த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—548

அமிலங்களும் காரங்களும்

ஆசிரியர்
கணேச கோபாலகிருட்டிணன், எம். எஸ்ஸி.,
துணைப்பேராசிரியர், வேதியியல் துறை,
மாநிலக் கல்லூரி, சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — December, 1973

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 548

© Tamil Nadu Text Book Society

ACIDS AND BASES

GANESA GOPALAKRISHNAN

Price Rs. 5—10

'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
KALVIPRAKASAM PRESS,
404, T. H. Road,
Madras - 5.

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 கற்று வந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன் வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன் வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத்திட்டம் 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 சொல்ல வேண்டும்.

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 தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'அமிலங்களும் காரங்களும்' என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 548ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 583 நூல்கள் வெளி வந்துள்ளன. இந்நூல் 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 பெற வேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. **அமிலங்கள், காரங்கள் பற்றிய முற்காலக் கொள்கைகள்** ... 1

அறிமுகம் — சுவையும் பெயரும் — பாயிலின் கருத்து—கரைகாரங்கள்—காரங்கள் — ஆக்ஸிஜன் கொள்கை—ஆக்ஸிஜன் கொள்கையின் வீழ்ச்சி—ஹைட்ரஜன் கொள்கை — லீபிக் கொள்கை—முடிவுரை.

2. **அர்ரீனியசின் மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கை** ... 8

அறிமுகம்—மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கை—அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் சிறப்பு—அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் குறைபாடு—அமிலங்களும் காரங்களும் அயனியாதல்—முடிவுரை.

3. **பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கை** ... 20

அறிமுகம்—பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கை—இணை அமிலங்கள், இணை காரங்கள்—அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் ஒப்பு வலிவுகள்—வெளிப்படை உண்மைகள் — ஈரியல்பு பொருள்கள்—முடிவுரை.

4. **அமில காரங்களின் ஒப்பு வலிவுகள்** ... 34

அறிமுகம்—நீரில் அமில-கார சமநிலைகள்—சமநிலை மாறிலி—அமிலத்தின் வலிவு—நீரின் அயனிப்

பக்கம்

பெருக்கம்—நேர் அயனி எதிர் அயனி அமிலங்களின் வலிவுகள்—காரங்களின் வலிவுகள்—பிரிகை அடுக்குக் குறி—காரங்களின் வலிவைக் கணக்கிடல்—நீராற்பகுப்பு—தாங்கல் கரைசல்கள்—நிறங்காட்டிகள்—தரம் பார்த்தல் வரைகோடுகள்—முடிவுரை.

5. **நீரல்லாத கரைப்பான்களில் அமிலங்களும் காரங்களும்** ... 61

அறிமுகம் — கரைப்பான்களின் வகையீடு—ஈரியல்பு கரைப்பான்கள்—காரக் கரைப்பான்கள்—அமிலக் கரைப்பான்கள் — புரோட்டானைக் கொடுத்து - கொள்ளாக் கரைப்பான்கள் — வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் அமிலங்களின் வலிவுகள்.

6. **அமில - கார சமநிலைகளும் அயனி வினைதிறக் கொள்கையும்** ... 84

அறிமுகம்—மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகளின் முழுமைப் பிரிகைக் கொள்கை—வினைதிறன் பற்றிய கருத்து—ஹைட்ரஜன் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் வினைதிறன் — நீரின் அயனிப் பெருக்கமும் அயனியின் வினைதிறப் பெருக்கமும்—அமிலங்களின் அயனி வினைதிற மாறிலிகளும் வாய்பாட்டளவு பிரிகை மாறிலிகளும்.

7. **அமில கார வலிவுகளும் அமைப்பும்** ... 117

அறிமுகம்—HCl மூலக்கூற்றின் அமைப்பு—பிரான்ஸ்டெட் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்புகள்—அமில கார வலிவுகளும் மின்சுமையும்—அமில கார வலிவுகளும் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றல்களும்—அமில கார வலிவுகளும் அயனி உருவளவும்.

8. **அமில-கார வினைவேக மாற்றங்கள்** ... 150

அறிமுகம் — வினைவேக மாற்ற வினைகள்—விரைவு குறையக் காரணம்—மிகக்குறைந்த அமில வலிவுகளை அளத்தல்—உப்பினி ஏற்றம்—பல்படி வினைவேக மாற்றம் — வழிமுறைகள் — வினையின் திசை வேகமும் வினைவேக மாற்றியின் திறனும்—

ஹைட்ரஜன் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகள் திறன்மிக்க வினைவேக மாற்றிகள்—நீரல்லாத கரைப்பான்களில் வினைவேக மாற்றம்—வாயு நிலையில் அமில-கார வினைவேக மாற்றங்கள்—பிரான்ஸ்டெட் தொடர்பு—முடிவுரை.

9. **லூயிஸ் கொள்கை** ... 168

அறிமுகம்—அடிப்படை லூயிஸ் அமில-கார வினை—நடுநிலையாக்கல்—அமில-காரத் தரம் பார்த்தல்கள்—இடப்பெயர்ச்சிகள்—வினைவேக மாற்றத் திறன்—லூயிஸ் அமிலங்கள்—கனிம வேதியியலில் லூயிஸ் கொள்கை—கரிம வேதியியலில் லூயிஸ் கொள்கை—முடிவுரை.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல் ... 192

கலைச்சொற்கள் ... 193

1. அமிலங்கள் காரங்கள்பற்றிய முதுபழங் கொள்கைகள்

1·1. அறிமுகம்

அமிலங்கள், காரங்கள்பற்றிய பல்வேறு கருத்துக்களின் தோற்றம், மாற்றம், வளர்ச்சி ஆகியன வேதியியல் வரலாற்றில் ஒரு சுவையான பகுதியாகும். அறிவியல் புலன் அரும்பு நிலையில் இருந்தபோது மலர்ந்த பல கருத்துக்கள் பின்னர் நிகழ்த்தப்பட்ட ஆய்வுகளின் விளைவாக உருவான தெளிவின் காரணமாக மறைந்ததும் பல புதிய கருத்துக்கள் (பின்னர்த்) தோன்றி, உருமாறி, இறுதியில் முழுமை பெற்றதும் ஒரு கதை போலவே அமைகின்றன; இதனால் அமிலங்கள் காரங்கள்பற்றிய பல முதுபழங் கொள்கைகளின் மாட்சியையும், வீழ்ச்சியையும் மையமாகக் கொண்டு புதிய, முடிவான கருத்துப் பிறந்து, படர்ந்து நிலை கொள்வதையும், பல கண்ணுறு நிகழ்ச்சிகளின் அடிப்படைக் காரணங்கள் தெளிவாகி முகிழ்வதையும் அறியும்போது வேதியியல் வளர்ச்சியின் சுவட்டைக் குறிக்கும் இழையை எளிதாக அடையாளம் காணமுடிகிறது.

1·2. சுவையும் பெயரும்

அமிலங்களின் பண்புகளில் முதன்முதல் அறியப்பட்ட பண்பு அவற்றின் சுவையாகும். அமிலங்கள் புளிப்புச் சுவை உடையன. இதனால் முன்னோர் புளிப்புச் சுவை உடைய பொருள்கள் அனைத்தும் அமிலங்கள் என்று கருதினர். எனவே, அமிலங்களை ஆசிட் (acid) என்று பெயரிட்டு அழைத்தனர். இந்த ஆசிட் என்ற பெயர் புளிப்புச்சுவை என்று பொருள்படும் ஆசிடஸ் (acidus) என்ற இலத்தீன் (Latin) சொல்லை வேர்ச்சொல்லாகக் கொண்டது. இந்தச் சொல் இன்றும் பொருள்களின் புளிப்புச் சுவையைக் குறிக்க அடைமொழியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

1·3. பாயிலின் கருத்து

அமிலங்களை ஆய்வுகளுக்கு உள்ளாக்கி அவற்றின் பண்புகளை அறியும் முயற்சி பழங்காலத்திலேயே தொடங்கிவிட்டது. இந்த முயற்சியின் முதல் கட்டமாக இராபர்ட் பாயில் (Robert Boyle) என்பவரின் ஆய்வுகளையும் கண்டுபிடிப்புகளையும் குறிப்பிடலாம். இராபர்ட் பாயில் 1663-ஆம் ஆண்டு தமது ஆய்வுகளின் முடிவாக அமிலங்கள் கீழ்க்கண்ட பண்புகளை உடையன என்பதைக் கண்டறிந்து வெளியிட்டார் :

(அ) பல பொருள்களைக் கரைக்கும் திறன்.

(ஆ) காரக்கரைசல்களில் உள்ள கந்தகத்தைப் பிரித்து வீழ்படிவாக்கும் இயல்பு.

(இ) லிட்மஸ் (Litmus) போன்ற நீல நிறத் தாவரச் சாயங்களை (Plant dyes) சிவப்பாக மாற்றும் தன்மை.

1·4. கரைகாரங்கள்

அமிலங்களுக்கு எதிர்மாறான இயல்புடையவை காரங்கள் (bases) எனப்படும். காரங்களில் சில நீரில் கரைவன; சில நீரில் கரையாதன. பண்டையோர் இவற்றுள் நீரில் கரையும் காரங்களை, அதாவது, கரைகாரங்களை மட்டுமே அறிந்திருந்தனர். அவற்றினைக் குறிக்க அல்கலி (alkali) என்ற பெயரைப் பயன்படுத்தினர். இந்தப் பெயரைத் தாவரத்தின் சாம்பல் என்று பொருள்படும் அல்கலி (alkali) என்ற அரபு மொழிச் சொல்லில் இருந்து பெற்றனர். மேலும், கரைகாரங்கள் (alkalis) கீழ்க்கண்ட பண்புகளை உடையன என்றும் அறிந்திருந்தனர் :

(அ) வழவழப்பான தன்மை.

(ஆ) எண்ணெய், கந்தகம் போன்றவற்றைக் கரைக்கும் திறன்.

(இ) அமிலங்களை நடுநிலையாக்கும் இயல்பு.

(ஈ) அமிலங்களால் சிவப்பாகிவிட்ட லிட்மஸை மீண்டும் நீலநிறமாக மாற்றும் பண்பு.

·5. காரங்கள்

கரைகாரங்கள் .(alkalis) அமிலங்களை நடுநிலையாக்கும் திறன் உடையன. இந்த நடுநிலையாக்கலில் அமிலத்தின் பண்புகள் கரைகாரத்தாலும், கரைகாரத்தின் பண்புகள் அமிலத்தாலும் அழிக்கப்படுகின்றன. இதன் விளைவாக, உப்பும் (salt) நீரும்

உண்டாகின்றன. இப்படி உண்டாகும் உப்பிற்கு அமிலத்தின் பண்புகளும் இல்லை, காரத்தின் பண்புகளும் இல்லை.

உப்பு உருவாதல், உப்பின் நடுநிலைப்பண்பு ஆகியவற்றிலிருந்து, முன்னோர் உப்பு என்பது இரு முரண்பட்ட பகுதிப் பொருள்களின் தொகுப்பு என்றும், உப்பில் உள்ள பகுதிப் பொருள்களைத் தனித்துப் பிரிக்க இயலாது என்றும் கருதினர்.

சில காலங்கள் கழித்து, சில உப்புக்களில் உள்ள அமிலமல்லாத (non-acid) பகுதிப் பொருள்கள் கண்டறியப்பட்டன. ஆனால், அவற்றுக்குக் கரைகாரங்களின் சிறப்புப் பண்புகள் இல்லை. இருப்பினும், அவை அமிலங்களை நடுநிலையாக்கின; உப்புக்களை உண்டாக்கின. எனவே, உப்பின் அமிலமல்லாத பகுதியைக் குறிப்பிட, கரைகாரம் (alkali) என்பதற்குப் பதில் வேறு ஒரு பொருத்தமான பெயரைப் பயன்படுத்தவேண்டிய நிலை ஏற்பட்டது. இதனால் காரம் (base) என்ற சொல்லைப் பயன்படுத்தும் வழக்கம் வழக்கில் வந்தது. காரங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டாக, கன மிகுந்த உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகள் (oxides), ஹைட்ராக்ஸைடுகள் (hydroxides) ஆகியவற்றைக் குறிப்பிடலாம்.

காரங்கள்பற்றிக் கண்ணுற்ற நிகழ்ச்சிகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு 1774 இல் ரூலே (Rouelle) என்பவர் காரம் என்பதைப் பின்வருமாறு வரையறுத்தார் :

'காரம் என்பது ஓர் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஓர் உப்பினை உருவாக்கும் பொருள்.'

காரத்திற்கான இந்த வரையறையே இன்றும் ஆரம்ப வகுப்புகளில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

1·6. ஆக்ஸிஜன் கொள்கை

ஆய்வுகளில் கண்ணுற்ற நிகழ்ச்சிகளைத் துவக்ககால கருத்துக்களால் விளக்க இயலவில்லை. எனவே, அமிலப் பண்புகளை அறிந்து, அவைகளுக்கான காரணங்களை விளக்கக்கூடிய புதிய கொள்கை ஒன்றை உருவாக்கும் முயற்சி தொடங்கிற்று. இப்படி முயன்றவர் வரிசையில் முன்னிற்பவர் லவாய்சியர் (Lavoisier) ஆவார். இவர் 1787 ஆம் ஆண்டு ஒரு கொள்கையை வெளியிட்டார். இந்தக் கொள்கை ஆக்ஸிஜன் கொள்கை (Oxygen concept) எனப்படும். இந்தக் கொள்கையே அமிலப் பண்புகளுக்கான காரணத்தைக் கூறும் நோக்கோடு உருவாக்கப்பட்ட முதல் கொள்கையாகும்.

கார்பன், நைட்ரஜன், கந்தகம் போன்ற பல தனிமங்களை ஆக்ஸிஜனில் எரிப்பதால் கிடைக்கும் சேர்மங்களை நீரில் கரைப்பின் அமிலங்கள் உண்டாகின்றன என்பதை லவாய்சியர் தமது ஆய்வுகளில் கண்டார். எனவே, அவர் ஆக்ஸிஜன் என்பது அனைத்து அமிலங்களிலும் உள்ள ஒரு பகுதிப் பொருள் என்று கருதினார். இதனால் அமிலங்களில் உள்ள ஆக்ஸிஜனே அவற்றின் அமிலப் பண்புகளுக்குக் காரணம் என்று முடிவுசெய்து வெளியிட்டார்.

1·7. ஆக்ஸிஜன் கொள்கையின் வீழ்ச்சி

லவாய்சியரின் ஆக்ஸிஜன் கொள்கை பலரால் ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்ட போதிலும், தொடக்க முதலே அது பல எதிர்ப்பு களுக்கும் உள்ளாகியது. இருப்பினும், பெர்சீலியஸ் (Berzelius) கே லூசாக் (Gay Lussac) போன்ற பல அறிவியல் முன்னோடிகளின் ஆதரவில் இக் கொள்கை எதிர்ப்புகளைக் கடந்து ஏறத்தாழ 1840 ஆம் ஆண்டு வரை வழக்கில் இருந்தது. எனினும், தொடர்ந்து நிகழ்ந்த ஆய்வுகளின் முடிவாக இது குவிந்த சான்று களால் தாக்குண்டு சிதறியது.

லவாய்சியரின் ஆக்ஸிஜன் கொள்கை பிறந்த அதே ஆண்டில் (1787) பெர்த்தோலட் (Bertholet) என்பவர் புருஷிக் அமிலம் (prussic acid) ஹைட்ரஜன் ஸல்ஃபைடு (hydrogen sulphide) ஆகியன அமிலங்கள் என்றும், இவைகளில் ஆக்ஸிஜன் இல்லை என்றும் பல ஆய்வுச் சான்றுகளுடன் நிருபித்தார். இதனால் ஆக்ஸிஜன் கொள்கையின் அடிப்படை ஐயத்திற்கு உள்ளாகியது. அடுத்து, இந்த ஐயத்தை மையமாகக் கொண்டு ஹம்ஃப்ரி டேவி (Humphrey Davy) நிகழ்த்திய ஆய்வுகள் ஆக்ஸிஜன் கொள்கையை முழுமையாக வீழ்த்தி, புதிய கொள்கை ஒன்றைப் பெற்றுத்தந்தன.

1·8. ஹைட்ரஜன் கொள்கை

ஹம்ஃப்ரி டேவி 1811ஆம் ஆண்டு தமது ஆய்வுகளின் முடிவாகக் குளோரின் என்பது ஆக்ஸிஜன் உள்ள ஒரு சேர்மம் அன்று; மாறாக, ஒரு தனிமம் என்று கண்டறிந்து நிருபித்தார். இதனால் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் என்பது, ஹைட்ரஜன் குளோரின் என்னும் இரண்டு தனிமங்களின் சேர்மம் என்பதும், இதில் ஆக்ஸிஜன் இல்லை என்பதும் திட்டவட்டமாகத் தெரியவந்தன.

கால்சியம் ஆக்ஸைடு (CaO) பொட்டாசியம் ஆக்ஸைடு(K_2O) போன்றவைகளில் ஆக்ஸிஜன் உள்ளது. எனவே, இவை ஆக்ஸிஜன் கொள்கைப்படி அமிலப்பண்புகள் உடையனவாக இருக்க

வேண்டும். ஆனால் இவை காரப்பண்புகளை உடையன. இப்படிச் சில பொருள்களில் அமிலப்பண்புகளுக்குக் காரணமான ஆக்ஸிஜன் இருந்தும், அவை காரப்பண்புகள் உடையனவாக இருப்பதை டேவி சுட்டிக்காட்டினார். இதனால் 'அமிலங்களின் அமிலப் பண்புகளுக்குக் காரணம் அவற்றில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் அன்று,' என்ற கருத்துத் தானே முகிழ்ந்து ஆக்ஸிஜன் கொள்கையின் முழு வீழ்ச்சிக்கு வழி கோலியது.

ஆக்ஸிஜன் கொள்கை தவறானது என்று தெரிந்த பின்னர் அமிலங்களின் பண்புகளை விளக்கக் கூடிய புதிய கொள்கை ஒன்றை உருவாக்க வேண்டிய நிலை எழுந்தது. இதனால் டேவி தமது ஆய்வுகளின் திரண்ட கருத்துக்களைத் தொகுத்துப் புதிய முடிவு ஒன்றைப் பெற்றார். அது பின்வருமாறு :

'அமிலம் ஒன்றின் அமிலப்பண்பு என்பது அதில் உள்ள பல் வேறுபட்ட பொருள்கள் தனித்தன்மைப்பட்ட முறையில் அமைந் திருப்பதால் தோன்றுவதே அன்றி, அதில் உள்ள ஏதாவது ஒரு தனிமப் பொருளால் தோன்றுவதன்று.'

டேவியின் இந்த முடிவு நீண்ட நாட்கள் நிலைக்கவில்லை; மாறாக, அவராலேயே மாற்றப்பட்டது. அமிலங்கள் என்று கருதப்பட்ட பொருள்கள் அனைத்திலும் ஹைட்ரஜன் இருப்பதை டேவி அறிந் தார். இதனால் அவர் தமது முந்தைய முடிவைக் கைவிட்டு, புதிய முடிவுக்கு வந்து, அதனை ஒரு கொள்கையாக வெளியிட்டார். இது ஹைட்ரஜன் கொள்கை எனப்படும். இந்தக் கொள்கைப்படி 'அமிலங்களில் உள்ள ஹைட்ரஜன் தான் அவைகளின் அமிலப் பண்புகளுக்குக் காரணம்' ஆகும்.

1·9. லீபிக் கொள்கை

ஹம்ஃபிரி டேவியின் ஹைட்ரஜன் கொள்கைப்படி, ஹைட் ரஜன் உள்ள சேர்மங்கள் அனைத்தும் அமிலங்கள் ஆகும். இந்தக் கணிப்புப் பல ஹைட்ரஜன் சேர்மங்களைப் பொறுத்தவரை பொருத்தமற்றது என்பது புலனாயிற்று. பல ஹைட்ரஜன் சேர் மங்களின் பண்புகளை வகைபடுத்திக் கண்டபோது, அங்கு அமிலப் பண்புகள் சிறிதும் இல்லாமை தெளிவாயிற்று. இதனால் ஆக்ஸிஜன் கொள்கையின் கல்லறையில் மலர்ந்த ஹைட்ரஜன் கொள்கை ஐயப்பாட்டிற்கு மையமாயிற்று. எனவே, ஹைட்ரஜன் கொள் கையைத் திருத்திச் செம்மைப் படுத்த வேண்டிய அல்லது புதிய பொருத்தமான கொள்கை ஒன்றை உருவாக்க வேண்டிய தேவை ஏற்பட்டது.

1838ஆம் ஆண்டு லீபிக் (Liebig) என்பவர் ஹைட்ரஜன் கொள்கையின் அடிப்படைக் கருத்துக்களை அப்படியே ஏற்று, அதன் குறைபாடுகளைக் களைந்து அமிலப் பண்புகளுக்கான காரணத்தைக் கூறி விளக்கக்கூடிய கொள்கை ஒன்றை வெளியிட்டார். அந்தக் கொள்கையை ஹைட்ரஜன் கொள்கையின் திருந்திய வடிவம் என்று குறிப்பிடலாம். அந்தக் கொள்கையின் சாரம் பின்கண்டனவாகும் :

1. ஹைட்ரஜன் சேர்மங்கள் அனைத்தும் அமிலங்கள் அல்ல.
2. அமிலங்கள் அனைத்தும் ஹைட்ரஜன் சேர்மங்கள்.
3. அமிலங்களில் உள்ள ஹைட்ரஜனை உலோகங்களால் எளிதாகப் பதிலீடு (replacement) செய்யலாம்.
4. அமிலப்பண்புகள் இல்லாத ஹைட்ரஜன் சேர்மங்களில் உள்ள ஹைட்ரஜனை உலோகங்களால் எளிதாகப் பதிலீடு செய்ய இயலாது.

லீபிக் கொள்கைப்படி 'உலோகங்களால் எளிதில் பதிலீடு செய்யப்படக்கூடிய ஹைட்ரஜன் உள்ள சேர்மங்கள்' அமிலங்கள் ஆகும். இந்த வரையறை, பல ஹைட்ரஜன் சேர்மங்கள் ஏன் அமிலப் பண்புகள் சிறிதும் இன்றி இருக்கின்றன என்பதை வெற்றிகரமாக விளக்குகிறது. இதனால் டேவி கொள்கையின் குறிப்பிடத் தக்க குறைபாடு நீங்குகிறது. இருப்பினும், இந்தக் கொள்கையும் குறைகளற்ற நிறைவான கொள்கைஅன்று. இதிலும் பல குறைபாடுகள் உள்ளன. அவற்றைப் பின்வருமாறு தொகுத்துக் கூறலாம் :

கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு, கந்தக-டை-ஆக்ஸைடு போன்ற பல ஆக்ஸைடுகள் அமில ஆக்ஸைடுகள். இவற்றினில் ஹைட்ரஜன் இல்லை. எனவே, இவை லீபிக் கொள்கை (ஹைட்ரஜன் கொள்கை) ப்படி அமிலங்கள் அல்ல. ஆனால், இவற்றின் நீர்க் கரைசல்கள் அமிலப்பண்புகள் உடையன; அமிலங்கள் இப்படிக் கணிப்பிற்கு முரணாகக் கண்ணுறும் பண்புகளுக்குக் காரணம் கூற இயலாத நிலையில் இக் கொள்கை நிற்கிறது.

அமிலங்களின் பண்புகளை அழித்து உப்புக்களை உருவாக்கும் காரங்களின் பண்புகளுக்கான காரணத்தை இக் கொள்கை விளக்குவதில்லை. அப்படி விளக்கக்கூடிய இந்தக் கொள்கைக்குத் தொடர்பான வேறு கொள்கையும் எதுவும் இல்லை.

அமிலங்களின் பண்புகளுக்குக் காரணம் என்று இக் கொள்கை குறிப்பிடும், பதிலீடு செய்யப்படக்கூடிய ஹைட்

ரஜன், அமிலங்களில் கூடிய நிலையில் உள்ளது. இப்படிக் கூடிய நிலையில் உள்ள ஹைட்ரஜன் எவ்வாறு அமிலங்களின் தனிச் சிறப்புப் பண்புகளை (characteristic properties) தோற்றுவிக்கிறது என்பதுபற்றி இக்கொள்கை குறிப்பிடுவதில்லை.

அமிலங்கள் பல வினைகளில் வினைவேக மாற்றிகளாகச் (catalysts) செயல்படுகின்றன. இப்படிச் செயல்படும் ஒவ்வோர் அமிலமும் ஒவ்வோர் அளவுள்ள செயல்திறன் உடையது. இதனால் ஒவ்வோர் அமிலத்தாலும் ஒரு வினையில் ஏற்படும் வினைவேக மாற்றத்தின் விளைவு (catalytic effect) ஒவ்வோர் அளவு உடையது. ஹைட்ரஜன் கொள்கையின் தோற்ற காலத்திலேயே அமிலத்தின் வலிவு (strength) மிக மிக, வினைவேக மாற்ற விளைவும் மிகுகிறது என்பது ஆய்வுகள் மூலம் தெரிந்திருந்தது. இருப்பினும், இக் கொள்கையால் அமிலத்தின் வலிவு, அதனால் ஏற்படும் வினைவேக மாற்ற விளைவு ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையில் உள்ள தொடர்பை அளவியல் அடிப்படையில் அணுகி விளக்க முடியவில்லை.

1·10. முடிவுரை

ஹைட்ரஜன் கொள்கை ஓரளவிற்கு அமிலங்களின் சிறப்புப் பண்புகளுக்கு அடிப்படையான காரணத்தைக் கூறி விளக்கினு லும் மேலே குறிப்பிடப்பட்ட அதன் குறைபாடுகளால் அது ஒரு நிறைவான கொள்கை அன்று என்பது தெளிவாகிறது. எனவே, அதன் குறைபாடுகளைக் களைந்து ஓர் அமில வலிவிற்கும் அதன் வினைவேக மாற்றத்திறனுக்கும் இடையில் உள்ள தொடர்பை விளக்கக் கூடிய ஒரு புதிய கொள்கையை உருவாக்கும் முயற்சி பரவலாக நடந்தது. அதன் விளைவாகத் தோன்றிய கொள்கையே அர்ரீனியசின் மின்பகுளிப்பிரிகைக் கொள்கை (Arrhenius Theory of Electrolytic Dissociation) ஆகும்.

2. அர்ரீனியசின் மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கை

2·1. அறிமுகம்

1834ஆம் ஆண்டு ஃபாரடே (Faraday) கரைசலில் இட்டுள்ள இரண்டு மின்வாய்களுக்கு இடையே மின் இயக்குவிசை ஏற்படுத்தப்படும்போது கரைசலில் உள்ள மின்பகுளிகள் (electrolytes) அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகின்றன என்று கூறி, கரைசல்களின் கடத்துதிறனை (conductivity) விளக்கினார். அடுத்து, 1887ஆம் ஆண்டு ஸ்வண்டி அர்ரீனியஸ் (Svante Arrhenius) என்ற ஸ்வீடன் நாட்டு வேதியியல் முன்னோடி ஃபாரடேயின் விளக்கத்தைச் செம்மைப்படுத்தி, விரிவாக்கி, கிடைத்த முடிவுகளைக் கொண்டு தமது 'மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கை'யை (Theory of Electrolytic Dissociation) வெளியிட்டார். இக் கொள்கை இன்னும் அவர் பெயரால் அர்ரீனியஸ் கொள்கை (Arrhenius Theory) என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இக் கொள்கை மின்பகுளிகள்பற்றியது. எனவே, இது அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றிற்கான வரையறைகளை வழங்குகிறது.

2·2. மின்பகுளிப் பிரிகைக் கொள்கை

அர்ரீனியஸின் கொள்கைப்படி ஓர் அமிலம் நீரில் கரைந்து கரைசலாகும்போது பிரிகையுற்று ஹைட்ரஜன் அயனிகளை (hydrogen ions – H^+) உண்டாக்குகிறது. இப்படித் தோன்றும் ஹைட்ரஜன் அயனியின் பண்புகளே அமிலத்தின் பண்புகளாகத் தோன்றுகின்றன. இதுபோல் ஒரு காரம் நீரில் கரைந்து கரைசலாகும்போது பிரிகையுற்று ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகளை (hydroxide ions – OH^-) உண்டாக்குகிறது. இப்படித் தோன்றும் ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியின் பண்புகளே காரங்களின் பண்புகளாகத் தோன்றுகின்றன. எனவே, எப் பொருளின் நீர்க்கரை

சலில் மிகுதியான ஹைட்ரஜன் அயனிகள் (H^+) உள்ளனவோ அப் பொருள் அமிலம். இதுபோல் எப் பொருளின் நீர்க்கரைசலில் மிகுதியான ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகள் (OH^-) உள்ளனவோ அப் பொருள் காரம்.

