைப் பகுதியில் அரிப்பு தொடங்கி விடுகின்றது.

இதுவரை, உயர்நிலை தாழ்நிலை உலோகங்கள் என நாம் குறிப்பிட்டவை ஒப்பீட்டுச் சொற்றொடர்களே. முனைவு நீக்கியின் முன்னிலையில், ஒரு வோல்டா மின்கலம் உருவாக, ஒப்பிடும்போது சற்று அதிக உயர்நிலை உடைய ஓர் உலோகம் கிடைத்து விடின், எந்த உலோகமும் அரிப்பில் ஈடுபடத் துவங்கி விடும். சாதாரணமாக ஒப்பிடும்போது, வினையுறாத (மந்தமான) உலோகங்களை, இம்முறையைக் கொண்டு கரைசலில் அயனிகளாக்க முடியும். எடுத்துக் காட்டாக, காப்பர், விளாவிய சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் பொதுவாகக் கரைவதில்லை; ஆனால் கரைசலில் காற்றுக் குமிழிகளை உட்புகவிடும்போதோ, அன்றி சிறிது ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடைச் சேர்க்கும்போதோ, காப்பர் கரையத் தொடங்கி விடுகிறது. பொதுவாக, காப்பர் கரைவதற்குத் துணைபுரிய, ஓர் இரண்டாவது அதிக உயர்நிலை உடைய உலோகம் தேவையில்லை; ஏனெனில் உலோக அமைப்பில் உள்ள ஒழுங்கற்ற அமைப்புகளே நேர் மின்முனைகளாகப் பணி புரிந்து உள்ளிட வோல்டா மின்கலங்களை உருவாக்கி விடுகின்றன;

எதிர் மின்முனை முனைவாக்க நீக்கி ஒன்றின் முன்னிலையில், இப்பரப்புகளின் மின்னழுத்தம், பாதிக்கப்படும் மற்ற பகுதிகளின் மின்னழுத்தத்தை விடக் குறைவாகி விடும்படி செய்கிறது. தாமிரம் நைட்ரிக் அமிலத்தால் மிகத் தீவிரமாகப் பாதிக்கப்படுவதைக் காண்கிறோம். இங்கு முனைவு நீக்கி ஏதும் வெளியிலிருந்து சேர்க்கப் படுவதில்லை. ஆனால் வினையில் உருவாகும் ஹைட்ரஜன் எளிதில் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து நீங்கி விடுகின்றது. இங்கு எலக்ட்ரான் நீக்கும் காரணியே, முனைவு நீக்கியாகவும் செயல் படுகிறது. வினை நிகழும்போது எலக்ட்ரான் ஏற்பு வினைபொருள்கள் உண்டாவது இதனை நிரூபிக்கிறது.

இரும்பு துருப்பிடிக்கும்போது (அரிக்கப்படும்போது) நிகழும் பல்வேறு வினைகள் பின்வரும் படத்தில் (10.12) வகையாக விளக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 10.12 : இரும்பு அரிக்கப்பட்டு துருப்பிடித்தல்: நீரில் அமிழ்ந்திருக்கும் இரும்பு, அல்லது இரும்பின் மீது படிந்த மெல்லிய கண்ணுக்குத் தெரியாத நீர்ப் பரப்பு: இவற்றில் இவ்வகை வினைகள் விளைகின்றன.

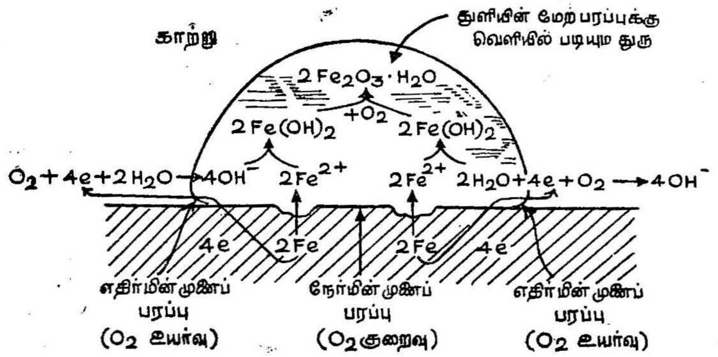
வேறுபாட்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற அரிப்பு

மூன்றாவது வகை, வேறுபாட்டு (வகை திரிபு) ஆக்ஸிஜனேற்ற அரிப்பு எனப்படும். இதனுடன் தொடர்புற்ற வினைகள் சுவை மிக்கவை. ஆக்ஸிஜன் போன்ற ஒரு முனைவுநீக்கி சிலசமயம், உலோகப் பரப்பின் மீது சீராக விநியோகப்படாதிருப்பின்-சீராகப் பரவியிருக்காவிடின்-இவ்வகை அரிப்பு நிகழ்கிறது. ஆக்ஸிஜனின் விநியோகத்தில் வேறுபாடு இருப்பதால், இவ்வரிப்பு இப்பெயரைப் பெற்றது. உலோகத்தின் மேற்பரப்பில் சில பகுதிகளே ஆக்ஸிஜனைப்பெறும்போது, அப்பகுதிகளில் முனைவு நீக்கம், மற்ற பகுதிகளை விட வேகமாக நடக்கின்றது. எனவே மற்ற (பிந்தைய) பகுதிகள்-

நேர் முனையாகச் செயலாற்ற அதிக நாட்டம் கொள்கின்றன; ஆக்ஸிஜனேற்றம் பெறும் பகுதிகளில் H^+ மின்சுமையிறக்கம் பெறுகின்றது.

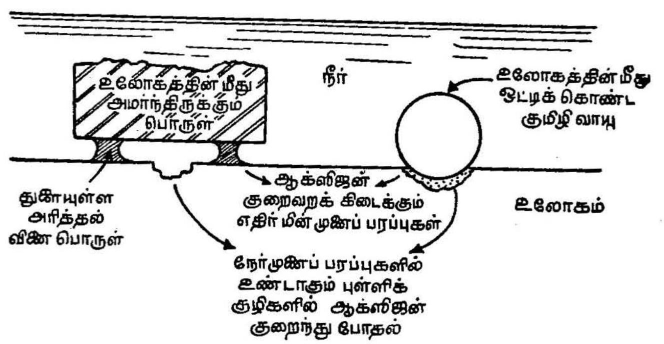
மேலோட்டமாகப் பார்க்கும்போது, ஆக்ஸிஜன் பெறாத பகுதி களில் அரிப்பு நிகழ்வது சற்றுப் பொருந்தாது போலத் தோற்ற மளிக்கலாம். ஆனால் ஆழ்ந்து நோக்கும்போது முனைவுநீக்கி நீக்கிய ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஈடு செய்ய அவ்விடத்தில் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மின்சுமை நீக்கம் பெற்றாக வேண்டியிருக் கிறது. இவ்வகை நிலை உருவாதலை ஒரு சிறு சோதனை மூலம் விளக்கலாம். ஒரு நுண்துளைப் பாத்திரம், அதனைச் சுற்றியுள்ள மற்றொரு பாத்திரம் இரண்டிலும் சம உயரத்திற்கு பொட்டா சியம் க்ளோரைடு கரைசல் நிரப்பிக் கொள்ளப்படுகிறது. ஒரே உலோகத் தகட்டிலிருந்து வெட்டி எடுக்கப்பட்ட இரண்டு சிறு துண்டுகள் அவ்விரு கரைசல்களிலும் தனித்தனியாக வைக்கப் படுகின்றன. இவ்விரு உலோகங்களையும் ஒரு மின்னோட்ட மானி யுடன் இணைப்பின், முள் எவ்வித விலகலையும் காட்டுவதில்லை. அதாவது மின்னோட்டம் எத்திசையிலும் நிகழ்வதில்லை. ஆனால் ஏதேனும் ஒரு கரைசலை (காற்றை உட்செலுத்தி) காற்றால் பூரிதப் படுத்தினால், அமைவு மின்னழுத்த வேறுபாட்டைப் பெறுகிறது. எனவே மின்னோட்டம் ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் நிகழக் காண் கிறோம். இப்போது காற்று செலுத்தப்பட்ட கரைசலில் உள்ள உலோகம் எதிர் மின்முனை ஆகவும் மற்றது நேர் மின்முனையாகவும் மாறுவதால் பின்னது கரையத் தொடங்கி விடுகிறது.

இவ்வகை அரிப்புக்கு நடைமுறையில் பல எடுத்துக் காட்டுகள் தரலாம். இரும்பு துருப்பிடித்தல், மற்ற பகுதிகளைவிட ஈரத் துருபடிந்த பாகங்களிலேயே, முதன்மையாக நடைபெறு கின்றது. பிந்தைய பகுதிகளில் காற்று–எனவே ஆக்ஸிஜன்- குறைவாகக் கிடைக்கிறது. ஆகவே அவை நேர் மின்முனையாகச் செயல்படத் துவங்கி விடுகின்றன; இதனால் ஆக்ஸிஜன் கிடைக்கும் வரை, ஏற்கெனவே துருப்படிந்த இடங்களின் கீழேதான் மேலும் மேலும் துரு உருவாகிக் கொண்டே இருக்கும். (படம் 10.13)



படம் 10.13 வேறுபாட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம்: காற்றில் உள்ள ஒரு துளி உப்பு நீரின் மையத்தில் இரும்பு துருப்பிடித்தல்.

காப்புப் பூச்சால் (protective coating) சரியாக பூசப்படாத உலோகம் அரிக்கப்படுவதற்கும், உலோகத்தின் ஒரு பகுதி மற்றொரு அலோகத்துடன் தொடர்புற்றிருக்கும் போது, இரண்டும் இணைந்திருந்த பகுதியிலேயே முதலில் அரிப்பு நிகழ்வதற்கும், உலோகப் பரப்பின் புள்ளிப் பள்ளங்களின் (pits) அடிப்பகுதியில் அரிப்பு ஆரம்பித்தலுக்கும், இந்த வேறுபாட்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற வழிமுறையே காரணமாகும். (படம் 10.14)



படம் 10.14, வேறுபாட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம்: திண்மப் பொருள் அல்லது வாயுக் குமிழியின் கீழ் அரிப்பு நிகழ்தல்.
புள்ளிக் குழிகள் அரிக்கப்படுதல்

இதுவரை பலவகை அரிப்புகள் தனித்தனியாக வேறுபடுத்திப் பயிலப்பட்டாலும், நடைமுறையில் எல்லாவகை அரிப்புகளும் ஒரே நேரத்திலேயே நிகழ்கின்றன. எனவே ஒரு சிக்கலான நிலைமை உருவாகிறது. அரிப்பைத் தடுக்கப் பயன்படுத்தும் முறைகள் இந்த எல்லாவகை அரிப்புகளையும் கருத்தில் கொண்டே உரு வாக்கப்பட வேண்டும். இதுவரை விவரிக்கப்பட்ட அரிப்பு நிகழ்ச்சிகள் மின்வேதியியல் வினைகளால் ஆனவை. இவற்றைத் தவிர சூழ்நிலை அரிப்பு அல்லது வளிமண்டல அரிப்பும் உலோகங் களுக்குக் கணிசமான தீங்கு விளைக்கிறது. உலோகங்கள் காற்றி லுள்ள ஆக்ஸிஜனால் மட்டுமின்றி, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, சல்ஃபர் டை ஆக்சைடு, கார்பன் டை ஆக்சைடு, நீரின் ஆவி ஆகியவற்றாலும் அரிக்கப்படுகின்றன. இவ்வரிப்பு பெரும்பாலும் வேதியியல் தன்மை உடையது என்றாலும், மின்வேதியியல் நிகழ் முறைகளும் இவ்வினையில் ஈடுபட்டிருக்க ஏதுவுண்டு.

அரிப்பைத் தடுக்கும் முறைகள்

அரிப்பு நிகழும் வழிமுறைகளையும், அது விளைவிக்கும் தீங்கு களையும் பற்றிப் பயின்ற பின், அவ்வகை அரிப்புகளைத் தடுக்கும்வழி வகைகள் பற்றி ஆய்வது அவசியமாகிறது. அரிப்பைத் தடுக்க பல காப்புப் பூச்சுகள், காப்புப் படிவுகள் (layers) பயன்படுகின்றன அரிப்பின் வேகத்தைத் தடுக்க பலவித செய்முறைகளுக்கு உலோ கங்கள் உட்படுத்தப்படுகின்றன.

நிலையான முறைகள் (படிமங்கள்)

எஃகு அரிப்பில் ஈடுபடுவதைத் தடுக்க, அதன் மீது மற்றொரு உலோகத்தாலான மின்படிவு படியச் செய்யப்படுகிறது. எனினும் படிவு சரிவர அமையாவிடின், வெளிக்காற்று, நுண் வெடிப்புகள், (cracks) சிறுதுளைகள் (pores) ஆகியவற்றின வழியாக உள்நுழைய ஏதுவாகிறது. நிக்கல், குரோமியம் ஆகியவற்றாலான படிவுகளில் இத்தகைய குறைகள் உருவாகிவிடின் வெடிப்புகள் வழியாக வெளித் தெரியும் எஃகு நேர் மின் முனையாகிவிடும். எனவே எளிதில் அரிக்கப்பட்டுவிடும்.

அலுமினியத்தின் மேற்பரப்பில் தன்னியல்பாகவே ஒரு தடித்த ஆக்சைடு படிமம் உருவாகிவிடுகிறது. இது அழிந்துபடின், மேலும் அதிக ஆக்சைடு உருவாகும். இவ்வாறு 'தானே ஆறும்' (self-healing) படிமம் உருவாதலால்தான் அலுமினியம் நீரினால் அரிக் கப்படுவதில்லை. இல்லையேல், அதன் நியம எலக்ட்ரான் நீக்க மின்னழுத்தம் காட்டுவது போல, அலுமினியம் நீரில் தீவிரமாக எளிதில் கரைந்து விடவேண்டும.

இதே போல எஃகும் மென்காரக் கரைசல்களில் 'தானே ஆறும்' காப்புப் படிமத்தை உருவாக்குகிறது; ஆனால் மிகவும் விளாவிய அமிலக் கரைசல்களில் இது கரைந்து விடுவதால் உலோகம் அரிக்கத் தொடங்கிவிடுகிறது. குரோமியம், டைடேனியம், டேன்டலம் போன்ற உலோகங்களும், துரு ஏறா எஃகு போன்ற உலோகக் கலவைகளும், காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் சேர்ந்து இத்தகைய காப்புப் படிமங்களை உண்டுபண்ணுவதால் தான் இவை அரிக்கப்படாமல் இருக்கின்றன.

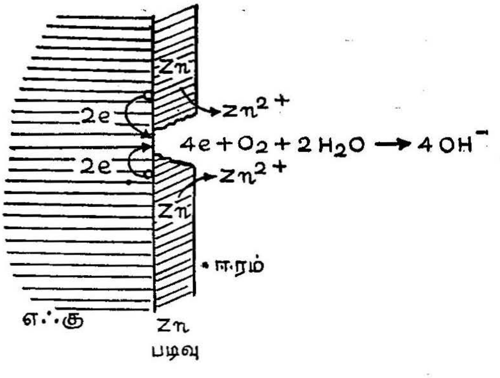
எஃகு, வெது வெதுப்பான நீர்த்த அமிலங்களில் எளிதில் கரைந்துவிடும். ஆயின் சில கரிமப் பொருள்களை அமிலத்தில் சிறு அளவில் சேர்ப்பின் உலோகம் பாதிக்கப்படுவதில்லை. அத்தகைய கரிமப் பொருள்கள் அரித்தல் வேகக் குறைப்பான்கள் (inhibitors) எனப்படுகின்றன. அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி உலோக ஆக்சைடுகளை உலோகத்திலிருந்து நீக்கும் செயல் முறைகளில் இத்தகைய வேகக் குறைப்பான்கள், ஆக்சைடுக்குக் கீழிருக்கும் உலோகம் அரிக்கப்படுவதைத் தடுத்துவிடுகிறது.