2·3. அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் சிறப்பு

அர்ரீனியசின் மின்பகுளிக் கொள்கை முந்தைய கொள்கைகள் போலன்றி, அமிலத்தின் வலிவிற்கும் அதனால் ஏற்படும் வினை வேகமாற்ற விளைவின் அளவிற்கும் இடையில் உள்ள தொடர்பை அளவின் அடிப்படையில் வெற்றிகரமாக விளக்குகிறது.

(அ) அமிலத்தின் வலிவும் சமான கடத்து திறனும்: ஓர் அமிலத்தின் பண்புகள் அதன் நீர்க்கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியின் பண்புகள் அல்லவா? எனவே, ஓர் அமிலத்தின் வலிவு (strength) அந்த அமிலத்தின் நீர்க்கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவை (concentration) பொறுத்தது.

அமில-நீர் கரைசலை (செறிவு தெரிந்தது) ஆய்விற்கு உள்ளாக்கி அதன் சமான மின்கடத்து திறனை (equivalent conductivity) தீர்மானிக்கலாம். கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறன் அளவீடுகளில் இருந்து அமிலம் நீரில் பிரிகையுறும் அளவினை, அதாவது, பிரிகை விதத்தை (degree of dissociation) கணக்கிடலாம். அதிலிருந்து கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைக் கணக்கிடலாம்.

ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு $= [H^+] =$
பிரிகை வீதம் (α) $\times$ கரைசலின் செறிவு (C)

$$[H^+] = C\alpha$$

இப்படி அமிலத்தின் வலிவை அதன் நீர்க்கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவிற்கும், அதனைக் கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனுக்கும் தொடர்பு படுத்தலாம்.

(ஆ) சமான கடத்து திறனும், வினைவேக மாற்ற விளைவும்

ஒரு வினையில் ஓர் அமிலத்தை வினைவேகமாற்றியாகப் பயன் படுத்தலால் ஏற்படும் வினைவேகமாற்ற விளைவின் அளவு அமில-நீர்-கரைசலின் வலிவை, அதாவது, அதில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைப் பொறுத்தது. இது நாம் சற்று முன்பு கண்டதுபோல் கரைசலின் சமான கடத்து திறனுடன் தொடர்புடையது. எனவே ஓர் அமிலத்தின் வலிவிற்கும், அதனால் ஏற்படும் வினைவேகமாற்ற விளைவின் அளவிற்கும் உள்ள தொடர்பு தெள்ளென விளங்கும்.

ஓர் அமில-நீர் கரைசலின் சமான மின்கடத்து திறனும், வினைவேகமாற்றத் திறனும் கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைப் பொறுத்தன அல்லவா? இந்த இரண்டிற்கும் இடையில் உள்ள ஒப்புவமை அட்டவணை I இல் தொகுக்கப்பட்டுள்ள அளவீடுகளில் இருந்து தெளிவாகிறது.

அட்டவணை—I

அமில-நீர் கரைசல்களின் ஒப்பு சமான மின்கடத்து திறன்களும் வினைவேகமாற்ற விளைவுகளும்

எண்	அமிலம்	சமான கடத்து திறன்	வினைவேகமாற்ற விளைவு: மெத்தில் அசிட்டேட்டை நீராற் பகுத்தலில்	வினைவேகமாற்ற விளைவு: சர்க்கரையின் இடவல மாற்றத்தில்
1.	ஹைட்ரோ குளோரிக்	100	100	100
2.	ஹைட்ரோ புரோமிக்	101	98	111
3.	நைட்ரிக்	99·6	92	100
4.	கந்தக	65·1	73·9	73·2
5.	டிரைகுளோரோ அசிட்டிக்	62·3	68·2	75·4
6.	டைகுளோரோ அசிட்டிக்	25·3	23·0	27·1
7.	ஆக்சாலிக்	19·7	17·6	18·6
8.	ஃபார்மிக்	1·67	1·30	1·53
9.	லாக்டிக்	1·04	0·90	1·07
10.	அசிடிக்	0·424	0·345	0·400
11.	ஐசோ பியூட்ரிக்	0·311	0·286	0·335

இந்த அட்டவணையில் உள்ள அளவீடுகள் அனைத்தும் 1884-இல் ஆஸ்ட்வால்டு (Ostwald) என்பவரால் தொகுக்கப்பட்டவை. இந்த அளவீடுகள் அமிலங்களின் நார்மல் (normal) கரைசல்களுக்கானவை. இவை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் சமான மின் கடத்துதிறன் 100 என்று கொண்டு தீர்மானிக்கப்பட்டவை.

அட்டவணையில் உள்ள ஒவ்வோர் அமிலத்தின் சமான கடத்து திறன் அளவீடும் அந்த அமிலத்தினால் ஏற்படும் வினை வேகமாற்ற விளைவும் ஒத்திருப்பதிலிருந்து அமில-நீர் கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவே இரண்டையும் கட்டுப் படுத்தும் காரணி என்பதை அறியலாம். இதுபோன்ற ஒப்புவமை அமிலங்கள் எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைந்து உண்டான கரைசல் களிலும் காணப்படுகின்றன—(அட்டவணை II). இந்த அட்டவணை யில் உள்ள அளவீடுகள் அனைத்தையும் 1895ஆம் ஆண்டு கோல்ட் ஸ்மிட் (Goldschmidt) என்பவர் 0·1N ஆல்கஹாலில் அமிலக் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தித் தீர்மானித்தார்.

அட்டவணை—II

அமில ஆல்கஹால் கரைசல்களின் ஒப்பு சமான கடத்து திறன்களும் வினைவேகமாற்ற விளைவுகளும்

எண்	அமிலம்	சமான கடத்து திறன்	பார்மிக் அமிலத்தை எஸ்டராக்கும் வினையில் வினைவேகமாற்ற விளைவு
1.	ஹைட்ரோ குளோரிக்	100	100
2.	பிக்ரிக்	10·4	10·3
3.	டிரைகுளோரோ அசிட்டிக்	1·00	1·04
4.	டிரைகுளோரோ பியூட்ரிக்	0·35	0·30
5.	டைகுளோரோ அசிட்டிக்	0·22	0·18

2·4. அர்ரீனியஸ் கொள்கையின் குறைபாடு

அர்ரீனியஸ் கொள்கைப்படி ஓர் அமிலம் நீரில் கரையும் போதுதான் பிரிகையுறுகிறது; ஹைட்ரஜன் அயனிகளை உண்டாக்குகிறது. இதுபோல் ஒரு காரம் நீரில் கரையும்போது தான் பிரிகையுறுகிறது; ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகளை உண்டாக்குகிறது. எனவே, அர்ரீனியஸ் கொள்கையைத் துணை கொண்டு பல அமிலப் பொருள்களையும், பல காரப் பொருள்களை யும் கருதின் இந்தக் கொள்கை அமிலம், காரம் ஆகியவற்றிற்குக் கூறும் வரையறைகள் ஐயப்பாட்டிற்கு உள்ளாகின்றன.

(அ) எது அமிலம்

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவைக் கருத்தில் கொள்க. அர்ரீனியஸின் கொள்கைப்படி இந்த வாயு நீரில் கரையும்போது தான் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது, ஹைட்ரஜன் அயனியை வழங்குகிறது, அமிலமாகிறது.

$$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-}$$

இதனால் தூய ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவை அமிலம் என்று அழைப்பது தவறு? ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவின் நீர்க் கரைசலை அமிலம் என்று அழைப்பதுதான் பொருத்தமா?

(ஆ) எது காரம்

அமிலத்திற்கானதை விட, காரத்திற்கான வரையறை இன்னும் மிகுந்த ஐயப்பாட்டிற்கும், தெளிவின்மைக்கும் நிலைகளாக உள்ளது. காரங்கள் அமிலங்களை நடுநிலையாக்கும் பொருள்கள். இவற்றுள் பெரும்பாலானவை பொதுவாக இருவகைப் படும் :—

1. உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள் (metallic hydroxides).
2. அமீன்கள் (amines). இந்த வகையில் அம்மோனியாவும் சேரும்.

இருவகைகளில் முன்வகைப் பொருள்களால் மட்டுமே அமிலங்கள் போன்று பிரிகையுற்று ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகளை உண்டாக்க முடியும். ஆனால் பின்வகைப் பொருள்கள் நீரில் கரைந்திருக்கும் போது அக் கரைசலுடன் வினைபுரிந்தே ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி களை உண்டாக்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியா. இது கீழ்க்கண்ட வினைக்குள்ளாகி ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியை உண்டாக்குகிறது.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^{+} + OH^{-}$$

இதனுல் அம்மோனியாவைக் காரம் என்பதா? அல்லது அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடைக் காரம் என்பதா? இந்த வினுவிற்கு எந்தவித முடிவும் கிடைப்பதில்லை. இதற்காக, சிலர் காரங்களை இருவகைகளாகப் பிரிக்கின்றனர் :—

1. நீரற்ற காரங்கள் (anhydrous bases): இந்த வகைக் காரங்கள் அமிலங்களில் இருந்து ஹைட்ரஜன் அயனியை எடுத்துக் கொண்டு அமிலங்களை நடுநிலையாக்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டு: அம்மோனியா.

2. நீரிய காரங்கள் (aquo-bases): இந்த வகைக் காரங்கள் அமிலங்களை நடுநிலையாக்கும்போது ஒரு நீர்மூலக் கூற்றை வெளிவிடக் கூடியன. எடுத்துக்காட்டு: பொட்டாஷியம் ஹைட்ராக்ஸைடு.

காரங்களை இப்படி இருவகைகளாகப் பிரித்துப் பெயரிடல் எந்தச் சிக்கலையும் அவிழ்ப்பதுமில்லை, குழப்பத்தைத் தெளிவுபடுத்துவதுமில்லை. எனவே, அமிலம் காரம் பற்றிக் கூறப்படும் வரையறைகள் ஆய்வுகளில் கிடைக்கும் முடிவுகளையும் வினைகள்நிகழும் முறைகளையும் விளக்கக்கூடியனவாக இருந்திடல் வேண்டும்.

பழைய வரையறைகளின் குறைபாடுகளைக் குறிப்பதில் முன்னிற்பவை 'நீரல்லாத கரைப்பான்கள்' (non-aqueous solvents) ஆகும். சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஆல்கஹாலில் கரைகிறது. இதனுல் உண்டாகும் கரைசலில், அதன் நீர்க்கரைசலில் இருப்பது போன்று, ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகள் இருக்கின்றன. எனவே ஆல்கஹாலில் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் காரப்பண்புகளை உடையது. இந்தக் கரைசலைவிட சோடியம் ஈதாக்ஸைடை (sodium ethoxide) ஆல்கஹாலில் கரைப்பதால் கிடைக்கும் கரைசல் அதிக காரத் தன்மைகளை உடையது. இந்தக் கரைசலில் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகள் இல்லை. மாருக, ஈதாக்ஸைடு அயனிகள் (EtO^-) உள்ளன. அமீன்களை ஆல்கஹாலில் கரைப்பினும் இந்த ஈதாக்சைடு அயனிகள் சிறிதளவு உண்டாகின்றன. எனவே, ஆல்கஹாலில் கரைந்துள்ள ஒரு காரத்தை OH^- அயனிகளைக் கொண்டு வரையறுப்பதைவிட EtO^- அயனிகளைக் கொண்டுவரையறுப்பது சாலச் சிறந்ததாகும்.

ஆல்கஹாலில் எழுவது போன்ற நிலையே நீரல்லாத மற்றக் கரைப்பான்களிலும் நிலவுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நீர்ம அம்மோனியா (liquid ammonia) வைக் கூறலாம். இதில் கரைந்துள்ள காரங்களில் மிகவும் வலிவுள்ள காரங்கள் உலோக அமைடு

கள் (metallic amides) ஆகும். இந்தக் கரைசல்களில் அமைடு அயனிகள் (NH_2-) உள்ளன. இவையே இந்தக் கரைசல்களின் காரப் பண்புகளுக்குக் காரணம் ஆகும். எனவே நீர்ம அம்மோனியாவில் காரக் கரைசல்களை ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளைக் கொண்டு வரையறுப்பது தவறாகும்; மாறாக, அமைடு அயனிகளைக் கொண்டே வரையறுக்க வேண்டும்.

சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு (Na OH), கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு [$Ca(OH)_2$], மக்னீசியம் ஹைட்ராக்சைடு [$Mg(OH)_2$] ஆகியவற்றின் நீர்க் கரைசல்கள் காரப்பண்புகளை உடையன. இப் பண்புகளுக்குக் காரணம் ஹைட்ராக்சைடு அயனிகள். இந்த அயனிகள் மேற்கண்ட காரங்கள் நீரில் கரையும்போதுதான் தோன்றுகின்றன என்று அர்ரீனியஸ் கொள்கை குறிப்பிடுகிறது. ஆனால் இன்றைய கருத்துப்படி மேற்கண்ட சேர்மங்கள் படிகங்களாக இருக்கும்போதும் அவற்றின் பகுதிக் கூறுகள் அயனிகளாகவே உள்ளன. எனவே இவை நீரில் கரையும்போதுதான் அயனிகளாகப் பிரிகை யுறுகின்றன என்பதை ஏற்றுக் கொள்ள முடியாது.

அர்ரீனியஸ் கொள்கைப்படி நீரில் கரைக்கப்படும் அமிலம் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுகிறது. இதனால் தோன்றும் அயனிகளுக்கும் பிரிகையுறாத அமில மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையில் ஒரு சமநிலை தோன்றுகிறது. எடுத்துக்காட்டு: ஹைட்ரஜன் குளோரைடு. இது நீரில் கரையும்போது நேர் மின்சுமை உடைய ஹைட்ரஜன் அயனிகளாகவும் எதிர் மின்சுமை உடைய குளோரைடு அயனிகளாகவும் பிரிகையுறுகிறது. இப்படித் தோன்றும் அயனிகளுக்கும், பிரிகையுறாத ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையில் சமநிலை தோன்றி நிலவுகிறது.

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

அர்ரீனியஸ் குறிப்பிடும் பிரிகையும், ஹைட்ரஜன் அயனிகள் உண்டாகி நிலவுவதும் இரண்டு நோக்குகளில் ஐயத்திற்குரியன.

1. ஹைட்ரஜன் அயனி (H^+) என்பது உண்மையில் ஒரு புரோட்டான் (proton) ஆகும். இந்த அயனியில் மற்ற எதிர் அயனிகளில் (cations) இருப்பது போன்று எலெக்ட்ரான்கள் இல்லை. இதன் அயனி ஆரம் (ionic radius) ஏறத்தாழ 10^{-13} செ.மீ. ஆனால் மற்ற எதிர் அயனிகளின் ஆரங்கள் ஏறத்தாழ 10^{-8} செ.மீ. என்ற அளவின. எனவே, ஹைட்ரஜன் அயனியின் மின்சுமை, அயனி ஆரம் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதம் மற்ற எதிர் அயனிகளின் விகிதத்தைக் காட்டிலும் மிகுதியாகும். இத்தகைய அதிக விகிதத்தை உடைய அயனிகள் நீர்க்

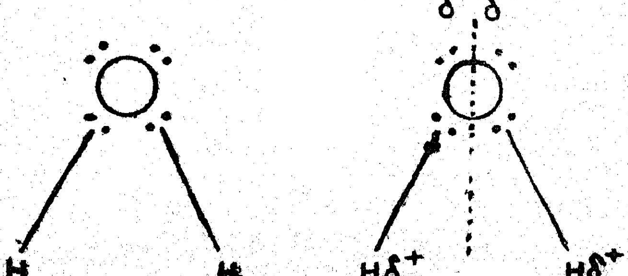
கரைசல்களில் தனித்தஅயனிகளாக நிலவமுடியாது. மாறாக, அவற்றைச் சூழ்ந்து நீரின் மூலக்கூறுகள் இணைந்து கொள்ளும். இந்த நிகழ்ச்சி நீரேற்றம் எனப்படும். இதிலிருந்து அர்ரீனியஸ் குறிப்பிடும் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் அமிலத்தின் நீர்க் கரைசல்களில் தனித்த அயனிகளாக நிலவுவதில்லை என்பது விளங்கும்.

ஒரு புரோட்டான் நீர் மூலக்கூறு ஒன்றுடன் கூடும் நிகழ்ச்சி வெப்பம் உமிழ் வினையாகும் (exothermic reaction). இந்த வினையில் இப்படி 2,88,000 கலோரிகள் கிராம்மோல்$^{-1}$ வெப்பம் வெளியாகிறது என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது (நிறமாலை அளவீடுகளில் இருந்து) மேலும் ஒரு நீர்க்கரைசலில் இருந்த மொத்த மூலக்கூறுகளில் நீரேற்றம் அடையாதிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் பகுதியை, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம்.

$$\frac{\text{நீரேற்றம் அடையாத மூலக்கூறுகள்}}{\text{மொத்த மூலக்கூறுகள்}} = e^{-E/RT}$$

இதில் E என்பது நீரேற்றம் நிகழ்கையில் வெளியாகும் வெப்பத்தின் அளவு. இப்படிக் கணக்கிடின் நீர்க்கரைசலில் இருந்த புரோட்டான்களில் ஏறத்தாழ 10^{-190} பங்கு மட்டுமே நீரேற்றம் அடையாதவை என்று தெரிகிறது. இந்த அளவு மிகமிகக் குறைவாதலின் தள்ளத் தக்கதாகும். எனவே நீர்க்கரைசலில் உள்ள புரோட்டான்கள் தனித்து இருப்பதில்லை என்றும், அனைத்தும் நீரேற்றம் அடைகின்றன என்றும் அறிகிறோம்.

நீரின் மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களில் பகுதி மின்சுமையும் (partial charge) இரண்டு பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இணைகளும் (unshared electron pair) உள்ளன. (படம் 1·1).



[படம் 1·1]

நீர்போன்ற பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இணைகள் உள்ள மூலக்கூறுகளால் ஆன மற்றக் கரைப்பான்களிலும் புரோட்டான்கள் கரைப்பான் ஏற்றத்திற்கு (solvation) உள்ளாகின்றன.

தனித்த புரோட்டான்கள் மின் இறக்கக் குழாய்களில் (discharge tubes) உட்கரு வினைகளில் (nuclear reactions) தோன்றுகின்றன; மிகக் குறைந்த அழுத்தங்களில் உள்ள வாயுக்களில் நிலவுகின்றன. இருப்பினும், நீரில் தனித்து நிலவமுடியாது என்பதை மேற்கண்ட விவரிப்புகள் காட்டுகின்றன. எனவே அர்ரீனியஸ் கொள்கை கூறுவதுபோல் அமிலங்களின் தனிச் சிறப்புப் பண்புகளுக்குப் புரோட்டான்கள் (அதாவது, ஹைட்ரஜன் அயனிகள்) காரணமாக இருக்க முடியாது என்பதை நாம் அறிகிறோம்.

2. அணு அமைப்புகள்பற்றிய இன்றைய கொள்கைப்படி ஓர் அணுவில் உள்ள முதல் வட்டம் (shell) இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைக் கொள்ளக் கூடியது. இப்படி இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பின், அது ஹைட்ரஜன் அணுவின் உலைவிலா அமைப்பு (stable structure) ஆகும். எனவே, ஹைட்ரஜன் அணு அதன் உலைவிலா அமைப்பிற்கு மாறும் இயல்புடையது.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு நீரில் கரையும்போது அதன் மூலக்கூறுகள் பிரிகையுறுவதால் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் (H^+) உண்டாவதாக அர்ரீனியஸ் கொள்கை குறிப்பிடுகிறது அல்லவா ? இப்படி ஹைட்ரஜன் குளோரைடில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணு ஹைட்ரஜன் அயனியாக (H^+) மாறுவதற்கு ஆகக்கூடிய அளவிற்கு ஆற்றல், அதாவது முந்துறு விசை (driving force), எந்த வினையிலும் தோன்றுவதில்லை. எனவே, ஹைட்ரஜன் அணு புரோட்டானாக (ஹைட்ரஜன் அயனியாக) மாறுவதில்லை; மாறாக ஹைட்ரைடு அயனியாக (hydride ion) H^- மாறுகிறது. இருப்பினும், எளிமைக்காக H^+ அயனிகள் தோன்றுவதாகவே குறிப்பது வழக்கத்தில் உள்ளது.

2·5. அமிலங்களும் காரங்களும் அயனியாதல்

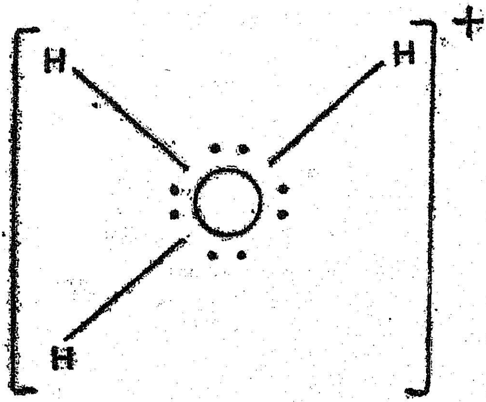
ஹைட்ரஜன் அயனி அல்லது புரோட்டான் நீரேற்றம் அடையாமல் நீர்க்கரைசலில் நிலவ முடியாது என்பதால், ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதலை அதற்கும் நீரின் மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையில் ஏற்படும் வினை என்று குறிப்பிடலாம் :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

இந்த வினையில் தோன்றுவதாகக் குறிக்கப்படும் H_3O^+ அயனி ஆக்ஸோனியம் அயனி (oxonium ion) ஹைட்ராக்ஸோனியம்

அயனி (hydroxonium ion) ஹைட்ரோனியம் அயனி (hydronium ion) என்று பல பெயர்களால் குறிப்பிடப்படும்.

H_3O^+ அயனியின் அமைப்பில் மூன்று சக பிணைப்புகளும் (covalent bonds) ஆக்ஸிஜனைச் சூழ்ந்து எட்டு எலெக்ட்ரான்களும் (octet of electrons) உள்ளன.



[படம் 2]

இந்த அமைப்பினை அம்மோனியம் அயனியுடன் (ammonium ion) NH_4^+ ஒப்பிடின், ஒரு நெருங்கிய ஒற்றுமை புலனாகிறது. இந்த ஒற்றுமையை அடிப்படையாகக் கொண்டு, இந்த அயனி பொதுவாக ஹைட்ரோனியம் அயனி என்றே குறிப்பிடப்படுகிறது.

ஹைட்ரோனியம் அயனிக்கும், அம்மோனியம் அயனிக்கும் இடையில் உள்ள ஒற்றுமை பர்க்குளோரிக் அமில மோனோஹைட்ரேட்டின் (monohydrate of perchloric acid) பண்புகளைக் கருதின், உறுதியாகிறது. இதன் படிகங்கள் அம்மோனியம் பர்க்குளோரேட்டின் [NH_4^+] [ClO_4^-] படிகங்களை ஒத்த வடிவம் உடையன (isomorphous). எனவே, பர்க்குளோரிக் அமில மோனோஹைட்ரேட் என்பது ஹைட்ரோனியம் பர்க்குளோரேட் [OH_3^+] [ClO_4^-] ஆகும்.

மேலும் H_3O^+ அயனிகள் உருவாதலையும் நிலவுதலையும் நீர்ம கந்தக-டை-ஆக்ஸைடைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்பட்ட சில ஆய்வுகள் தெளிவாக்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நீர்ம கந்தக-டை-ஆக்ஸைடில் (liquid sulphur dioxide) நீர் மிகமிகச் சிறிதளவே

கரைகிறது; ஆனல், ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மிகுதியாகக் கரைகிறது. இதனல் கிடைக்கும் கரைசல் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லே. இந்தக் கரைசலில் நீர் கரைகிறது. இதனல் கிடைக்கும் முடிவான கரைசல் மின்சாரத்தைக் கடத்துகிறது. கந்தக-டை-ஆக்ஸைடில் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமான எண்ணிக்கையுள்ள நீர் மூலக்கூறுகள் இக்கரைசலில் கரைவதாகக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இப்படி முன் கிடைத்த கரைசல் மின்கடத்தாக் கரைசல் ஆகவும், முடிவாகக் கிடைத்த கரைசல் மின்கடத்தும் கரைசலாகவும் இருப்பதைக் கீழ்க்கண்ட வினை நிகழ்ந்து H_3O^+ அயனிகள் தோன்றுவதாகக் கொண்டால், எளிதில் விளக்கலாம் :

$$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$$

புறச்சிவப்பு நிறமாலே காட்டி (infra-red spectroscopy)யைப் பயன்படுத்திச் செய்யப்பட்ட ஆய்வுகள் 1957-ல் வீரியமிக்க அமிலங்களின் நீர்க் கரைசல்களில் H_3O^+ அயனிகள் நிலவுவதை முடிவாக நிரூபித்துள்ளன.

ஒரு புரோட்டான் நீரேற்றம் அடைகையில் அதனுடன் நீரின் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் (hydrogen bonds) மூலமே இயைகின்றன. எனவே, அமிலக் கரைசலின் செறிவு, வெப்பநிலே ஆகியவற்றைப் பொறுத்து ஒவ்வொரு புரோட்டானுடனும் பல்வேறுபட்ட எண்ணிக்கையுள்ள நீரின் மூலக்கூறுகள் இயைந்து பல்வேறுபட்ட ஹைட்ரோனியம் அயனிகள் தோன்றக் கூடும். இப்படி உண்மையில் அமில-நீர்க் கரைசல்களில் $[H_5O_2]^+$, $[H_7O_3]^+$, $[H_9O_4]^+$ முதலிய அயனிகள் இருக்கக்கூடும். இருப்பினும், எளிமைக்காக $[H_3O^+]$ என்ற வாய்பாடே நீரேற்றமுற்ற ஹைட்ரஜன் அயனியைக் குறிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

மேற்கண்ட விவரிப்புகளின் அடிப்படையில் ஒரு புரோட்டானுள்ள அமிலம் (mono protanic acid) **HA**, நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதலேப் பின்வரும் சமன்பாட்டில் குறிக்கலாம் :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

எனவே, ஓர் அமிலம் என்பது நீரில் பிரிகையுற்று நீரேற்றமுற்ற புரோட்டான் அல்லது ஹைட்ரோனியம் அயனியை வழங்கும் சேர்மம் ஆகும்.

அம்மோனியா நீரில் கரையும்போது ஹைட்ராக்ஸில் அயனி தோன்றுதலேப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

எனவே, அம்மோனியா போன்ற வீரியம் குறைந்த காரங்கள் நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதலைப் பொதுவாக, கீழ்க்கண்டபடி குறிக்கலாம் :

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

2·6. முடிவுரை

அர்ரீனியஸ் கொள்கை இதுவரை கண்டதுபோல் அமிலங்களின் நீர்க்கரைசல்களுக்கும், காரங்களின் நீர்க்கரைசல்களுக்கும் மட்டுமே பொருந்துகின்றது. ஆனால், மற்றக் கரைப்பான்களில் அமிலப்பொருள்கள் கரைந்திருக்கும் கரைசல்களில் காணப்படும் அமிலப்பண்புகளையும், காரப்பொருள்கள் கரைந்திருக்கும் கரைசல்களின் காரப்பண்புகளையும் இது விளக்குவதில்லை. எனவே, நீரல்லாத கரைப்பான்களில் நிகழ்த்தப்பட்ட எண்ணிறந்த ஆய்வுகளும், அந்தக் கரைசல்களில் நிகழும் வினைகளை அமில-கார இயற்பாடுகள் என்று கொண்டே விளக்கமுடியும் என்ற நிலையும் அமிலங்கள் காரங்கள்பற்றிய முழு விரிவான, நிறைவான கொள்கை ஒன்றின் தேவையை வலியுறுத்தின. இதனால் தோன்றிய அமிலம் காரம் பற்றிய கொள்கைகளில் இரண்டு இன்று வழக்கில் உள்ளன. அவை :

1. பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை.
2. லூயிஸ் எலெக்ட்ரான் கொள்கை.

3. பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை

3·1. அறிமுகம்

ஓர் அமிலம் நீரில் கரைந்து கரைசலாகும்போது அயனிகளாகப் பிரிவை அடைகிறது. இதுபோல் ஒரு காரம் நீரில் கரைந்து கரைசலாகும்போது அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது. இப்படி ஓர் அமிலம் (எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு) நீரில் கரையும்போது நிகழும் வினை, ஒரு காரம் (எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியா) நீரில் கரையும் வினைக்கு எதிர் முரணானது. இதனை அமிலம், காரம் ஆகியன நீரில் கரைதலைக் குறிக்கும் கீழ்க்காணும் சமன்பாடுகள் குறிக்கின்றன :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

இந்தச் சமன்பாடுகளைக் கருத்தில் கொண்டு ஆய்ந்தால், குறிப்பிடத்தக்க சுவையான உண்மை ஒன்று புலனாகிறது. ஓர் அமிலம் (HA) நீரில் கரையும்போது அதன் ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் நீரின் மூலக்கூறுகளுக்கு ஒரு புரோட்டானை (H^+) வழங்குகிறது. இது போல், ஒரு காரம் (BOH) நீரில் கரையும்போது அதன் மூலக்கூறு ஒவ்வொன்றும் நீரின் மூலக்கூறுகளிலிருந்து ஒரு புரோட்டானைப் பெறுகிறது. இந்த உண்மையை அடிப்படையாகக் கொண்டு 1923-ஆம் ஆண்டில் பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி (J. N. Bronsted - T. M. Lowry) என்ற இருவர் முறையே கோப்பன்ஹேகனிலும் (Copenhagen) கேம்பிரிட்ஜிலும் (Cambridge) தனித்தனியே

அமிலம், காரம் ஆகியனபற்றிய ஒரே கொள்கையை வெளியிட்டனர்.

3·2. பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை

அமிலம், காரம் ஆகியனபற்றிய பிரான்ஸ்டெட், லௌரி ஆகிய இருவரின் கொள்கை அவர்கள் பெயராலேயே 'பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை' என்று அழைக்கப்படுகிறது. இது சுருக்கமாக, பிரான்ஸ்டெட் கொள்கை (Bronsted theory) என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இந்தக் கொள்கை அமிலத்தையும் காரத்தையும் கீழ்க்கண்டபடி வரையறுக்கிறது :

'அமிலம் என்பது வேறு ஒரு பொருளுக்குப் புரோட்டானை வழங்கும் ஒரு பொருள்.'

'காரம் என்பது வேறு ஒரு பொருளிடத்திருந்து புரோட்டானை ஏற்கும் ஒரு பொருள்.'

இந்த வரையறையைச் சுருக்கமாகக் கூறின்,

'அமிலம் என்பது ஒரு புரோட்டானை வழங்கும் பொருள்'

'காரம் என்பது ஒரு புரோட்டானை ஏற்கும் பொருள்'

என்னலாம். பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கையால் வழங்கப்படும் இந்த வரையறைகளில் குறிப்பிடப்படும் புரோட்டான் என்பது ஒரு ஹைட்ரஜன் அயனி (H^+) ஆகும். இது ஏதோ ஓர் அணுவின் உட்கருவில் இருந்து பெறப்படும் புரோட்டான் அன்று.

பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை வழங்கும் இந்த வரையறைகளைக் கருத்தில் கொண்டு நோக்கின், அமிலங்களின் அமிலப் பண்புகளுக்கும், காரங்களின் காரப்பண்புகளுக்கும் காரணம் அவற்றின் மூலக்கூறுகளே என்பது விளங்கும்.

அமிலத்திற்கான பிரான்ஸ்டெட் வரையறை பழங்கொள்கைகளால் வகுக்கப்பட்ட வரையறைகளைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளது. இதனுல் பழங்கொள்கைகளால் அமிலம் என்று வரையறுக்கப்பட்ட பொருள்கள் அனைத்தையும் இந்தக் கொள்கை அமிலமாகக் கருதுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பின்வரும் அமிலங்கள் கீழ்க்காணும்படி புரோட்டானை வழங்கி அமிலமாகின்றன.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{=}$$

இவை தவிர, அர்ரீனியஸ் கொள்கை அமிலம் என்று குறிப்பிட்ட பல மூலக்கூறுகளையும் அயனிகளையும்கூட இந்தக் கொள்கை அமிலங்கள் என்று கருதுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நீர், அம்மோனியம் அயனி, அறு அமீன் கோபால்ட் (III) அயனி (hexammine-cobalt III ion) போன்ற அமிலங்கள் ஆகும். இவற்றின் அமில வினைகளைப் பின்வரும் சமன்பாடுகள் குறிக்கின்றன:

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

$$NH_4^+ \rightarrow H^+ + NH_3$$

$$[CO(NH_3)_6]^{3+} \rightarrow H^+ + [CO(NH_3)_5 NH_2]^{2+}$$

ஹைட்ரஜன் உள்ள வேறு சில சேர்மங்கள் வீரியமிக்க காரங்களின் முன்னிலையில் நீரல்லாத கரைப்பான்களில் கரைந்து கரைசலாகும்போது காரங்களுக்குப் புரோட்டானை (H+) வழங்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காண்பவைகளைக் குறிப்பிடலாம். நீர்ம அம்மோனியாவில் :

$$NH_3 \rightarrow H^+ + NH_2^-$$

நீர்ம சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் :

$$H_2 \rightarrow H^+ + H^-$$

டொலுயீனில் :

$$C_6H_5CH_3 \rightarrow H^+ + C_6H_5CH_2^-$$

இப்படி நீர்ம அம்மோனியாவில் அம்மோனியாவும் நீர்ம சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் ஹைட்ரஜனும் டொலுயீனில் மெத்தில் பென்சீனும் அயனிகளாகப் பிரிகையுறும் வினைகள் தானுக அயனியாகும் (spontaneous ionisation) வினையல்ல ; மாருக, இவற்றை அணுகும் காரத்தின் மூலக்கூறுகளாம். இவற்றின் மூலக்கூறுகள் ஒவ்வொன்றிலிருந்தும் ஒரு புரோட்டானைப் பிரித்தெடுப்பதால் இவை அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகின்றன. இருப்பினும், இவற்றின் மூலக்கூறுகள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு புரோட்டானை வழங்குவதால் இவற்றையும் பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கை அமிலம் என்று கருதுகிறது.

காரத்திற்கான பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி வரையறை அடிப்படையில் பழைய வரையறைகளில் இருந்து வேறுபட்டது. இருப்பினும், பழைய வரையறைகளால் காரம் என்று வகைபடுத்தப்பட்ட பொருள்கள் அனைத்தையும் இந்தக் கொள்கை காரமாகக் கருதுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் ஹைட்

ராக்ஸைடு போன்றன. இவை தவிர, புரோட்டான்களுடன் கூடிச் சிறிதளவு பிரிகையுறக் கூடிய மூலக்கூறுகளை உண்டாக்கக் கூடிய நேர் அயனிகளையும் (anions) புரோட்டான்களுடன் கூடி நேர் மின்சுமை உடைய அயனிகளை (எதிர் அயனிகளை) உண்டாக்கக் கூடிய மூலக்கூறுகளையும் காரம் என்று இக் கொள்கை கருதுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பின்வரும் நேர் அயனிகள் புரோட்டான் களுடன் கூடிச் சிறிதளவே பிரிகையுறக்கூடிய மூலக்கூறுகளை உண்டாக்குகின்றன. எனவே, இவை காரங்கள் ஆகும் :

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$$
$$SO_4^{=} + H^+ \rightarrow HSO_4^-$$
$$O^{=} + H^+ \rightarrow OH^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$

இதுபோல், அம்மோனியா நீர் ஆகியவற்றின் மூலக்கூறுகள் பின்வருமாறு புரோட்டான்களுடன் கூடி நேர் மின்சுமை உடைய அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. எனவே, இவைகளும் காரங்கள் ஆகும் :

$$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$$
$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$

இவை தவிர, இந்தக் கொள்கை சில எதிர் அயனிகளையும் (cations) காரங்கள் என்று கருதுகிறது. இவற்றினில் புரோட்டானை இழந்த, நீரேற்றமுற்ற எதிர் அயனிகள் (cations) மிகவும் குறிப்பிடத்தக்கன. எடுத்துக்காட்டாக : $Zn(H_2O)_3(OH)^+$

$$Zn(H_2O)_3(OH)^+ + H^+ \rightarrow Zn(H_2O)_4^{++}$$

3·3. இணை அமிலங்கள், இணை காரங்கள்

பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கைப்படி ஓர் அமிலம் அல்லது காரம் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதல் என்பது ஒரு மீள் வினையாகும். இதன் சமநிலையில் மொத்தம் இரண்டு அமிலங்களும் இரண்டு காரங்களும் நிலவுகின்றன. சான்றாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதலைக் குறிப்பிடலாம் :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

முன்னேக்கு வினையில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீரிற்கு ஒரு புரோட்டானை ($H+$) வழங்குகிறது. எனவே, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஓர் அமிலம் ஆகும். இந்த வினையில் ஈடுபடும் நீர் ஹைட்ரஜன் குளோரைடிடத்திருந்து ஒரு புரோட்டானை ஏற்றுக் கொள்கிறது. எனவே, இந்த வினையில் நீர் ஒரு காரம் ஆகும்.

பின்னேக்கு வினையில் (backward reaction) ஹைட்ரோனியம் அயனி (H_3O+) குளோரைடு அயனிக்கு ($Cl-$) ஒரு புரோட்டானை வழங்குகிறது எனவே, ஹைட்ரோனியம் அயனி ஓர் அமிலம் ஆகும். இந்த வினையில் ஹைட்ரோனியம் அயனியிடத்திருந்து குளோரைடு அயனி ஒரு புரோட்டானை ஏற்றுக் கொள்கிறது. எனவே, குளோரைடு அயனி ஒரு காரம் ஆகும்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு (அமிலம்) ஒரு புரோட்டானை வழங்கியதால் குளோரைடு அயனியாக (காரம்) மாறுகிறது. இந்தக் குளோரைடு அயனி (காரம்) ஒரு புரோட்டானை ஏற்பதால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடாக (அமிலம்) மாறுகிறது. இந்த மாற்றங்களைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :

அமிலம் இணைகாரம்

$$HCl \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} Cl^-$$

இதுபோன்று, ஒரு புரோட்டானை இழப்பதால் அல்லது ஏற்பதால் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாறக்கூடிய அமில-கார இரட்டை (acid-base pair) இணை அமில-கார இரட்டை (conjugate acid-base pair) எனப்படும். இந்த வகை இணையைக் கீழ்க் காணும்படி குறிக்கலாம் :

அமிலம் இணைகாரம்

$$HA \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} A^-$$

இதுபோன்று, நீர் (காரம்) ஒரு புரோட்டானை ஏற்பதால் ஹைட்ரோனியம் அயனியாக (அமிலம்) மாறுகிறது. இந்த ஹைட்ரோனியம் அயனி (அமிலம்) ஒரு புரோட்டானை இழப்ப தால் நீராக மாறுகிறது. இந்த மாற்றங்களைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :

காரம் அமிலம்

$$H_2O \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} H_3O^+$$

இப்படி ஒரு புரோட்டானை இழப்பதால் அல்லது ஏற்பதால் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாறக்கூடிய இந்த அமில-கார இரட்டை இணைஅமில-கார இரட்டை ஆகும். இந்த வகை இணையைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :

காரம் இணை அமிலம்

$$B: \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} HB^+$$

எனவே, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீரில் அயனிகளாய்ப் பிரிகையுறுதலைத் தொகுத்துக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :

அமிலம் காரம்

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

இணை இரட்டை

இணை இரட்டை

இந்தச் சமநிலையில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு என்பது குளோரைடு அயனியின் இணைஅமிலமாகவும் (conjugate acid), குளோரைடு அயனி என்பது ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் இணை காரமாகவும் (conjugate base) ஆகும். இதுபோல், நீர் ஹைட்ரோனியம் அயனியின் இணைகாரமாக, ஹைட்ரோனியம் அயனி நீரின் இணைஅமிலமாக ஆகும். இவற்றினில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடை அமிலம்$_1$ என்றும், அதன் இணைகாரமாகிய குளோரைடு அயனியைக் காரம்$_1$ என்றும், ஹைட்ரோனியம் அயனியை அமிலம்$_2$ என்றும், அதன் இணைகாரமாகிய நீரைக் காரம்$_2$ என்றும் கொண்டு மேற்கண்ட சமநிலையைப் பொதுவாக இவ்வாறு குறிக்கலாம் :

அமிலம்$_1$ + காரம்$_2$ $\rightleftharpoons$ அமிலம்$_2$ + காரம்$_1$

இணை இரட்டை

இணை இரட்டை

அமிலங்கள் அல்லது காரங்கள் அயனிகளாகப் பிரிகையுற்று முறையே புரோட்டானை இழக்கும் அல்லது ஏற்கும் இந்த வகை மீள் வினைகள் அனைத்தும் புரோட்டான் இடமாற்ற மீள் வினைகள் எனப்படும். இந்த வகை வினைகள் சமநிலையில் நிலவும் இரண்டு அமிலங்களில் (அமிலம்$_1$ அமிலம்$_2$) வீரியம் குறைந்த அமிலம், இரண்டு காரங்களில் (காரம்$_1$ காரம்$_2$) வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியன உருவாவதற்குச் சாதகமான திசையில் நிகழ்கின்றன

இந்த வகையான மீள் வினைகள் சில நீரில் நிகழ்ந்ததால் தோன்றி நிலவும் சமநிலைகள் அட்டவணை 3-1-இல் குறிக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 3-1

நீரில் அமில–கார சமநிலைகள்

(அமில வலிவு குறைதல் ↓) (கார வலிவு குறைதல் ↑)

அமிலம்$_1$		காரம்$_1$
$HClO_4$		ClO_4^-
HNO_3		NO_3^-
HCl		Cl^-
H_2SO_4		HSO_4^-
H_3PO_4		$H_2PO_4^-$
$HC_2H_3O_2$	காரம்$_2$ அமிலம்$_2$	$C_2H_3O_2^-$
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +$	$Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$
H_2CO_3		HCO_3^-
H_2S		HS^-
NH_4^+		NH_3
HCO_3^-		$CO_3^{=}$
H_2O		OH^-

அட்டவணையில் குறிக்கப்பட்டுள்ள வினைகள் அமிலம்$_1$ நீருடன் புரியும் வினையின் அளவினை அடிப்படையாகக் கொண்டு அமிலத்தின் வலிவும் (strength), காரம்$_1$ ஹைட்ரோனியம் அயனியுடன் புரியும் வினையின் அளவினை அடிப்படையாகக் கொண்டு காரத்தின் வலிவும் கண்டறியப்பட்டு வரிசைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

இந்த அட்டவணையில் குறிக்கப்பட்டுள்ள வினைகள் அமில மூலக்கூறுகளின் அமில வினைச் செயலும், கார மூலக்கூறுகளின் கார வினைச் செயலும், அவற்றின் மின்சுமைகளைப் (electric charges) பொறுத்து அமைவதில்லை என்பதைச் சித்திரிக்கின்றன. மேலும் இந்த அட்டவணையில் இருந்து ஓர் அமிலம் ஒரு காரத்தை நடுநிலையாக்கி உப்பையும் நீரையும் உருவாக்கும் வினை என்பது, பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கைப்படி, நீர் உருவாகக்கூடிய ஒரு புரோட்டான் இடமாற்ற வினையே என்பதும் தெளிவாகிறது.

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

3·4. அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் ஒப்புவலிவுகள்

பிரான்ஸ்டெட் – லெளரி கொள்கைப்படி ஓர் அமிலத்தின் வலிவு என்பது அந்த அமிலத்தின் புரோட்டானை வழங்கும் இயற்சாய்வைப் (tendency) பொறுத்தது. எனவே, ஓர் அமிலத்தின் புரோட்டான் வழங்கும் இயற்சாய்வு அதிகமாக இருப்பின், அந்த அமிலம் வீரியமிக்க அமிலம் ஆகும். குறைவாக இருப்பின், அது வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஆகும். இதுபோல், ஒரு காரத்தின் வலிவு என்பது அந்தக் காரத்தின் புரோட்டானை ஏற்கும் இயற்சாய்வைப் பொறுத்தது. எனவே, காரத்தின் புரோட்டானை ஏற்கும் இயற்சாய்வு அதிகமாக இருப்பின், அது வீரியமிக்க காரம் ஆகும்; குறைவாக இருப்பின், அது வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகும்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, நைட்ரிக் அமிலம், பர்க்குளோரிக் அமிலம் போன்ற சில அமிலங்களின் நீர்க்கரைசல்கள் அதிக அமிலப் பண்புகள் உடையன. மேலும், ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள இந்தக் கரைசல்களின் சமான மின்கடத்து திறன்களின் அளவுகள் இதே செறிவுள்ள அயனிச் சேர்மம் (ionic compound) ஒன்று நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலின் சமான மின்கடத்தும் திறனை ஒத்துள்ளன. இதிலிருந்து அயனிச் சேர்மம் நீரில் முழுமையாகப் பிரிகை அடைதல் போன்று இந்த அமிலங்களும் நீரில் கரையும்போது முழுமையாகப் பிரிகை அடைகின்றன என்பது விளங்கும். எனவே, இந்த அமிலங்கள் நீரில் கரையும்போது இவற்றின் மூலக்கூறுகள் நீருக்குப் புரோட்டானை வழங்கும் வினையும் முழுமை எய்தும்வரை நிகழ்கிறது என்பது பெறப்படும். இப்படி இவை முழுமை எய்தும் அளவிற்குப் புரோட்டானை வழங்குவதால் இவற்றின் புரோட்டான் வழங்கும் இயற்சாய்வு அதிகம் என்பதும், இவை வீரியமிக்க அமிலங்கள் என்பதும் தெளிவாகும்.

அசிட்டிக் அமிலம், ஹைட்ரஜன் சயனைடு போன்ற அமிலங்களின் நீர்க்கரைசல்கள் மிகக் குறைந்த அமிலப் பண்புகள் உடையன. ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள இந்தக் கரைசல்களின் சமான கடத்து திறன்களை, இதே செறிவுள்ள ஏதாவது ஓர் அயனிச் சேர்மம் நீரில் கரைந்து உண்டான கரைசலின் சமான கடத்து திறனுடன் ஒப்பிடின், மிகமிகக் குறைவாகும். எனவே, இந்த அமிலங்கள் நீர்க்கரைசல்களில் சிறிதளவே அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகின்றன எனத் தெரிகிறது. இதனால் இவற்றின் மூலக்கூறுகளில் சில மட்டுமே நீருக்குப் புரோட்டானை வழங்குகின்றன. எனவே, இவை வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் ஆகும்.

கந்தச அமிலம் (sulphurous acid) நைட்ரஸ் அமிலம் (nitrous acid), ஃபாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் (phosphoric acid) போன்ற அமிலங்கள் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், பர்க்குளோரிக் அமிலம் ஆகிய வீரியமிக்க அமிலங்களின் வலிவிற்கும், அசிட்டிக் அமிலம், ஹைட்ரஜன் சயனைடு ஆகிய வீரியம் குறைந்த அமிலங்களின் வலிவிற்கும் இடைப்பட்ட வலிவுகள் உடையனவாகும்.

3·5. வெளிப்படை உண்மைகள்

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஒரு வீரியமிக்க அமிலம். இது எளிதாகவும் உடனடியாகவும் புரோட்டானை வழங்குகிறது. இதனால் இந்த அமிலத்தில் குளோரைடு அயனிக்குப் புரோட்டானை ஏற்றுக் காக்கும் திறன் குறைவு என்பது தெரிகிறது. இப்படிப் புரோட்டானை ஏற்கும் இயற்சாய்வு குறைவாக உள்ள அயனி வீரியம் குறைந்த காரமாகும். ஒரு வீரியமிக்க அமிலத்திலிருந்து ஒரு வீரியம் குறைந்த காரம் தோன்றுகிறது என்ற நிகழ்ச்சியிலிருந்து பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கையிலே வெளிப்படை உண்மைகளில் ஒன்று புலப்படுகிறது. அந்த உண்மை கீழ்க்காண்பதாகும் :

வீரியமிக்க அமிலத்தின் இணைகாரம் வீரியம் குறைந்தது.

இதுபோல்,

வீரியமிக்க காரத்தின் இணைஅமிலம் வீரியம் குறைந்தது.

எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடைக் கருதுவோம் : இது நீரில் மிகுந்த அளவு அயனிகளாப் பிரிகை அடையக்கூடிய அமிலம். சமநிலையில் நிகழும் பின்னோக்கு வினையைவிட, இது அயனிகளாகப் பிரிகை அடையும் முன்னோக்கு வினை அதிக அளவில் நிகழ்கிறது. இது கீழ்க்காணுமாறு குறிக்கப்படுகிறது :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

சமநிலையில் உள்ள கலவையில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம், ஹைட்ரோனியம் அயனி என்ற இரண்டு அமிலங்கள் நிலவுகின்றன. இவை இரண்டும் ஒரு காரத்திற்கு ஒரு புரோட்டானை வழங்குவதில் போட்டியிடுகின்றன. இந்தப் போட்டியில் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வெல்கிறது. எனவே, இந்த இரண்டு அமிலங்களிலும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு அதிக வீரியமிக்க அமிலம் ஆகும். இதுபோல் சமநிலையில் உள்ள கலவையில் நீர், குளோரைடு அயனி என்ற இரண்டு காரங்கள் நிலவுகின்றன. இவை இரண்டும் ஓர் அமிலத்தில் இருந்து ஒரு புரோட்டானை ஏற்கப் போட்டியிடுகின்றன. இந்தப் போட்டியில் நீர் வெல்கிறது,

எனவே, இந்த இரண்டு காரங்களில் நீர் வீரியமிக்க காரம் ஆகும். இதனால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீரில் பிரிகையுறுதல் போன்ற வினைகளைப் பொதுவாகக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம்:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

{வீரியம் மிக்க அமிலம்} + {வீரியம் மிக்க காரம்} {வீரியம் குறைந்த அமிலம்} + {வீரியம் குறைந்த காரம்}

இணை இரட்டை

இணை இரட்டை

ஹைட்ரஜன் குளோரைடுக்குப் பதில் அசிட்டிக் அமிலத்தைக் கருதுவோம்: இது நீரில் மிகச் சிறிதளவே அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகிறது. இதனால் சமநிலையில் அசிட்டிக் அமிலம் அயனிகளாகப் பிரிகையுறும் முன்னேக்கு வினையைவிட, பின்னேக்கு வினை அதிக அளவில் நிகழ்கிறது. இது கீழ்க்காணுமாறு குறிக்கப்படுகிறது :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

சமநிலையில் உள்ள கலவையில் அசிட்டிக் அமிலம், ஹைட்ரோனியம் அயனி என்ற இரண்டு அமிலங்கள் நிலவுகின்றன. காரத்திற்குப் புரோட்டானை வழங்குவதில் இவற்றின் இடையே ஏற்படும் போட்டியில் ஹைட்ரோனியம் அயனி வெல்கிறது. எனவே, இந்த இரண்டு அமிலங்களில் ஹைட்ரோனியம் அயனி அதிக வீரியமிக்க அமிலம் ஆகும். இதுபோல் சமநிலையில் உள்ள கலவையில் நீர், அசிட்டேட் அயனி என்ற இரண்டு காரங்கள் உள்ளன. அமிலத்திடத்திருந்து புரோட்டானை ஏற்பதில் இவற்றினுக்கு இடையே ஏற்படும் போட்டியில் அசிட்டேட் அயனி வெல்கிறது. இதனால் இந்த இரண்டு காரங்களில் அசிட்டேட் அயனி வீரியமிக்க காரம் ஆகும். இதனால் அசிட்டிக் அமிலம் போன்ற வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதலைப் பொதுவாகக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

{வீரியம் குறைந்த அமிலம்} + {வீரியம் குறைந்த காரம்} {வீரிய மிக்க அமிலம்} + {வீரிய மிக்க காரம்}

இணை இரட்டை

இணை இரட்டை

இதுவரை கண்ட இரண்டு வினைகளில் இருந்தும் மற்றோர் உண்மை புலனாகிறது. இந்த வினைகளில் புரோட்டான் இட மாற்றம் அடைகிறது. இதனால் இந்த வகை வினைகள் 'புரோட்டான் இடமாற்ற வினைகள்' (proton transfer reactions) எனப் படும். சமநிலை எய்தப்பட்டபின் இந்த வினைகள் வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியன மிகுதியாகத் தோன்று வதற்குச் சாதகமான திசையில் நிகழ்கின்றன. இதனால் வீரியமிக்க ஓர் அமிலம் ஒரு புரோட்டானை வழங்குவதால் தோன்றும் காரமும், ஒரு வீரியமிக்க காரம் ஒரு புரோட்டானை ஏற்பதால் தோன் றும் அமிலமும் வீரியம் குறைந்தன. இதிலிருந்து பிரான்ஸ்டெட் கொள்கையின் மற்றோர் உண்மை புலனாகிறது :

> புரோட்டான் இடமாற்ற வினைகள் அனைத்தும் வீரியம் குறைந்த அமிலம், வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியன மிகுதியாகத் தோன்றும் வகை யில் நிகழ்கின்றன.

நடுநிலையாக்கல் (neutralisation) நீராற்பகுப்பு (hydrolysis) போன்ற வேறு வகையான புரோட்டான் இடமாற்ற வினைகளிலும் இந்த உண்மை புலனாகிறது. எனவே, பொதுவாகக்கூறின், புரோட் டானை வழங்கக் கூடிய ஒரு பொருளும், புரோட்டானை ஏற்கக் கூடிய ஒரு பொருளும் தொடர்பு கொள்ளும் போதெல்லாம் புரோட்டான் இடமாற்றம் (proton transfer) அல்லது புரோட் டானால் பகுப்பு (protolysis) நிகழ்கிறது. இதனால் மற்றோர் அமில மும், மற்றொரு காரமும் உருவாகின்றன. இப்படி நிகழும் வினை யின் அளவு வினையில் ஈடுபடும் அமிலம், காரம் ஆகியவற்றின் ஒப்பு வலிவுகளைப் பொறுத்தது. தொடக்கத்தில் இருக்கும் அமிலம் காரம் இரண்டும் வினையில் உண்டாகக்கூடிய வினைபொருள்களை விட வீரியமிக்கனவாயின், சமநிலை எய்தப்படும் முன்பே வினை வலது பக்கம் நோக்கி மிகுதியாக நிகழும்.

$$\left\{\begin{matrix}\text{வீரியமிக்க}\\ \text{அமிலம்}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{வீரியமிக்க}\\ \text{காரம்}\end{matrix}\right\} \rightleftharpoons \left\{\begin{matrix}\text{வீரியம்}\\ \text{குறைந்த}\\ \text{காரம்}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{வீரியம்}\\ \text{குறைந்த}\\ \text{அமிலம்}\end{matrix}\right\}$$

மாறாக, தொடக்கத்தில் உள்ள அமிலமும் காரமும் வினையில் தோன்றக்கூடிய வினைபொருள்களை விட வீரியம் குறைந்தன வாயின், வினை வலது பக்கம் நோக்கிச் சிறிதளவே நிகழும்.

$$\left\{\begin{matrix}\text{வீரியம்}\\ \text{குறைந்த}\\ \text{அமிலம்}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{வீரியம்}\\ \text{குறைந்த}\\ \text{காரம்}\end{matrix}\right\} \rightleftharpoons \left\{\begin{matrix}\text{வீரியம்}\\ \text{மிக்க}\\ \text{அமிலம்}\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{வீரியம்}\\ \text{மிக்க}\\ \text{காரம்}\end{matrix}\right\}$$

3·6. ஈரியல்பு பொருள்கள்

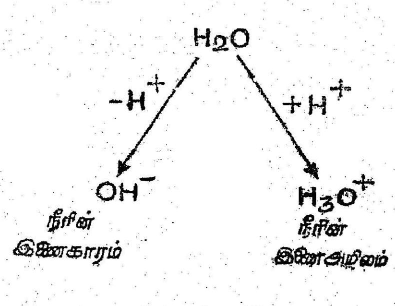
முதுபழங் கொள்கைகள் போன்றே பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கையும் ஒரே சமயத்தில் அமிலமாகவும் காரமாகவும் செயல்படக்கூடிய ஈரியல்பு பொருள்கள் நிலவுவதற்கான காரணத்தை விளக்குகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நீர். கீழ்க் காண்பன போன்ற வினைகளில் இது ஓர் அமிலமாகச் செயல் படுகிறது :

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$H_2O + HPO_4^{=} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$

ஆனால், கீழ்க்காண்பன போன்ற வினைகளில் நீர் ஒரு காரமாகச் செயல்படுகிறது :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + CH_3COO^-$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + HPO_4^{=}$$

இப்படி அமிலமாகவும் காரமாகவும் செயல்படும் ஈரியல்பு தன்மையை (amphoteric nature) கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :



[படம் 3]

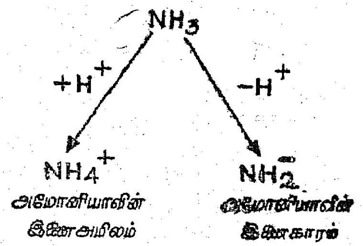
நீர் போன்று அம்மோனியா சில வினைகளில் காரமாகவும், சில வினைகளில் அமிலமாகவும் செயல்படுகிறது. பின்வரும் வினைகள் அம்மோனியா காரமாகச் செயல்படுகிறது என்பதற்கான சான்றாகத் திகழ்கின்றன :

$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

ஆனால், அம்மோனியா ஒரு புரோட்டானை இழந்து அயனியாக (NH_2^-) மாறும் கீழ்க்காணும் வினை அம்மோனியா அமிலமாகச் செயல்படுகிறது என்பதற்குச் சான்றாகத் திகழ்கிறது :

$$NH_3 \rightarrow H^+ + NH_2^-$$

அம்மோனியாவின் இந்த ஈரியல்பு தன்மையைக் கீழ்க்காணும் வகையில் தொகுத்துக் குறிக்கலாம் :



[படம் 4]

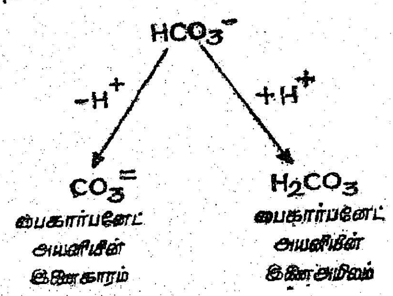
நீர் போன்றே பைகார்பனேட் அயனி (HCO_3^-) சில வினைகளில் அமிலமாகவும் சில வினைகளில் காரமாகவும் செயல்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பைகார்பனேட் அயனி புரோட்டானை இழந்து கார்பனேட் அயனியாக மாறும் வினையில் அமிலமாகச் செயல்படுகிறது.