வேகக் குறைப்பான்கள், உலோகப் பரப்புகளின் மீது, புறக் கவரப்படுவதால் உலோகத்தின் மின்னழுத்தங்கள் மாறுபடுகின்றன. சிலிகேட், போரேட், பாஸ்ஃபேட், OH^-, CO_3^{2-} போன்ற அயனிகள் கரைசலில் சிறு அளவிலிருக்கும் போது, எஃகு நீரால் அரிக்கப்படுவதைத் தடுக்கின்றன; இதனால் pH உயர்ந்துவிடுகிறது. படிமம் எதிர் மின் பகுதியாகவும், எஃகு நேர் மின் பகுதியாகவும் செயல்படுவதால் இவற்றை நேர் மின்முனை வேகக் குறைப்பான்கள் எனவும் அழைப்பர்.

கால்கான் (calgon) போன்ற பலபடி பாஸ்ஃபேட்டுகள் குறைந்த செறிவுகளில், உலோக அயனிகளுடன் சேர்ந்து அணைவுகளை உண்டுபண்ணுகின்றன. இவை சிறந்த காப்புப் படிமங்களாகச் செயலாற்றுகின்றன. இத்தகைய வேகக் குறைப்பான்கள் எதிர் மின்முனை வேகக் குறைப்பான்கள் எனப்படுகின்றன. இவை முன்னதைவிடப் பாதுகாப்பானவை.

அரிப்பைத் தடுக்க சிலசமயம் வேறு உலோகத்தாலான தடிப்பான படிவுகளையும் பயன்படுத்துவர். ஆனால் எஃகு, பித்தளை இவற்றின் மீது, நிக்கல் தாமிரம் ஆகியவற்றின் படிவுகளைப் பயன்படுத்தும் போது, உண்டாகும் சிறு துளைகளின் வழியாக அரித்தல் நிகழ்வதுமுண்டு.

Zn, Cd ஆகியவை இரும்பைப் பொறுத்தவரை நேர் மின் முனைப் பண்பு பெற்றதால், இவற்றை இரும்பின் மீது மேற் பூச்சாகப் பயன்படுத்தும் போது, சில பகுதிகள் காற்றில் பட்டுக் கொண்டிருப்பினும் துருப்பிடிப்பதில்லை; ஆனால் Zn மட்டும் அழிவுற்றுக் கொண்டே செல்லும். இதனால் இரும்பு காக்கப்படு கிறது. இதனைத் தியாக அரிப்பு என்பர். இவ்வகையில் உலோகம் தன் பளபளப்பை இழந்துவிடும். தியாகக் காப்பு, பளபளப்பு இரண்டையும் ஒருங்கே பெறுவது கடினம். (படம் 10.15)



படம் 10.15. Zn எஃகைப் பாதுகாத்தல்—தான் அரிக்கப்படுதல்—தியாக அரிப்பு.

தற்காலிக முறைகள்: (பூச்சுகள்) (Coatings)

இவ்வகையான அரிப்புப் பாதுகாப்பைத் தவிர வேறு சில தற்காலிகமான முறைகளும் உள்ளன. வண்ணம், எனமல் ஆகிய பூச்சுகளாலும் அரிப்பைத் தடுக்கலாம். இவ்வகைப் பூச்சுகள் உலோகப் பரப்புகளின் மீது பலமுறை ஒன்றன் மேல் ஒன்றாகத் தரப்படுகிறது. சில சமயம் இப்பூச்சுகளில் சேர்க்கப்படும் $ZnCrO_4$ போன்ற நிறமிகள் மின் வேதியியல் முறையில் அரிப்பைத் தடுக்கின்றன. பூச்சுகளில் சேர்க்கப்படும் Zn உலோகத் துகள்கள் பூசப்படும் உலோகத்தின் (எஃகின்) மீது படிந்து தியாகக் காப்புக்கு வகை செய்கின்றன. பூச்சில் அடங்கிய, அலுமினியம், உலோகத்தின் மீதுள்ள சிறு துளைகளை அடைத்துக் கொள்ளுமே தவிர தியாகக் காப்புக்கு வழிவகுக்காது. கரிமப் பூச்சுகள் பொதுவாக ஆக்ஸிஜனாலும், ஈரப்பசையாலும் எளிதில் பாதிக்கப்படுகின்றன. மேலும் உராய்வினாலும், இயந்திரத் தேய்வினாலும் இத்தகைய தற்காலிகக் காப்பு எளிதில் நீங்கிவிடும்.

கனிமப் பூச்சுகளில் முக்கியமானவை கண்ணாடித் தன்மையுள்ள எனமல் பூச்சுகள். இவற்றின் வெப்ப விரிவுக் குணகமும் பூசப் படும் வார்ப்பிரும்பு, எஃகு ஆகியவற்றின் வெப்ப விரிவுக் குணக மும் ஒன்றாக இருக்குமாறு செய்யும் போது தடித்த, நிலையான, உறுதியும் பாதுகாப்பும் மிக்க பூச்சுகள் கிடைக்கின்றன. ஆனால் பூச்சு முடிந்த பின்னர் உலோகங்களை வளைத்தலோ, நெளித்தலோ இயலாது. 'பாண்டெரைஸ்' (bonderise) செய்தல் போன்ற பாஸ் ஃபேட் பூச்சும் இவ்வகையைச் சேர்ந்ததே.

இவ்விதம், பல நிலையான அல்லது தற்காலிக முறைகளால் அரிப்புகளைத் தடுக்கலாம்.

செயலறு நிலை (Passivity)

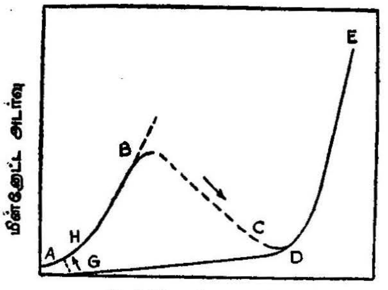
செறிந்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் எஃகை சிறிது நேரம் அமிழ்த்தி, பின் அதனை நீரால் கழுவி உபயோகிப்பின் அது தன் பளபளப்பை நெடு நேரம் இழப்பதில்லை. ஆனால் இவ்வாறு செயற்படுத்தப் படாத எஃகு எவ்வளவுதான் தூய்மையாயிருப்பினும் எளிதில் துருப்பிடிக்கிறது. மேலும் காப்பர் சல்ஃபேட் கரைசல்களில் இவ்வாறு செயற்படுத்தப்பட்ட எஃகு இடப்பெயர்ச்சி வினைகளில் பங்கேற்பதில்லை. கணிசமான காலத்திற்கு இது அமிலவினைகளால் பாதிக்கப்படுவதுமில்லை. அத்தகைய எஃகு செயலறு நிலை எய்தி விட்டதாகக் கருதப்படுகிறது. அதாவது அவ்வுலோகம் ஓர் உயர் உலோகத்தின் மின் வேதிப் பண்பையும் மின்னழுத்தத்தையும் பெற்றுவிட்டதாகக் கொள்ளலாம்.

செயலறு நிலையும் மின்னோட்ட அடர்வும்

சில உலோகங்களை, அவற்றின் அயனிகள் நிறைந்த கரைசலில் வைத்து, வெளித் தோற்றுவாயிலிருந்து அதற்கு மின்னழுத்தம் தருவதாகக் கொள்வோம். எடுத்துக் கொண்ட உலோகம் நேர் மின்முனையாகப் பணியாற்றும் போதும், உலோகத்தின் மீள் மின் னழுத்தத்தைவிட, உட்செலுத்தப்பட்ட மின்னழுத்தம் அதிக மாகும்போதும், உலோகம் கரையத் துவங்குகிறது. மின்னோட்ட அடர்வை அதிகமாக்கின் செறிவு முனைவாக்கத்தின் விளைவாக மின்னழுத்தம் அதிகமாகிறது. ஆனால் அதிகரிக்கும் அளவு அவ் வளவு கணிசமானதல்ல. இரும்பு போன்ற உலோகங்களுக்கு, இவ் வாறு வெளியிலிருந்து தரவேண்டிய மின்னழுத்தம் அவற்றின் மீள் மின்முனை அழுத்தங்களைவிட 0.3 முதல் 0.4 வோல்ட் அளவுக்கு அதிகமாயிருக்க வேண்டும். மின் ஓட்ட அடர்வை அதிகரித்துக் கொண்டே செல்வதாகக் கொள்வோம். ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில்

நேர் மின்முனை அழுத்தம் சடுதியில் உயர்ந்துவிடுகிறது. அதே நேரத்தில் நேர் மின்முனை கரைவதும் தடைப்பட்டுவிடுகிறது. அப்போது அவ்வுலோகம் செயலற்றுவிடுகிறது. இதனை மின் வேதிச் செயலறு நிலை (electrochemical passivity) அல்லது நேர் மின்முனைச் செயலறு நிலை (anodic passivity) எனவும் அழைப்பர்.

இரும்பு, கோபால்ட், நிக்கல் போன்ற உலோகங்களை நேர் மின்முனையாக்கி, மின்னோட்ட அடர்த்தியை அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லும்போது, மின்னழுத்தத்தில் விளையும் மாற்றத்தை படம் 10.16 விவரிக்கிறது. AB என்ற பகுதியில் நேர்



படம் 10.16 செயலறு நிலையும் மின்னோட்ட அடர்வும்

மின்முனை, வினை புரியும் நிலையில் உள்ளது; அப்போது அம்முனை மின்னோட்ட அடர்த்தி அதிகமாக ஆக, அளவுசார் முறையில் கரைந்துகொண்டே செல்லும். B-யில் மின்முனை செயலறு நிலை அடைகிறது: அப்போது மின்னழுத்தம் திடீரென உயர்கிறது; அதே நேரத்தில் மின்னோட்டம் குறைகிறது. மின்னோட்ட அடர்த்தியை மேலும் உயர்த்தும் போது, மின்னழுத்தம் மேலும் நேர் மின்முனைத் தன்மை எய்தி D-யில், ஒரு புதிய நிகழ்வை அதாவது ஆக்ஸிஜன் வெளியேற்றத்தை நிகழ்த்துகிறது. D–க்குப் பிறகு, DE-யில் கணிசமான மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது. CE-யில் மின்முனை முழுதும் கரைவதில்லை; ஏறத்தாழ கணிசமான ஒரு பங்கே கரைகிறது.

E-யிலிருந்து மின்னோட்டத்தைக் குறைத்துக் கொண்டே வரின், மின்முனையின் வினையுறு நிலை C-யில் திரும்பப் பெறப்படுவதில்லை. மின்னோட்டத்தை இன்னும் தாழ்ந்த ஒரு நிலைக்கு, அதாவது G-க்குக் கொண்டு சென்றால்தான் மின் அழுத்தம், AB-யில் H-என்ற புள்ளிக்கு மாறுவதற்கு முன்பாக, அளவு சார் கரைதல் நிகழ்கிறது.

செயலறு நிலையும் வினையுறு நிலையும் (activation) :

மின்னோட்டத்தை இடையில் நிறுத்திவிட்டாலும் மின்முனை பழைய நிலைக்குத் திரும்பிவிடும். அல்லது செயலற்ற நேர் மின் முனையை ஒரு மின்னாற்பகு மின்கலத்தில் எதிர் மின்முனையாக ஆக்கினாலும் வினையுறு நிலை திரும்பக் கிடைத்துவிடும். சில சமயம் அதனைக் கீறியும் விடுவர். அப்போது வெளித் தெரியும் வினையுறு நிலை பெற்ற உலோகமும், செயலறு உலோகமும் இணைந்து அக வோல்ட்டாக் கலங்களை உருவாக்கும். இதனால் பின்னது எதிர் மின்முனையாக மாறுகிறது. இதேபோல செயலறு உலோகத்தை ஒரு தாழ் நிலை உலோகத்தால் தொட்டாலும் பழைய நிலையே திரும்பக் கிடைத்துவிடும்.

செயலறு நிலை : சில முக்கியமான சோதனை உண்மைகள் :

செயலறு நிலை இரும்புத் தொகுதி (Fe, CO, Ni) உலோகங் களுக்குரிய ஒரு பண்பு. இவை அமிலக் கரைசல்களைவிட, காரக் கரைசல்களில் எளிதில் செயலற்றுவிடுகின்றன. மேலும் இங்கு, IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, CrO_4^{2-}, NO_3^- போன்ற எலக்ட்ரான் நீக்கிகள் செயலறு நிலைக்கு நன்கு தோதாகின்றன. ஆனால் Cl^- அயனி செயலறு நிலைத்துவக்கத்தின் வேகத்தை குறிப்பிடத்தக்க வாறு குறைக்கின்றது. குறிப்பிட்ட சூழ்நிலைகளில், வெப்பநிலை உயர்வு நேர் மின்முனை செயலறு நிலை எய்துவதற்குத் தேவையான மின்னோட்ட அடர்வை அதிகரிக்கின்றது. குரோமியம் நேர் மின் முனை, செயலறு எய்துவதில் மற்ற உலோகங்களிலிருந்து சற்று மாறு படுகிறது. உயர் மின்னோட்ட அடர்த்திகளில் வழக்கமாக நிகழும் ஆக்ஸிஜன் வெளியேற்றம் இங்கு நிகழ்வதில்லை. மாறாக குரோ மியம், கரைசலில் குரோமேட் அயனிகளாக மாறுகிறது. மற்ற உலோகங்கள் (Fe, CO, Ni) போலவே இதுவும், அமிலக் கரைசல் களைவிட காரக் கரைசல்களில் எளிதில் செயலற்றுவிடுகின்றன. வெப்பநிலை முன்போலவே வேகக் குறைப்புத் தன்மையைக் காட்டு கிறது. ஆனால் குளோரைடு அயனிகள், செயலறு நிலைத் தொடக் கத்தைத் தடுப்பதில் குறைந்த செல்வாக்கே பெற்றிருக்கிறது.

மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன் இரண்டும் காரக் கரைசல்களை விட அமிலக் கரைசல்களில் சுலமாகச் செயலற்று விடுகிறது. டின்-ஐப் பொறுத்தவரை எலக்ட்ரான் நீக்கிகள் செயலறு நிலைக்குச் சாதக மாவதில்லை. மேலும் Cl^- அயனிகள் மற்றவற்றில் போல இங்கு வேகக் குறைப்பில் ஈடுபடுவதில்லை.

பிளாட்டினம், தங்கம் இரண்டும் எப்போதும் செயலறு நிலையில் இருப்பதால், அவை எளிதில் பாதிக்கப்படாத உலோகங்

களாகக் கருதப்படுகின்றன. Au, நடுநிலை அல்லது அமிலக் குளோரைடு கரைசல்களில் தாழ் மின்னோட்ட அடர்வுகளில் (+0·12 வோ.) Au^{3+} ஆகக் கரைகிறது. மின்னோட்ட அடர்வு உயர்ந்தவுடன் (+1·7 வோ.) செயலற்று விடுகிறது. கரைசலிலிருந்து Cl_2 வெளியாகிறது. Pt, தங்கத்தை விட மிகக் சுலபமாகச் செயலற்று விடுகிறது. முக்கியமாக ஆக்ஸி அமிலக் கரைசல்களில் இது மிக எளிதாகி விடுகிறது. ஆனால் அம்மோனியா, ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் முன்னிலையில், இவ்வுலோகம், குறிப்பாக நுண்ணியதாகப் பிரிந்த நிலையில் சுலபமாகக் கரைந்து விடுகிறது.

இவற்றையெல்லாம் ஆயும்போது ஒவ்வொரு உலோகமும் செயலறு நிலை அடைய தனித்தனி சூழல்களும், நிலைமைகளும் தேவைப்படுவது போலத் தெரிகின்றது. சோதனைகள் நமக்குத் தருகின்ற இவ்வுண்மைகளை செயலறு நிலை பற்றிய கொள்கைகள் விளக்க முற்படுகின்றன.

செயலறு நிலைத் தொடக்கம்

செயலறு நிலைத் துவக்கம் ஒரு குறிப்பிட்ட மின்னோட்ட அடர்வைப் பொறுத்தது என முதலில் கருதப்பட்டது. ஆயின் இது உண்மையல்ல. மாறாக அது நேர் மின்முனையை ஒட்டியுள்ள கரைசல் பூரிதமடையும் தன்மையையும், நேர் மின்முனையில் உருவாகும் திண்மச்சேர்மம் அதனின்றும் விலகிவிழும் பண்பையும் பொறுத்து அமைகிறது. உலோகம் செயலற்று விடுவதற்குச் சற்று முன்பாக மின்முனையின் மீது உருவாகும் சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் ஆக்ஸைடுப் படிவுகளே என அநேக சோதனைத் தரவுகள் நிறுவுகின்றன. ஆனால் இவற்றின் தடிப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட எல்லையைத் தாண்டிவிடின் அத்தகைய சேர்மங்கள் மின்முனையை விட்டு விலகி விழுந்து விடுகின்றன; மின்முனை தூய்மையான தோற்றத்தைப் பெறுகிறது.

செயலறு நிலையின் வகைகள்

செயலறு நிலையை மூன்று வகைகளாகக் கருதலாம். அவை வேதிச்செயலறு நிலை, மின்வேதிச்செயலறு நிலை, இயக்கச் (mechanical) செயலறு நிலை என்பன. முதல் வகை மிகச் சாதாரணமானது. இரும்பு போன்ற உலோகங்களை செறிந்த நைட்ரிக் அமிலம் போன்ற தீவிர எலக்ட்ரான் நீக்கிகளில் அமிழ்த்து வைப்பின் சற்று நேரத்தில் அவை செயலற்று விடுகின்றன. இது வேதிச் செயலறு நிலை எனப்படுகிறது. அவ்வாறு அமிழ்ந்துள்ள உலோகத்தை ஒரு நேர் மின்முனையாக்கி மின்னோட்ட அடர்வை அதிகரித்துக்

கொண்டே சென்றால் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் மின்னழுத்தம் திடீரென உயருகிறது. மின்முனை உலோகம் செயலற்று விடுகிறது. இதனை மின்வேதிச் செயலறு நிலை அல்லது நேர் மின்முனைச் செயலறு நிலை எனலாம். சில சமயங்களில் உலோகம் மேலும் வினை புரிவது உலோகத்தின் மீது படியும் சில உலோகச் சேர்மங்களால் தடுக்கப்பட்டு விடுகிறது. இதனை இயக்கச் செயலறு நிலை என அழைப்பர்.

பிறை(semi)ச் செயலறு நிலை

இரும்புத் தொகுதி உலோகங்கள், குரோமியம் இவற்றைக் காற்றில் சூடாக்கினால், சிறிது நேரத்தில் அவ்வுலோகங்களின் மின்னழுத்தம், அவற்றின் முழு வினையுறு நிலை, முழுச் செயலறு நிலை இரண்டிற்குமுரிய மின்னழுத்தங்களுக்கு இடைப்பட்ட ஒரு மதிப்பைப் பெறுகிறது. அப்போது உலோகம் பிறைச் செயலறு நிலையிலிருப்பதாகச் சொல்வர். மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன், வெனேடியம் போன்ற உலோகங்களை காற்றில் வெளிப்படுத்தினால் அவையும் இந்நிலை அடைகின்றன. துரு ஏறா எஃகு, குரோமியம் பூச்சு ஆகிய இரண்டும் காற்றில் வெளிப்பட்டவுடன் பெறும் இத்தகைய செயலறு நிலையே அவற்றை அரிப்பினின்றும் தடுக்கின்றது.

செயலறு நிலை பற்றிய கொள்கைகள்

செயலறு நிலை பற்றிய முதற் கொள்கை, முதன் முதலில் ஃபாரடேயால் 1836-ல் தரப்பட்டது. அதன் பின்னர் இன்று வரை விவரிக்கப்படும் கொள்கைகள் பலவும் இதனை அடிப்படையாகக் கொண்டனவே ஆகும். இக்கொள்கைகளின் சாரமாவது:

செயலறு நிலை பெற்ற உலோகத்தின் மேற்பரப்பு ஓர் ஆக்ஸைடு படிவால் மூடப்படுகிறது. இது பெரும்பாலும், மிக மெல்லிய, கட்புலனாகாத (invisible) படிவாகும். உலோகம் மேற்கொண்டு தாக்கப்படுவதை இது தடுத்து விடுகிறது. இப்படிவு நேர் மின்முனையில் எவ்விதம் உருவாகிறது என்பதைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

உலோகம் நேர் மின்முனையாகக் கரையத் தொடங்கியவுடன், அம்முனையைச் சுற்றி அதற்கிணைந்த நேரயனிகளின் செறிவு அதிகமாகிறது. அதே சமயம், நீர்க்கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகள் எதிர் முனையை நோக்கிச்செல்ல விழைவதால், கரைசல் காரத் தன்மையைப் பெறுகிறது. மின்னோட்ட அடர்வை மேலும் அதிகமாக்கி மின்னாற்பகுத்தலைத் தொடர்ந்து நிகழச் செய்தால்,

கரைசலின் செறிவு, அமிலத்தன்மை இவற்றைப் பொறுத்து, நேர் மின்முனைப் பரப்பின் மீது ஒரு சாதாரணமான அல்லது காரத் தன்மையுள்ள உப்பு உருவாகிறது. இவ்வாறு உண்டாகும் சேர்மம், நுண்துளைகளுள்ள (porous) படிவாகவும், கட்புலனுகுமாறும், மின்முனைப் பரப்பின் குறுக்கே பக்கவாட்டில் பரந்து கொண்டே செல்கிறது. இதனுல் நேர் மின்முனைப் பரப்பு முழுதும் மூடப்படும் போது, வெளித் தெரியும் சில பகுதிகளில் மின்னேட்ட அடர்வு மிக அதிகமாகி விடும். எனவே மின்முனை அழுத்தம் திடீரென உயருகிறது.

அதே சமயம், மின்முனை அழுத்த உயர்வால் நேர்மின்முனையில் OH^- அயனிகள் மின்சுமை நீக்கம் பெறுகின்றன. இதனுல் முதலில் விளையும் ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் உலோகப் பரப்புடன் வினையுற்று ஓர் ஆக்ஸைடு படிவை உண்டாக்குகிறது. இது கட்புலனுகும், ஒட்டாத (non adherent) நுண்துளைகளுள்ள படிவுக்குக் கீழே உருவாகிறது. இந்த கட்புலனுகாத, ஒட்டும் படிவு வளர்ந்து மின் முனைப்பரப்பு முழுவதையும் நிரப்பிவிட்ட பின்னர், விளையும் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறுகள் வாயுவாக வேளியேறுகிறது. இவ்வாயுக் குமிழிகள் கட்புலனுகும், தளர்ந்த படிவை மின்முனையை விட்டு விலக்கித் தள்ளி விடுகிறது. இதனுல் மின்முனை தோற்றத்திற்குத் தூய்மையாகத் தெரிகிறது.

இக்கொள்கை அறிவுக்குப் பொருந்துவதாக இருப்பினும், ஒப்புக்கொள்ளப்பட வேண்டுமெனின், சில சோதனை உண்மைகளை யாவது சரிவர விளக்க வேண்டும். அத்தகைய விளக்கங்களாவன:

கொள்கைகளைச் சரிபார்த்தல்

செயலறு நிலை பெற்ற மின்முனையை எதிர் மின்முனையாக்கும் போது, அந்த கட்புலனுகாத, மெல்லிய, ஒட்டும், ஆக்ஸைடுப் படிவு எலக்ட்ரானேற்றம் பெறுவதால், உலோகம் வினையுறு நிலைக்குத் திரும்பி விடுகிறது.

வெப்ப நிலை உயரும்போது, உலோக உப்பின் கரைதிறன் அதிகரிப்பதால் கட்புலனுகும் படிவு ஏற்படுவதில் தயக்கம் ஏற்படு கிறது. இது மின்முனை செயலறு நிலை அடைவதைத் தாமதிக்கிறது.

குளோரைடு அயனி, சில வகை உப்புப் படிவுகளை ஊடுருவிச் செல்லும் திறன் பெற்றிருப்பதால், அவற்றின் அமைப்பில் நுண் துளைகள் அதிகமாகின்றன. எனவே உலோகம் அதிகமாகக் கரைவதை அது தடுக்க இயலாமற் போய் விடுகிறது. அதாவது

குளோரைடு அயனியும், உலோகங்கள் செயலறு நிலை அடைவதைத் தாமதிக்கிறது.

இவ்வாறாக நாம் விவரித்த கொள்கை சில முக்கியமான உண்மைகளை நன்கு விளக்குகின்றது. வேதியியல் செயலறு நிலைகளைப் பொறுத்தவரை இக்கொள்கை நிறைவு தருகிறது.

இயக்கச் செயலறு நிலை

மூன்றாவது வகைச் செயலறு நிலையில் கட்புலனாகும் படிவே, உலோகம் கரைவதைத் தடுத்து விடுகிறது. எனினும் அடிப்படையில் இச்செயலறு நிலை முன்னவற்றினின்றும் முற்றிலும் வேறுபட்டதல்ல. எடுத்துக் காட்டாக சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் Pb-ஐ அமிழ்த்து வைக்கும்போது, உலோகம் முதலில் கரைந்து Pb^{2+} அயனிகளைத் தருகிறது. இவை கரைசலில் உள்ள SO_4^{2-} அயனிகளுடன் சேர்ந்து உருவாக்கும் $PbSO_4$, துளை அமைப்புடைய ஒரு கரையா உப்பாக மின்முனை மீது படிந்து விடுகிறது. அப்போது பயனுறு (effective) மின்னோட்ட அடர்வு அதிகமாகி விடுவதால், நேர்மின்முனையில், ஒரு புதிய மின்வினை நிகழ்ந்து Pb^{4+} அயனிகள் கிடைக்கின்றன. அமிலம் போதுமான செறிவுடையதாயிருப்பின் இவை கரைசலில் கலந்து விடும். ஆனால் விளாவிய அமிலங்களில் இவை PbO_2 வீழ்படிவாக மின்முனையின் மீது படிந்து விடுகின்றன. இப்படிவும் சற்றுத் தளர்ந்த துளை அமைப்பே பெற்றுள்ளது. மேலும் இது ஒரு நல்ல மின்கடத்தியும் கூட. எனவே OH^- அயனிகள் இங்கு மின்சுமையிறக்கம் பெற்று ஆக்ஸிஜன் வாயு உண்டாகிறது.

கரைசலில், தகுந்த அளவு ClO_3^-, NO_3^- அயனிகள் இருப்பின், $PbSO_4$ நேர் மின்முனையில் ஒருங்கு சேராது; Pb தொடர்ந்து கரையும்; Pb-யின் செயலறு நிலை மிகவும் தாமதிக்கும். இப்பண்பு மின்னாற்பகுத்தல் மூலம் $PbSO_4$-ஐத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

Fe, Co, Ni, Mn, Pb முதலிய நேர் மின்முனைகள் கார உலோக ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசல்களில் அமிழ்ந்திருக்கும் போதும், Tl, Sb, Bi ஆகிய உலோகங்கள் நீரிய சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் அமிழ்ந்துள்ளபோதும் இவ்வகையான இயக்கச் செயலறு நிலை உருவாகிறது.

இவ்வாறாக இதுவரை விவரித்த கொள்கை மிகவும் திருப்திகரமாகவே அமைந்திருக்கிறது. எனினும் செயலறு நிலைப் படிமங்களின் தன்மையும், அவை உலோகத்துடன் பெற்றுள்ள பிணைப்பின் வகையும் இன்னும் சரிவரப் புரிந்து கொள்ளப்படவில்லை.

அன்றாட வாழ்வில் அரிப்பும் செயலறு நிலையும்

அரிப்பும் செயலறு நிலையும் நமது அன்றாட வாழ்வில் சாதாரணமாக எதிர்ப்படும் நிகழ்வுகள். எடுத்துக் காட்டுகள் தருவதெனின் அவை எண்ணிலடங்கா. குறிப்பாக ஒன்றிரண்டை இங்கு தரலாம்.

அலுமினியம் தடித்த ஆக்ஸைடு படிவைப் பெறுவதால்தான் அது நீரில் கரைவதில்லை; அதனைப் பாத்திரங்களாகப் பயன்படுத்த இயலுகிறது. இதே போல செறிந்த நைட்ரிக் அமிலமும், ஆக்ஸைடு படிமத்தைத் 'தானே-ஆறும்' முறையில் பாதுகாப்பதால் நைட்ரிக் அமிலத்தை அலுமினியப் பீப்பாய்களில் கப்பல்கள் வழியாகவும் வெளிநாடுகளுக்கு அனுப்ப இயலுகிறது.

பூமியில் புதைக்க வேண்டிய பெரிய நீர்க் குழாய்களையும், வெந்நீர்த் தொட்டிகளையும் தயாரிக்க எஃகுடன் Zn உலோகத்தைச் சேர்ந்தால், Zn-ன் தியாக அரிப்பு, எஃகு சாதனங்களைக் காக்கிறது.

இவ்வாறு அரிப்பு, செயலறு நிலை ஆகியவை பற்றிய அடிப்படை உண்மைகளை அறிதல் தினசரி வாழ்க்கையில் அநேக பயன்களைத் தருகின்றன.

மின் வேதியியல் ஆற்றல் திரிபு (மாற்றம்) (Electrochemical Energy Conversion) :

மின்னாற்பகுத்தலைப் பற்றிய முந்தைய பகுதியில், மின்னாற்றலை ஒரு மின்கலத்தினுள் செலுத்தும் போது விளையும் மாற்றங்களைக் கண்டோம். இதன் எதிர் நிகழ்வு அதைப் போன்றே மிக ஆர்வமூட்டக் கூடிய பகுதி ஆகும். இங்கு, ஒரு மின்கலத்தின் இரு மின்முனைப் பகுதிகளிலும் தன்னியல்பான வேதியியல் வினைகள் நிகழ்கின்றன. இதன் விளைவாக வேறு இடங்களில் வெப்பமாக வெளியேறும் ஆற்றல் இங்கு மின்னாற்றலாக மாறி ஒரு மின்முனையிலிருந்து மற்றொரு மின்முனைக்குச் செல்கிறது.

ஆற்றல் மாற்றம் : மின்முறையும் பிறமுறைகளும் :

இத்தகைய ஆற்றல் மாற்றம் முக்கியமானதும் மிக இன்றியமையாததும் ஆகும். இம்மின்கலங்கள், நமக்கு நன்கு பழக்கமான ஆற்றல் மாற்றல்களைத்தரும் நீராவி, கனிம எண்ணெய்கள், மற்றும் இதர எந்திரங்கள் போன்றவற்றைவிட அதிகமான உள்ளார்ந்த பயனுடையவை. வெப்பத்தை வேலையாக மாற்றும் வெப்ப எந்திரங்களில், மாற்றும் திறனை (conversion efficiency)

அதிகம் பெற இயலுவதில்லை ; வெப்பத்தின் தன்மையே அவ்வாறு. மேலும், உராய்வு, கதிர் வீச்சு முதலிய நிகழ்வுகளாலும் உச்ச அளவு மாற்றம் குறைந்துவிடுகிறது.

ஆற்றல் திரிபை $\frac{T_1-T_2}{T_1}$ என்ற எண்கூறுல் அளக்கலாம்.

(T_1, T_2 முறையே தொடக்க, இறுதி வெப்ப நிலைகள்.)

எடுத்துக் காட்டாக, 600° செ. வெப்பநிலையில் இயங்கி, 300° செ. வெப்ப நிலையில் பயன்படு பொருளின் வெப்பத்தைக் குறைக்கும் ஒரு நீராவி எந்திரத்தின் ஆற்றல் மாற்று திறன் 50 சதவீதமே. மேலும் இது உராய்வு முதலியவற்றால் 40%-க்குக் குறைந்துவிடுகிறது.

ஆனால் மின்னாற்பகு மின்கலங்களில் வெப்ப மாற்றம் நிகழ்வதில்லை. எனவே கார்னாட் (Carnot) வரம்பு முறை இங்கு பொருந்தாது. மேலும் இங்கு என்ட்ரபி இழப்பு 10%-க்குக் குறைவே. எனவே திரிபுத்திறன் 80 முதல் 90 சதவீதம் வரை இருப்பது மிகச் சாதாரணம்.

இக் காரணங்களால் ஆற்றலை, மின்னாற்றலாக வோல்டா மின் கலங்களில் சேமித்து வைத்தல் பயனுள்ளது.