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{=}$$

ஆனால், இந்த பைகார்பனேட் அயனி ஒரு புரோட்டானை ஏற்றுக் கார்போனிக் அமிலமாக (**carbonic acid**) மாறும் வினையில் காரமாகச் செயல்படுகிறது.

$$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$$

பைகார்பனேட் அயனியின் ஈரியல்பு தன்மையைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம் :



[படம் 5]

3·7. முடிவுரை

சில வகையான கரைப்பான்களில் சில பொருள்கள் அமில-கார அமைப்புகளாக நிலவுகின்றன என்று கருதப்பட்டு வந்தன. ஆனால், பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை அவற்றை ஏற்றுக் கொள்ளவில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, கந்தக - டைஆக்சைடு. இதில் நீர்ம நிலையில் கீழ்க்காணும் வகையில் பிரிகை நிகழ்வதாகக் கருதப் படுகிறது :

$$2\,SO_2 \rightleftharpoons SO^{++} + SO_3^{=}$$

இதனால் தோன்றும் எதிர் அயனி (cation) இந்தக் கரைப் பானில் அமிலங்களின் சிறப்புப் பண்புகளுக்கும், நேர் அயனி (anion) காரங்களின் சிறப்புப் பண்புகளுக்கும் காரணமாகும் என்றும் கருதப்பட்டது. இதன் காரணமாகத்தான் நீர்ம கந்தக-டைஆக்ஸைடில் தயனைல் குளோரைடு (thionyl chloride) அமிலம் என்றும், பொட்டாசியம் சல்பைட் (potassium sulphite) காரம் என்றும் கருதப்பட்டு வருகின்றன. ஆனால் பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை குறிப்பிடும் புரோட்டான் இடமாற்றம் எதுவும் இந்த வினைகளில் நிகழ்வதில்லை. எனவே, பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கைப்படி இவற்றினை அமிலம் என்றோ அல்லது காரம்என்றோ வகையீடு செய்ய முடியாது.

புரோட்டான் இடமாற்றம் எதுவும் ஏற்படாமலேயே அமில-கார அமைப்புகளாக நிலவும் சில அமைப்புகளை பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கை மேற்கண்டபடி விளக்க இயலாத நிலையில் நிற்கிறது. இந்தக் கொள்கையின் குறைபாடுகளைக் களைந்து இவ்வகை அமைப்புகளையும் உள்ளடக்கிய வரையறைகளை வழங்குகிறது லூயிஸ் கொள்கை (Lewis concept).

4. அமில காரங்களின் ஒப்பு வலிவுகள்

4·1. அறிமுகம்

பிரான்ஸ்டெட் – லெளரி கொள்கை ஓர் அமிலத்தின் வலிவு அதன் புரோட்டான் வழங்கும் இயற்சாய்வையும் (tendency), ஒரு காரத்தின் வலிவு அதன் புரோட்டான் ஏற்கும் இயற்சாய்வையும் பொறுத்தது என்று கூறுகிறது. இதனை நாம் முந்தைய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். ஒரு பொருளின் புரோட்டான் வழங்கும் அல்லது ஏற்கும் இயற்சாய்வை அப் பொருள் அயனிகளாகப் பிரிகையுறும் மீள்வினையின் சமநிலை மாறிலியை (equilibrium constant) அளந்து அறியலாம். எனவே, அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் ஒப்புவலிவுகளைத் (relative strengths) தீர்மானிப்பதில் அவற்றின் கரைசல்களில் நிலவும் சமநிலைகள் பெரும்பங்கு வகிக்கின்றன.

4·2. நீரில் அமில-கார சமநிலைகள்

அமிலங்களுக்கும் காரங்களுக்கும் இடையே நிகழும் பெரும்பாலான வினைகள் மீள்வினைகள். எனவே, இந்த மீள்வினைகளில் எய்தப்படும் சமநிலைகளை ஆய்வதற்குப் பொருண்மை தாக்க விதியை (Law of Mass Action) பயன்படுத்த வேண்டும். இப்படிப் பயன்படுத்திப் பெறப்பட்ட வெளிபாடுகள் (expressions) தாங்கல் கரைசல் (buffer solution) நிறங்காட்டிகள் (indicators) என்ற பல்வேறு தலைப்புகளில் காணக்கிடக்கின்றன. இருப்பினும், அனைத்துச் சமநிலைகளையும் கீழ்க்காணும்படி எழுத முடியும் ஆதலின், இவை அனைத்தின் அடிப்படைத் தத்துவமும் ஒன்றே ஆகும் :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

4·3. சமநிலை மாறிலி

அமில-கார வினைகள் அனைத்தையும் பொதுவாகப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :

$$\text{அமிலம்}_1 + \text{காரம்}_2 \rightleftharpoons \text{அமிலம்}_2 + \text{காரம்}_1$$

அல்லது

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

இதில்,

A_1 — அமிலம்$_1$

A_2 — அமிலம்$_2$

B_1 — காரம்$_1$

B_2 — காரம்$_2$

இந்தச் சமநிலைக்குப் பொருண்மை தாக்க விதியைப் பயன்படுத்தின்,

$$K = \frac{[A_2]\,[B_1]}{[A_1]\,[B_2]} \qquad \text{............... } 4\text{-}1$$

இதில்,

K என்பது சமநிலைமாறிலி

$[A_2]$ என்பது A_2-ன் செறிவு

$[B_1]$ என்பது B_1-ன் செறிவு

$[A_1]$ என்பது A_1-ன் செறிவு

$[B_2]$ என்பது B_2-ன் செறிவு

சமன்பாடு 4·1ஆல் குறிக்கப்படும் சமநிலை மாறிலியின் (K) மதிப்பு, கரைப்பானின் இயல்பு வெப்பநிலை ஆகிய இரண்டை மட்டுமே பொறுத்தது.

சமன்பாடு 4·1ஐக் கொள்கைவழி (theoritically) வருவிக்கையில், சமநிலையில் நிலவும் அனைத்துப் பொருள்களும் ஏதோ ஒரு வகையான நல்லியல் விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன என்று கற்பிதம் செய்து கொள்ளப்படுகிறது. இதனால் இந்தச் சமன்பாடு மிகவும் நீர்த்த கரைசல்களுக்கு மட்டும்தான் முழுதும் பொருந்துகிறது.

சமநிலையில் நிலவும் பொருள்கள் மின்சாரம் இல்லாத மூலக்கூறுகளாக நிலவினால் அவற்றின் ஒரு துகள் மற்றொரு துகள்மீது செலுத்தும் விசையால் அவற்றின் பண்புகளில் ஏற்படும் விளைவு

மிகமிகக் குறைவு ; தள்ளத்தக்கது. இவ்வகைப் பொருள்கள் ஓரளவு செறிவுவரை நல்லியல் விதிக்குக் கட்டுப்படுகின்றன. ஆனால், சமநிலையில் நிலவும் பொருள்களில் சில அயனிகளாக நிலவின், அவற்றினுக்கிடையே தோன்றும் மின்நிலையியல் விசைகள் அவற்றினுடைய கரைசல்களின் பண்புகளைப் பாதிக்கின்றன. இதனால் இப்பொருள்கள் மிக நீர்த்த கரைசல்களில்கூட நல்லியல் விதி எதற்கும் கட்டுப்படுவதில்லை. இப்படி நல்லியல் விதிக்குக் கட்டுப்படாமல் பொருள்கள் அடையும் விலக்கங்கள் பொதுவாக வினைத்திறன்களை (activity) அல்லது வினைத்திறன் குணகங்களைப் (activity coefficients) பயன்படுத்தி இயம்பப்படும்.

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

என்ற சமநிலையில் உள்ள பொருள்களில் குறைந்தது இரண்டு பொருள்களாவது அயனிகளாக இருக்கும். எனவே, இந்தச் சமநிலைக்கான சமன்பாடு 4-1 அனைத்துச் செறிவுள்ள கரைசல்களுக்கும் முற்றிலும் பொருந்துவதில்லை. மேலும், இந்தச் சமநிலை நிலையான தன்று ; சமநிலை எய்தப்பட்டபின் வேறு ஏதேனும் அயனியைக் கரைசலுடன் சேர்ப்பின், சமநிலை மாறுகிறது.

இந்தக் குறைபாடுகள் இருப்பினும், எளிமைக்காக மேற்கண்ட சமன்பாட்டையே (சமன்பாடு 4-1) நாம் இந்த அத்தியாயம் முழுதும் பயன்படுத்தப் போகிறோம். இந்தச் சமன்பாடு மொத்த அயனிச் செறிவு குறைவாக உள்ள கரைசல்கள் அனைத்திற்கும் ஏறத்தாழப் பொருந்துகிறது. மேலும், மொத்த அயனிச் செறிவு அதிகமாக வேறுபடாதபோது மிக அதிக அயனிச் செறிவுள்ள கரைசல்களுக்கும் இதே வடிவம் உடைய சமன்பாடு பொருந்துகிறது.

4·4. அமிலத்தின் வலிவு

ஓர் அமிலத்தின் வலிவை வரையறுப்பதற்கும், அளப்பதற்கும் சமன்பாடு 4-1 பயன்படுத்தப்படுகிறது. அமில – கார சமநிலைகளில் நிலவும் அமிலம்$_1$ அமிலம்$_2$ - ஐவிட அதிக வீரியமுள்ள அமிலமாயின், வினை கிட்டத்தட்ட முழுமை எய்தும் வகையில் இடமிருந்து வலமாக நிகழ்கிறது. எனவே,

$$\frac{[A_2]\ [B_1]}{[A_1]\ [B_2]} = K$$

என்ற மாறிலியின் மதிப்பு A_1 A_2 என்ற இரண்டு அமிலங்களின் ஒப்புவலிவுகளைத் தருகிறது.

அமிலம்$_2$ - காரம்$_2$ (A_2 - B_2) என்ற இரட்டையைப் படித்தர (standard) அமில–கார இரட்டையாகக் கொண்டு, வெவ்வேறு அமிலங்களுக்கான [A_1] Kயின் மதிப்புகளைக் கணக்கிடல் கூடும். இந்த மதிப்புகளை அந்த அமிலங்களின் வலிவுகளைத் தரும் அளவாகப் பயன்படுத்தலாம். அமிலம்$_2$ - காரம்$_2$ என்ற இரட்டையைப் போல் எந்த அமில–கார இரட்டையையும் படித்தர அமில-கார இரட்டையாகப் பயன்படுத்தி அமிலங்கள் - காரங்கள் ஆகியவற்றின் ஒப்புவலிவுகளைத் தீர்மானிக்கலாம். ஆனால், ஒரு கரைப்பானைக் குறிப்பீடாகக் கொண்டு அமில–கார வலிவுகளைக் கூறுதலே பொருத்தமாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஓர் அமிலம் நீரில் அயனிகளாகப் பிரிகை அடைதலால் தோன்றும் சமநிலை கீழ்க்காண்பதாகும் :

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + OH_3^+$$

இந்தச் சமநிலையை அமிலத்தின் வலிவை வரையறுக்கப் பயன் படுத்தலாம். இதில் $OH_3^+ - H_2O$ என்ற அமில–கார இரட்டை, படித்தர அமில-கார இரட்டையாகக் கொள்ளப்படுகிறது. இந்தச் சமநிலைக்கான சமநிலை மாறிலி,

$$K^1 = \frac{[B]\,[OH_3^+]}{[A]\,[H_2O]} \qquad \text{............ 4-2}$$

இந்தச் சமநிலைமாறிலி K^1 அமிலத்தின் [A] வலிவைக் குறிக்கிறது.

அமிலம் A, நீரில் பிரிகை அடைதலைக் கருதுக. இதுவும் இதே சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது :

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + OH_3^+$$

எனவே நீரில் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி,

$$K = \frac{[B]\,[OH_3^+]}{[A]} \qquad \text{............ 4-3}$$

சமன்பாடுகள் 4-2, 4-3 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின், அமிலத்தின் சமநிலை மாறிலியும் (K^1) பிரிகை மாறிலியும் (K) பெரிதும் ஒத்துள்ளன என்பதும், அவை சமன்பாடு 4–2–ன் பகுதியில் உள்ள H_2O ஆல் மட்டுமே வேறுபடுகிறது என்பதும் விளங்கும். இந்த வேறுபாட்டிற்குக் காரணமான H_2O என்பது நீர்மநிலையில் உள்ள நீரில் இருக்கும் நீர் மூலக்கூறுகளின் செறிவு ஆகும். இதன் மதிப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும் :

$$[H_2O] = \frac{997 \text{ கிராம்/லிட்டர்}}{18 \cdot 0 \text{ கிராம்/லிட்டர்}}$$

$$= 55 \cdot 4 \text{ மோல்/லிட்டர்}$$

ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் உள்ள ஓரளவு நீர்த்த நீர்க் கரைசல்களைக் கருதின், அவற்றில் H_2Oன் மதிப்பு மாறாது உள்ளது. இதனைக் கணக்கில் ஏற்று, சமன்பாடு 4-2-ல் ஈடிட்டால் கிடைப்பது :

$$K = \frac{[B]\,[HO_3^+]}{[A]} \quad \text{.........} \quad 4.4$$

இந்த மாறிலியின் (K) மதிப்பு அமிலம் A யின் வலிவை வரையறுக்கிறது.

நீர்க் கரைசல்களில் நிலவும் ஹைட்ரோனியம் அயனியாகிய H_3O^+ என்பது நீரேற்றமுற்ற புரோட்டானைக் குறிக்கிறது. இதனால் H_3O^+ என்பதற்குப் பதில் H^+ என்ற சுருக்கத்தைப் பயன்படுத்துவதில் தவறில்லை. எனவே, OH_3^+க்குப் பதில் H^+ என்ற சுருக்கமே பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

A என்பது ஒரு கரிம அமிலம் (organic acid) போன்ற ஒரு மின்சுமை இல்லாத மூலக்கூறு என்றும், B என்பது A ஒரு புரோட்டானை வழங்கியபின் உண்டான நேர் அயனி (anion) என்றும் கொண்டால், சமன்பாடு 4.4 அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியைக் குறிக்கும் சமன்பாடாக மாறுகிறது :

$$K = \frac{[B]\,[H^+]}{[A]}$$

4·5. நீரின் அயனிப் பெருக்கம்

அமில—கார சமநிலையில் நிலவும் அமிலம்$_1$ (A) என்பது நீர் எனின், அது கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறது :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

எனவே, நீரின் பிரிகை மாறிலி,

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{.........} \quad 4\text{-}5$$

இதில் H_2O என்பது ஒரு மாறாத வெப்பநிலையில் உள்ள நீர்த்த கரைசல்களில் மாறுவதில்லை. எனவே, சமன்பாடு 4-5 கீழ்க் காணும்படி மாறுகிறது :

$$Kw = [H^+] [OH^-] \qquad \text{........} \quad 4\text{-}6$$

இதில் Kw என்பது நீரின் அயனிப் பெருக்கம் (ionic product of water) எனப்படும். இப்படி நீரின் பிரிகையை அதன் அயனிப் பெருக்கத்தைப் பயன்படுத்திக் கூறுதல் வழக்கத்தில் உள்ளது.

நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்புப் பெரிதும் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுகிறது. சில குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை களில் நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தின் மதிப்புக் கீழ்க்காண்பவை யாகும் :

0° C வெப்பநிலையில் $1{\cdot}0 \times 10^{-15}$
25° C வெப்பநிலையில் $1{\cdot}0 \times 10^{-14}$
100° C வெப்பநிலையில் $1{\cdot}0 \times 10^{-13}$

நீரின் அயனிப்பெருக்கத்தை (Kw) ஏனை அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகளுடன் ஒப்பிட முடியாது. நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தில் இருந்து நீர் மூலக்கூறுகளின் அமில வலிவைக் குறிக்கப் பயன்படும் மாறிலியைப் $\frac{Kw}{[H_2O]}$ பெறலாம். இந்த மாறிலியின் மதிப்புக் கீழ்க் காணும்படி கணக்கிடப்படும் :

$$\frac{Kw}{[H_2O]} = \frac{1{\cdot}0 \times 10^{-14}}{55{\cdot}4}$$

$$= 1{\cdot}8 \times 10^{-16}$$

இந்த மாறிலியின் எண் மதிப்பிற்கு எவ்விதத் தனிமுறைச் சிறப்பும் இல்லை.

4·6. நேர் அயனி, எதிர் அயனி அமிலங்களின் வலிவுகள்

நேர் அயனி அமிலங்களின் (anion acids) வலிவுகளும் அவற் றின் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்புகளில் இருந்தே அறியப்படு கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, $H_2PO_4^-$. இந்த நேர் அயனி அமிலம் கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறது :

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{=} + H^+$$

எனவே, இதன் பிரிகை மாறிலி,

$$K = \frac{[HPO_4^{=}]\,[H^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

இந்த மாறிலி ஃபாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தின் இரண்டாவது பிரிகை மாறிலி எனப்படும். இது $H_2PO_4^-$ அயனியின் அமில வலிவைக் குறிக்கிறது.

எதிர் அயனி அமிலங்களின் (cation acids) வலிவுகளும் அவற்றின் பிரிகை மாறிலிகளின் மதிப்புகளில் இருந்தே அறியப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியம் அயனி (NH_4^+). இந்த எதிர் அயனி அமிலம் கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறது:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

எனவே, இதன் பிரிகை மாறிலி,

$$K = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

இந்த மாறிலி அம்மோனியம் அயனியின் அமில வலிவைக் குறிக்கிறது இந்த மாறிலி மின்சுமை வேறுபாட்டைத் தவிர மற்ற வகைகளில் அசிட்டிக் அமிலத்தின் பின்வரும் பிரிகை மாறிலியை ஒத்துள்ளது :

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

இந்த அமைப்புகளில் நிலவும் ஹைட்ரோனியம் அயனியின் அமில வலிவு கீழ்க்காணும் அதன் பிரிகை மாறிலியால் இயம்பப்படும் :

$$K = \frac{[H_2O][H^+]}{[H_3O^+]}$$

இதில் தொகுதியில் காணப்படும் H^+ என்பது உண்மையில் H_3O^+ன் சுருக்கம் என்று கொண்டால், பிரிகை மாறிலி,

$$K = \frac{[H_2O][H_3O^+]}{[H_3O^+]}$$

$$= [H_2O]$$

$$= 55{\cdot}4$$

இந்த மதிப்பிற்கு அதிக முக்கியத்துவம் எதுவும் இல்லை. இருப்பினும், இந்த மதிப்புள்ள நீர்க்கரைசல்களில் ஹைட்ரோனியம் அயனி $[H_3O^+]$ என்பது ஒரு வீரியமிக்க அமிலம் என்பதை இது குறிக்கிறது.

4·7. காரங்களின் வலிவுகள்

ஓர் அமிலம் ஈடுபடும் புரோட்டான் இடமாற்ற வினைகள் அனைத்திலும் ஓர் இணைகாரம் ஈடுபடுகிறதல்லவா? இதன் காரணமாக, காரங்களின் வலிவுகளைத் தனித்து ஆய வேண்டிய தேவையில்லை. எனவே, கீழ்க்காணும் இரண்டு சமன்பாடுகள் மட்டுமே காரங்கள் அமிலங்கள் ஆகியவற்றின் வலிவுகளை இயம்பப் போதுமானவையாகும் :

$$K = \frac{[A_2]\,[B_1]}{[A_1]\,\,[B_2]}$$

$$K = \frac{[B]\,\,[OH_3+]}{[A]}$$

கீழ்க்காணும் வினை இடமிருந்து வலமாக முழுமையுறும் வகையில் நிகழ்கிறது என்று கொண்டால், A_1 என்பது A_2-ஐவிட அதிக வீரியமிக்க அமிலம் என்பதை அறிவோம்.

$$A_1 + B_2 \rightarrow A_2 + B_1$$

இதுபோல் B_2 என்பது B_1-ஐவிட அதிக வீரியமுள்ள காரம் ஆகும். இதிலிருந்து பொதுவாக ஒரு காரத்தின் வலிவும் அதன் இணை அமிலத்தின் வலிவும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர் விகிதத்தில் அமைகின்றன என்பது விளங்கும் எனவே, ஒரு காரத்தின் வலிவை அதன் இணை அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியின் (K) தலைகீழ் மதிப்பைப் பயன்படுத்திக் கூறலாம். ஆனால், இந்த முறை பொதுவாகப் பின்பற்றப்படுவதில்லை. மாறாக, ஓர் அமில-கார இரட்டையின் வலிவுகளை இயம்ப ஒரே பிரிகை மாறிலி (K) பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஓர் அமில-கார இரட்டையின் K மதிப்பு அதிகமாக இருப்பின், அமிலத்தின் (A) வலிவு அதிகம், காரத்தின் (B) வலிவு குறைவு என்று பொருள்படும்.

4·8. பிரிகை அடுக்குக் குறி

நடைமுறையில் எண்ணிறந்த அமில-கார இரட்டைகள் அடையாளம் காணப்பட்டுள்ளன. ஆய்வுகள் மூலம் தீர்மானிக்கப் பட்ட இவற்றின் K மதிப்புகள் 1 முதல் 1,000,000,000,000 வரை வேறுபடுகின்றன. இதனால் அமில-கார வலிவுகளைக் குறிக்க, பிரிகை மாறிலி K-க்குப் பதில் pK என்ற குறியீடு பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது பிரிகை அடுக்குக்குறி (dissociation exponent) ஆகும். இதனைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு வரையறுக்கிறது :

$$pK = -\log_{10} K \qquad \text{.........} \quad (4.7)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் எதிர்க்குறி இடம் பெற்றிருப்பதால் ஓர் அமில-கார இரட்டையின் pK மதிப்பு அதிகமாயிருப்பின், அந்த அமிலத்தின் வலிவு குறைவாகவும், காரத்தின் வலிவு அதிக மாகவும் ஆகும். இந்த வகையில் இது அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைக் குறிக்கும் pH என்ற குறியீட்டை ஒத்துள்ளது.

$$pK = -\log_{10} K$$
$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

எடுத்துக்காட்டாக, $H_3O^+ - H_2O$ இரட்டை. இதன் pK மதிப்பு $-1 \cdot 7$. இதுபோல் $H_2O - OH^-$ இரட்டை. இதன் pK மதிப்பு $+15 \cdot 7$. இந்த pK மதிப்புகள் H_2O என்பது ஒரு வீரியம் குறைந்த காரம் என்பதையும், OH^- என்பது ஒரு வீரியமிக்க காரம் என்பதையும் தெளிவாக்கும்.

4·9. காரங்களின் வலிவைக் கணக்கிடல்

பழைய முறைகளின்படி ஒரு காரத்தின் வலிவு அந்தக் காரத்தின் நீர்க்கரைசலில் உள்ள ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் செறிவை அளந்து கணக்கிடப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அம்மோனியா. இது நீரில் கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறதல்லவா ?

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

எனவே, நீரில் அம்மோனியாவின் பிரிகை மாறிலி :

$$Kb = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]} \qquad \text{...... (4-8)}$$

அம்மோனியம் அயனி கீழ்க்காணும்படி பிரிகை அடைகிறது :

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

எனவே, அம்மோனியம் அயனியின் (NH_4^+) அமில மாறிலி :

$$K = \frac{[NH_3]\ [H^+]}{[NH_4^+]} \qquad \text{......... (4-9)}$$

நீரின் அயனிப்பெருக்கம் :

$$Kw = [H^+]\ [OH^-] \qquad \text{......... (4-10)}$$

நீரின் அயனிப்பெருக்கத்தை அம்மோனியம் அயனியின் அமில மாறிலியால் வகுப்பின், கிடைப்பது :

$$\frac{Kw}{K} = [H^+]\ [OH^-] \times \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]\ [H^+]}$$

$$= \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$= Kb$$

இப்படி ஒரு காரத்தின் வலிவை அதனுடைய இணை அமிலத்தின் அமில மாறிலியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம் :

4·10. நீராற் பகுப்பு

அம்மோனியம் அயனியின் அமில வலிவினை வரையறுக்கக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படுகிறது அல்லவா ?

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

இது பின்வரும் சமன்பாட்டின் சுருக்கமாகும் :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

இது அம்மோனியம் உப்பினை நீராற் பகுக்கும் வினையை ஒத்தது. இந்தச் சமநிலை நிலவும் கரைசலில் எதிர் அயனிகளுக்குச் சமானச் செறிவுள்ள நேர் அயனிகளும் (anions) உள்ளன. ஆனால், இந்த நேர் அயனிகளுக்குக் குறிப்பிடத்தக்க அளவு அமிலப் பண்புகளோ அல்லது காரப் பண்புகளோ கிடையா. எனவே, இவை இந்த நீராற்பகுப்பு வினையில் நிலவும் சமநிலையில் பங்கு பெறுவதில்லை. இதனால் அம்மோனியம் அயனியின் பிரிகை மாறிலி (K) என்பது உண்மையில் ஓர் அம்மோனிய உப்பின் நீராற்பகுப்பு மாறிலி ஆகும்.