மின்னாற்றல் தோற்றுவாயின் வகைகள்

முதல் அத்தியாயத்தில் பயின்றது போல மின்கலங்களில் சில ஆற்றல்* மாற்றிகளாகவும், வேறு சில ஆற்றல் தேக்கிகளாகவும் பயன்படுகின்றன. இவையனைத்தையும் ஆற்றல் தோற்றுவாய்கள் என அழைக்கலாம். இவற்றை மூன்று வகைகளாக நாம் பயிலலாம். அவையாவன :

1. முதல் நிலை மின்கலங்கள்.
2. இரண்டாம் நிலை மின்கலங்கள்.
3. எரிபொருள் மின்கலங்கள்.

இவையனைத்தும் வோல்டா மின்கலங்களே. பல வோல்டா மின்கலங்களை வரிசையாக இணைக்கும்போது உருவாகும் அமைப்பை மின்கலத் தொகுதி (battery) என்பர். இவற்றை ஆற்றல் தோற்றுவாய்களாகப் பயன்படுத்தும் போது அவற்றின் செயல் திறன்களைப் பல தொழில் நுணுக்கச் சொற்றொடர்களால் (technical terms) குறிப்பிடுகின்றோம்.

---

* ஆற்றல் என்பது இனி இப்பிரிவில் மின்னாற்றலையே குறிக்கும்.

ஆற்றல் மாற்றத்தில் சில சொற்கள்

ஆற்றல் மாற்றிகளில் மாற்றல் திறன் முக்கியமான ஒரு அளவாகும். இதனை, மின்முனையின் ஓர் அலகு பரப்புக்கு அல்லது ஓர் அலகு எடைக்கு, அல்லது ஓர் அலகு கன அளவுக்குப் பெறக்கூடிய திறன் எனக் கொள்ளலாம்.

ஆற்றல் தேக்கிகளில் மின்னுற்றல் தேக்க அடர்வு (electricity storage density) என்பது, ஓர் அலகு எடையுள்ள பொருள், மின் வேதியியல் வினையுறும் போது அதனின்றும் பெறக்கூடிய உச்ச மொத்த மின்னுற்றல் அளவைக் குறிப்பிடுகிறது. இத்தனை கிலோ கிராமுக்கு இத்தனை கூலொம்கள் என்ற அலகால் இதனை வெளியிடலாம். இது ஆற்றல் அடர்த்தி (energy density) யிலிருந்து சற்று மாறுபட்டது. இவ்விரண்டுக்குமுள்ள தொடர்பை ஆற்றல் அடர்த்தி = மின்னுற்றல் தேக்க அடர்த்தி × மின்கல மின்உந்து விசை எனத்தரலாம். இதன் அலகு கிலோகிராமுக்கு கூலொம் வோல்ட்டுகள் என ஆகிறது. இதனை

கிலோகிராமுக்கு	ஆம்பியர் - செகண்ட் - வோல்ட்
,,	ஆம்பியர் - வோல்ட் - செகண்ட்
,,	வாட் - செகண்ட்

எனவும் வெளிடலாம்.

ஆற்றல் தேக்கியின் திறன் அடர்த்தி (power density) ஓர் அலகு எடைக்கு அது தரக்கூடிய மின்னுற்றல் வேகத்தைக் குறிக்கிறது. இதனை எடைக்கு இத்தனை கிலோவாட்டுகள் என வெளியிடலாம்.

ஆற்றல் உருவாக்கிகளுக்கும், திறன் அடர்த்தி பற்றிய இத்தகைய வரையறை பொருந்துகிறது.

ஆற்றல் தோற்றுவாய்க்கான தேவைகள்

இக்கருத்துக்களின் அடிப்படையில், ஓர் ஆற்றல் தேக்கி சிறந்ததாகவும் பயனுள்ளதாகவும் செயல்பட பின்வரும் தேவைகளைப் பெற்றிருத்தல் வேண்டும் எனக்கூறலாம்.

1. உச்ச அளவு, மீள் வெப்ப இயக்க மின்னழுத்த வேறுபாட்டைப் பெற்றிருக்கும் மின்கல வினை.

2. உச்ச அளவு எலக்ட்ரான் எண்ணிக்கை ஈடுபடுகின்ற மொத்த மின்கல வினை.

3. கூடியவரை மிகத் தாழ்ந்த மூலக்கூறு எடைகளுடைய வினைபடு பொருள்கள்.

4. மிக உயர்ந்த அளவுடைய, பரிமாற்ற-மின்னோட்ட அடர்த்திகளுடைய மின்முனை வினைகள்.

5. இயன்ற வரை மிக உயர்ந்த வரம்பு உட்பரவல் மின்னோட்ட அடர்வுகள் தரக்கூடிய உருவமைப்பு கொண்ட மின்முனைகள்.

6. முடிந்தவரை மிகவும் நெருங்கி அமையத்தக்க மின்முனை அமைப்புகள்.

7. உயர்ந்த கடத்துதிறனும், (வினைபொருள்களைக்) கரைக்கும் திறனும் கொண்ட மின் பகுளிகள்.

8. எளிதில் உட்பரவ இயலாத வினைபடு பொருள்கள்.

9. எடை குறைவாகவும், உறுதியும் நிலைப்புத் தன்மையும் அதிகமாகவும் உடைய ஆக்கப் பொருள்கள்.

இத்தேவைகள் அனைத்தும் ஒருங்கே நிறைவு செய்யப்பட வேண்டும் என்பது மிகவும் இயலாத செயல். கூடியவரை இத்தேவைகள் பூர்த்தி செய்யப்படின், உருவாகும் மின்கலம் சிறந்ததாக இருக்கும் என்பதே இதன் நோக்கமாகும்.

முதனிலை மின்கலங்கள் :

இவ்வகையில் அடங்கும் மின்கலம் ஒரு மின்னாற்றல் மாற்றி. இதில் வினைபொருள்கள் மின்கலத்தினுள்ளேயே சேமித்து வைக்கப்படுகின்றன. இவை வினைபுரிந்து, வேதி ஆற்றல் மின்னாற்றலாக நமக்குக் கிடைக்கிறது. அப்போது மின்கலம் மின்சுமை நீக்கம் அல்லது மின்சுமை யிறக்கம் (discharge) பெறுகிறது–அதாவது பணி செய்கிறது எனப்பொருள். வினைபொருள்கள் தீர்ந்துபடின், பணிபுரிவது நின்றுவிடும்; அல்லது மின்னாற்றல் தீர்ந்து விடுகிறது. இம்மாற்றத்தை எதிர்த் திசைக்குத் திருப்புவது கடினம்; அதாவது மறுபடியும் இம் மின்கல அமைவுக்கு வெளியிலிருந்து மின்னாற்றலை உட்செலுத்தி வினைபொருள்களைத் திரும்பப் பெறுவது இயலாது. இவ்வகை வினையை மின்சுமையேற்றம் (charging) என்பர். ஆகவே முதனிலை மின்கலம் மறு மின்சுமையேற்றப்பட இயலாத வகையைச் சேர்ந்தது. இவ்வகை மின்கலத்தில் வினைபொருள்கள் கச்சிதமாக மின்கலத்

தினுள்ளேயே வைக்கப்படுவதால், நமக்கு ஒரு மூடிய மின் வேதி அமைவு (closed electrochemical system) கிடைக்கிறது.

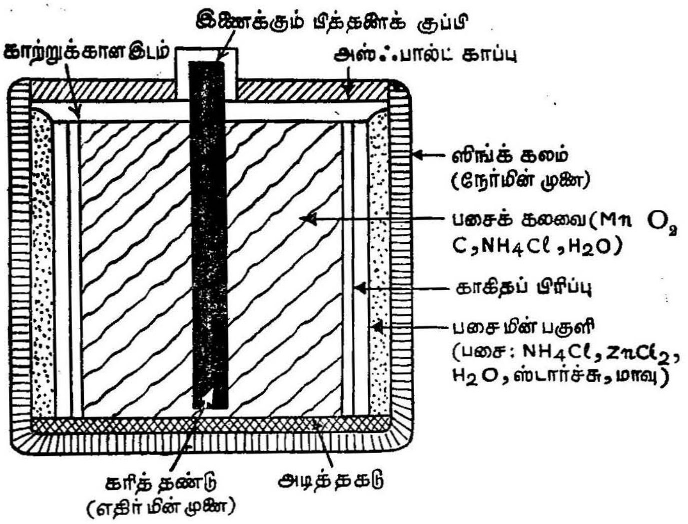
பசை மின்கலம் (dry cell):

முதனிலை மின்கலத்துக்குச் சிறந்த எடுத்துக் காட்டு உலர் (dry) மின்கலம் ஆகும். இது உண்மையிலேயே நீரற்றதல்ல ; மின் பகுளி வெளியில் வழிந்துவிடாதிருக்கக் கூழ் வடிவத்தில் வைத்திருப்ப தால் இதனை இவ்வாறு அழைப்பர். இதனைப் பசை மின்கலம் எனச் சொல்லுதல் பொருந்தும்.

லெக்லாஞ்சி (Leclanche') மின்கலம் இவ்வகையில் அடங்கும். இதனை,

Zn	|	NH_4Cl, $ZnCl_2$	|	MnO_2 ;C
(திண்)	|	(திண்) (திண்) (H_2O)	|	(திண்) (திண்)

எனக் குறிப்பிடலாம். மின்கல அமைப்பு படத்தில் (படம் 10.17)



படம் 10.17. பசை மின்கலம் (லெக்லாஞ்சி முதனிலை மின்கலம்)

காட்டப்பட்டுள்ளது, மின்முனை வினைகளாவன :

நேர் (உயர்) மின்முனை : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

எதிர் (தாழ்) மின்முனை : $MnO_2 + H^+ + e \rightarrow MnO(OH)$

அல்லது

$$2MnO_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightarrow Mn_2O_3 + 3H_2O$$

மொத்த வினை : $2MnO_2 + 2H_3O^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Mn_2O_3 + 3H_2O$ ... (10.35)

Mn^{III} வினைபொருள், மின்னோட்டத் திசையை மாற்றும் போது MnO_2-ஆக எலக்ட்ரான் நீக்கம் பெறுவதில்லை. எனவே தான் மின்சுமையேற்றம் இயலுவதில்லை.

வினையில் H_3O^+ அயனிகள் ஈடுபடுவதால் மின்கலம் பணியாற்றும் போது OH^- அயனிகள் விளைகின்றன. எனவே பின் வரும் மீட்சியிலா, பக்க வினைகள் நிகழ்கின்றன.

$$OH^- + NH_4^+ \rightarrow H_2O + NH_3$$

$$Zn^{2+} + 2NH_3 + 2Cl^- \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O$$

$$ZnO + Mn_2O_3 \rightarrow Mn_2O_3.\ ZnO.$$

இவ்வினைகளும் மின்கலம் மறு மின்சுமையேற்றம் பெறுவதைத் தடை செய்கின்றன.

இவை பணிபுரியாதிருக்கும் போது கூட, மெதுவே ஆற்றலிழக்கின்றன. இதன் காரணம் பல உள்ளிட மின்கல வினைகள் நிகழ்வதே ஆகும். சிலசமயம் Zn உலோகம் அரிக்கப்படுவதைக் காணலாம். உடனிருக்கும் மாவுப் பொருள்களும், Zn-ஐ அமால்கமாகப் பயன்படுத்துவதும் இவ்வரிப்பைத் தடுக்கின்றன. அமால்கத்தில் உள்ள மெர்க்குரி எதிர் மின்முனையாகிவிடுவதால், அங்கு ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தம் அதிகமாகி அரிப்பின் வேகம் மிகவும் குறைந்துவிடுகிறது.

சாதாரணமாக இதன் திறந்த சுற்று (open circuit) மின்உந்து விசை 1.55 வோ. ஆகும். ஆனால் பணிபுரியும் போது மின்உந்து விசை 1.3 முதல் 1.50 வோ. வரையே கிடைக்கிறது. இதன் காரணம் ஓம் முனைவாக்கமும் செறிவு முனைவாக்கமுமே ஆகும். பணிபுரியாத நேரங்களில், நேர் மின்முனையில் ஒருங்கு சேரும் $ZnCl_2$ உட்பரவி மின்முனையை விட்டு விலகிவிடுவதால் மறுபடியும் மின் உந்துவிசை சாதாரண நிலைக்குத் திரும்பிவிடுகிறது. MnO_2-உம்,

Zn-உம் தீர்ந்து விடுவதற்கு முன்பேயே இம்மின்கலத்தின் வேலைத் திறன் குறைந்து விடுகிறது. ஏனெனில் வீழ்படிவாகும் $Zn(OH)_2$ உள்ளிட மின்தடையை அதிகரித்துவிடுகிறது. இதனால் சில நாட்களில் Zn வெளித்தகடு அரிக்கப்பட்டு நுண்துளைகள் உருவாக, அவற்றின் வழியாக மின்பகுளி வெளியேறி இழக்கப்பட்டு விடுகிறது. இவ்வகை மின்கலங்களின் ஆற்றல் அடர்த்தி தாழ்வான மின்னோட்ட அடர்வுகளில் 0.14 கி.வா. மணி /கி. கிராம் ஆகும்.

சிலசமயம், ஆக்ஸைடுக்குப் பதிலாக, காற்று முனைவு நீக்கியாகப் பயன்படுகிறது. அவற்றில் NH_4Cl மின்பகுளிகளைப் பயன்படுத்தலாம். எனினும், பொதுவாக அவை பின்வரும் அமைப்பிலேயே உபயோகத்திலிருக்கின்றன.

$$Zn ;\ ZnO \mid KOH, ZnO\ (\text{பூரித}) \mid O_2 ;\ C.$$

இரண்டாம் நிலை மின்கலங்கள்

இவ்வகையில் அடங்கும் மின்கலம், ஒரு மின்னாற்றல் தேக்கி. இதிலும், வினைபொருள்கள் மின்கலத்தினுள்ளேயே வைக்கப்பட்டுள்ளன. மின்கலம் பணியாற்றும் போது, முன்போலவே, இவை வினைபுரிந்து மின்னாற்றல் விளைகிறது. ஆனால் வினைபடுபொருள்கள் தீர்ந்து போனவுடன், வெளியிலிருந்து மின்னாற்றலை இம் மின்கலத்துக்குச் செலுத்தினால், விளைபொருள்கள் மறுபடியும் வினைபடு பொருள்களாகின்றன. அதாவது இம்மின்கலங்களை மின்சுமையேற்றம் பெறச் செய்ய இயலுகிறது. எனவே இவற்றை மறுபடியும் மின்னாற்றல் தோற்றுவாயாகப் பயன்படுத்த இயலும். இக்காரணத்தினால்தான் இதனை ஆற்றல் தேக்கி என்கிறோம். இத்தகைய மின்சுமையேற்றமும், இறக்கமும் திரும்பத்திரும்ப நிகழ்த்தப்பட்டு, இம் மின்கலம் நிலையாகப் பணிபுரிகிறது. இதனை சேமக்கலம் (accumulator) எனவும் அழைப்பர்.

மிகப் பழமையானதும், அதிகப் புழக்கத்திலுள்ளதுமான மின்கலம் லெட்-அமில சேமக்கலம் ஆகும். இது 1860-ல் ப்ளான்டே (Plante')-வால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது, இதனை

$$\underset{(\text{திண்})}{Pb};\ \underset{(\text{திண்})}{PbSO_4}, \mid \underset{(\text{நீரிய};\ 30\%)}{H_2SO_4}, \mid \underset{(\text{திண்})}{PbSO_4};\ \underset{(\text{திண்})}{PbO_2};\ \underset{(\text{திண்})}{Pb}$$

எனக் குறிக்கலாம்.

மின்முனை வினைகள் :

நேர் (உயர்) மின்முனை :

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \text{ (திண்)}$$

எனவே இரண்டு ஃபாரடே மின்னோட்டம் பாயும் போது

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_{4(\text{திண்})} + 2e$$

எதிர் (தாழ்) மின்முனை :

$$PbO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Pb^{4+} + 4OH^-$$

$$Pb^{4+} + 2e \rightarrow Pb^{2+}$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_{4(\text{திண்})}$$

$$4OH^- + 4H^+ \rightarrow 4H_2O$$

எனவே அதே இரண்டு ஃபாரடே மின்னோட்டம் பாயும் போது

$$PbO_{2(\text{திண்})} + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_{4(\text{திண்})} + 2H_2O$$

இவ்வினைகளின் மொத்தம் : மின்கல வினை :

$$Pb + PbO_2 + 2HSO_4 \underset{\text{மின்சுமை ஏற்றம்}}{\overset{\text{மின்சுமை யிறக்கம்}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O \quad ...(10.36)$$

மின்கலம் பணியாற்றும் போது மேற்கண்ட வினை இடமிருந்து வலமாகவும், மின்கலம் மின்சுமையேற்றம் பெறும் போது அது வலமிருந்து இடமாகவும் நிகழ்கிறது.