ஒரு விரியம் குறைந்த அமிலத்தின் சோடியம் உப்பினை நீராற் பகுக்கும் வினையையும் இவ்வாறே பாவிக்கலாம். எடுத்துக் காட்டாக, சோடியம் அசிட்டேட் (sodium acetate). இது கரைச்லில் கீழ்க்காணும்படி நீராற்பகுப்பு அடைகிறது :

$$OAC^- + H_2O \rightleftharpoons HOAC + OH^-$$

இந்த வினையில் சோடியம் அயனி பங்கு பெறுவதில்லை. எனவே, சோடியம் அசிட்டேட்டின் நீராற்பகுப்பு மாறிலி கீழ்க் காண்பதாகும் :

$$Kh = \frac{[HOAC]\,[OH^-]}{[OAC^-]} \qquad \ldots\ldots (4.11)$$

அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி :

$$K = \frac{[H^+]\,[OAC^-]}{[HOAC]}$$

நீரின் அயனிப் பெருக்கம் :

$$Kw = [H^+]\,[OH^-]$$

எனவே, நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியால் வகுக்கக் கிடைப்பது :

$$\frac{K_w}{K} = [H^+][OH^-] \times \frac{[HOAC]}{[H^+][OAC^-]}$$

$$= \frac{[HOAC][OH^-]}{[OAC^-]} \quad \ldots\ldots \quad (4\text{-}12)$$

இதனால் சமன்பாடு 4-11, 4-12 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின் கிடைப்பது, சோடியம் அசிட்டேட்டின் நீராற்பகுப்பு மாறிலி :

$$Kh = \frac{K_w}{K}$$

அமில–கார சமநிலைகளை இதுவரை நாம் பண்பின் அடிப்படையில் அணுகினோம். இவற்றினை அளவின் அடிப்படையிலும் அணுகி ஆய்வு செய்யலாம். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக, பின்வரும் சமநிலைகளைக் கருத்தில் கொள்க :

(i) $HOAC + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OAC^-$

(ii) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

(iii) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$

(iv) $OAC^- + H_2O \rightleftharpoons HOAC + OH^-$

இவற்றில் அசிட்டிக் அமிலம், அம்மோனியா, அம்மோனியம் அயனி, அசிட்டேட் அயனி ஆகியவற்றின் செறிவு C என்க. இவற்றின் பிரிகை வீதம் (degree of dissociation) அல்லது நீராற்பகுப்பு வீதம் (degree of hydrolysis) α என்க. இப்பொழுது சமநிலையில் நிலவும் ஒவ்வொன்றின் செறிவும் கீழ்க்காண்பதாகும் :

(i) $\underset{C(1-\alpha)}{HOAC} + H_2O \rightleftharpoons \underset{C\alpha}{H_3O^+} + \underset{C\alpha}{OAC^-}$

(ii) $\underset{C(1-\alpha)}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{C\alpha}{NH_4^+} + \underset{C\alpha}{OH^-}$

(iii) $\underset{C(1-\alpha)}{NH_4^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{C\alpha}{NH_3} + \underset{C\alpha}{OH_3^+}$

(iv) $\underset{C(1-\alpha)}{OAC^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{C\alpha}{HOAC} + \underset{C\alpha}{OH^-}$

எனவே, சமநிலை (i)-இன் சமநிலை மாறிலி,

$$K' = \frac{[H_3O^+][OAC^-]}{[HOAC]}$$

$$= \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$= \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

இப்படி மேற்கண்ட சமநிலைகள் ஒவ்வொன்றின் பிரிகை மாறிலியும் (K')

$$K' = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \text{ ஆகிறது.} \qquad \text{.........} \quad (4\text{-}13)$$

இது (சமன்பாடு:4–13) கரைசலின் நீர்ப்பு (dilution) மிகமிக, பிரிகை வீதம் அல்லது நீராற்பகுப்பு வீதமும் மிகுகிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. இந்தச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, K', C ஆகிய இரண்டின் மதிப்புகளில் இருந்து α–ன் மதிப்பைத் துல்லியமாகக் கணக்கிட முடியும். இதற்கு இந்தச் சமன் பாட்டை இருபடிமுறையில் (quadratic) தீர்க்க வேண்டும். ஆனால், இப்படிக் கணக்கிட வேண்டிய தேவை அரிதாகத்தான் ஏற்படுகிறது.

பிரிகை விதம் அல்லது நீராற்பகுப்பு வீதம் α-ன் மதிப்பை மற்றொன்றுடன் ஒப்பிடின், மிகமிகக் குறைவு, தள்ளத்தக்கது. எனவே, சமன்பாடு 4–13ல் தொகுதியில் உள்ள α–வைத் தள்ளின் கிடைப்பது,

$$K' = C\alpha^2 \qquad \text{.........} \quad (4\text{-}14)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் K', C ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைப் பிரதியிட்டு α–ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். ஆனால், இப்படிக் கிடைக்கும் α-ன் மதிப்பு ஓரளவே துல்லியமானது.

மேற்கண்ட சமன்நிலைகள் அனைத்தின் வலது பக்கத்தில் உள்ள இரண்டின் செறிவையும் $C\alpha$ என்று கொள்கிறோம். இதனால் நாம் $[H^+]$ அல்லது $[OH^-]$ஐ மறைமுகமாகப் புறக்கணிக்கிறோம் இதனால் சமன்பாடு 4–13 மிகவும் துல்லியமானது என்று கொள்ள முடியாது. ஆனால், $[H^+]\ [OH^-] = Kw = 10^{-14}$ என்பதை அறிவோம். எனவே, இரண்டில் ஏதாவது ஒன்றின் செறிவு 10^{-7}ஐ விடக் குறைவாக இருக்க வேண்டும். இதனால் சமன்பாடு 4–13ஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்படும் α–ன் மதிப்புத் தேவையான அளவு துல்லியமானதாகும்.

4·11. தாங்கல் கரைசல்கள்

மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் குறிப்பிடப்பட்ட கரைசல்கள் ஓர் இணை இரட்டையின் (conjugate pair) அமிலப் பொருளை அல்லது காரப் பொருளைக் கரைத்துத் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இப்படிப்பட்ட ஒரு கரைசலில் உள்ள அமிலம் காரம் ஆகிய இரண்டின் விகிதத்தை வேறுபடுத்தி ஒரு பொதுவகையான

கரைசலைத் தயாரிக்கலாம். இத்தகைய கரைசல் 'தாங்கல் கரைசல்' (buffer solution) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிக் அமிலமும் அசிட்டேட் அயனியும் ஏதேனும் செறிவுகளில் (arbitrary concentration) கலந்திருக்கும் கரைசலைக் கருதுக. இந்தத் தாங்கல் கரைசலைக் கீழ்க்காணும் முறைகளில் தயாரிக்கலாம் :

1. அசிட்டிக் அமிலக்கரைசலுடன் சோடியம் அசிட்டேட் கரைசலைச் சேர்த்துக் கலக்குதல்.
2. அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலின் ஒரு பகுதியை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலைச் சேர்த்து நடுநிலையாக்கல்.
3. சோடியம் அசிட்டேட் கரைசலுடன் ஒரு சமான அளவிற்குக் குறைவான ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தல்.

இதுபோல், அம்மோனியாவும் அம்மோனியம் அயனியும் கலந்த தாங்கல் கரைசலைக் கீழ்க்காணும் முறைகளில் தயாரிக்கலாம் :

1. அம்மோனியாக் கரைசலுடன் அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்துக் கலக்குதல்.
2. அம்மோனியாக் கரைசலில் ஒரு பகுதியை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலைச் சேர்த்து நடுநிலையாக்கல்.
3. அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசலுடன் ஒரு சமான அளவிற்குக் குறைவான சோடியம் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தல்.

ஒரு தாங்கல் கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம் :

$$K = \frac{[B][H^+]}{[A]}$$

இந்தச் சமன்பாட்டைப் பின்வருமாறு மாற்றி எழுதலாம் :

$$[H^+] = K\frac{[A]}{[B]} \qquad \text{.........} \quad (4\text{-}15)$$

அதாவது,

$$\log_{10}[H^+] = \log_{10}K + \log_{10}\frac{[A]}{[B]}$$

அல்லது,

$$-\log [H^+] = -\log_{10} K - \log_{10} \frac{[A]}{[B]}$$

எனவே,

$$pH = pK - \log_{10} \frac{[A]}{[B]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4\text{-}16)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் $\frac{[A]}{[B]}$ என்ற விகிதம் 'தாங்கல் விகிதம்' (buffer ratio) எனப்படும். இந்த விகிதத்தைத் தாங்கல் கரைசலைத் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தப்பட்ட பொருள்களின் அளவுகளிலிருந்து நேரடியாகக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 0·4 சமான எடையுள்ள சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடையும் ஒரு சமான எடையுள்ள அசிட்டிக் அமிலத்தையும் கலந்து தயாரிக்கப் பட்டுள்ள தாங்கல் கரைசலைக் கருதுக. இதன்

$$\text{தாங்கல் விகிதம்} = \frac{1 - 0{\cdot}4}{0{\cdot}4}$$

$$= \frac{0{\cdot}6}{0{\cdot}4}$$

$$= 1{\cdot}5$$

இவ்வாறு கணக்கிடப்படும் தாங்கல் விகிதம் pH மதிப்பு ஏறத்தாழ 7 உடைய கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை துல்லியமாக இருக்கிறது. ஆனால் 4க்குக் குறைவான அல்லது 10க்கு அதிகமான pH மதிப்பு உள்ள கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை இப்படிக் கணக்கிடப்படும் தாங்கல் விகிதம் சரியாக இருப்பதில்லை. இதற்குக் காரணம் இக் கரைசல்களில் [A], [B] ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் வாய்பாட்டளவு (stoichiometric) மதிப்புகளில் இருந்து குறிப்பிடத்தக்க அளவு வேறுபடுவதாகும். வாய்பாட்டளவு (stoichiometric) மதிப்புகளை முறையே [A]*, [B]* என்று கொண்டு சமன்பாடு 4-16ல் கீழ்க்காணும் திருத்தங்களைச் செய்யலாம் :

குறைந்த pH உடைய கரைசல்

$$pH = pK - \log_{10} \frac{[A]^* - [H^+]}{[B]^* + [H^+]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4\text{-}17)$$

அதிக pH உடைய கரைசல்

$$pH = pK - \log_{10} \frac{[A]^* + [OH^-]}{[B]^* - [OH^-]} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4\text{-}18)$$

இந்தச் சமன்பாடுகளில் ஏற்றப்பட்டுள்ள திருத்தங்களின் மதிப்புகள் ($[H^+]$, $[OH^-]$) சிறிதாக இருப்பின், அவற்றினைச் சமன்பாடு 4-15-இலிருந்து ஓரளவு துல்லியமாகக் கணக்கிடலாம். மாறாக, இத் திருத்தங்களின் மதிப்புப் பெரிதாக இருப்பின், அவற்றினை 4-17, 4-18 ஆகிய சமன்பாடுகளிலிருந்து இருபடி சமன்பாட்டுத் தீர்வு முறையில் தீர்மானிக்க வேண்டும்.

தாங்கல் கரைசல்களின் $[H^+]$, $[OH^-]$ மதிப்புகளை அவற்றின் [A], [B] மதிப்புகளுடன் ஒப்பிடின், அவை தள்ளத்தக்க அளவில் சிறிதாக உள்ளன. இதனால் தாங்கல் கரைசல்களின் pH மதிப்பிற்கான சமன்பாட்டில் (சமன்பாடு 4-16) திருத்தம் எதுவும் செய்ய வேண்டியதில்லை.

தாங்கல் கரைசல்கள் ஒரு கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவை அல்லது ஹைட்ராக்ஸில் அயனியின் செறிவை நிலைப்படுத்தப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இந்தச் செறிவுகள் 4-15 சமன்பாட்டின்படி [A], [B] ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதத்தைப் பொறுத்தன. எனவே, நீரால் நீர்ப்பினும், அமில அல்லது காரப் பண்புகள் இல்லாத ஒரு கரைசலால் நீர்ப்பினும் இவை மாறுவதில்லை. மேலும், ஒரு தாங்கல் கரைசலுடன் சிறிதளவு வீரியமிக்க ஓர் அமிலத்தை அல்லது காரத்தைச் சேர்ப்பின், அது தாங்கல் கரைசலில் உள்ள A யை B ஆகவும், B யை A ஆகவும் சிறிதளவே மாற்றுகிறது. இதனால் இரண்டிற்கும் இடையேயுள்ள விகிதம் $\left(\frac{[A]}{[B]}\right)$ சிறிதே மாறுகிறது. இதனால் தாங்கல் கரைசலின் pH மதிப்பும் சிறிதளவே பாதிக்கப்படுகிறது. அதாவது, கரைசலின் pH மதிப்பு மாறாது உள்ளது. இது தாங்கல் செயல் (buffer action) எனப்படும்.

தாங்கல் கரைசலின் [A], [B] ஆகியவற்றில் ஏதாவது ஒன்றின் மதிப்பு மிகமிகச் சிறிதாக இருப்பின், தாங்கல் செயல் இல்லாது போகிறது. எனவே தாங்கல் விகிதம் $\left(\frac{[A]}{[B]}\right)$ ஒன்றிலிருந்து

from unity) அதிகமாகக் குறையவோ அல்லது மிகவோ கூடாது. ஒரு தாங்கல் கரைசல், தாங்கல் செயலுடன் திகழ அதன் தாங்கல் விகிதம் 0·1, 10·0 ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்டதாக

இருக்கவேண்டும். அப்பொழுதுதான் அவற்றின் pH மதிப்புகள், pH = pK + 1, pH = pK + 2 என்ற இரண்டு எல்லைகளுக்கு இடைப்பட்டதாக இருக்கும்.

ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம், ஒரு வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகியவற்றின் உப்பு ஒன்றை நீராற் பகுக்கும் வினையிலும் இது போன்ற சிக்கலே எழுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் (HX) அம்மோனியம் உப்பு ஒன்றினைப் பயன்படுத்தி எவ்வாறு கணக்கிடுகள் எளிமையாக்கப்படுகின்றன என்பதை விரிவாகச் சித்திரிக்கலாம்.

அம்மோனியம் உப்பின் மொத்தச் செறிவு c என்க. இந்த உப்பினை நீராற்பகுத்தால் உண்டாகும் அம்மோனியாவின் செறிவு x என்றும், வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின்(HX) செறிவு y என்றும் கொள்க. இப்பொழுது கீழ்க்காணும் சமன்பாடுகள் கணக்கில் வருகின்றன :

$$\left.\begin{array}{ll} 1. & \dfrac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \dfrac{[H^+]x}{c-x} = K_1\,; \\[2ex] 2. & \dfrac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \dfrac{[H^+][c-y]}{y} = K_2\,; \\[2ex] 3. & [H^+][OH^-] = Kw\,; \\[1ex] 4. & [H^+] + (c-x) = [OH^-] + (c-y) \end{array}\right\} \quad \ldots(4\text{-}19)$$

(மின் நடுநிலை நிபந்தனை)

இந்த நான்கு சமன்பாடுகளையும் x, y, $[H^+]$, $[OH^-]$ என்ற நான்கு தெரியாத அளவுகளைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படுத்தலாம். இந்த அளவுகளில் $[H^+]$ன் மதிப்பை h என்று கொண்டு, x-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு *4-19(1)*-ல் இருந்தும், y-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு *4-19(2)*-ல் இருந்தும், $[OH^-]$-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு *4-19(3)*-ல் இருந்தும் கணக்கிடலாம்.

x-ன் மதிப்பு

சமன்பாடு *4-19 (1)*

$$\frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{[H^+]\,x}{c-x} = K_1$$

$$= \frac{hx}{c-x} = K_1$$

$$\therefore hx = K_1(c-x)$$
$$= K_1c - K_1x$$
$$hx + K_1x = K_1c$$
$$\therefore x = \frac{K_1c}{(h+K_1)}$$

y-ன் மதிப்பு

சமன்பாடு 4–19 (2)

$$\frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{[H^+][c-y]}{y} = K_2$$
$$\frac{h(c-y)}{y} = K_2$$
$$hc - hy = K_2y$$
$$\therefore hc = K_2y + hy$$
$$= y(K_2+h)$$
$$\therefore y = \frac{hc}{(K_2+h)}$$

$[OH^-]$-ன் மதிப்பு

சமன்பாடு 4-19 (3)

$$[H^+][OH^-] = Kw$$
$$h[OH^-] = Kw$$
$$\therefore [OH^-] = \frac{Kw}{h}$$

வருவிக்கப்பட்ட x, y, $[OH^-]$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைச் சமன்பாடு 4-19 (4)-ல் பிரதியிட்டால், கீழ்க்காணும் நாற்படி சமன்பாடு (quartic equation) கிடைக்கிறது :

$$h + \left(c - \frac{K_1c}{h+K_1}\right) = \frac{Kw}{h} + \left(c - \frac{hc}{K_2+h}\right)$$

எனவே,

$$h + \left(c - \frac{K_1c}{h+K_1}\right) - \frac{Kw}{h} - \left(c - \frac{hc}{K_2+h}\right) = 0$$

அல்லது

$$hc\,(K_1K_2 - h^2) + (Kw - h^2)(K_1+h)\,(K_2+h) = 0 \quad \text{.........(4-20)}$$

இந்த நாற்படி சமன்பாட்டிற்குத் தீர்வு காணின், h-ன் மதிப்புக் கிடைக்கிறது. இந்த h-ன் மதிப்பைப் பயன்படுத்தி மற்றத் தெரியாத அளவுகள் கணக்கிடப்படுகின்றன.

Kw-ன் மதிப்புக் குறைவு. எனவே $[H^+]$ அல்லது $[OH^-]$-ன் மதிப்பை c-ன் மதிப்புடன் ஒப்பிடின், தள்ளத்தக்கது. இந்த அடிப்படையில் இன்னும் எளிய முறையில் தெரியாத அளவுகளைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக $[OH^-]$ தள்ளத்தக்கது என்க. இதனால் சமன்பாடு 4-19 (4) கீழ்க்காணும்படி மாறுகிறது :

$$[H^+] + (c-x) = c-y$$
$$h + (c-x) = c-y$$

எனவே,

$$h = (c-y)-(c-x)$$
$$= (c-y)-c+x$$
$$= x-y$$

எனவே,

$$x = y+h.$$

இதனால் மேற்கண்ட நாற்படி சமன்பாடு (சமன்பாடு 4-20) முப்படி சமன்பாடாக மாறுகிறது.

$$c(K_1K_2-h_1) - h\,(K_1+h)\,(K_2+h) = 0.$$

மாறாக, $[H^+]$-ன் மதிப்பைத் தள்ளத்தக்கது என்று கொண்டாலும், இதுபோலவே நாற்படி சமன்பாடு முப்படி சமன்பாடாக மாறுகிறது. இதற்குப் பதில் $[H^+]$, $[OH^-]$ ஆகிய இரண்டுமே தள்ளத்தக்கன என்று கொண்டால் சமன்பாடு 4–19 (4) உருமாறிக் கீழ்க்காணும் முடிவு கிடைக்கிறது :

$$x = y$$

மேலும், சமன்பாடுகள் 4-19 (1), 4-19 (2) ஆகியன கீழ்க்காணும் முடிவினைத் தருகின்றன :

$$\frac{x}{c-x} = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{0.5}$$

$$[H^+] = (K_1 K_2)^{0.5}$$

இந்த எளிய சமன்பாடுகள் நீராற் பகுப்பு வீதம், கரைசலின் pH மதிப்பு ஆகியன கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்தன அல்ல என்பதைச் சுட்டுகின்றன.

4·12. நிறங்காட்டிகள்

ஓர் அமைப்புடன் ஒரு தாங்கல் கரைசலைச் சேர்ப்பது என்பது அந்த அமைப்புடன் அதிக செறிவுள்ள அமில - கார இரட்டையைச் சேர்ப்பதாகும். இப்படிச் சேர்த்தல் அந்த அமைப்பில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவையும் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிச் செறிவையும் மாறாமல் இருக்கும்படி காக்கிறது. ஆனால், ஓர் அமைப்புடன் ஒரு நிறங்காட்டியைச் (Indicator) சேர்ப்பது என்பது அந்த அமைப்புடன் மிகச் சிறிதளவுள்ள அமில-கார இரட்டையைச் சேர்ப்பதாகும். இப்படிச் சேர்த்தலால் அமைப்பின் நிலையில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை. இதனால் சேர்க்கப்படும் நிறங்காட்டியில் உள்ள அமில-கார இரட்டையின் ஒப்புச் செறிவைக் கண்டு அந்த அமைப்பின் pH மதிப்பைத் தீர்மானிக்க முடியும்.

பெரும்பான்மையான அமில-கார நிறங்காட்டிகள் மிக வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் (HA) ஆகும். இவை நீர்க்கரைசல்களில் சிறிதளவு அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகின்றன. இவற்றின் மூலக்கூறுகளும் (HA), இவை பிரிகையுறுதலால் தோன்றும் நேர் அயனிகளும் (A^-) ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று குறிப்பிடத்தக்க அளவு நிறத்தால் வேறுபடுகின்றன.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

அல்லது

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

இந்த மீள்வினைக்கான சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} \qquad \text{..............(4-21)}$$

ஓர் அமிலக் கரைசலுடன் இத்தகைய நிறங்காட்டியைச் சேர்ப்பின், சமன்பாடு 4-21ல் $[H^+]$ மிகுகிறது. இதனால் K-ன் மதிப்பு மாறாதிருக்கும்படி காக்க $[A^-]$ குறைகிறது, [HA] அதிகரிக்கிறது. எனவே, மூலக்கூறு HA-இன் நிறம் முனைப்பாகத் தோன்றுகிறது.

ஒரு காரக் கரைசலுடன் இத்தகைய நிறங்காட்டியைச் சேர்ப்பின், வீரியம் குறைந்த ஓர் அமிலத்தின் உப்பு உருவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் இத்தகைய நிறங்காட்டியைச் சேர்ப்பின், அதன் சோடியம் உப்பு உருவாகிறது.

$$HA + NaOH \rightarrow H_2O + NaA$$

உப்பு முழுமையாகப் பிரிகையுற்று அயனிகளாகிறது.

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

இதனால் கரைசலில் நேர் அயனியின் $[A^-]$ நிறம் முனைப்பாகத் தோன்றுகிறது.

சில நிறங்காட்டிகள் வீரியம் குறைந்த காரங்கள் (BOH) ஆகும். இவை நீர்க்கரைசல்களில் சிறிதளவு அயனிகளாகப் பிரிகை அடைகின்றன. இதனால் தோன்றும் எதிர் அயனிகளும் (B^+) இவற்றின் மூலக்கூறுகளும் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று குறிப்பிடத்தக்க அளவு நிறத்தால் வேறுபடுகின்றன.

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

இந்த மீள்வினைக்கான சமநிலை மாறிலி

$$K = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \qquad \text{......(4-22)}$$

ஒரு காரக்கரைசலுடன் இத்தகைய நிறங்காட்டியைச் (BOH) சேர்ப்பின், சமன்பாடு 4-22ல் $[OH^-]$ மிகுகிறது. இதனால் K-ன் மதிப்பு மாறாதிருக்கும்படி காக்கவேண்டி $[B^+]$ குறைகிறது, [BOH] அதிகரிக்கிறது. எனவே, மூலக்கூறு BOH-ன் நிறம் முனைப்பாகத் தோன்றுகிறது.

அமிலக்கரைசலுடன் இத்தகைய நிறங்காட்டியைச் சேர்ப்பின், வீரியம் குறைந்த காரத்தின் குளோரைடு உப்பு உருவாகிறது.

$$HCl + BOH \rightarrow H_2O + BCl$$

உப்பு முழுமையாகப் பிரிகையுற்று அயனிகளாகிறது.

$$BCl \rightarrow B^+ + Cl^-$$

இதனால் கரைசலில் எதிர் அயனியின் (B^+) நிறம் முனைப்பாகத் தோன்றுகிறது.

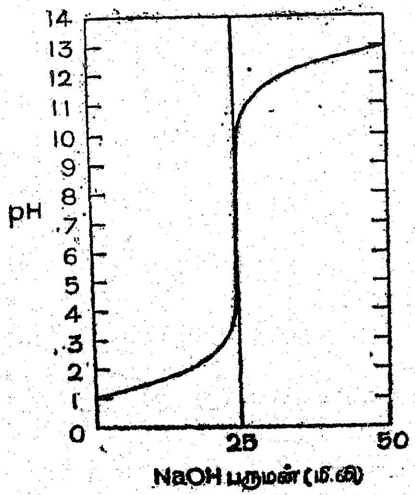
நிறங்காட்டிகள் அனைத்தும் குறையளவு அயனியாகும் மின் பகுளிகளாக (weak electrolytes) இருப்பினும், இவை வலிவில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு வேறுபடுகின்றன. இதன் காரணமாக, ஒவ்வொரு நிறங்காட்டியும் வெவ்வேறு pH வீச்சு (range) உடையது. இந்த வீச்சு எல்லைக்குள் pH இருப்பின், நிறங்காட்டியின் நிறம் மாறுகிறது. இப்படி மாறக் குறைந்தது இரண்டு அலகுகள் (two units) pH வீச்சுத் தேவை என்று ஆய்வுகள் எண்பிக்கின்றன. நடைமுறையில் மிகுதியாகப் பயன்படுத்தப்

படும் நான்கு நிறங்காட்டிகளின் pH வீச்சின் மதிப்புகள் கீழே பட்டியல் செய்யப்பட்டுள்ளன :

எண்	நிறங்காட்டி	pH	நிறமாற்றம்
1.	பினால்ப்தலீன் (Phenolphthalein)	10 – 8	இளஞ்சிவப்பிலிருந்து நிறமின்மை
2.	லிட்மஸ் (Litmus)	8 – 6	நீலத்தில் இருந்து நிறமின்மை
3	மெத்தில் சிவப்பு (Methyl red)	6 – 4	மஞ்சளில் இருந்து இளஞ்சிவப்பு
4.	மெத்தில் ஆரஞ்சு (Methyl orange)	5 – 3	மஞ்சளில் இருந்து இளஞ்சிவப்பு

4·13. தரம்பார்த்தல் வரைகோடுகள்

அமில-கார தரம்பார்த்தல் ஆய்வுகளில் கரைசலின் pH மதிப்பு மாறுகிறது. இப்படிச் சேர்க்கப்படும் முறிப்பானின் (titrant) அளவு மிக மிக, கரைசலின் pH மதிப்பு மாறுவதைக் குறிக்கும் வரைகோடு 'தரம்பார்த்தல் வரைகோடு' எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, 25 மி.லி. பருமனுள்ள 0·1 M HCl கரைசலை



[படம் 6]

0·1 M NaOH கரைசலைக் கொண்டு முறித்துத் தரம் பார்க்கும் ஆய்வில் கிடைக்கும் வரைகோடு படம் 6-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

(அ) தரம்பார்த்தல் வரைகோடுகளை வரைதல் :

தரம்பார்த்தல் ஆய்வு நிகழ்த்தப்படும்போது வெவ்வேறு நிலைகளில் கிடைக்கும் கலவையின் pH மதிப்பை அளந்து, அதனை y அச்சிலும் அவ்வந் நிலைகளில் சேர்க்கப்பட்டிருக்கும் முறிப்பானின் பருமனை x-அச்சிலும் கொண்டு வரைபடத்தில் புள்ளிகளைக் குறித்து இணைப்பின், தரம்பார்த்தல் வரைகோடு கிடைக்கிறது. இப்படி pH-ஐ நேரடியாக அளப்பதற்குப் பதில் வெவ்வேறு நிலைகளில் இருக்கும் கலவையின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவை அளந்து, அந்த அளவுகளில் இருந்தும் pH மதிப்புகளைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக, 25 மி.லி. பருமனுள்ள 0.1M HCl கரைசலுடன் 5 மி.லி. பருமனுள்ள 0.1M NaOH கரைசல் சேர்க்கப்பட்டதாகக் கொள்க. இதனால் ஐந்தில் ஒரு பங்கு அமிலம் NaClஆக மாறுகிறது; கரைசலின் பருமன் 30 மி.லி. ஆக உயர்கிறது. இப்பொழுது எஞ்சியிருக்கும் அமிலத்தின் செறிவு :

$$= 0{\cdot}1 \times \frac{20}{25} \times \frac{25}{30}$$

$$= 0{\cdot}066\text{M}$$

எனவே, கலவையின் $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$

$$= -\log[0{\cdot}066]$$

$$= 1{\cdot}2$$

25 மி.லி. பருமனுள்ள 0·1M HCl கரைசலுடன் 25 மி.லி. பருமனுள்ள 0·1M NaOH கரைசலைச் சேர்ப்பின், அவை ஒன்றையொன்று முறித்துவிடும். இதனால் கிடைக்கும் கலவை நீர்த்த NaCl கரைசல் ஆகும். இதன் pH மதிப்பு 7. இது தூய நீரின் pH மதிப்பு ஆகும். எனவே, இது அமில-கார தரம்பார்த்தல் ஆய்வில் நடுநிலைப் புள்ளி ஆகும்.

நடுநிலைப் புள்ளி எய்தப்பட்ட பின்பும் காரக் கரைசலைச் சேர்ப்பின், கலவையின் pH மதிப்பு உயர்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, 25 மி.லி. பருமனுள்ள 0·1M HCl கரைசலுடன் 30 மி.லி. பருமனுள்ள 0·1M NaOH கரைசல் சேர்க்கப்பட்டதாகக் கொள்க. இப்பொழுது கலவையின் பருமன் 55 மி.லி. ஆகும். இந்தக் கலவையில் உள்ள ஹைட்ராக்ஸில் அயனியின் செறிவு,

$$[OH^-] = \frac{5}{55} \times 0{\cdot}1$$
$$= 9{\cdot}1 \times 10^{-3}\ M$$

நீரின் அயனிப் பெருக்கம் $= Kw = [H^+]\ [OH^-]$
$= 1 \times 10^{-14}$

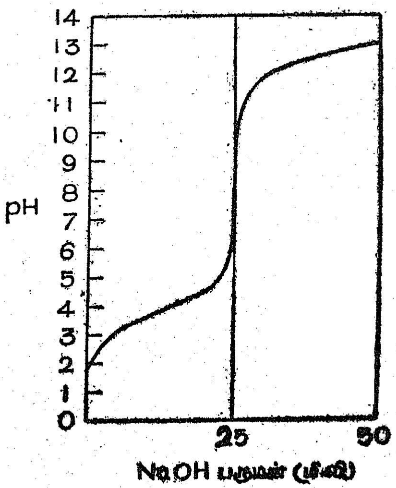
எனவே,

$$[H^+] = \frac{Kw}{[OH^-]} = \frac{[H^+]\ [OH^-]}{[OH^-]}$$
$$= \frac{1 \times 10^{-14}}{9{\cdot}1 \times 10^{-3}}$$
$$= 1{\cdot}1 \times 10^{-12}$$
$$\therefore pH = -\log [H^+]$$
$$= -\log (1{\cdot}1 \times 10^{-12})$$
$$= 11{\cdot}96$$
$$\cong 12$$

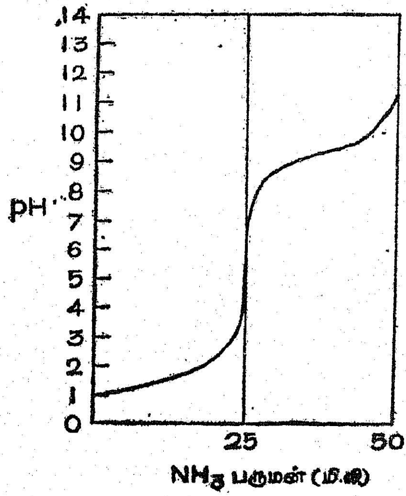
இவ்வாறு 25 மி.லி. 0·1M HCl கரைசலுடன் வெவ்வேறு அளவுள்ள 0.1M NaOH கரைசலைச் சேர்ப்பதால் கிடைக்கும் கலவைகளின் pH மதிப்புகள் (கணக்கிடப்பட்டவை) கீழே தரப் பட்டுள்ளன :

எண்	சேர்க்கப்பட்ட NaOH கரைசலின் பருமன்	pH
1.	0	1·0
2.	5	1·2
3.	20	2·0
4.	24	2·7
5.	24·9	3·7
6.	25	7·0
7.	25·1	10·3
8.	30	12·0
9.	45	12·4
10.	50	12·5

இந்த அளவுகளைப் பயன்படுத்தி வரையப்படும் வரைகோடு படம் 6-ல் காட்டிய வடிவம் உடையது. மற்ற அமில-கார தரம் பார்த்ததில் கிடைக்கும் வரைகோடுகளும் வடிவத்தால் இதனை ஒத்துள்ளன. ஆனால், அவை தரும் முடிவின் அளவுகள் வெவ்வேறானவை. எடுத்துக்காட்டுகள் : படம் 7, 8.



[படம் 7]



[படம் 8]

(ஆ) அமில-காரத் தரம்பார்த்தல் வகைகள் :

அனைத்து அமில - காரத் தரம்பார்த்தல்களையும் பொதுவாக நான்கு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

அவை கீழ்க்காண்பனவாகும் :

(i) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியமிக்க காரம்

(ii) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம்

(iii) வீரியம் குறைந்த அமிலம் × வீரியமிக்க காரம்

(iv) வீரியம் குறைந்த அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம்

0·1M செறிவுள்ள ஓர் அமிலத்தை ஒரு காரத்தால் முறித்துத் தரம் காணும் ஆய்வு நிகழ்த்தப்படும்போது கலவையின் pH மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றங்கள் ஏறத்தாழப் படம் 9-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளன. மேலும், இந்த வரைபடத்தில் பொதுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் நிறங்காட்டிகளின் செயல்படும் வீச்சுகளும் குறிக்கப்பட்டுள்ளன.

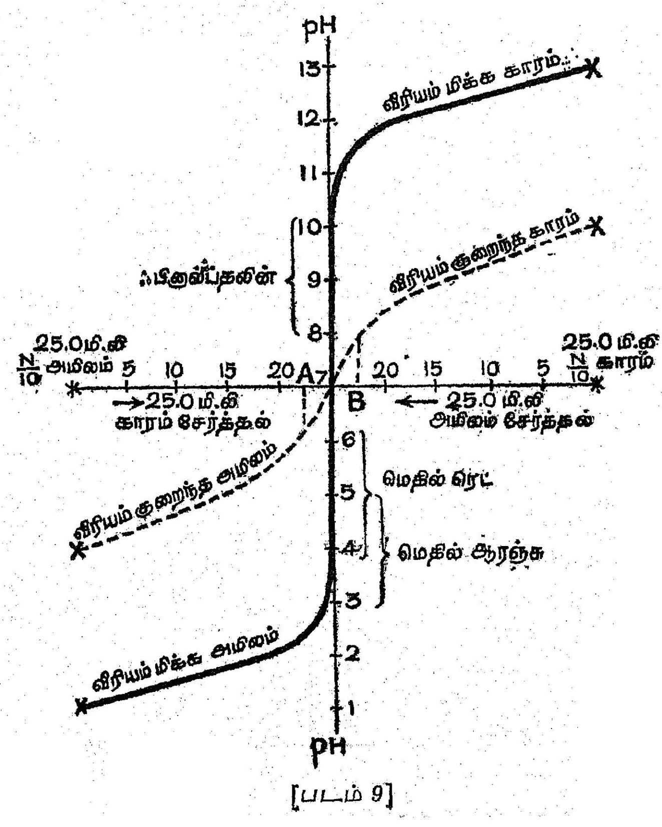
தரம் தீர்மானிக்கப்பட வேண்டிய கரைசலுடன் முறிப்பானைச் சேர்த்துக் கலக்கி வருகையில் இறுதிப் புள்ளி (end point) எய்தப் பட்டதும் அதற்குமேல் ஒரு துளி சேர்க்கப்பட்டாலும் கலவையின்

pH மதிப்பு மிகுதியாக மாறுகிறது. படம் 9-ல் நிறங்காட்டியின் நிறமாற்ற வீச்சு வரைகோட்டின் செங்குத்துப் பகுதியில் அமைந்துள்ளது.

(i) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியமிக்க காரம்

வீரியமிக்க அமில – வீரியமிக்க காரத் தரம்பார்ப்பில் இறுதிப் புள்ளி எய்தப்பட்டவுடன் கலவையின் pH மதிப்பு 3-ல் இருந்து 11 ஆக உயர்கிறது என்பதை வரைபடம் 9-ல் அந்தப் பகுதியில் உள்ள கோடு செங்குத்தாக இருப்பதில் இருந்து அறிகிறோம். எனவே, இந்தப் பகுதியில் நிறமாற்றம் அடையும் கீழ்க்கண்ட நிறங்காட்டிகள் இவ்வகைத் தரம்பார்த்தல்களுக்குப் பொருத்தமானவை ஆகும் :

(அ) மெத்தில் ஆரஞ்சு
(ஆ) மெத்தில் சிவப்பு
(இ) பினால்ப்தலீன்



[படம் 9]

(ii) வீரியமிக்க அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம்

படம் 9 காட்டுவதுபோல், வீரியமிக்க அமிலம் - வீரியம் குறைந்த காரம் தரம்பார்த்தலின் இறுதிப்புள்ளி எய்தப்பட்டவுடன் கலவையின் pH மதிப்பு 3-ல் இருந்து 7ஆக உயர்கிறது. எனவே, இந்தப் பகுதியில் நிறமாற்றம் அடையும் கீழ்க்கண்ட நிறங்காட்டிகள் இந்தவகைத் தரம்பார்த்தல் ஆய்வுகளுக்குப் பொருத்தமானவை ஆகும் :

(அ) மெத்தில் ஆரஞ்சு

(ஆ) மெத்தில் சிவப்பு

(iii) வீரியம் குறைந்த அமிலம் × வீரியமிக்க காரம்

வீரியம் குறைந்த அமிலம் - வீரியமிக்க காரம் தரம்பார்த்தலின் வரைகோடு படம் 9-ல் pH 5-7 வீச்சுப் பகுதியில் செங்குத்தாக உள்ளது. எனவே, இந்தப் பகுதியில் நிறமாற்றம் அடையக்கூடிய பினால்ப்தலீன் நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுத்தப் படுகிறது. மெத்தில் ஆரஞ்சு, மெத்தில் சிவப்பு ஆகிய நிறங்காட்டிகள் பயன்படுவதில்லை.

(iv) வீரியம் குறைந்த அமிலம் × வீரியம் குறைந்த காரம்

வீரியம் குறைந்த அமில - வீரியம் குறைந்த காரம் தரம்பார்த்தலில் கிடைக்கும் வரைகோடு எந்தப் பகுதியிலும் செங்குத்தாக அமைவதில்லை என்பதைப் படம் 9 காட்டுகிறது. எனவே, இந்த வகையான தரம்பார்த்தல்களுக்கு மெத்தில் ஆரஞ்சு, மெத்தில் சிவப்பு, பினால்ப்தலீன் ஆகியவற்றுள் எதையும் நிறங்காட்டியாகப் பயன்படுத்த முடியாது.

4·14. முடிவுரை

நீரில் அமில - காரச் சமநிலைகளை ஆய்வதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் சில ஆய்வு முறைகளைத் தொகுத்து வரைந்து இந்த அத்தியாயத்தை முடிக்கலாம். நீரில் நிலவும் சமநிலைகளின் ஒரு பக்கத்தில் மட்டும் அயனிகள் நிலவின், அந்தச் சமநிலைகளை மின்கடத்து திறன்களை அளப்பதன் மூலம் ஆயலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காணும் வினைகள் :

$$HOAC + H_2O \rightleftharpoons OAC^- + OH_3^+$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

இரு பக்கங்களிலும் அயனிகள் நிலவும் சமநிலைகளை ஆய மின்கடத்துதிறன் அளவீடுகள் பயன்படா. இதற்குக் ·காரணம்

இந்தவகை வினைகள் நிகழும்போது மின்கடத்துதிறன் சிறிதளவே வேறுபடுவதாகும். இந்தவகைச் சமநிலைகளுக்கு எடுத்துக் காட்டாகக் கீழ்க்காணும் வினைகளைக் குறிக்கலாம் :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + OH_3^+$$
$$OAC^- + H_2O \rightleftharpoons HOAC + OH^-$$

இந்தச் சமநிலைகளை ஆய, பல முறைகள் உள்ளன. இம் முறைகள் அனைத்தும் சமநிலையில் உள்ள ஏதாவது ஒரு வினைபொருளின், குறிப்பாக OH_3^+ அல்லது OH^- அயனியின் செறிவை அளந்து, அவற்றின் மூலம் சமநிலைகளை ஆய்கின்றன.

5. நீரல்லாத கரைப்பான்களில் அமிலங்களும் காரங்களும்

5.1. அறிமுகம்

அமிலங்கள் காரங்கள் பற்றிய ஆய்வுகள் அனைத்தும் தொடக்க காலங்களில் அவற்றின் நீர்க்கரைசல்களைப் பயன் படுத்தி நிகழ்த்தப்பட்டன. இதனால் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியன நீரல்லாத மற்றக் கரைப்பான்களில் கரைந்திருக்கும் போது, கரைப்பான்களால் அவற்றின் பண்புகளில் ஏற்படும் விளைவுகள் தெரியாமலே போயிற்று. ஆனால், பிற்காலங்களில் நிகழ்த்தப்பட்ட ஆராய்ச்சிகள் அனைத்தும் அமிலப்பொருள்கள் காரப்பொருள்கள் ஆகியவற்றின் நடக்கை (behaviour), அவை கரைந்திருக்கும் கரைப்பான்களின் பண்புகளைப் பொறுத்துப் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன என்பதைக் காட்டின. இதன் காரணமாக, பல்வேறுபட்ட கரைப்பான்களில் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் பண்புகளை அறிந்து தொகுக்கும் முயற்சியும் கரைப்பான்களை வகைபடுத்தும் முயற்சியும் துவங்கின.

5.2. கரைப்பான்களின் வகையீடு

நீரின் பண்புகளைக் குறிப்பீடாகக் கொண்டு அனைத்துக் கரைப் பான்களும் கீழ்க்காணும் வகைகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன :

1. ஈரியல்பு கரைப்பான்கள் (amphoteric solvents).
2. காரக் கரைப்பான்கள் (basic solvents).
3. அமிலக் கரைப்பான்கள் (acidic solvents).
4. புரோட்டானைக் கொடுத்து - கொள்ளா கரைப்பான்கள் (aprotic solvents).

கரைப்பான்களின் வகையீட்டிற்கு அடிப்படையாகப் பாவிக்கப் படும் நீர் ஓர் ஈரியல்பு கரைப்பான். இது அதிக மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (dielectric constant) உடையது (25° C-ல் 78.5). மற்றக் கரைப்பான்களின் பெரும்பாலானவற்றின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி நீரினுடையதைவிடக் குறைவு.

நீர் அமிலத்தன்மை உடையது; கூடவே காரத்தன்மையும் உடையது. இது பொதுவாக மின்பகுளிகளின் பண்புகளைக் குறிப்பிடத்தக்க அளவு மாற்றும் திறனுடையது. குறிப்பாக, இதன் அமில அல்லது காரப்பண்புகளில் ஏற்படும் வெகுவான வேறுபாடுகள் இதில் கரைந்துள்ள அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் நடக்கையைப் பெரிதும் பாதிக்கின்றன. இதன் காரணமாகத்தான் கரைப்பான்களை வகையீடு செய்ய, நீரின் இப் பண்புகள் குறிப்பீடாகக் கொள்ளப்படுகின்றன.

5·3. ஈரியல்பு கரைப்பான்கள்

நீரைப் பெரிதும் ஒத்த கரைப்பான்கள் ஈரியல்பு கரைப்பான்கள் (amphoteric solvents) எனப்படும். எடுத்துக்காட்டாக, ஆல்கஹால்கள் (alcohols). இவை அனைத்தும் வேதிப்பண்புகளில் நீரை நிகர்த்துள்ளன. ஆனால், இவற்றின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகள் நீரினுடையதைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்குக் குறைவாக உள்ளன. இதற்குச் சான்றாக, கீழ்க்காணும் ஆல்கஹால்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகள் உள்ளன :

ஆல்கஹால்	மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி
மெத்தில் ஆல்கஹால்	32
எத்தில் ஆல்கஹால்	25
n-ப்ரோபைல் ஆல்கஹால்	20

ஈரியல்பு கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்பட்ட பெரும்பான்மையான அளவியல் (quantitative) ஆராய்ச்சிகள் அவற்றின் மின்கடத்துதிறன் அளவீடுகளைக் (conductivity measurements) கொண்டு செய்யப்பட்டுள்ளன. சில ஆராய்ச்சிகள் அவற்றின் எலெக்ட்ரோமெட்ரிக் (electrometric) அளவீடுகளைக் கொண்டும், சில ஆராய்ச்சிகள் நிறங்காட்டி அளவீடுகளைக் கொண்டும் நிகழ்த்தப்பட்டுள்ளன.

ஆல்கஹால்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி நீரின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியைவிடக் குறைவு அல்லவா? இதனால், அயனிகளுக்கு இடையேயான விசைகளால் (inter ionic

forces) இவற்றினில் ஏற்படும் விளைவு நீரில் ஏற்படுவதைவிட மிக அதிகமாக உள்ளது. எனவே, இவற்றினைக் கொண்டு நிகழ்த்தப் பட்ட ஆய்வுகளில் கிடைத்த அளவீடுகளை விளக்குதல் கடினமாக உள்ளது.

மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியால் ஏற்படும் விளைவினைக் கீழ்க்காண்பன போன்ற முதல் வினைகளுடன் (first reactions) ஒப்பிடுவதன் மூலம் ஓரளவு நீக்கலாம் :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad \text{......(5-1)}$$
$$NH_4^+ + ROH \rightleftharpoons NH_3 + ROH_2^+ \qquad \text{......(5-2)}$$

இந்தச் சமநிலைகள் ஒவ்வொன்றின் இருமருங்கிலும் நிலவும் அயனிகளின் எண்ணிக்கை ஒன்றுக்கொன்று சமமாக உள்ளது. எனவே, மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியில் ஏற்படும் மாற்றத்தால் உண்டாகும் விளைவு மிகச் சிறிதாகும்.

கரைப்பானுகச் செயல்படும் ஆல்கஹால்கள் (ROH) கீழ்க் காண்பது போன்று அயனிகளாகப் பிரிகையடைகின்றன :

$$2\,ROH \rightleftharpoons ROH_2^+ + OR^-$$

எனவே, ஆல்கஹால்களின் அயனிப்பெருக்கம் (Ionic product) :

$$Ks = [ROH_2^+]\ [OR^-]$$

இந்த அயனிப்பெருக்கத்தின் மதிப்பு மிகமிகக் குறைவு. எடுத்துக்காட்டாக,

மெத்தில் ஆல்கஹாலின் $Ks = 1 \times 10^{-17}$

எத்தில் ஆல்கஹாலின் $Ks = 1 \times 10^{-19}$

இதனுல் ஆல்கஹால்களின் அயனிப்பெருக்கத்தை அவற்றின் கடத்துதிறன் அளவீடுகளிலிருந்து தீர்மானிக்க முடியாது ; ஆனுல், மின் இயக்கவிசை (electromotive force) அளவீடுகளிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

ஓர் ஆல்கஹாலில் கரையும் அம்மோனியா பின்வருமாறு பிரிகையுறுகிறது :

$$NH_3 + ROH \rightleftharpoons NH_4^+ + OR^-$$

இப் பிரிகைபற்றி மின்கடத்துதிறன் அளவீடுகள் தரும் விவரங்களையும் ஆல்கஹாலின் அயனிப்பெருக்கத்தையும் இணைப் பின், சமன்பாடு 5-2 ஆல் குறிக்கப்படும் வினையின் சமநிலைமாறிலி கிடைக்கும்.

கரைப்பானகச் செயல்படும் ஆல்கஹால் எத்தில் ஆல்கஹாலாக இருக்கும்போது, இப்படிப் பெறப்படும் சமன்பாடு 5·1-ஆல் குறிக்கப்படும் வினையின் சமநிலை மாறிலியைவிட ஆறு மடங்கு அதிகம் என்பது ஆய்வுகளிலிருந்து தெரிகிறது. எனவே, கரைப்பானகச் செயல்படுகையில், எத்தில் ஆல்கஹால் நீரைவிட ஆறு மடங்கு அதிகமான கார வலிவுடையது. அம்மோனியாவிற்குப் பதிலாகப் பல்வேறுபட்ட அமீன்களைப் பயன்படுத்தினும், எத்தில் ஆல்கஹாலுக்குப் பதிலாக மெத்தில் ஆல்கஹாலைப் பயன்படுத்தினும் இதை நிகர்த்த முடிவுகளே கிடைக்கின்றன.

நீரின் அமில வலிவிற்கும் ஆல்கஹால்களின் அமில வலிவிற்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாட்டையும் இவ்வாறே கீழ்க்காண்பன போன்ற சமநிலைகளைக் கொண்டு அறியலாம் :

$$CH_3\,COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3\,COOH + OH^- \quad ......(5\text{-}3)$$

$$CH_3\,COO^- + ROH \rightleftharpoons CH_3\,COOH + OR^- \quad ......(5\text{-}4)$$

இந்த வினைகளின் பிரிகைமாறிலிகளின் அளவீடுகளை Kw அல்லது Ks மதிப்புடன் சேர்ப்பின், நீரின் அமில வலிவிற்கும் ஆல்கஹாலின் அமில வலிவிற்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடு கிடைக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, எத்தில் ஆல்கஹாலில் ஒரு கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் நிலவுகையில் தோன்றும் சமநிலையின் மாறிலி (சமன்பாடு 5-4) நீரில் அதே அமிலம் நிலவுகையில் தோன்றும் சமநிலையின் மாறிலியில் (சமன்பாடு 5-3) இருந்து மிகச்சிறிதளவே வேறுபடுகிறது. எனவே, நீரும் ஆல்கஹாலும் அமிலப் பண்பில் அதிகம் வேறுபடுவதில்லை என்பது தெளிவாகிறது.

மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகளின் இடையே உள்ள வேறுபாடு செயல்படும்போது நீருக்கும் ஆல்கஹால்களுக்கும் இடையில் அதிக வேறுபாடுகள் தோன்றுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காண்பன போன்ற சமநிலைகள் :

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^- \quad ......(5\text{-}5)$$

$$RNH_2 + C_2H_5OH \rightleftharpoons RNH_3^+ + OC_2H_5^- \quad ......(5\text{-}6)$$

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + OH_3^+ \quad ......(5\text{-}7)$$

$$RCOOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons RCOO^- + C_2H_5OH_2^+ \quad ......(5\text{-}8)$$

இவை ஒவ்வொன்றிலும் இரண்டு அயனிகள் உண்டாகின்றன. இப்படி உண்டாதல் அதிக மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியால் ஊக்குவிக்கப்படுகிறது. இதனுல் அம்மோனியா

அமீன்கள் ஆகியவற்றின் பிரிகை மாறிலிகள் நீரில் இருப்பதைவிட ஆல்கஹாலில் ஏறத்தாழ 10^4 மடங்கு சிறிதாக உள்ளன. இதுபோல், கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள் நீரில் இருப்பதைவிட ஆல்கஹாலில் 10^5 மடங்கு சிறிதாக உள்ளன.

சில அமிலங்கள் நீரில் முழுமையாகப் பிரிகை அடைகின்றன. ஆனால், அவை ஆல்கஹால்களில் குறைந்த அளவே பிரிகை அடைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நைட்ரிக் அமிலம். இது நீரில் முழுமையாகப் பிரிகை அடைகிறது. ஆனால், ஆல்கஹாலில் குறையளவே பிரிகை அடைகிறது. எனவே, ஆல்கஹாலில் இதன் பிரிகைமாறிலி குறைவு. சான்றாக, எத்தில் ஆல்கஹாலில் இதன் பிரிகைமாறிலி $K = 2{\cdot}5 \times 10^{-4}$. எத்தில் ஆல்கஹாலின் அயனிப் பெருக்கம் (Ionic product) $Ks = 1 \times 10^{-19}$. இந்த அயனிப் பெருக்கம் நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை ($Kw = 1 \times 10^{-14}$) விட 10^5 மடங்கு சிறியது. இதற்கும் காரணம், நீர் எத்தில் ஆல்கஹால் ஆகிய இரண்டின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியில் உள்ள வேறுபாடே ஆகும். இப்படி அயனிப்பெருக்கம் $10^4 - 10^5$ அளவிற்கு வேறுபட்டிருத்தலை மின்நிலையியல் அடிப்படையிலும் (electrostatic basis) விளக்கலாம்.

மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி ε உடைய ஓர் ஊடகத்தில் முறையே $+e$, $-e$ மின்சுமை உடைய இரண்டு அயனிகள் பிரிந்துள்ளதாகக் கொள்க. இரண்டு அயனிகளின் ஆரம் r என்க. இப்படிப் பிரிந்துள்ள அயனி ஜோடியின் மின் இயல்பு ஆற்றல் (electrical free energy) கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படும் :

$$\left.\begin{array}{l}\text{அயனி ஜோடியின்}\\ \text{மின் இயல்பு ஆற்றல்}\end{array}\right\} = F = \frac{e^2}{\varepsilon r} \qquad \ldots (5\text{-}9)$$

எனவே, வெவ்வேறு மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி உடைய இரண்டு ஊடகங்களில் நிலவும் ஒரு ஜோடி அயனிகளின் இயல்பு ஆற்றல்களுக்கு இடையேயான வேறுபாடு ($\triangle F$) கீழ்க்காண்பதாகும் :

$$\triangle F = \frac{e^2}{r}\left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2}\right) \qquad \ldots .(5\text{-}10)$$

இதில்,

ε_1 = முதல் கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி

ε_2 = இரண்டாவது கரைப்பானின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி.

இந்தச் சமன்பாடு (5-10) பார்ன் சமன்பாடு (Born equation) எனப்படும்.

மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி 78 உடைய நீரில், அயனி ஆரம் (r) 2×10^{-8} செ.மீ. உடைய ஒரு ஜோடி அயனிகள் நிலவுகையில் அவற்றின் மின் இயல்பு ஆற்றலின் மதிப்பிற்கும், அதே ஜோடி அயனிகள் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி 25 உடைய எத்தில் ஆல்கஹாலில் நிலவுகையில் அவற்றின் மின் இயல்பு ஆற்றலின் மதிப்பிற்கும் இடையில் உள்ள வேறுபாடு ($\triangle$F) சமன்பாடு 5-10ஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது.

$$\triangle F = -4{\cdot}3 \times 10^{-13} \text{ எர்க். மூலக்கூறு}^{-1}$$

$$= -6200 \text{ கலோரி. கிராம் மூலக்கூறு}^{-1}$$

நீர், ஆல்கஹால் ஆகிய இரண்டு ஊடகங்களிலும் நிலவும் மேற்கண்ட சமநிலைகளின் சமநிலை மாறிலிகளுக்கு இடையேயான விகிதம் $e^{-\triangle F/RT} = 3{\cdot}0 \times 10^4$ என்று தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது. இது சமன்பாடு 5-10 ஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட, $\triangle$F மதிப்பைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடக் கிடைக்கும் மதிப்பிற்குச் சமம்.

கண்ணுற்ற விளைவுகளை மின்கடத்தாப் பொருள் விளைவு (dielectric effect) வேதியியல் விளைவு (chemical effect) என்று இரண்டாகப் பிரிக்கலாம். இந்தப் பிரிவுகளுக்கு எந்தச் சிறப்பும் இல்லை. எனினும், இது வேதியியல் பண்பில் ஒத்த நீர் ஆல்கஹால் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையே நிலவும் வேறுபாடுகளுக்குக் காரணமாகப் பெரிதும் அமைவது அவற்றின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடு என்பதைச் சுட்டுகிறது.

5·4. காரக் கரைப்பான்கள்

நீரைவிட மிக அதிக காரத்தன்மை உடைய கரைப்பான்களில் அம்மோனியா, அமீன்கள் (amines) ஆகியன நன்கு ஆராயப்பட்டுள்ளன. குறிப்பாக, E.C. பிராங்க்லின் (E.C. Franklin) C.A. கிராஷ் (C.A. Kraus) என்னும் இருவரும் நீர்ம அம்மோனியாபற்றி விரிவாக ஆராய்ந்துள்ளனர். ஆனால், இவர்களின் ஆராய்ச்சிகளில் கிடைத்த செய்திக் குறிப்புகளில் (data) பெரும்பாலானவை

அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகிய இவற்றின் நடக்கைகள்பற்றிய பயனுள்ள குறிப்புகளைத் தருவதில்லை.