இவ்வினையில் அடங்கிய இரண்டு மின்முனை வினைகளிலும் $PbSO_4$ விளைகிறது. எனவே இதனை இரட்டை சல்ஃபேட்டாதல் (double sulphation) எனவும் சொல்வர். இத்தகைய வழிமுறை *1883*-ல் க்ளாட்ஸ்டோன் (Gladstone) ட்ரைப் (Tribe) ஆகிய இருவராலும் உருவாக்கப்பட்டது. எனவே இது இரட்டை சல்ஃபேட்டாதல் கொள்கை எனப்படுகிறது.

மின்கல வினையில் ஈடுபடும் ஒவ்வொரு சல்ஃப்யூரிக் அமில மூலகூறுக்கும், ஒரு மூலக்கூறு நீர் விளைபொருளாகிறது. எனவே மின்கலம் பணிபுரியும் போது சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் செறிவு குறைந்துவிடுகிறது. மேலும் சில நாட்களுக்குப் பிறகு, மின் கலத்தின் மின்உந்து விசை குறைவதைக் காணலாம். ஆகவே மின்கல மின்உந்து விசை அமிலத்தின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது. அமிலச் செறிவு அதிகமாகும் போது உயரவும்,

குறையும் போது தாழவும் செய்கிறது. இந்த உண்மையை, மேற் கண்ட மின்கல வினையிலிருந்து பெறுப்படும் மின் அழுத்த வேறு பாட்டிற்கான கோவை சுலபமாக விளக்குகிறது. மின்கலம் பணி புரியும் போது

$$E_{\text{மி.க.}} = E^\circ_{\text{மி.க.}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2SO_4} \quad \ldots \quad (10.37)$$

அமிலச் செறிவு குறைவதால், மின்கல மின்உந்து விசையும் இச் சமன்பாட்டின்படி குறைவதைக் காணலாம். எனவேதான் சில நாட்களுக்குப் பிறகு அடர்த்திமானி கொண்டு அமிலத்தின் ஒப்படர்த்தியைச் சரி பார்த்து, மேலும் அடர் அமிலம் சேர்த்து மின்கலத்தை மின்சுமை யேற்றம் பெறச் செய்வர். அமிலம் 25° செ-ல் 1.15 ஒப்படர்த்தி பெற்றிருக்க வேண்டும்.

நேர் முனையாக லெட் பஞ்சும் (sponge), எதிர்மின்முனையாக லெட் டை ஆக்ஸைடும், லெட் தகடுகளுக்கிடையில் பொதிந்து வைக்கப்படுகின்றன. பேரியம் சல்ஃபேட் லெட் டை ஆக்ஸைடு டன் சேர்ந்து விரிவாக்கி(expander)யாகப் பயன்படுகிறது. இதனால் மின்முனையுடன் வினைபுரிந்து தேவையான மின் முனையின் பரப்பு கூடியவரை அதிகமாக வைக்கப்படுகிறது. உள்ளிட மின் தடைகளைத் தாழ்வாக வைக்க, தகடுகள் மிக நெருக்கமாக அமைக்கப்படுகின்றன. மின்சுமையேற்றும் போது படியும், மரத்தைப் போன்ற வடிவமுடைய அமைப்புகள் (dendrites or "trees") நேர் மின்முனையை எட்டிவிடின், மின்கலத்தில் குறுக்குச் சுற்று விளையும். மேலும், மிருதுவான லெட் தகடுகள், மின்கலம் அடிபடும் போதோ, $PbSO_4$, Pb, PbO_2 இரண்டையும் விட அதிக இடத்தை அடைத் துக்கொள்ளும் போதோ, மடிந்தும் சிதைந்தும் விடுவதுண்டு. இவ்விரண்டு வேண்டாத விளைவுகளையும் தவிர்க்க நுண்துளையுள்ள பிளாஸ்டிக், பண்படுத்தப்பட்ட மரம் இவற்றால் ஆன பிரிப்பான் கள் (separators) லெட் தகடுகளுக்கிடையில் பொருத்தப்படு கின்றன.

Pb, PbO_2 ஆகியவை, மின்கலம் பணியாற்றும் போது முற்றிலும் $PbSO_4$-ஆக மாற்றப்பட்டுவிடக் கூடாது, அவ்வாறு நிகழின் மின்கலத்தின் அமைப்பே முழுதும் பழுதுற்றுவிடும். எனவே, இதனைத் தடுக்க மின்கலத்தை, 25-30% மாற்றம் நிகழும் வரையே பயன்படுத்த வேண்டும். பின்னர் மின்கலத்தை மறு மின் சுமையேற்றத்திற்குட்படுத்த வேண்டும்.

மின்கலத்திலிருந்து பெறும் மின்னோட்டம் தாழ்வான மின்னோட்ட அடர்வுகளில் பெறப்பட வேண்டும். இது மின்கலத்தின் வேலைத் திறனையும், பணியாற்றும் காலத்தையும் அதிகரிக்கிறது. மேலும் மாற்றல் திறனைக் குறைக்கும் முனைவாக்க நிகழ்வையும் இயன்றவரை தடுத்துவிடுகிறது.

இவ்வகையைச் சேர்ந்த மற்றொரு மின்கலம் கார மின்கலம் (alkali cell or NiFe cell) அல்லது எடிசன் (Edison) மின்கலம் எனப்படுகிறது. இதனை

$$\underset{(\text{திண்})}{Fe ; Ni(OH)_3} ; \quad \underset{(\text{திண்})}{Ni(OH)_2} \;\Big|\; \underset{(22\%),}{KOH} \;\Big|\; \underset{(\text{திண்})}{Fe(OH)_2} ; Fe$$

எனக் குறிப்பிடலாம்.

இதில் நடக்கும் மின்கல வினை :

$$\underset{(\text{திண்})}{Fe + 2Ni(OH)_3} \; \underset{\text{மின்சுமை யேற்றம்}}{\overset{\text{மின்சுமை யிறக்கம்}}{\rightleftharpoons}} \; \underset{(\text{திண்})}{Fe(OH)_2} + \underset{(\text{திண்})}{2Ni(OH)_2} \quad ...(10.38)$$

இதில் திண்மங்களே ஈடுபடுகின்றன. இங்கு அமிலம் பயன்படுத்தப்படுவதில்லை. ஆதலால் எஃகுத் தகடுகளைப் பயன்படுத்தலாம். வினைநிகழும் போது இடத்தை அடைத்துக் கொள்ளத் தக்க விளைபொருள்கள் உருவாவதில்லை. ஆதலின், மின்கல அமைப்பு முன்போன்ற சிக்கலுடையதாக இருப்பதில்லை. வினையுறு பொருள்களில் உள்ள சிறுதுளைகள் அடைபடாமலேயே இருப்பதால், மின்னோட்டம் எவ்வாறு பெறப்படுகிறது என்பதைப் பொறுத்து மின்கலத்தின் ஆற்றல் அடர்த்தி மாறுவதில்லை. இம்மின்கலத்திலிருந்து கிடைக்கும் மின்உந்து விசை (1.1 வோ.), அமில மின்கலத்திலிருந்து பெறுவதைவிடக் (2.0 வோ.) குறைவானதே.

வேறுபல மின்கலங்களும் இவ்வகையில் அடங்குகின்றன. அவற்றின் அமைப்பையும், மின்கல வினையையும் மட்டும் சுருக்கமாகக் கவனிப்போம்.

நிக்கல்-கேட்மியம் மின்கலம்

இதில் மேற்கண்ட கார மின்கலத்திலுள்ள அயர்ன் மின்முனைக்குப் பதிலாக $\underset{(\text{திண்})}{Cd ; Cd(OH)_2} \,|$ மின்முனை பயன்படுகிறது.

மின்கல வினைகள் :

எதிர் (தாழ்) மின்முனை :

$$2\ NiOOH + 2\ H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + 2\ Ni(OH)_2$$

நேர் (உயர்) மின்முனை :

$$Cd + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e.$$

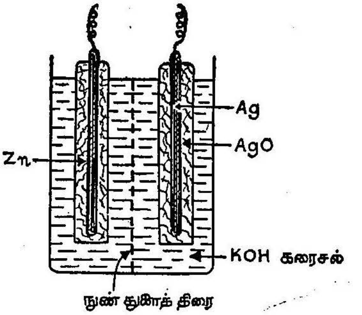
மொத்த வினை :

$$Cd + 2\ NiOOH + 2H_2O \underset{\text{மின்சுமை ஏற்றம்}}{\overset{\text{மின்சுமை யிறக்கம்}}{\rightleftarrows}} 2OH^- + 2\ Ni(OH)_2 \quad ...(10.39)$$

கேட்மியம் அதிகம் கிடைப்பதில்லையாதலால் இம்மின்கலம் அவ்வளவாகப் பயன்படுத்தப்படுவதில்லை.

சில்வர் – ஸிங்க் மின்கலம். *(படம் 10.18)*

$$\underset{(\text{திண்})}{Ag \mid AgO}\ ,\ ZnO + \underset{(40\%)}{KOH}\ ,\ \underset{(\text{திண்})}{ZnO \mid Zn}$$



படம் 10.18 சில்வர் – ஸிங்க் மின்கலம்

மின்முனை வினைகள் :

நேர் (உயர்) மின்முனை :

$$Ag + 2OH^- \rightarrow AgO + H_2O + 2e.$$

எதிர் (தாழ்) மின்முனை :

$$ZnO + H_2O + 2e \rightarrow Zn + 2OH$$

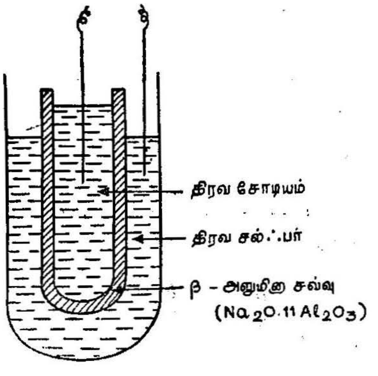
மின்கல வினை :

$$Ag + ZnO \underset{\text{மின்சுமையிறக்கம்}}{\overset{\text{மின்சுமை ஏற்றம்}}{\rightleftharpoons}} Zn + AgO \quad ...(10.40)$$

இதன் ஆற்றல் அடர்த்தி லெட் மின்கலத்தைவிட 6 மடங்கும் எடிசன் மின்கலத்தைவிட 4 மடங்கும் அதிகமாகும்.

சோடியம்-சல்ஃபர் மின்கலம்

இதன் அமைப்பு படத்தில் (படம் 10.19) தரப்பட்டுள்ளது.



படம் 10.19 சோடியம் – சல்ஃபர் மின்கலம்

மின்சுமையேற்றம் நிகழும்போது நடக்கும் வினைகள் :

நேர்(உயர்)மின்முனை : $S^{2-} \rightarrow S + 2e$

எதிர்(தாழ்)மின்முனை: $2Na^{+} + 2e \rightarrow 2Na.$

மின்கல வினை :

$$S^{2-} + 2Na^{+} \rightarrow S + 2\,Na \quad ...(10.41)$$

மின்சுமையிறக்கம் நிகழும்போது இவ்வினை எதிர்த்திசையில் நிகழ்கிறது.

இம்மின்கலத்தில் மிகைமின்னழுத்த விளைவுகள் பெரிதும் குறைந்து விடுகின்றன.

எரிபொருள் மின்கலங்கள்

இவை மின்னுற்றல் உருவாக்கிகள். இவ்வகையில் அடங்கும் மின்கலத்தில் வினைபடு பொருள்கள் மின்கலத்தினுள் சேமித்து வைக்கப்படுவதில்லை. மின்கலத்துக்கு வெளியில் தேக்கி வைக்கப் பட்டு, அவை தொடர்ச்சியாக மின்முனைப் பரப்பிற்குக் கொண்டு வந்து தரப்படுகின்றன. இதனால் அப்பொருள்கள் வினையில் தொடர்ந்து ஈடுபட்டு மின்னுற்றலைத் தந்தவண்ணம் உள்ளன. வினைபொருள்கள் தருவது தடைப்படின் மின்னுற்றலை மேலும்பெற இயலாது. எனவே இவ்வகை மின்கலத்தில் மின்சுமையேற்றம், மின்சுமையிறக்கம் போன்ற வினைகளுக்கு இடமில்லை. இது ஏறத் தாழ முதனிலை மின்கலத்துடன் தொடர்புடையது.

முதனிலை மின்கலமும் எரிபொருள் மின்கலமும்

ஒரு முதனிலை மின்கலத்தில் வினைபடு பொருள்களை திரும்பப் பெற இயலுவதில்லை; மேலும் விளைபொருள்களை வெளியேற்றவும், அதே மின்கல அமைப்பினுள், மேலும் வினைபடு பொருள்களைச் செலுத்தவும் வசதிகளில்லை. ஆனால் எரிபொருள் மின்கலத்தில் இவ்விரண்டு வசதிகளும் அமைக்கப்பட்டுள்ளன. முதனிலை மின் கலத்தில் Zn வினைபடுகிறது. எனவே அதனை ஒரு எரிபொருள் எனலாம். அதே போல எரியக்கூடிய (பயன்படக்கூடிய) கார்பன், ஹைட்ரோகார்பன், ஹைட்ரஜன் போன்ற எரிபொருள்கள் மின் கலங்களில் பயன்படுகின்றன.

எரிபொருள் மின்கலம் : நன்மைகள்

இந்த எரிபொருள்களை வெப்ப முறையில் வினைப்படுத்திப் பெறும் பண்டைய மின்னுற்றல் உருவாக்கிகளைவிட மின்வேதியியல் முறையில் அவற்றை 'எரித்து' பெறும் இவ்வகை மின்னுற்றல் உருவாக்கியில் 80–90% திரிபுத் திறன் பெறப்படுவதால் தற் காலத்தில் அறிவியலாரின் கவனத்தை எரிபொருள் மின்கலங்கள் பெரிதும் கவர்ந்திருக்கின்றன.

மேலும் இவற்றைப் பயன்படுத்தும்போது, மற்ற முறைகள் செய்வது போன்று சுற்றுப் புறமும், சூழ்நிலையும் சிறிதும் மாசு படுவதில்லை. சுற்றுப்புறத் தூய்மைக் கேட்டை நீக்கும் முயற்சியில் எரிபொருள் மின்கலங்களின் பணி பாராட்டுவதற்குரியது எனலாம்.

வரையறையும் வகையீடும்

ஒரு முதனிலை மின்கல அமைப்பின் நேர்முனையில் கரி போன்ற எரிபொருள்களையும், எதிர் மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனையும் எடுத்துக்

கொள்ளும்போது நமக்கு ஓர் எரிபொருள் மின்கல அமைவு கிடைக்கிறது. அதனைப் பொதுவாக

எரிபொருள்	மின்பகுளி	ஆக்ஸிஜன் (காற்று)

என எழுதலாம். எரிபொருளின் தன்மையைப் பொறுத்து இதனை இரு வகையாகப் பிரிக்கலாம். நேர்முக (direct) எரிபொருள் மின் கலத்தில் கார்பன் சேர்ந்த பொருள்கள், பாதிக்கப்படும் (எரியும்) நேர் மின்முனைகளாகின்றன.

எடுத்துக் காட்டு

C	K_2CO_3, Na_2CO_3 போரக்ஸ், KF, கிரையோலைட் ஆகிய வற்றைச் சேர்த்து உருக்கப் பட்ட மின்பகுளி.	(O_2) Ag

மறைமுக (indirect) எரிபொருள் மின்கலத்தில், ஹைட்ரஜன், அம்மோனியா, ஹைட்ரஸீன், தாழ்நிலை ஆல்கஹால்கள், ஹைட்ரோகார்பன்கள் கார்பன் மாஒக்சைடு போன்ற எரிபொருள்கள், நேர் மின்முனையைப் பூரிதமாக்கப் பயன் படுகின்றன.

Ni CO–வுடன் பூரிதமானது	உருக்கப்பட்ட போரக்ஸ்	(O_2) Ag.

என்ற மின்கலம் இவ்வகைக்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டு.

அமைப்பில் இடர்ப்பாடுகள்

இவற்றின் இயக்கத்தில் இரண்டு முக்கியமான இடர்ப்பாடுகள் எதிர்ப்படுகின்றன. எதிர் மின்முனையில் பயன்படும் காற்று, மிகுந்த திறனுடைய வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் கூட மீட்சியிலாத் தன்மையுடனேயே செயல்படும். மிகக் குறைந்த மின்னோட்ட அடர்வுகளிலும் மிகைமின்னழுத்தம் 0·2 முதல் 0·4 வோ. வரை உருவாகிறது. எனவே முனைவாக்கம் உண்டாகி மின் கலத்தின் வேலைத்திறனைக் குறைத்து விடும். மேலும் நேர் மின் முனையில் பயன்படும் கார்பன் அடங்கிய பொருள்கள் சற்று உயர்ந்த வெப்ப நிலையிலேயே வினை புரியும் (எரியும்). இவ்விரு சிக்கல்களையும் நீக்க எரிபொருள் மின்கலத்தின் வெப்பநிலை மிகவும் உயர்ந்ததாகவே வைக்கப்படுகிறது.

ஆனால் வெப்பநிலை உயர உயர மின்கலத்தில் ஈடுபட்ட பொருள்களின் அரிப்பு கணிசமான அளவில் அதிகரிக்கும். ஆகவே அரிப்பைத் தடுக்கும் முயற்சிகள் சரிவர மேற்கொள்ளப்பட வேண்டியுள்ளது.

மேலும் மின்கலத்தின் உள்ளிட மின்தடையும், கூடிய அளவு குறைக்கப்பட வேண்டும். எரிபொருள் மின்கல அமைப்பில் இவை முக்கியமாக கவனிக்கப்பட வேண்டிய காரணிகளாகின்றன.

மற்றொரு வகையீடு

எரிபொருள் மின்கலங்கள் பணியாற்றும் வெப்ப நிலைகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு இவை தாழ் வெப்பநிலை (~150) செ-க்குக் கீழ்), உயர் வெப்பநிலை (~500° செ-க்கு மேல்) எரிபொருள் மின்கலங்கள் எனவும் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. முன்னவற்றில் வினைகள் வேகமாக நடக்க வேண்டியதற்கான முயற்சிகளும், பிந்தைய வகையில் அரிப்பைத் தடுப்பதற்கான முன்னேற்பாடு களும் மேற்கொள்ளப்பட வேண்டும்.

தற்காலத்தில் ஐம்பதுக்கும் அதிகமான எரிபொருள் மின் கலங்கள் உருவாக்கப்பட்டு பல்வேறு துறைகளில் பயன்படுத்தப் பட்டு வருகின்றன. அனைத்தையும் நாம் இங்கு விரிவாகப் பயில இயலாது. எனவே மிக முக்கியமான சிலவற்றின் அமைப்பு, அவற்றில் நிகழும் வேதி வினைகள் இவற்றைப் பற்றி மட்டும் சுருக்க மாகப் பயிலலாம்.

பிஷாஃப் (Bischoff) எரிபொருள் மின்கலம்.

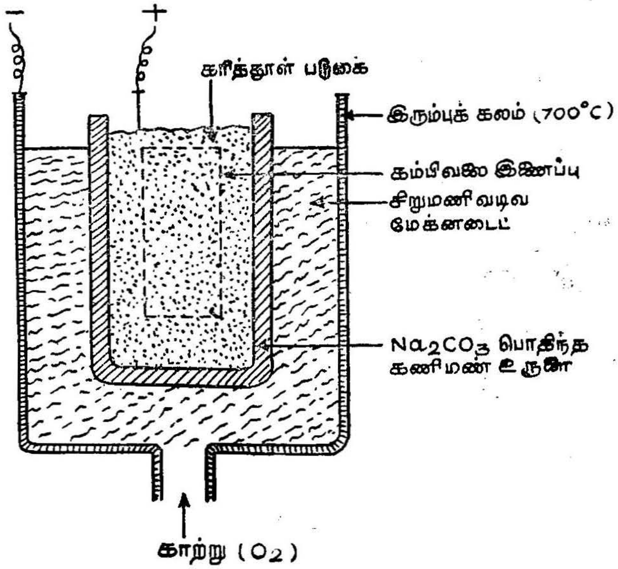
இது ஒரு நேர்முக, உயர் வெப்பநிலை எரிபொருள் மின்கலம். இதன் அமைப்பு படம் 10.20-ல் தரப்பட்டுள்ளது. இதனை 700° செ-க்கு வெப்பப் படுத்தும்போது பின்வரும் வினைகள் நிகழ் கின்றன.

நேர் (உயர்) மின்முனை

$$C \longrightarrow C^{4+} + 4e$$
$$C^{4+} + 2CO_3^{2-} \longrightarrow 3CO_2$$
$$C + 2\,CO_3^{2-} \longrightarrow 3CO_2 + 4e$$

எதிர் (தாழ்) மின்முனை :

$$O_2 + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$$



படம் 10.20 பிஷாஃப் எரிபொருள் மின்கலம்

$$4\,Na^+ + 2O^{2-} \rightarrow 2Na_2O$$

$$4Na^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2Na_2O$$

மின்கலத்தில் பயன்படும் களிமண் துணை (clay support) மிகவும் மெல்லியதாகவும், நுண்துளையுடையதாகவும் இருப்பதால் Na_2O-உம் CO_2-உம் எளிதில் வினைபுரியத் தொடங்கி விடும். எனவே

$$2Na_2O + 2CO_2 \longrightarrow 4Na^+ + 2CO_3^{2-} \quad (2Na_2CO_3)$$

ஆக நிகர மின்கல வினை :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad ...(10.42)$$

எனவே இந்த எரிபொருள் மின்கலத்தின் நோக்கம், கரியாலான எரிபொருளை நேரடியாகவும், மின்வேதியியல் முறையாகவும் CO_2-ஆக மாற்றுதல் ஆகும். அப்போது வெளிப்படும் ஆற்றலே மின்னாற்றலாக நமக்குக் கிடைக்கிறது.

உள்ளிடத் தடை அதிகம் கொண்ட இம்மின்கலத்தின் மின் உந்துவிசை *1.15* வோ. ஆகும்.

டேவிட்யன் (Davtyan) எரிபொருள் மின்கலம்

பின்வரும் மின்கலம் ஓர் உயர் வெப்பநிலை மறைமுக எரி பொருள் மின்கலத்திற்குச் சிறந்த எடுத்துக்காட்டு.

Fe; FeO; எரிபொருள் வாயு | உருகிய கார்பனேட் | $Fe_2O_3(Fe_3O_4)$; O_2

இவ்வகை மின்கலத்தில் மீதேன் போன்ற எரிபொருள் பயன்படும். 600–900° செ. வரை உள்ள வெப்பநிலையில் இதில் உருவாகும் வினைகளைப் பின்வருமாறு தரலாம்.

நேர் (உயர்) மின்முனை :

$$CH_4 + 4CO_3^{2-} \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O + 8e$$

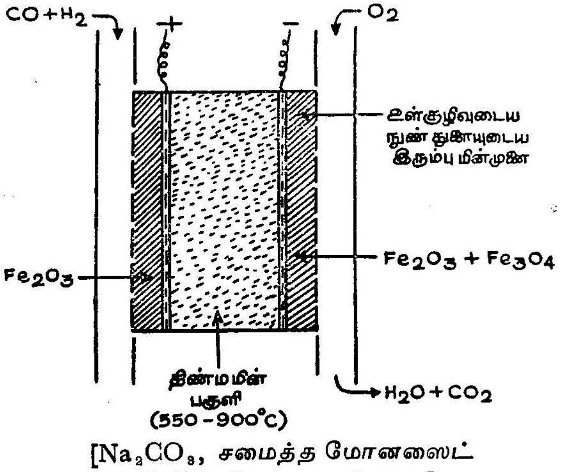
எதிர் (தாழ்) மின்முனை :

$$2O_2 + 4CO_2 + 8e \rightarrow 4\,CO_3^{2-}$$

மின்கல வினை :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \text{...(10.43)}$$

இம்மின்கலம் டேவிட்யன்—நீர்வாயு மின்கலத்துடன் நெருங் கிய தொடர்புடையது (படம் 10.21).



[Na_2CO_3, *சமைத்த மோனஸைட்*
W_2O_3, *சோடா கண்ணடி*]

மின்கல வினை: $CO + H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$

படம் 10.21. டேவிட்யன் ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலம்

தாழ் வெப்பநிலைகளில் செயலாற்றும் மின்கலங்களில் புரொப்பேன் போன்ற ஹைட்ரோகார்பன்கள் எரிபொருள் களாகின்றன.

150–175° செ-ல் 88-95% பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம், அல்லது
105° செ-ல் CsF, HF கரைசல், அல்லது
80° செ-ல் 3 M H_2SO_4 கரைசல்

இவற்றில் ஏதேனும் ஒன்றில் பிளாட்டின மின்முனைகள் கொண்டு இம்மின்கலத்தை அமைக்கலாம். புரொப்பேன் எரிபொருளாகும் போது நிகழும் மின் வினைகளாவன:

நேர் (உயர்) மின்முனை:

$$C_3H_8 + 6H_2O \rightarrow 3CO_2 + 20H^+ + 20e$$

எதிர் (தாழ்) மின்முனை:

$$5O_2 + 20H^+ + 20e \rightarrow 10H_2O$$

மின்கல வினை:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O. \quad .. (10.44)$$

முன் கண்ட மின்கலத்திலும், இதிலும் நீர் ஒரு வினை பொருளா கிறது என்பது குறிப்பிடத் தக்கது.

ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலங்கள்.

இவற்றில் பயன்படும் ஹைட்ரஜன், ஹைட்ரோகார்பன்களை விட மிகவும் எளிதில் எலக்ட்ரான் நீக்கமடைகிறது. எனவே இவ்வகை மின்கலங்கள் விண்வெளிக் கலங்களில் பெரிதும் பயன் படுகின்றன. கொடுக்கப்படும் ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் இவற்றின் மொத்த கன அளவுக்குத் தகுந்த நீரை நெடுநாள் தரவல்லது இவ்வகை மின்கலம். இது, முதனிலை மின்கலத்தை விட 20 முதல் 25 மடங்கு அதிகமாகவும், டர்பைன் (turbine) மின்னுற்றல் உருவாக்கியை விட 8 முதல் 10 மடங்கு அதிகமாகவும், டீஸல் (diesel) மின்னுற்றல் உருவாக்கியைவிட 50 மடங்கு அதிதமாகவும் மின்னுற்றலைத்தரவல்லது. இதன் மொத்த எடை மிகவும் குறைவு.

இது போன்ற பல காரணங்களாலேயே இம்மின்கலம் விண் வெளிப் பயணங்களில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. விண்வெளிப் பயணிகளுக்கு வேண்டிய மின்னுற்றல், தூய குடிநீர் இரண்டையும் இது ஒருங்கே தருகிறது.

இவற்றில் பலவகை உண்டு. இதனை முதலில் உருவாக்கியவர் பேகன் (Bacon). நிலவுப் பயணத்தில் பயன்பட்ட ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலம் பின்வரும் அமைப்புடையது.

$H_2;Ni \mid KOH$ *(75-80%)* $\mid NiO ; Ni; O_2$

இதன் திறந்த சுற்று மின் அழுத்த வேறுபாடு 1.2 வோ. ஆகும்.

அயனிப் பரிமாற்ற (ion exchange) வகை

ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலங்கள், அயனிப் பரிமாற்ற சவ்வுகளின் உதவியுடனும் அமைக்கப்படுகின்றன. இத்தகைய மின்கலமும் விண்வெளிப் பயணத்தில் பயன்படுத்தப்பட்டது. இந்த சவ்வு பிளாஸ்டிக்-ஆல் ஆனது. இதில் சல்ஃபானிக் அமிலத் தொகுதிகள் ($-SO_3H$) ஒன்றுடன் ஒன்று பல படியாக இணைந்துள்ளன. ஹைட்ரஜன் அயனிகள் சவ்வின் வழியாக எளிதில் நகரும் தன்மையுடையன. ஆனால் சல்ஃபானிக் அமிலத் தொகுதிகள் சவ்வின் அமைப்பில் நிலையாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. நேர் மின்முனையில் வெளியாகும் H^+ அயனிகள் சவ்வின் வழியாக நகர்ந்து எளிதில் எதிர் மின்முனையை அடைந்து அங்கு எலக்ட்ரான் களுடனுடனும் ஆக்ஸிஜனும் இணைந்து நீரை உருவாக்குகிறது.

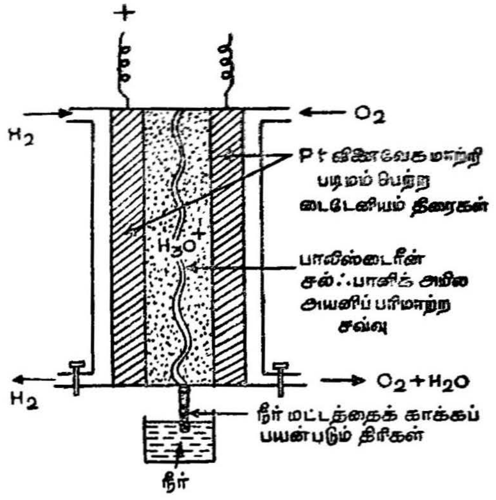
$$4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$$

இவ்வாறு உண்டான நீர் தானுக வெளியேற்றப்படும். ஏனெனில் சவ்வு ஏற்கனவே நீரால் பூரிதமடைந்துள்ளது. எனவே நீரை திரிகளின் உதவியால் வெளியேற்றி விடலாம். (விண்வெளிப் பயணத்தின்போது, பூஜ்யப் புவி ஈர்ப்பினுல் நீர் சொட்டாது.)

இங்கு H^+ மட்டுமே பெயர்வதால் அதன் பெயர்ச்சி எண் 1. எனவே இம் மின்கலத்தில் செறிவு முனைவாக்கம் நிகழ்வதில்லை. மெல்லிய சவ்வு போதுமாதலால் மின் தடை மிகவும் குறைவு. கனிம சவ்வுகள் உயர் வெப்பநிலைகளிலும் நிலையாக இருக்க வல்லது. இத்தனை நன்மைகளையும் ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின் கலம் பெற்றிருப்பதாலேயே இது சிறந்த பயன்களைப் பெற்றிருக் கின்றது. இம் மின்கலத்தின் அமைப்பு படம் 10.22-ல் காட்டப் பட்டுள்ளது.

திரும்பப் பெறும் (regenerative) வகை :

சில எரிபொருள் மின்கலங்களில், பயன்படுத்தப்பட்ட பொருள்கள் வெப்பத்தாலோ அன்றி கதிர் வீச்சாலோ மீண்டும் திரும்பப் பெறப்படுகின்றன.



படம் 10.22. விண்வெளி ஹைட்ரஜன் எரிபொருள் மின்கலம்

உயிரியல் (biological) வகை :

எண்ணற்ற நுண்ணுயிரினங்கள் 'பெரும்பாலும் உயிரியல் எரிபொருள் மின்கலங்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதுவரை நமக்குத் தெரியாத, புரியாத பல வினைகளின் மூலம் அவை எரிபொருள்களை எலக்ட்ரான் நீக்கம் செய்து மின்னோட்டங்களை உண்டாக்குகின்றன. இவற்றின் வழியாகவே அவை தமது நடவடிக்கைகளையும் இயக்கங்களையும் மேற்கொள்ளுகின்றன.

மிகவும் முக்கியத்துவம் நிறைந்த, பொருள் பொதிந்த, பயனுள்ள மின் வேதியியல் கண்டுபிடிப்புகள் உயிரினங்களின் வாழ்க்கை முறைகளிலிருந்தே நமக்குக் கிடைக்கப்போகின்றன.

பயிற்சிக் கணக்குகள்

(அத்தியாயம், 10)

(தேவையான போது இணைப்பிலுள்ள அட்டவணைகளைப் பயன்படுத்துக.)

1. மீள் தன்மையுள்ள சூழ்நிலைகளில் பின்வரும் ஒவ்வொரு மின்கலத்திலும் நிலையான (steady) வேகமுள்ள மின்னாற் பகுத்தல் நிகழ வெளியிலிருந்து தரப்படவேண்டிய மின்உந்து விசைகளைக் கணக்கிடுக.

(i) Pb ; $PbSO_4$ | H_2SO_4 | $PbSO_4$; Pb
(திண்) (திண்) (திண்) (திண்)

(ii) Pt | Fe^{2+} ; Fe^{3+} || Br^- | AgBr ; Ag
(திண்) (a=1) (a=1) (a=1) (திண்) (திண்)

(iii) Ag ; AgCl | $ZnCl_2$ | Zn
(திண்) (திண்) (a=1) (திண்)

2. 0.01M H_2SO_4 கரைசலில் உள்ள 0.5M $CuSO_4$-ல் வைக்கப்பட்ட பிளாட்டினம் மின்முனையின் மீது காப்பர் படியச் செய்யப்படுகிறது. காப்பரின் மீது ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தம் 0.23 வோ. எதிர் மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் வெளியாகும் போது கரைசலில் எஞ்சியுள்ள காப்பர் அயனிகளின் செறிவைக் கணக்கிடுக.

[விடை: 5×10^{-24} மோ. லி$^{-1}$]

3. லிட்மஸ் சேர்க்கப்பட்ட சோடியம் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலை மின்னாற் பகுக்கும் போது விளையும் மாற்றங்கள் என்னென்ன? அவற்றின் காரணங்களை விளக்குக.

4. Cd^{2+}, Zn^{2+} இரண்டு அயனிகளும் சேர்ந்த 0.1M கரைசலிலிருந்து மின்னாற்பகுத்தல் மூலம் Cd^{2+} அயனியை உலோகப் படிவாக்கிப் பிரிக்க வேண்டியுள்ளது. E°_{Cd} : − 0.403 வோ. E°_{Zn} : − 0.763 வோ. Cd, Zn இவற்றின் மிகைமின்னழுத்தங்கள் முறையே 0.48 வோ. 0.70 வோ. எனின், மின்னாற் பகுத்தல் வழிப் பிரிகை இயலுமா எனக் காண்க.

5. ஒரு கரைசலில் $Ag^+(a=0.05)$, $Fe^{2+}(a=0.001)$ $Cd^{2+}(a=0.001)$, $Ni^{2+}(a=0.1)$ $H^+(a=0.001)$ ஆகிய அயனிகள் அடங்கியுள்ளன. Ag, Ni, Fe, Cd, ஆகியவற்றின் ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தங்கள் முறையே, 0.2 வோ. 0.24 வோ. 0.18 வோ. 0.30 வோ. ஆகும். இக் கரைசலில் அமிழ்த்திய எதிர் மின்முனையின் மின்முனை அழுத்தத்தை பூஜ்யத்திலிருந்து படிப்படியாக உயர்த்திக் கொண்டே சென்றால் விளையும் மாற்றங்களை விவரிக்க.

6. மழமழப்பான Pt மின்முனையின் மீது ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் 1 மி. ஆம்பியர்/செ.மீ^{2}. மின்னோட்ட அடர்த்தியில்

0.24 வோ. ஆகும். pH 3 மதிப்பைப் பெற்ற கரைசலிலிருந்து, இவ்வுலோகத்தின் மீது ஹைட்ரஜன் வாயுவை வெளியேற்றத் தேவையான படிதல் மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

7. 1 M $FeSO_4$ கரைசலில், இரும்பின்மீது ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் 1 மி. ஆம்பியர்/செ.மீ.^{2} மின்னோட்ட அடர்த்தியில் 0.40 வோ. ஆகும். அயர்ன் மின்னாற் படிதலுக்குக் கரைசல் பெற வேண்டிய மிகக் குறைந்த pH மதிப்பைக் கணக்கிடுக. [விடை: pH = 0.68]

8. H_2SO_4 கரைசலில் (0.1M, $f = 0.265$) மின்னோட்ட அடர்த்தி 10 மி. ஆம்பியர்/செ.மீ.^{2} இருக்கும் போது பூரிதக் காலமல் மின்முனைக் கெதிராக லெட் எதிர் மின்முனை அமைத்து உருவாக்கிய மின்கலத்தின் மின்உந்து விசை 1.0305 வோ. லெட்-இன் மீது ஹைட்ரஜனின் மிகைமின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக. [விடை: 0.713 வோ.]

11. இணைப்புகள்

அட்டவணை 3

நீரில் 25° செ-ல் வினைவலிவுக் குணகங்கள்

மோலாலிட்டி	HCl	HBr	HI	HNO_3	$HClO_4$	NaOH	NaCl	NaBr	NaI	$NaClO_4$	$NaNO_3$	NaH_2PO_4	NaOAc
0.1	0.796	0.805	0.818	0.791	0.803	0.766	0.778	0.782	0.787	0.775	0.762	0.744	0.791
0.2	0.767	0.782	0.807	0.754	0.778	0.727	0.735	0.741	0.751	0.729	0.703	0.675	0.757
0.3	0.756	0.777	0.811	0.735	0.768	0.708	0.710	0.719	0.735	0.701	0.666	0.629	0.744
0.4	0.755	0.781	0.823	0.725	0.766	0.697	0.693	0.704	0.727	0.683	0.638	0.593	0.737
0.5	0.757	0.789	0.839	0.720	0.769	0.690	0.681	0.697	0.723	0.668	0.617	0.563	0.735
0.6	0.763	0.801	0.860	0.717	0.776	0.685	0.673	0.692	0.723	0.656	0.599	0.539	0.736
0.7	0.772	0.815	0.883	0.717	0.785	0.681	0.667	0.689	0.724	0.648	0.583	0.517	0.740
0.8	0.783	0.832	0.908	0.718	0.795	0.679	0.662	0.687	0.727	0.641	0.570	0.499	0.745
0.9	0.795	0.850	0.935	0.721	0.808	0.678	0.659	0.687	0.731	0.635	0.558	0.483	0.752
1.0	0.809	0.871	0.963	0.724	0.823	0.678	0.657	0.687	0.736	0.629	0.548	0.468	0.757

அட்டவணை 4

நீரியக் கரைசலில் 25° செ-ல் (மின்) பெயர்ச்சி எண்கள்

[நேர் (மின்) அயனிகளுக்கு]

நார்மா லிடி	$AgNO_3$	$BaCl_2$	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	$LaCl_3$	HCl
0.01	0.4648	0.440	0.3289	0.3918	0.4902	0.5084	0.4625	0.8251
0.05	0.4664	0.4317	0.8211	0.3876	0.4899	0.5093	0.4482	0.8292
0.10	0.4682	0.4253	0.3168	0.3854	0.4898	0.5103	0.4375	0.8314

அட்டவணை 5

25° செ-ல் கரைதிறன் பெருக்கங்கள்

$PbBr_2$	4.6×10^{-6}	Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}
Hg_2Br_2	1.3×10^{-22}	$BaCrO_4$	8.5×10^{-11}
$AgBr$	5.0×10^{-13}	$PbCrO_4$	2.0×10^{-16}
		Ag_2CrO_4	1.9×10^{-12}
		$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}
$BaCO_3$	1.6×10^{-9}		
$CaCO_3$	4.7×10^{-9}		
$CuCO_3$	2.5×10^{-10}		
$MgCO_3$	1.0×10^{-15}	BaF_2	2.4×10^{-5}
$NiCO_3$	1.4×10^{-7}	CaF_2	3.9×10^{-11}
Ag_2CO_3	8.2×10^{-12}	PbF_2	4.0×10^{-8}
$SrCO_3$	7.0×10^{-10}	MgF_2	8.0×10^{-8}
$ZnCO_3$	2.0×10^{-10}	SrF_2	7.9×10^{-10}
		$Al(OH)_3$	5.0×10^{-33}
$PbCl_2$	1.6×10^{-5}	$Ba(OH)_2$	5.0×10^{-3}
Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}	$Ca(OH)_2$	1.3×10^{-6}
$AgCl$	1.7×10^{-10}	$Cr(OH)_3$	6.7×10^{-31}
$TlCl$	1.9×10^{-4}	$Fe(OH)_3$	6.0×10^{-38}
		$Mg(OH)_2$	8.9×10^{-12}
		$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-17}
PbI_2	8.3×10^{-9}		
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}		
AgI	8.5×10^{-17}		
		Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
		CdS	1.0×10^{-28}
BaC_2O_4	1.5×10^{-8}	CuS	8.0×10^{-37}
CaC_2O_4	1.3×10^{-9}	PbS	7.0×10^{-29}
PbC_2O_4	8.3×10^{-12}	HgS	1.6×10^{-54}
MgC_2O_4	8.6×10^{-5}	NiS	3.0×10^{-21}
$Ag_2C_2O_4$	1.1×10^{-11}	SnS	1.0×10^{-26}
		ZnS	2.5×10^{-22}
$Ca_3(PO_4)_2$	1.3×10^{-32}		
Ag_3PO_4	1.8×10^{-18}		
$Sr_3(PO_4)_2$	1.0×10^{-31}		
		$NaHCO_3$	1.2×10^{-3}
		$KClO_4$	8.9×10^{-3}
$BaSO_4$	1.5×10^{-9}	$AgOAc$	2.3×10^{-3}
$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	$AgCN$	1.6×10^{-14}
$PbSO_4$	1.3×10^{-8}	$AgCNS$	1.0×10^{-12}

அட்டவணை 6

25° செ-ல் பூஜ்ய அயனி வலிவில் கரைதிறன் பெருக்கம்
(pK_{S° மதிப்புகளாக)

$AgBrO_3$	4.28	$(HCOO)_2Pb$	6.70
Hg_2SO_4	6.17	$Pb(IO_3)_2$	12.59
$AgIO_3$	7.52	$Ce(IO_3)_3$	9.50
AgN_3	8.54	$La(IO_3)_3$	11.21

அட்டவணை 7

25° செ-ல் நிலைப்பின்மை மாறிலிகள்

		$Pb(OH)^+$	1×10^{-8}
AlF_6^{3-}	$1{\cdot}4 \times 10^{-20}$	$Hg\,Br_4^{2-}$	$2{\cdot}3 \times 10^{-22}$
$Al(OH)_4^-$	$1{\cdot}3 \times 10^{-34}$	$Hg\,Cl_4^{2-}$	$1{\cdot}1 \times 10^{-16}$
$Al(OH)^{2+}$	$7{\cdot}1 \times 10^{-10}$	$Hg\,(CN)_4^{2-}$	4×10^{-42}
$Cd(NH_3)_4^{2-}$	$7{\cdot}5 \times 10^{-8}$	$Hg\,I_4^{2-}$	$5{\cdot}3 \times 10^{-1}$
$Cd(CN)_4^{2-}$	$1{\cdot}4 \times 10^{-19}$	$Ni\,(NH_3)_4^{2+}$	1×10^{-8}
$Cr(OH)^{2+}$	$5{\cdot}0 \times 10^{-11}$	$Ni\,(NH_3)_6^{2+}$	$1{\cdot}8 \times 10^{-9}$
$Co(NH_3)_6^{2+}$	$1{\cdot}3 \times 10^{-5}$	$Ag\,(NH_3)_2^+$	$6{\cdot}0 \times 10^{-8}$
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$2{\cdot}2 \times 10^{-34}$	$Ag\,(CN)_2^-$	$1{\cdot}8 \times 10^{-19}$
$Cu(NH_3)_2^+$	$1{\cdot}4 \times 10^{-11}$	$Ag\,(S_2O_3)_2^{3-}$	$5. \times 10^{-14}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$4{\cdot}7 \times 10^{-15}$	$Ag\,(S_2O_3)_3^{5-}$	$9{\cdot}9 \times 10^{-15}$
$Cu(CN)_2^-$	1×10^{-16}	$Zn\,(NH_3)_4^{2+}$	$3{\cdot}4 \times 10^{-10}$
$Cu(OH)^+$	1×10^{-8}	$Zn\,(CN)_4^{2-}$	$1{\cdot}2 \times 10^{-18}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	1×10^{-35}	$Zn\,(OH)_4^{2-}$	$3{\cdot}6 \times 10^{-16}$
$Fe(CN)_6^{3-}$	1×10^{-42}	$Zn\,(OH)^+$	$4{\cdot}1 \times 10^{-5}$

அட்டவணை 8

25° செ-ல் மென் அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள்

அமிலம்	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
H_3AsO_4	$5{\cdot}0\times10^{-3}$	$8{\cdot}3\times10^{-8}$	6×10^{-10}
H_3BO_3	$5{\cdot}8\times10^{-10}$		
H_2CO_3	$4{\cdot}52\times10^{-7}$	$4{\cdot}69\times10^{-11}$	
HCN	$7{\cdot}2\times10^{-10}$		
HIO_3	$1{\cdot}67\times10^{-1}$		
H_3PO_4	$7{\cdot}52\times10^{-3}$	$6{\cdot}23\times10^{-8}$	$4{\cdot}8\times10^{-3}$
H_3PO_3	$1\ 6\times10^{-2}$	$7{\cdot}\times10^{-7}$	
H_2SO_4	வன்மைமிக்கது	$1{\cdot}01\times10^{-2}$	
H_2SO_3	$1{\cdot}72\times10^{-2}$	$6{\cdot}24\times10^{-8}$	
$HCOOH$	$1{\cdot}77\times10^{-4}$		
CH_3COOH	$1\ 75\times10^{-5}$		
C_2H_5COOH	$1{\cdot}34\times10^{-5}$		
$CH_2ClCOOH$	$1{\cdot}38\times10^{-3}$		
$CHCl_2COOH$	$5{\cdot}\times10^{-2}$		
C_6H_5COOH	$6{\cdot}29\times10^{-5}$		
$(COOH)_2$	$5{\cdot}02\times10^{-2}$	$5{\cdot}18\times10^{-5}$	
C_6H_5OH	$1{\cdot}2\times10^{-10}$		

அட்டவணை 9

25° செ–ல் மென்காரங்களின் பிரிகை மாறிலிகள்

காரம்	K_b
NH_4OH	1.81×10^{-5}
$AgOH$	1.1×10^{-4}
CH_3NH_2	4.38×10^{-4}
$(CH_3)_2NH$	5.12×10^{-4}
$(CH_3)_3N$	5.21×10^{-5}
$C_2H_5NH_2$	5.6×10^{-4}
$C_6H_5NH_2$	3.83×10^{-10}
$NH_2.NH_2$	3×10^{-6}
C_6H_5N	1.4×10^{-9}
$CO(NH_2)_2$	1.5×10^{-14}

அட்டவணை 10

மின்முனைகளின் மீது ஹைட்ரஜன் மிகைமின்னழுத்தங்கள்

உலோகம்	மின்னோட்ட அடர்வு, ஆம்பியர். செ.மீ$^{-2}$		
	0.	0.01	0.10
பிளாட்டினம் படிந்த பிளாட்டினம்	0.005	0.035	0.055
தங்கம்	0.02	0.560	0.77
இரும்பு	0.08	0.560	0·82
மழமழப்பான பிளாட்டினம்	0.09	—	0.39
சில்வர்	0.15	0.760	0.90
நிக்கல்	0.21	0.650	0.89
காப்பர்	0·23	0.580	0.82
லெட்	0.64	1.09	1.20
ஸிங்க்	0.70	0.75	1.06
மெர்க்குரி	0.78	1.10	1.18

அட்டவணை 11

மின்முனைகளின் மீது ஆக்ஸிஜன் மிகைமின்னழுத்தங்கள்

உலோகம்	மின்னோட்ட அடர்வு, மில்லி ஆம்பியர். செ.மீ$^{-2}$					
	1	10	50	100	500	1000
பிளாட்டினம் படிந்த பிளாட்டினம்	0.4	0.52	0.61	0.64	0.71	0.77
மழமழப்பான பிளாட்டினம்	0.72	0.85	1.16	1.28	1.43	1.49
தங்கம்	0.67	0.96	1.06	1.24	1.53	1.63
கிராஃபைட்	0.53	0.90	—	1.09	1.19	1.24
காப்பர்	0.42	0.58	0.64	0.66	0.74	0.79
சில்வர்	0.58	0.73	0.91	0.98	1.08	1.13
நிக்கல்	0.35	0.52	0.67	0.73	0.82	0.85

அட்டவணை 12

முனைவாக்கரைவு அரை அலை மின்னழுத்தங்கள்

அயனி	துணை மின்பகுளி	$E_{\frac{1}{2}}$ வோ. காலமல் மின்முனைக்கு எதிராக அளவிடப்பட்டது.
Ba^{2+}	0·1 M $N(CH_3)_3Cl$	−1·94
Bi^{3+}	0·1 M HCl	−0·09
	0·5 M அமில சோடியம் டார்ட்ரேட் (pH : 4·5)	−0·23 −0.64
Cd^{2+}	0·1 M KCl	−0·74
	1 M KI	−1·20
Co^{2+}	0·1 M KCl	+ 0·04
Cu^{2+}	0·1 M KCl	−0·09
	0·5 M அமில சோடியம் டார்ட்ரேட் (pH 4·5)	−1·30
Fe^{2+}	0·1 M KCl	−1·10
Ni^{2+}	1 M KCl	−0·40
Pb^{2+}	0·1 M KCl	−0·48
	0·5 M அமில சோடியம் டார்ட்ரேட் (pH : 4·5)	
Sn^{2+}	1 M HCl	−0·47
Zn^{2+}	0·1 M KCl	−1·00

அட்டவணை 13 (i)

தாங்கல் கரைசல்கள் தயாரித்தல் :
NBS (National Bureau of Standards)
நியமக் கரைசல்கள்

கரைசல்	pH	
	25° செ.	30° செ.
25° செ-ல் பூரிதமடைந்த அமில பொட்டாசியம் டார்ட்ரேட்	3.56	3.55
0.05M அமில பொட்டாசியம் ஃப்தாலேட்	4.01	4.01
0.025M KH_2PO_4 + 0.025M Na_2HPO_4	6.86	6.85
0.01M போரக்ஸ் ($Na_2B_4O_7 . 10H_2O$)	9.18	9.14

அட்டவணை 13 (ii)

தாங்கல் கரைசல்கள் தயாரித்தல்

20°செ-ல் KH_2PO_4—NaOH கலவைகள்

pH	50 மி.லி. M/5 KH_2PO_4-உடன் சேர்க்க வேண்டிய M/5 NaOH மி.லி.	விளாவ வேண்டிய மொத்த பருமன் மி.லி.
5.8	3.66	200
6.0	5.64	200
6.2	8.55	200
6.4	12.60	200
6.6	17.74	200
6.8	23.60	200
7.0	29.54	200
7.2	34.90	200
7.4	39.34	200
7.6	42.74	200
7.8	45.17	200
8.0	46.85	200

அட்டவணை 14

நீரில் 25° செ-ல் சில அமிலங்களின் pK_a மதிப்புகள்

அமிலம்	pK_a	அமிலம்	pK_a	
HCOOH	3·75	C_6H_5COOH		4·21
CH_3COOH	4·76	$C_6H_5CH_2COOH$		4·31
C_2H_5COOH	4·87	$C_6H_4(COOH)_2$	pK_{a_1}	2·95
$Cl\text{-}CH_2COOH$	2·86		pK_{a_2}	5·41
$CN\text{-}CH_2COOH$	2·47	C_6H_5OH		10·00
COOH | COOH pK_{a_1}	1·27	$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}COOH$	o-	2·94
pK_{a_2}	4·27		m-	3·83
			p-	3·98
$CH_2\text{-}COOH$ | $CH_2\text{-}COOH$ pK_{a_1}	4·21	$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}OH$	o-	8·48
pK_{a_2}	5·64		m-	9·02
			p-	9·38
HIO_3	0·79	H_2CO_3	pK_{a_1}	6·35
HSO_4^-	1·99		pK_{a_2}	10·25
HF	3·17	H_3PO_4	pK_{a_1}	2·23
HN_3	4·72		pK_{a_2}	7·21
HCN	9·32		pK_{a_3}	12·32

அட்டவணை 15

நீரில் 25° செ-ல் சில காரங்களின் pK_a மதிப்புகள்

காரம்	pK_a	காரம்	pK_a
NH_3	9.24	NH_2NH_2	7.93
CH_3NH_2	10.64	NH_2OH	5.82
$C_2H_5NH_2$	10.63	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	
			pK_{a_1} 7.00
$C_6H_5NH_2$	4.58		pK_{a_2} 10.09

அட்டவணை 16

சில முக்கியமான இயற்பியல் மாறிலி (Physical Constant) களும் வரையறுக்கப்பட்ட அளவுகளும் (defined quantities)

அவொகாட்ரோ எண் (N)	:	6.0225×10^{23} மோல்$^{-1}$
வாயு மாறிலி (R)	:	8 3143 $\times 10^{7}$ எர்க். டிக்ரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$
	:	1.9872 காலரி. டிக்ரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$
	:	82.054 மி.லி. அட்மா. டிக்ரி$^{-1}$ (வ ம) மோல்$^{-1}$
ஃபாரடே மாறிலி (F)	:	96,487 கூலும் . சமானம்$^{-1}$
தனி (absolute) வெப்பநிலை	:	273.16°K
1 காலரி (calorie)	:	4.184 ஜூல்கள்
1 பவுண்ட் (lb)	:	453.59 கி.

அட்டவணை 17

மடக்கை அட்டவணை (Logarithms)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mean Differences 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

Mean differences = சராசரி வேறுபாடுகள்

	.0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mean Differences 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9235	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9653	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9078	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Mean differences = சராசரி வேறுபாடுகள்

உதவிய புத்தகங்கள்

1. J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970. Volume I, Chapters 1 and 5. Volume II, Chapters 7, 8, 9 and 11.

2. G. Kortüm and J.O'M. Bockris, *Textbook of Electrochemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1951. Volume I, Chapters 7, 8 and 9. Volume II, Chapters 11, 13 and 14.

3. E. C. Potter, *Electrochemistry*, St. Martins Press, New York, 1956. Chapters 6, 9, 16 and 17.

4. S. Glasstone, *An Introduction to Electrochemistry*, D. Van Nostrand Company Incorporated, Princeton, N. J., 1942. Chapters 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13 and 14.

5. A. R. Denaro, *Elementary Electrochemistry*, Butterworths, London, 1965. Chapters 1, 3, 4, 6, 7 and Appendix I.

6. E. H. Lyons, Jr. *Introduction to Electrochemistry*, D. C. Heath and Company, 1967. Chapters 4, 5, 6, 7 and 9.

7. J. N. Butler, *Solubility and pH Calculations : The Mathematics of the Simplest Ionic Equilibria*, Addison-Wesley Publishing Company Incorporated, London, 1964. Chapters 2, 3 and 4.

8. C. E. Mortimer, *Chemistry: A Conceptual Approach*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 19 7. Chapters 13 and 14.

9. S. H. Maron and C. F. Prutton, *Principles of Physical Chemistry*, The Macmillan Company, New York, 1965. Chapters 11 and 12.

10. G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, Mcgraw-Hill, 1966. Chapter 23.

11. W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Orient Longmans Limited, New Delhi, 1969. Chapter 10.

12. Daniels and Aeberty, *Physical Chemistry*, John Wiley, 1967. Chapter 7.

13. Olaf Runquist, Clifford J. Creswell and J. Thomas Head, *Chemical Prtnciples, A Programmed Text*, Vakils, Feffer and Simons Private Limited, Bombay, 1968. Chapters 8, 9 and 10.

14. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Mcgraw-Hill Book Company, New York, 1965. Chapter 9, Pages 468 to 474.

கலைச்சொற்கள்

(புதிய சொற்களும் சில முக்கியமான அடிப்படைச் சொற்களும் வேர்ச் சொற்களும்)

அ

அணைவு	— complex
அமிலத்துவச் சார்பெண்	— acidity function
அமிலத்துவ மட்டம்	— level of acidity
அமைப்பு மாற்றச் சமநிலை வடிவம்	— tautomer
அமைவு	— system
அயனி இயல்	— ionics
அயனியிடை	— interionic
அயனிப் பெருக்கம்	— ionic product
அரிப்பு	— corrosion
அரைகுறை, பிறை	— semi–
அரைச்சுற்று	— half circuit

இ

இடை ஒழுங்கு	— interdisciplinary
இடை நிலைமை	— interphase
இடைத்தளம், இடைமுகம்	— interface
இணக்கம்	— association
இணைப்புப் பொறி	— key
இரட்டைப் படிவு	— double layer
இரட்டை முனை இரட்டைப் பிணைப்பு மின் குமிழ்	— double pole double throw (DPDT) switch
இலேசர்	— laser
இழை இணைப்பு	— sliding contact
இறுக்கமான	— constrained
இனங்கள்	— species.

ஈ

ஈடாக்கும் — compensation
ஈரியல்பு — amphi-

உ

உட்பரவல், ஊடுபரவல் — diffusion
உணர்வு — response
உண்டாக்கி, உருவாக்கி — producer
உப்புப் பாலம் — salt bridge
உள்ளார்ந்த — intrinsic
உள்ளிட, அக — local
உள் நிலைமை — bulk

எ

எண்கூறு, சொற்கூறு — term
எதிரயனி (எதிர் மின்சுமை கொண்டுள்ள அயனி) — anion
எதிர் — negative
எதிர் (தாழ்) மின்முனை — cathode
எதிர்க்குறி முனை — negative electrode (pole)
எரிபொருள் மின்கலம் — fuel cell
எலக்ட்ரான் ஏற்றம் — reduction
எலக்ட்ரான் ஏற்பி, எலக்ட்ரான் வாங்கி, எலக்ட்ரான் நீங்கி — oxidising agent
எலக்ட்ரான் நீக்கம் — oxidation
எலக்ட்ரான் ஏற்றி, எலக்ட்ரான் வழங்கி, எலக்ட்ரான் நீக்கி — reducing agent

ஏ

ஏற்ற நீக்க — redox

ஒ

ஒற்றை — single

க

கடத்தி	— conductor
கட்டற்ற	— free
கட்புலனாகும்	— visible
கண்ணியல், ஒளியியல்	— optical
காட்டி, குறிகாட்டி	— indicator
காரணி	— factor
கிடைமட்ட	— horizontal
குணகம்	— coefficient
குறிக்கணக்கியல்	— algebraic
குறுக்குச் சுற்று	— short circuit
கூழ்ம	— colloidal
கோவை, வெளிப்பாடு	— expression.

ச

சந்தி	— junction
சம அமிலத்துவ	— isohydric
சம கன அளவுக் கோடு	— isochore
சமச் சீர்மையுற்ற	— symmetric
சமச் சீர்மையற்ற	— asymmetric
சமநிலைச் சூழல்கள்	— equilibrium conditions
சமானப் புள்ளி	— balancing point
சரிவு	— gradient
சவ்வு	— membrane
சார்பு	— function
சார்பிலா, தனி	— absolute
சிந்தல்	— spilling
சிந்தனைச் சோதனை	— thought experiment
சுய அயனியாதல்	— self ionisation
செயலறு நிலை	— passivity
செயற்கை மின் உறுப்பு	— artificial electric organ
செவித் துணை	— hearing aid
செறிவு	— concentration
சேமக்கலம்	— accumulator.

த

தம்பம்	— column
தரங்காட்டி	— titrant

தரங்காணி	—	titrated(n)
தன்னியல்பு, தன் விருப்பு, தன்னிச்சை	—	spontaneous
தாங்கல்	—	buffer
தானே ஆறும்	—	self -healing
திண்மை	—	intensity
திரிபுத் திறன், மாற்று வினைத் திறன்	—	conversion efficiency
திருப்பி	—	knob
திவலைக் கொள்கை	—	quantum theory
துணை (adj)	—	supporting
துருவம்	—	pole
தேக்கி	—	reservoir
தொலைவு	—	distance

ந

நகர்வு	—	migration
நடைமுறைப் பயன்பாடு	—	practical application
நறுக்காக, கறுக்காக	—	sharply
நிகர	—	net
நிலைமாற்ற	—	critical
நிரம்பி வழியும்	—	overflowing
நீரிய	—	aqueous
நீரியக்கவியல்	—	hydrodynamics
நீரேறிய	—	hydrated
நுண்ணளவு, சிற்றளவு	—	infinetesimal
நுண்ணொழுக்கு	—	fine stream
நெடுக்கை	—	vertical
நேர்	—	positive
நேரயனி (நேர் மின்சுமை கொண்டுள்ள அயனி)	—	cation
நேர் (உயர்) மின்முனை	—	anode
நேர்க்குறி முனை	—	positive electrode (pole)
நொய்மையுடை	—	finely divided

ப

படிதல்	—	deposition
படிமம்	—	coating
படிவு	—	layer

பணியாற்றும் பரப்பெல்லை	—	working range
பரிமாணம்	—	dimension
பரிமாற்றம்	—	exchange
பாய்வு	—	flow
பிரிகை	—	dissociation
பிரிப்பான்	—	separator
புணர், (adj) இணை	—	conjugate
புரோட்டானுறப்பகுத்தல்	—	protolysis
புலம்	—	field
புள்ளிவிவர இயக்கவியல்	—	statistical mechanics
புறப்பரப்புக் கவர்தல்	—	adsorption
பெயர்ச்சி	—	transport
பெருக்கவேற்றச் சராசரி	—	geometric mean
பேணி	—	maintain
பேரிடைக் குறை	—	"Great Hiatus"
பொருண்மை செயற்பாட்டு விதி	—	law of mass action
பொருத்தப்படும்	—	applied
பொருத்தமின்மை	—	discrepency.

ம

மடக்கை	—	logarithm
மந்த, வினையுறு	—	inert
மரபு வழி	—	conventional
மிகைமின்னழுத்தம்	—	overpotential
மின்இயக்குவிசை, மின்உந்து விசை	—	electromotive force
மின்கலம்	—	cell
மின்தகைவு	—	capacitance
மின்தடை	—	resistance
மின்நுண்புழைத்தன்மை	—	electrocapillarity
மின்பகுளி	—	electrolyte
மின்பகாப் பொருள்	—	nonelectrolyte
மின்முனை இயல்	—	electrodics
மின்வாய், மின்முனை	—	electrode
மின்னாற்றல்	—	electricity, electrical energy
மின்னியல்	—	electronics
மின்னூட்டம்	—	electrified

மின்னேற்றம், மின்சுமை	—	charge
மின்னோட்டம்	—	current
மீட்சியிலா	—	irreversible
மீள்	—	reversible
முனைவாக்கம்	—	polarisation
முனைவு நீக்கி	—	depolariser
மூலப் பொருள்	—	material

வ

வடிகால், கழிவாய்	—	sink
வயது வர	—	to age
வரம்பு	—	limiting
வருவி	—	derive
வழிமுறை	—	mechanism
வன்	—	strong
வால்வுப் பெருக்க மின்சுற்று	—	valve amplified circuit
விதிக்கட்டுப்பாடற்ற	—	arbitrary
விதிமுறை	—	formal
விலகல்	—	deviation
வினையுறு (adj)	—	active
வினையூக்கம்	—	activation
வினைவலிவு	—	activity
வெப்ப நிலைப்பி	—	thermostat
வெளிப்பாடு, கோவை	—	expression
வேகக் குறைப்பான்	—	inhibitor
வேதிவினை வேகவியல்	—	chemical kinetics
வேறுபட்ட	—	indifferent
வேறுபாட்டு	—	differential

—: O :—

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை

★

பின்வரும் பொருள்களில்

பட்டப்படிப்பிற்குரிய நூல்கள் விரைவில் வெளிவரும்

கணிதம்	—	41	நூல்கள்
இயற்பியல்	—	28	„
வேதியியல்	—	39	„
தாவரவியல்	—	30	„
விலங்கியல்	—	40	„
பொறியியல்	—	50	„
வரலாறு	—	45	„
அரசியல்	—	34	„
பொருளாதாரம்	—	83	„
வணிகவியல்	—	36	„
[illegible]யியல்	—	16	„
உளவியல்	—	8	„
புவியியல்	—	18	„