அம்மோனியா நீரைவிட மிக அதிக கரைதன்மை உடைய கரைப்பான். நீர்க் கரைசல்களில் முழுமையாகப் பிரிகை யடையாத பல அமிலங்கள் (வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள்) அம்மோனியாவில் கிட்டத்தட்ட முழுமையாகப் பிரிகை அடைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிக் அமிலம் (HOAC). இது அம்மோனியாவில் கீழ்க்காணும் வினைக்கு உள்ளாகிறது ; இந்த வினை கிட்டத்தட்ட முழுமை எய்தும் வரை நிகழ்கிறது:

$$HOAC + NH_3 \rightarrow OAC^- + NH_4^+$$

இந்த வினையில் உருவாகும் NH_4^+ அயனி என்பது அம்மோனியாவில் நிலவும் ஹைட்ரஜன் அயனி ஆகும். இதனல் நீரில் வீரியம் குறைந்த அமிலமாக நிலவும் அசிட்டிக் அமிலம் அம்மோனியாவில் வீரியமிக்க அமிலமாக நிலவுகிறது. இதுபோல், கீழ்க்காணும் அமிலப் பொருள்களின் 0·1N நீர்க்கரைசல்கள் ஒன்றிலிருந்து மற்ருென்று வலிவால் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன :

பென்சாயிக் அமிலம் (Benzoic acid).

ஃபார்மிக் அமிலம் (Formic acid).

தயோசயனிக் அமிலம் (Thiocyanic acid).

நைட்ரிக் அமிலம் (Nitric acid).

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் (hydrochloric acid).

ஹைட்ரோபுரோமிக் அமிலம் (hydrobromic acid).

ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலம் (hydro iodic acid).

பர்க்குளோரிக் அமிலம் (Perchloric acid).

ஆனுல், இந்த அமிலப் பொருள்கள் அம்மோனியாவில் முழுமையாகப் பிரிகை அடைகின்றன; அம்மோனிய அயனியாக மாறுகின்றன ; எனவே, இவை அம்மோனியாவில் வீரியமிக்க அமிலங்களாக நிலவுகின்றன. மேலும், இந்த அம்மோனியாக் கரைசல்கள் அனைத்தின் வினைவேகமாற்றத் திறன்களும் (catalytic powers) ஏறத்தாழ ஒரே அளவினதாக உள்ளன. எனவே, இக் கரைசல்களின் வினைவேக மாற்றத் திறனுக்குக் காரணம் அம்மோனிய அயனிகள் என்பது தெளிவாகிறது. இப்படி அம்மோனியாவில் நிலவும் அமிலப் பொருள்களின் எண்ணிக்கை மிகக் குறைவு. ஒரு

கரைப்பானில் நிலவும் வெவ்வேறு அமிலப்பொருள்கள் ஒரே அமில வலிவு உடையனவாக இருக்கும் இயற்பாடு 'கரைப்பானின் சம தரமாக்கும் விளைவு' (levelling effect of the solvent) எனப்படும். இந்த விளைவினை ஹண்ட்ஷ் (Hantztch) என்பவர் கண்டு பெயரிட்டார்.

அம்மோனியாவில் மேற்கண்ட பல்வேறுபட்ட அமிலங்கள் கரைந்திருக்கும்போது அவற்றினை வீரியமிக்க அமிலங்கள் என்று குறிப்பிட்டோம். இப்படி ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் நிலவும் பல்வேறுபட்ட அமிலப்பொருள்களை வீரியமிக்க அமிலங்கள் என்று வகையீடு செய்வதால் அவற்றின் பிரிகை மாறிலிகள் சமம் என்று பொருள்கொள்ள முடியாது. எடுத்துக்காட்டாக, ஏதேனும் மூன்று வேறுபட்ட அமிலப்பொருள்களின் 0·1N கரைசல்களைக் கருதுவோம். இவை கரைசலில் முறையே 99%, 99·9%, 99·99% பிரிகை அடைகின்றன என்றும் கொள்வோம். இப்பொழுது இவற்றின் பிரிகை மாறிலிகள் முறையே 10^{+1}, 10^{+2}, 10^{+3} ஆகும். இப்படி வெவ்வேறு அமிலப்பொருள்கள் வெவ்வேறு பிரிகை மாறிலிகளை உடையன. ஆனால், இவை ஒவ்வொன்றிலும் நிலவும் அமிலப்பொருள் கரைப்பானேற்றமுற்ற புரோட்டான் ஆகும். எனவே, இவற்றின் வினைவேக மாற்றத் திறன் ஒன்றுக்கொன்று கிட்டத்தட்ட சமம். இதனால் இந்த மூன்று கரைசல்களையும் அமில-கார அடிப்படையில் வேறுபடுத்திக் காண முடியாது.

சமதரமாக்கும் விளைவு நீரிலும் நிகழ்கிறது. ஆனால், நீரின் மிகக் குறைந்த காரத்தன்மை காரணமாக அதனால் ஏற்படும் சம தரமாக்கும் விளைவு மிகக் குறைவாக உள்ளது. இருந்தும், அமில வலிவால் பெரிதும் வேறுபட்ட $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3 ஆகியவற்றின் நீர்க் கரைசல்களை ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றை அமிலப் பண்புகளின் அடிப்படையில் வேறுபடுத்திக் காணமுடிவதில்லை.

நீர்ம அம்மோனியாவிற்குச் சில அமிலப்பண்புகளும் உண்டு. இதற்குச் சான்றாக, மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகளாகிய (strong electrolytes) உலோக அமைடுகள் (MNH_2) நீர்ம அம்மோனியாவில் பிரிகையுற்று NH_2^- அயனிகளை (நேர் அயனிகளை) உருவாக்கும் வினைவைக் குறிப்பிடலாம். நீர்ம அம்மோனியாவின் இந்த அமிலப் பண்புகள் மிகவும் பலவீனமானவை. இதனால் நீர்ம அம்மோனியாவிற்கும் காரங்களுக்கும் இடையே நிகழும் வினைகள் பற்றி அதிகமாக ஒன்றும் இதுவரை தெரியவில்லை. மேலும், நீர்ம

அம்மோனியாவில் நிகழும் கீழ்க்காணும் தன்-புரோட்டான் பிறழ்ச்சி (auto-protolysis) வினைகூட மிக மிகச் சிறிதளவே நிகழ்கிறது :

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

எனவே, சாதாரண நிலைகளில் நீர்ம அம்மோனியாவில் நிலவும் NH_4^+, NH_2^- அயனிகளின் செறிவு மிகமிகக் குறைவாக உள்ளன. இதனால் $-33°$ C வெப்பநிலையில் $[NH_4^+]$ $[NH_2^-]$ மதிப்பு 10^{-22} அளவினதாக உள்ளது.

நீரைப் போன்ற காரப்பண்புகள் உடைய கரைப்பான்கள் பல உள்ளன. ஆனால், அவற்றிற்கு அமிலப் பண்புகள் சிறிதும் இல்லை. எடுத்துக்காட்டாக, ஈதர்கள் (ethers), கீட்டோன்கள் (ketones), எஸ்டர்கள் (esters): இந்தக் கரிம ஆக்ஸிஜ சேர்மங்களின் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகள் மிகக்குறைவானவை. இந்தச் சேர்மங்களின் மின்வேதியியல் நடக்கை (electro-chemical behaviour) பற்றி செய்திக் குறிப்புகள் சிறிதே கிடைத்துள்ளன. எனினும், இவை எந்த அளவிற்கு அமிலங்களுடன் வினைபுரிகின்றன என்பதை இவை ஒரு நிறங்காட்டியுடனோ, அல்லது நிறங்காட்டியுடன் இல்லாதோ இருக்கும் போது, இவற்றினால் உறிஞ்சப்படும் ஒளியை ஆய்ந்து தீர்மானிக்கலாம். இவ்வகையான ஆராய்ச்சியில், அண்மைக் காலத்தில் ஈடுபட்ட E.A. பிராட் (E.A. Braude) என்பவர் ஆக்ஸிஜன் உள்ள நான்கு கரைப்பான்களின் காரவலிவுகள் பின்வரும் வரிசையில் குறைகின்றன என்று முடிவு செய்து வெளியிட்டார் :

நீர் > டையாக்ஸேன் > எத்தில் ஆல்கஹால் > அசிட்டோன்.

இந்தக் கரைப்பான்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகள் கீழ்க்காண்பனவாகும் :

நீர்	78
டையாக்ஸேன் (dioxane)	2·2
எத்தில் ஆல்கஹால்	25
அசிட்டோன்	19

இந்தக் கரைப்பான்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடே இந்தக் கரைப்பான்களில் நிலவும் அமிலங்களின் மின்வேதியியல் நடக்கையில் ஏற்படும் தெளிவான வேறுபாடுகளுக்குக் காரணம் ஆகும்.

5·5. அமிலக் கரைப்பான்கள்

நீரைவிட அதிக அமிலத்தன்மை உடைய கரைப்பான்கள் 'acidic solvents' எனப்படும். இவை விரிவாக ஆராயப் பட்டுள்ளன. இவ்வகைக் கரைப்பான்களில் அசிட்டிக் அமிலம் குறிப்பிடத்தக்கது. இதுபற்றி J.B. கொன்னன்ட் (J.B. Conant), N.F. ஹால் (N.F. Hall) என்னும் இருவரும் விரிவாக ஆராய்ந் துள்ளனர்.

அசிட்டிக் அமிலம் குறைந்த மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (6·3) உடையது. இதன் காரணமாக, அயனிச் சேர்மங்கள் இதில் தனித்த அயனிகளாக முழுதும் பிரிகை அடைவதில்லை; மாறாக, பகுதியளவே பிரிகை அடைகின்றன. எனவே, பெறப்படும் கடத்துதிறன் அளவீடுகளுக்குக் காரணவிளக்கம் வழங்குதல் கடின மாகும்: இதனால் இந்தக் கரைப்பானில் நிலவக்கூடிய பெரும் பாலான அமில-கார சமநிலைகளை ஆராய மின்இயக்குவிசை அளவீடுகள் (measurements of electromotive force) பயன் படுத்தப்படுகின்றன:

அசிட்டிக் அமிலம் வீரியம் குறைந்த அமிலம். ஆனால், இதில் ஒரு மின்சுமையற்ற காரத்தைக் (எடுத்துக்காட்டு: அமீன்கள்) கரைப்பதால் உண்டாகும் சமதரமாக்கும் விளைவில் இதன் அமிலத் தன்மைகள் எளிதில் அறியத்தக்க அளவிற்கு மிகுகின்றன.

நீரில் கரைந்திருக்கையில் அனிலீனை விட அதிக வீரியமுள்ள காரங்களை வீரியமிக்க அமிலத்திற்கு எதிராகக்கொண்டு தரம் பார்ப்பின் கிடைக்கும் வரைகோடுகள் அனைத்தும் ஏறத்தாழ ஒரே மாதிரியாக உள்ளன. எனவே, இக் காரங்கள் அனைத்தும் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் கீழ்க்காணும்படி முழுமை எய்தும் வகையில் வினைபுரிகின்றன என்று கருதலாம் :

$$B + CH_3COOH \longrightarrow BH^+ + CH_3COO^-$$

இது, இவ்வகைக் காரங்கள் நீரில் இருப்பதைவிட அசிட்டிக் அமிலத்தில் வீரியமிக்கனவாக நிலவுதற்கான காரணத்தை விளக்கு கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அலிஃபாட்டிக் அமீன்கள் (aliphatic amines) ஆல்கில் அனிலீன்கள் (alkyl anilines). இவை யனைத்தும் நீரில் கரைந்திருக்கையில் வீரியம் குறைந்த காரங்களாகத் தோன்றுகின்றன. ஆனால், இவை அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்

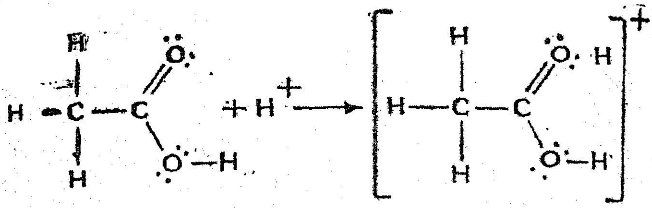
திருக்கையில் வீரியமிக்க காரங்களாக விளங்குகின்றன. மேலும் நைட்ரனிலீன்கள் (nitronilines) போன்ற வீரியம் மிகக் குறைந்த காரங்களும், யூரியா (urea), ஆக்சைம்கள் (oximes), டிரைஃபீனைல் கார்பினால் (triphenylcarbinal) போன்ற வீரியம் மிகமிகக் குறைந்த காரங்களும் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்திருக்கையில் அவற்றின் காரப்பண்புகள் அளவிடக்கூடிய அளவிற்கு அதிகரிக்கின்றன.

நீரற்ற அசிட்டிக் அமிலத்தின் அயனிப்பெருக்கம் உறுதியாகத் தெரியவில்லை. ஆனால், அது 10^{-13} க்குக் குறைவு என்பது உறுதி. மேலும், அசிட்டிக் அமிலத்தின் அமில வலிவு நீரின் அமில வலிவை விட மிகவும் அதிகம். எனவே, இதன் கார வலிவு நீரின் கார வலிவை விட மிகவும் குறைவு. இதன் காரணமாக, அனைத்து அமிலங்களும் அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. மாறாக மிகவும் வீரியமிக்க அமிலங்கள் மட்டுமே அசிட்டிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிகின்றன. இந்த வினை குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்குக் கீழ்க் காணும் வகையில் நிகழ்கிறது:

$$HA + CH_3\,COOH \rightarrow CH_3\,COOH_2^+ + A^-$$

மேலும், இந்த வீரியமிக்க அமிலங்கள் நீரில் கரைந்திருக்கும் போது நீரினால் உண்டாகும் சமதரமாக்கும் விளைவு, இவை அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்திருக்கும்பொழுது உண்டாவதில்லை.

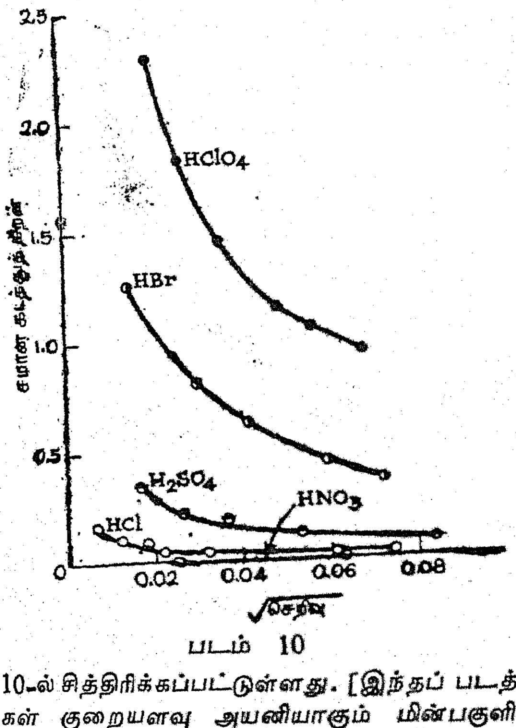
HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ போன்ற பல வீரியமிக்க அமிலங்களின் அமில வலிவுகளுக்கிடையேயான வேறுபாட்டை அவை நீரில் கரைந்திருக்கும்போது அடையாளம் காண முடிவதில்லை. இதற்குக் காரணம், இவை நீரில் முழுமையாகப் பிரிகையுறுதலும், அதனால் இவை அனைத்தின் அமில வலிவுகளும் ஒரே அளவினதாக இருப்பதும் ஆகும். இந்தச் சமதரமாக்கும் விளைவு, நீர் இந்த அமிலங்களைவிட வீரியம் மிக்க காரமாக இருப்பதால் ஏற்படுகிறது. எனவே, இந்த அமிலங்களின் வலிவுகளுக்கிடையேயான வேறுபாட்டை அறிய நீரைவிடக் குறைந்த காரத்தன்மையுடைய ஒரு கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிக் அமிலம். இது நீரினும் குறைந்த காரத்தன்மையுடையது. எனவே, இது கீழ்க்காணும்படி பிரான்ஸ்டெட் காரமாகச் (Bronsted base) செயல்படுகிறது:



அசிட்டிக் அமிலத்தில் மேற்குறிப்பிடப்பட்ட அமிலங்களின் அமில வலிவுகள் கீழ்க்காணும் வரிசைப்படி குறைகின்றன:

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

அசிட்டிக் அமிலத்தில் இந்த அமிலங்களுக்குரிய கடத்து திறன் அளவீடுகளிலிருந்து இந்த வரிசை தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 10

இது படம் 10-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. [இந்தப் படத்தில் உள்ள வளைகோடுகள் குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகளுக்குரிய வளைகோடுகள் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.] இப்படி மேற்கண்ட அமிலங்களின் அமில வலிவுகள் குறையக் காரணம், அசிட்டிக் அமிலத்தின் மிகக்குறைந்த மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியே யாகும்.

அசிட்டிக் அமிலத்தின் குறைந்த மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி காரணமாக மேற்கண்ட வீரியமிக்க அமிலங்களின் அயனியாதல் மாறிலிகளின் (Ionisation constants) உண்மை மதிப்புகளைத் தீர்மானித்தல் மிகவும் கடினமாகும். இதனால் நைட்ரிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலியை ஒன்று என்று கொண்டு, மற்ற அமிலங்களின் ஒப்பு மதிப்புகள் அவற்றின் கடத்துதிறன் அளவீடுகளிலிருந்து தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளன. அந்த மதிப்புகள் கீழ்க்காண்பன ஆகும்:

அமிலம்	அயனியாதல் மாறிலி
HNO_3	1
HCl	9
H_2SO_4	30
HBr	160
$HClO_4$	400

இதுபோல், நீரிலும் இந்த அமிலங்களின் அயனியாதல் மாறிலிகள் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன. ஆனால், இவ் வேறுபாடுகள் மிகுதியாக இருப்பதால் இவற்றினை அளக்க முடிவதில்லை.

இந்த அமிலங்கள் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதால் உண்டாகும் கரைசல்கள் இவற்றின் நீர்க்கரைசல்களைவிட வீரியம் மிக்க அமிலங்களாக விளங்குகின்றன. எனவே, இவற்றைப் பயன்படுத்தி ஆக்சைம்கள், அமைடுகள் போன்ற வீரியம் மிகக் குறைந்த காரங்களைத் தரம் பார்க்கலாம். இதற்குப் பர்க்குளோரிக் அமிலம் அசிட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதால் உண்டாகும் கரைசல் மிகவும் பொருத்தமானதாகும்.

L. P. ஹம்மெட் (L. P. Hammett) என்பவர் ஃபார்மிக் அமிலத்தைக் (formic acid) கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தி மேற்கண்டவாறு பல ஆய்வுகளையும் நிகழ்த்தினார். இதன் முடிவாக, ஃபார்மிக் அமிலத்தில் அமில - கார சமநிலைகள்பற்றிய பல சுவையான தகவல்கள் வெளியாயின. ஃபார்மிக் அமிலம் அசிட்டிக் அமிலத்தைவிட அதிக அமிலத்தன்மை உடையது. இது அசிட்டிக் அமிலத்தைப்போன்று காரங்களுடன் வினைபுரிகிறது. இது அதிக மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி உடையது ($\varepsilon = 62$). ஆனால், இது மிக அதிக காரத்தன்மை உடையது. இதனை இதன் கீழ்க்காணும் ஃபார்மிக் அமிலத்தின் தன்-புரோட்டான் பிறழ்ச்சி மாறிலியின் (auto-protolysis constant) மிகுதியான மதிப்புக் குறிக்கிறது :

$$2H\,COOH \rightleftharpoons H\,COOH_2{}^+ + H\,COO^-$$

தன்-புரோட்டான் பிறழ்ச்சி மாறிலி

$$= [H\,COOH_2{}^+]\ [H\,COO^-] = 10^{-6}$$

இதனுல் இதில் அமிலங்கள் கரைந்திருக்கும்பொழுது ஏற்படும் சமதரமாக்கும் விளைவு குறைவாகும். ஆனுல், இது நீரின் சமதரமாக்கும் விளைவைவிட மிகக் குறைந்ததன்று. இதன் காரணமாக, பர்க்குளோரிக் அமிலம், கந்தக அமிலம், பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் போன்ற அமிலங்கள் அனைத்தும் இதில் வீரியமிக்க அமிலங்களாக விளங்குகின்றன. ஆனுல், இவை ஃபார்மிக் அமிலத்தில் $H\,COOH_2{}^+$ அயனிகளாக மாற்றப்படுவதால், சமதரமாக்கும் விளைவிற்கு உள்ளாகின்றன. எனவே, ஃபார்மிக் அமிலத்தில் இவற்றின் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி வீரியம் குறைந்த காரங்களைத் தரம் பார்த்தல் சரியன்று.

கந்தக அமிலம் நன்கு ஆராயப்பட்டுள்ள அமிலக் கரைப்பான்களில் ஒன்ருகும். A. ஹண்ட்ஷ் (A. Hantztch) என்பவர் இது பற்றிய துவக்க ஆராய்ச்சிகளைச் செய்தார். அவரைத் தொடர்ந்து அண்மைக்காலத்தில் L. P. ஹம்மெட் (L. P. Hammett) R. J. கில்லஸ்பீ (R. J. Gillespie), C. K. இன்கோல்ட் (C. K Ingold) ஆகியோர் ஈடுபட்டு நற்பலன் கண்டனர்.

கந்தக அமிலம் மிகக்குறைந்த காரத்தன்மை உடையது; ஆனுல், மிக அதிக அமிலத்தன்மை உடையது. இதன் காரணமாக இதனில் நிகழும் தன்-புரோட்டான் பிறழ்ச்சி (auto-protolysis யின் வீதம் அதிகமாக உள்ளது.

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons [H_3SO_4]^+\ [HSO_4]^-$$

எனவே,

$$[H_3SO_4{}^+]\ [HSO_4{}^-] = 1{\cdot}7 \times 10^{-4}$$

கந்தக அமிலத்தில் பிறிதொரு வகையான பிரிகையும் நிகழ்கிறது:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons OH_3{}^+ + HS_2O_7{}^-$$

இந்தப் பிரிகையின் சமநிலை மாறிலி

$$[OH_3{}^+]\ [HS_2O_7{}^-] = 7\times10^{-5}$$

இந்தப் பிரிகையின் காரணமாக நிலை இன்னும் சிக்கலாகிறது. எனவே, கந்தக அமிலத்தில் கரைந்திருக்கும் கரைபொருள்களின்

நடக்கையைக் கடத்துதிறன் அல்லது மின் இயக்க விசை அளவீடு களிலிருந்து அறிதல் கடினம். இதனால் அக் கரைபொருள்களின் நடக்கையை அறிய உறைநிலை அளவீடுகள் பயன்படுத்தப்படு கின்றன. (தூய கந்தக அமிலத்தின் உறைநிலை 10·36° C)

கந்தக அமிலத்தில் ஃபார்மிக் அமிலத்தில் நிகழ்வது போன்றே தன்-அயனியாதல் (self-ionisation) அதிக அளவில் நிகழ்கிறது. மேலும், இதன் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பு மற்றக் கரைப்பான்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் மதிப்பை விட மிக மிக அதிகம். இது பல மறைமுகச் சான்றுகளின் மூலம் தெளிவாகத் தெரிகிறது. இருப்பினும், இதன் உண்மை மதிப்பு இதுவரை அளவிடப்படவில்லை. கந்தக அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு நிலவுகிறது. இதனால் கந்தக அமிலம் பாகுத் தன்மை யையும் எளிதில் ஆவியாகாத தன்மையையும் கொண்டுள்ளது.

கந்தக அமிலம் மிகவும் வீரியமிக்க அமில ஊடகம் ஆகும். இதனால் கிட்டத்தட்ட ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் உள்ள சேர்மங்கள் ஒவ்வொன்றும் இதனிடத்திருந்து ஒரு புரோட்டானை ஏற்றுக்கொள்கின்றது. இப்படி ஏற்றுக்கொள்வதில் அவை கந்தக அமிலத்தில் காரத்தைப் போன்று செயல்படுகின்றன. சான்றாக, ஈதர்கள், கீட்டோன்கள், எஸ்டர்கள் ஆகியவற்றைக் குறிப்பிட லாம். இவை ஒவ்வொன்றும் கந்தக அமிலத்தில் கரைந்திருக்கும் போது ஏறத்தாழ இருமடங்கு உறைநிலைத் தாழ்வை விளைவிக் கின்றன. இப்படி ஏற்படும் உறைநிலைத் தாழ்வு கீழ்க்காண் பதைப் போன்ற முழுமையான வினையால் ஏற்படுகிறது:

அமிலங்கள் என்று பொதுவாகக் கருதப்படும் பல பொருள்கள் கந்தக அமிலத்தில் நிலவுகையில் காரப்பண்புகளை உடையனவாகத் தோன்றுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங் களில் பெரும்பாலானவற்றைக் குறிப்பிடலாம். இவை கீழ்க் காணும்படி கந்தக அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து, $RCOOH_2^+$ அயனியை உருவாக்குகின்றன:

$$RCOOH + H_2SO_4 \rightleftharpoons RCOOH_2^+ + HSO_4^-$$

டைக்ளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் (dichloroacetic acid) ட்ரைக்ளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் (trichloroacetic acid) ஆகியவற்றைப் பொறுத்தவரை இவ்வினை முழுமை எய்தும்வரை நிகழ்வதில்லை. இருந்தபோதினும், அவையும்கூட மற்றக் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் போன்றே கந்தக அமிலத்தில் கரைந்திருக்கும்போது காரத்தன்மை உடையனவாகத் தோன்றுகின்றன. அதாவது, காரத்தைப் போன்று அவை செயல்படுகின்றன. இவை யன்றி அலிபாட்டிக், அரோமேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்கள், சல்ஃபோன்கள் (sulphones) சல்ஃபோனிக் அமிலங்கள் (sulphonic acids) ஆகியவையும் கந்தக அமிலத்தில் காரத்தன்மை உடையனவாகக் காணப்படுகின்றன.

கந்தக அமிலத்தில் மிகச்சில கரைபொருள்களே அயனிகளாகப் பிரிகையுறுது நிலவும் இயல்புடையன. அவற்றினில் இரண்டு பொருள்களை கில்லஸ்பீ (Gillespie) இன்கோல்ட் (Ingold) என்னும் இருவரும் கண்டுபிடித்துள்ளனர். அப் பொருள்கள்:

1. சல்ஃபியூரைல் குளோரைடு (sulphuryl chloride)

2. குளோரோசல்ஃபோனிக் அமிலம்(chloro-sulphonic acid)

இந்த இரண்டு பொருள்களும் கந்தக அமிலத்தின் உறைநிலை மாறிலியைத் (cryoscopic constant) தீர்மானிக்கக் கரைபொருள்களாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

கந்தக அமிலத்தில் பல அமிலப்பொருள்கள் காரங்களைப் போன்று செயல்படுகின்றன என்று கண்டோம். இருந்தபோதினும், மிகச்சில அமிலப்பொருள்கள் கந்தகஅமிலத்தில் அமிலம்போன்றும் செயல்படுகின்றன. அதிக வீரியமிக்கது என்று கருதப்படும் பார்குளோரிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி கூட கந்தக அமிலத்தில் 10^{-4} அளவே ஆகும். எனவே, கந்தக அமிலத்தில் நிலவுகையில் வீரியமிக்கதாகக் கருதப்படும் ஒரே அமிலம் $H_2S_2O_7$ ஆகும். கந்தக அமிலத்தில் இதன் பிரிகை மாறிலி கீழ்க்காண்பது ஆகும்:

$$\frac{[H_3SO_4+]\ [HS_2O_7-]}{[H_2S_2O_7]} = 2\times10^{-2}$$

பல பொருள்கள் கந்தக அமிலத்தில் கரைக்கப்படுகையில் எளிய புரோட்டான்-இடப்பெயர்ச்சி வினையில் ஈடுபடுவதற்குப் பதில் மிகவும் சிக்கலான வினைகளுக்கு உள்ளாகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, கீழ்க்காண்பனவற்றைக் குறிப்பிடலாம்:

$$C_2H_5OH + 2H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5SO_4H + OH_3^+ + HSO_4^- ;$$

$$(C_6H_5)_3\, C\, OH + 2H_2SO_4 \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ + OH_3^+ + 2HSO_4^- ;$$

$$2-4-6.\ Me_3.\ C_6H_2\ COOH + 2H_2SO_4 \rightarrow 2-4-6\ Me_3\ C_6H_2CO^+ + OH_3^+ + 2HSO_4^- ;$$

$$(CH_3CO)_2\, O + 2H_2SO_4 \rightarrow CH_3CO^+ + CH_3\ COOH_2^+ + 2HSO_4^- ;$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + OH_3^+ + 2HSO_4^-$$

அதிக மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி உடைய மற்ருெரு வீரியமிக்க அமிலக்கரைப்பான் ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடு(hydrogen fluoride). இதன் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி 0° C-இல் 84. தூய நிலையில் இது குறைந்த கடத்து திறன் உடையது. இந்தக் கரைப்பான்பற்றி ஃபிரடன்ஹோஜன் (Fredenhogen) என்பவர் வெகுவாக ஆராய்ந்துள்ளார்.

ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடின் குறைந்த கடத்துதிறன், அதிக மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி ஆகிய இரண்டின் காரணமாக இதனை ஆராயக் கடத்துதிறன் அளவீடுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இந்த அளவீடுகளே மிகவும் பொருத்தமானவையும் கூட.

நீர்க்கரைசலில் நிலவுகையில் ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடின் பிரிகை மாறிலி 2×10^{-4} ஆகும். இந்த மதிப்பு நீர்க்கரைசலில் நிலவும் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலிக்குச் சமம் ஆகும். எனவே, இதுவும் ஃபார்மிக் அமிலம் போன்று வீரியம் குறைந்த அமிலமாக இருக்கவேண்டும். ஆனல், இந்தக் கணிப்புக்கு மாருக, இது அதிக வீரிய மிக்க அமிலக்கரைப்பாளுகக் காணப்படுகிறது. இது வியப்பிற்குரியது. இதற்குக் காரணம் என்ன?

ஹைட்ரஜன் ஃபுளுரைடில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (hydrogen bonding) காரணமாக மூலக்கூற்று ஒட்டல் (association of molecules) அதிக அளவில் ஏற்படுகிறது. இதன் காரணமாக, இது அதிக அமிலத்தன்மை உடையதாக விளங்கி வருகிறது. மேலும், இதன் காரணமாக, இது அதிக மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி உடையதாகவும் எளிதில் ஆவியாகாத தன்மை உடையதாகவும் இருக்கிறது. இது காரங்களுடன் புரியும் வினை கந்தக அமிலம் காரங்களுடன் புரியும் வினையை நிகர்த்துள்ளது.

ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடில் பெரும்பாலான நைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் சேர்மங்கள் காரம் போன்று செயல்படுகின்றன. இதில் ஆல்கஹால்கள், ஃபீனல்கள் ஆகியன காரத்தன்மை உடையன வாகத் தோன்றுகின்றன. ஆனல், இவற்றின் காரத்தன்மை குறைவாகும். இதில் சில பொருள்கள் மின்பகாப் பொருள் களாகத் (non-electrolyte) தோன்றுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ட்ரைக்ளோரோ அசிட்டிக் அமிலம், அசிடைல் குளோரைடு ஆகியன.

ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடில் சில அமிலங்கள் அளவிடக்கூடிய அளவிற்குப்பிரிகை அடைகின்றன. ஆனல், பல அமிலங்கள் கரைவ தில்லை. எடுத்துக்காட்டாக, உலோகக் குளோரைடு ஒன்றை இதனுடன் சேர்ப்பின், அதற்குத் தொடர்பான அளவுள்ள HCl வாயு வெளியாகிறது. இதுபோல் உலோக புரோமைடு ஒன்றைச் சேர்ப்பினும், அதற்குத் தொடர்பான அளவுள்ள HBr வெளி யாகிறது.

5·6. புரோட்டானைக் கொடுத்து - கொள்ளாக் கரைப்பான்கள்

புரோட்டானை இழக்கும் அல்லது ஏற்கும் இயற்சாய்வு (tendency) இல்லாத கரைப்பான்கள் 'புரோட்டானைக் கொடுத்து-கொள்ளாக் கரைப்பான்கள்' (aprotic solvents) எனப்படும். இவ் வகைக் கரைப்பான்களில் ஹைட்ரோ கார்பன்கள் (hydro-carbons) ஹைட்ரோ கார்பன்களின் ஹலஜன் வழிப்பொருள்கள் (halogen derivatives) ஆகியன குறிப்பிடத்தக்கன. இவ்வகைக் கரைப் பான்கள்பற்றிய ஆராய்ச்சி சிறிதளவே நிகழ்ந்துள்ளது. எனி னும், பென்சீன், குளோரோ பென்சீன், குளோரோஃபார்ம் ஆகியனபற்றி நிகழ்ந்த ஆய்வுகளில் ஓரளவு செய்திக்குறிப்புகள் காணக்கிடைக்கின்றன.

இந்த வகைக் கரைப்பான்கள் மந்தத்தன்மை உடையன. எனவே, இவற்றில் ஓர் அமிலத்தை அல்லது காரத்தைத் தனித்துக் கரைக்கும்போது பிரிகையோ அல்லது வேறுவித வினைகளோ நிகழ்வதில்லை. மேலும், இதில் மற்றக் கரைப்பான்களில் தோன் றும் சமதரமாக்கும் விளைவும் (levelling effect) ஏற்படுவதில்லை.

இந்த வகைக் கரைப்பான்களில் அமிலம் காரம் ஆகிய இரண் டையும் ஒருங்கே சேர்த்தால்தான் அமில-கார வினை அறியக்கூடிய அளவில் நிகழ்கிறது. இப்படி நிகழும் வினையும் கீழ்க்காணும் வண்ணம் ஒரு சாதாரண வகை வினையே ஆகும் :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1.$$

இந்த வகைக் கரைப்பான்கள் அவற்றினில் நிகழும் வினைகளில் பங்கு கொள்வதில்லை என்று கொள்கை அளவில் கருதலாம். இப்படிக் கருதுவதால் இதுபற்றிய ஆராய்ச்சிகள் எளிதாகின்றன. இருப்பினும், உண்மையில் பல்வேறுபட்ட காரணிகள் இவ்வகைக் கரைப்பான்கள்பற்றிய ஆராய்ச்சிகளைக் கடினமாக்குகின்றன.

இந்த வகைக் கரைப்பான்களின் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி மிகக்குறைவு. இதன் மதிப்பு, பொதுவாக 2 முதல் 6 வரை உள்ளது. இதன் காரணமாக, உருவாகும் அயனிகள்கூட மூலக்கூற்று ஒட்டலுக்கு உள்ளாகின்றன. இந்த மூலக்கூற்று ஒட்டலால் இவற்றினில் தோன்றும் சமநிலைகளின் இயல்பு சிக்கலடைகிறது. மேலும் இந்த மூலக்கூற்று ஒட்டல் மின்சுமையற்ற மூலக்கூறுகளுக்கும் பரவுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் (carboxylic acids). இவை பெரிதும் இரட்டைகளாகவே (dimers) நிலவுகின்றன. இதைப்போன்றே நிறங்காட்டிகளாகப் பயன்படுத்தப்படும் பெரும்பாலான கரிம சேர்மங்களும் ஒட்டலுக்கு உள்ளாகின்றன. மேலும், இந்தக் காரணங்களாலேயேதாம் பெரும்பாலான பொருள்களின் கரைதிறன் இவ்வகைக் கரைப்பான்களில் குறைவாக உள்ளது.

இந்த வகைக் கரைப்பான்களில் நிலவும் அமில-கார சம நிலைகள்பற்றிய பயனுள்ள செய்திகள் மின் இயக்கு விசை அளவீடுகளில் இருந்து கிடைக்கின்றன. எனினும், மேலே விவரிக்கப்பட்ட இடர்பாடுகள் காரணமாக இவற்றினில் நிலவும் அமில - கார சம நிலைகள்பற்றிக் கிடைத்துள்ள செய்திகள் இயல்பால் ஓரளவே அளவியல் அடிப்படை உடையன.

5·7. வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் அமிலங்களின் வலிவுகள்

ஓர் அமிலத்தின் வலிவை அதன் பிரிகை மாறிலியைப் பயன்படுத்தி வரையறுக்கும் வழக்கமான முறைகள் மறைமுகமான அமிலம் கரைப்பானுடன் ஒப்பிடப்படுவதைக் குறிக்கின்றன. மேலும், கீழ்க்காண்பது போன்ற வினை எந்த அளவிற்கு நிகழ்கிறது என்பது கரைப்பானின் வேதிப்பண்புகளையும் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியையும் பொறுத்தது என்பதையும் இந்த அத்தியாயத்தின் தொடக்கத்தில் கண்டோம்.

$$HA + S \rightleftharpoons A^- + SH^+$$

(இதில் S என்பது கரைப்பான்)

எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட அமிலம் வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் நிலவுகையில் ஏற்படும் பிரிகையின் மாறிலிகளில் ஓர் ஒழுங்கினைக் காண முடிவதில்லை. மேலும், வேறுபட்ட இரண்டு கரைப்பான்களில் ஒரு பொருளுடைய அமில வலிவுகளின் உண்மையான மதிப்புகளை ஒப்பிட இயலுமா என்பதுபற்றிய முயற்சிகளும் வெற்றி பெறவில்லை.

இரண்டு அமிலங்களின் ஒப்பு வலிவுகள் எந்த அளவிற்கு அவை நிலவும் ஊடகத்தைப் (medium) பொறுத்து அமைகின்றன ? இந்தக் கேள்வி நடைமுறையில் பெரிதும் பயனுள்ளது. இதனைக் கீழ்க்காணும் சம நிலையை நேரடியாக ஆய்ந்து அளக்கலாம் :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

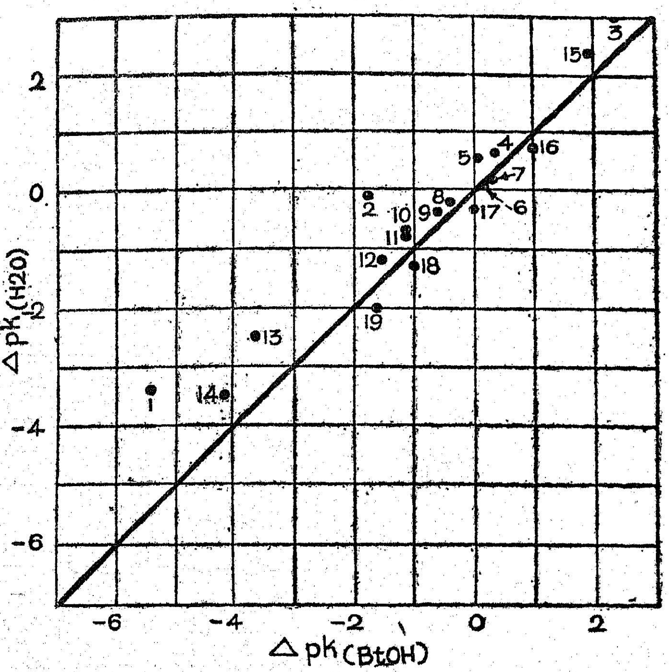
அல்லது A°—B^0 என்ற ஒரு படித்தர ஜோடியுடன் (standard pair) இரண்டு அமில - கார ஜோடிகளையும் ஒவ்வொன்றாக, அடுத்தடுத்து, சம நிலைக்குக் கொணர்ந்து, கண்டறியப்பட்ட சமநிலை மாறிலிகளுக்கு இடையேயான விகிதத்தைக் கண்டறிந்து அளக்கலாம். A°—B^0 என்பது கரைப்பான் ஜோடியானல் (SH^+ — S), இப்படி அளந்து அறிதல் இரண்டு அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகளையும் ஒப்பிடுவதற்குச் சமம் ஆகும். மாறாக, A°—B° என்ற படித்தர ஜோடி ஒரு நிறங்காட்டி அமைப்பாயின் (Indicator system) கிடைக்கும் நிறங்காட்டி அளவீடுகளைப் பயன்படுத்தி நேரடியாக ஒப்பிடலாம்.

ஏதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் நிலவும் குறிப்பிட்ட ஒரு ஜோடி அமிலத்தின் ஒப்பு வலிவுகளுடைய மதிப்புகள் அவற்றினை அளக்கப் பயன்படுத்தப்படும் முறையைப் பொறுத்து மாறுவதில்லை. மேலும், வெவ்வேறு அமிலங்களில் குறிப்பிட்ட ஒரு ஜோடி அமிலத்தின் ஒப்பு வலிவுகளைக் கருதின், கீழ்க்காணும் முடிவு முகிழ்கிறது :

'இரண்டு அமிலங்களின் ஒப்பு வலிவுகள் கரைப்பானின் இயல்பைப் பொறுத்தன அல்ல'.

ஒப்பிடப்படும் அமிலங்கள் ஒரே விதமான மின் சுமை வகையைச் சேர்ந்தனவாகவும், வேதி வகையில் பெரிதும் வேறுபடாமலும் இருப்பின், இந்தப் பொது விதி பத்தின் அடுக்குக்குள் (within the power of ten) உண்மையாக உள்ளது. இதனை மெத்தில் ஆல்கஹால், எத்தில் ஆல்கஹால், n-பியூட்டைல்

ஆல்கஹால், m–கிரசால் (m–cresol), ஃபார்மமைடு (formamide), அசிட்டோ நைட்ரைல் (acetonitrile), அசிட்டிக் அமிலம், குளோரோஃபார்ம் (chloroform), குளோரோ பென்சீன் (chlorobenzene), பென்சீன் ஆகியவை உட்படப் பல்வேறுவகையான கரைப்பான்களைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்பட்ட ஆய்வுகளில் கிடைத்த குறிப்புகள் நிலைநாட்டுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, பென்சாயிக் அமிலத்தை ஒப்பு அமிலமாகக் கொண்டு, பல்வேறு அமிலங்களின் ஒப்பு வலிவுகளைக் கணக்கிடுவதற்குத் தேவையான நீரிலும், n-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலிலும் தீர்மானிக்கப்பட்ட ஆய்வுக் குறிப்புகள் படம் 11-இல் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. ஒவ்வோர் அமிலத்தின் ஒப்புவலிவும் இரண்டு கரைப்பான்களிலும் ஒன்றாக இருப்பின், அனைத்துப் புள்ளிகளும் ஓர் அலகு·சாய்வுள்ள நேர்கோட்டின்மீது அமையும்.



படம் 11

நீரிலும், n-பியூட்டைல் ஆல்கஹாலிலும் பென்சாயிக் அமிலத்தை ஒப்பாகக்கொண்டு தீர்மானிக்கப்பட்ட அமிலங்களின் ஒப்பு வலிவுகள்:

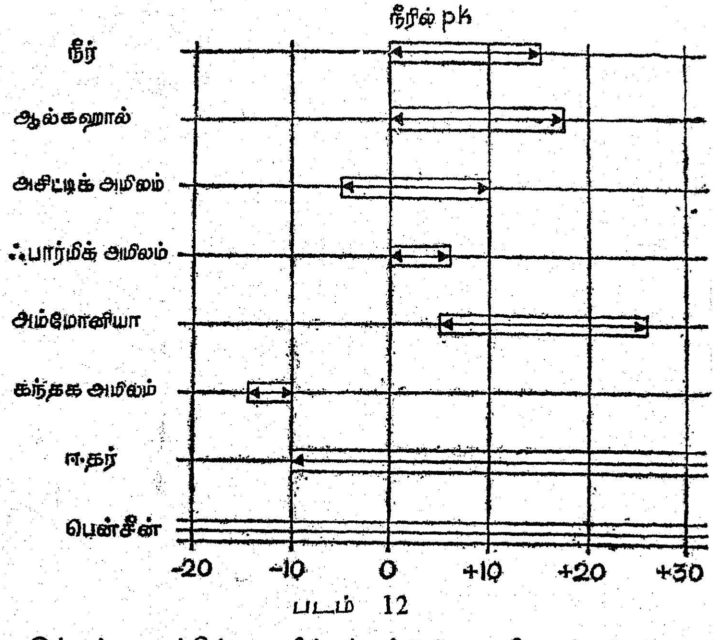
1. பிக்ரிக்
2. 2, 4-டை நைட்ரோஃபீனால்

3. p. நைட்ரோஃபீனல்
4. பியூட்ரிக்
5. அசிட்டிக்
6. m. டொலூயிக்
7. p. டொலூயிக்
8. p. குளோரோபென்சோயிக்
9. m. குளோரோபென்சோயிக்
10. m. நைட்ரோபென்சோயிக்
11. p. நைட்ரோபென்சோயிக்
12. சாலிசிலிக் (salicylic)
13. மெலீயிக் (1) (maleic)
14. ட்ரைகுளோரசிட்டிக் (trichloracetic)
15. மெலீயிக் (2)
16. ட்ரைமெத்தில் அசிட்டிக்
17. o- டொலூயிக்
18. o- குளோரோபென்சோயிக்
19. o- நைட்ரோபென்சோயிக்

வேறுபட்ட கரைப்பான்களில் அமில வலிவுகளுக்கு இடையே காணப்படும் இந்த இணைவுநிலை (parallelism) நீரில் நிலவும் பல அமில - கார ஜோடிகளின் pK மதிப்பை ஏறத்தாழத் தீர்மானிக்க வகை செய்கிறது. இதனல் நேரடியாக அளக்க முடியாத அளவிற்கு மிகமிக அதிகமாக அல்லது மிகமிகக் குறைவாக உள்ள pK மதிப்புகளைத் தீர்மானிக்க முடிகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, நீரில்லாத கரைப்பான்களில் கிடைத்த குறிப்புகளைப் பயன்படுத்தி HCl-ன் pK மதிப்பு ஏறத்தாழ —7 என்றும், ட்ரைஃபீனைல்கார்பிஞலின் (triphenylcarbinol) pK மதிப்பு ஏறத்தாழ +19 என்றும் தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது. இப்படி நீரில் தீர்மானிக்கப்பட்ட pK மதிப்புகளைப் பயன்படுத்திப் பல்வேறு வகையான கரைப்பான்களின் அமில – கார பண்புகளை ஓரளவு அறியலாம்.

நீரில் ஓர் அமில-கார ஜோடியின் pK மதிப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பை (pK') விட அதிகமாக இருப்பின், அந்த அமில – கார ஜோடி அமிலப்பண்பும் காரப்பண்பும் உடைய ஒரு கரைப்பானில் நிலவும்போது முற்றிலும் அமில வடிவில் (acid form) இருக்கும். இதுபோல் நீரில் ஓர் அமில - கார ஜோடியின் pK மதிப்பு மற்ெருரு குறிப்பிட்ட மதிப்பை (pK")விடக் குறைவாக இருப்பின், அது ஈரியல்பு கரைப்பான்களில் முழுதும் கார வடிவில் (basic form) இருக்கும். pK', pK" மதிப்புகள் கரைப்பானின் தனிச்சிறப்புக்குரியன. இவற்றினுக்கு இடையேயான வேறுபாடு அந்தக் கரைப்பானில் எளிதாக ஆராயப்படக்கூடிய அமில - கார ஜோடிகளின்

அணியைக் (range) குறிக்கிறது. pK மதிப்பு pK" மதிப்பைவிடக் குறைவாயின், அமில-கார ஜோடியில் உள்ள அமிலம் கரைப்பானின் எதிர் அயனியாக மாற்றப்பட்டு, சமதரமாக்கப்படும் (levelled). மாருக, pK மதிப்பு pK' மதிப்பைவிட அதிகமாக இருப்பின், அமில - கார ஜோடியில் உள்ள காரம் கரைப்பானின் நேர் அயனியாக மாற்றப்பட்டு, சமதரமாக்கப்படும். சில பொதுக் கரைப்பான்களுக்கான அணிகள் (range) ஏறத்தாழப் படம் 12-இல் காட்டப்பட்டுள்ளன.



படம் 12

இந்தப் படத்தில் குறிக்கப்பட்டுள்ள விவரங்கள் அமைப்பு (structure) மின் சுமை (charge) ஆகியவற்றில் ஏற்படும் வேறுபாடுகளைக் கணக்கில் கொள்வதில்லை. எனவே, படம் திட்ப நுட்பமற்றது. இதில் ஈதர் என்ற கரைப்பானுடைய pK மதிப்பின் உச்ச எல்லை குறிக்கப்படவில்லை. இது ஈதர்க்குக் கண்டறியக் கூடிய அளவு அமிலப்பண்பு எதுவும் இல்லை என்பதைக் குறிக்கிறது. இதுபோல், பென்சீனுடைய pK மதிப்பினைக் குறிக்கும் கோடு இரு திசையிலும் முடிவின்றி நீண்டுள்ளது. இது பென்சீன் அமிலம் போன்றோ அல்லது காரம் போன்றோ செயல்படுவதில்லை என்பதைக் குறிக்கிறது. காரப்பண்புகள் எதுவும் இல்லாத, அமிலப்பண்புகள் மட்டுமே உடைய கரைப்பான் எதுவும் இதுவரை கண்டு ஆராயப்படவில்லை.

6. அமில - கார சமநிலைகளும் அயனி வினைதிறக் கொள்கையும்

6.1. அறிமுகம்

அயனிகளுக்கு இடையேயான கவர்ச்சிக் கொள்கையை (inter-ionic activity theory) அல்லது வினைதிற குணகத்தைப் (activity coefficient) பயன்படுத்தாமலேயே இந் நூலில் உள்ள தலைப்புக்கள் அனைத்தையும் நாம் நிறைவுதரும் வகையில் விளக்கலாம். இருப்பினும், அமில - காரச் சமநிலைகளை அளவியல் நோக்கில் நுட்பமாக ஆய்ந்து அறிய இவை மிகவும் தேவை. சான்றாக, அமில - கார வினைவேக மாற்றம் (acid-base catalysis). இது பற்றி ஆராயும்போது மேற்கண்டவற்றைப் புறக்கணித்துவிட்டுப் பெறப்படும் முடிவுகள் பெரிதும் பிழையுடையனவாக உள்ளன. இதனால் இந்த அத்தியாயத்தில் அயனிகளுக்கு இடையேயான கவர்ச்சிக் கொள்கையை அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றிற்குப் பயன்படுத்துவதுபற்றி விவரிக்கப்படுகிறது.

6.2. மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகளின் முழுமைப் பிரிகைக் கொள்கை

அர்ரீனியஸ் கொள்கைக்கு எண்ணிறந்த எதிர்ப்புகள் இருந்தும், அதனினும் சிறந்த வேறு கொள்கை அப்போது இல்லாமையால், அது 1923-ஆம் ஆண்டு வரை வழக்கில் இருந்தது. சென்ற நூற்றாண்டின் இறுதியிலேயே ஜான் (O. John) என்பவர் அர்ரீனியஸின் கொள்கை பல கண்ணுறு நிகழ்ச்சிகளை நிறைவு தரும் வகையில் விளக்கவில்லை என்பதைச் சுட்டிக்காட்டினார். வான் லார் (J. J. Van Laar) என்பவர் அயனிகளைச் சூழ்ந்து உருவாகும் வலிவுள்ள மின் நிலையியல் புலத்தால் (electrostatic field) மின்பகுளிகள் அயனியாதல் மிகுகிறது என்று கருதி வெளியிட்டார். இக் கருத்து இன்றைய கொள்கைக்கான வழியைத் திறந்து வைத்தது. அடுத்து, அவர் குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு

நீர்த்த கரைசல்களில் நிலவும் மிகையளவு அயனியாகும் மின் பகுளிகள் ஒவ்வொன்றின் பிரிகை வீதமும் ஒன்றுக்குச் (unity) சமம் என்று முடிவு செய்தார்.

சதர்லாண்ட் (Sutherland) என்பவர் ஒருபடி மேலே சென்று, நீர்க்கரைசலில் மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளிகள் அனைத்தும் முழுமையாகப் பிரிகையுற்று அயனிகளாகின்றன என்று குறிப்பிட்டார். இந்த முடிவினை பெஜ்ரம் (N. Bjerrum) என்பவர் நிகழ்த்திய ஆய்வுகளில் கிடைத்த அளவீடுகள் உறுதி செய்தன. ஆனால், இந்த முடிவினைக் கணித வழியில் விளக்கி உரைத்தல் மிகவும் கடினமாக இருந்தது. எனவே, பெஜ்ரம் அயனிகளின்மீது மின் நிலையியல் புலத்தால் ஏற்படும் விளைவுகளை விளக்க 'விலக்கக் குணகங்களை'ப் (deviation coefficients) பயன் படுத்தினார். இந்தக் குணகங்கள் கண்டறியப்பட்ட மதிப்பிற்கும், மின்நிலையியல் புலம் இல்லாதபோது கிடைக்கக் கூடிய மதிப்பிற் கும் இடையேயான விகிதத்தைக் குறிக்கின்றன. இவ்வாறு அவர் பயன்படுத்திய மூன்று குணகங்கள் பின்வருவனவாகும் :

(1) சவ்வூடு பரவல் அழுத்த குணகம் (f_0). இது ஓர் உப்புக் கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்திற்கும், உப்பு முழுவதும் பிரிகையுற்று அயனிகளானபின் ஏற்படும் சவ்வூடு பரவல் அழுத் தத்திற்கும் இடையேயான விகிதம்.

(2) கடத்துதிற குணகம் ($f\lambda$). இது $\Lambda_c / \Lambda_\infty$-க்குச் சமம். இந்தக் குணகம் அர்ரீனியஸ் கொள்கை வரையறுக்கும் மின்னாற் பிரிகை வீதத்தை (α) ஒத்துள்ளது.

(3) வினைதிற குணகம் (f_a). இது அயனிகளின் வினைபடு பொருண்மை (active mass) அல்லது வினைதிறனுக்கும், அயனி களின் மொத்தச் செறிவிற்கும் இடையேயான விகிதம். வேறு விதமாகக் கூறின், இது (f_a) செறிவை வினைதிறனுடன் தொடர்பு படுத்தும் விகித மாறிலி (proportionality constant).

1923-ஆம் ஆண்டில் டிபை (P. Debye), ஹக்கல் (E. Huckel) என்னும் இருவர் வெவ்வேறு குணகங்களுக்கு இடையேயான தொடர்பினையும், அயனிகளின் செறிவு (concentration), இணை திறன் (valency), விட்டம் (diameter) ஆகியவற்றிற்கு இடையே யான தொடர்பினையும் வெற்றிகரமாக வருவித்தனர். அவர்கள் வருவித்த சமன்பாடுகள் ஒற்றை இணைதிற அயனிகள் (univalent ions), இரட்டை இணைதிற அயனிகள் (bivalent ions) ஆகிய வற்றின் நீர்த்த கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை ஆய்வின் முடிவு

களுடன் பெரிதும் பொருந்துகின்றன. ஆனால், இந்தச் சமன்பாடு களை வருவிக்கப் பின்பற்றப்படும் கணித முறை மிகவும் சிக்கலானது. எனவே, நாம் அவற்றின் வருவிப்பை இந்த நூலில் தேவையின்மை கருதித் தவிர்க்கிறோம். எனினும், பல்வேறுபட்ட கணக்கீடுகளைச் செய்ய நாம் அவற்றைப் பயன்படுத்துகிறோம்.

நீர்த்த கரைசலில் உள்ள மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி ஒன்றின் அயனியின் வினைதிற குணகத்தைக் (f_a) கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$-\log f_a = A\ Z_i^{\ 2} \sqrt{\mu} \qquad \text{......(6-1)}$$

இதில் A என்பது மாறிலி. இதன் மதிப்பு நீர்க்கரைசலில், அறையின் வெப்ப நிலையில் 0·5. இந்த மதிப்பு வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மிகச் சிறிதளவு வேறுபடுகிறது. சான்றாக,

15^0 C வெப்ப நிலையில் 0·495

18^0 C வெப்ப நிலையில் 0·501

இந்த மாறிலியும் கரைப்பானின் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியும் (dielectric constant) ஒன்றுக்கொன்று எதிர் விகிதத்தில் அமைகின்றன. இதனால் இதன் மதிப்பு, நீர் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படும்போது உள்ளதைவிட ஆல்கஹால் பயன்படுத்தப்படும்போது வேறாக உள்ளது. Z_i என்பது அயனியின் இணை திறன். சமன்பாட்டில் இதன் இருபடி (square) இடம் பெறுவதால் ($Z_i^{\ 2}$) வினைதிற குணகத்தைத் தீர்மானிப்பதில் இது பெரும் பங்கு வகிக்கிறது என்பது விளங்குகிறது. μ என்பது மொத்த அயனி வலிவைக் (total ionic strength) குறிக்கிறது. இது லூயிஸால் (G. N. Lewis) புகுத்தப்பட்டது. இதன் மதிப்பு அயனியின் இணைதிறனைப் பொறுத்தது. இதனைப் பின்வரும் சமன் பாட்டில் இருந்து கணக்கிடலாம் :

$$\mu = \frac{\gamma_1 Z_1^{\ 2} + \gamma_2 Z_2^{\ 2} \ldots\ldots + \gamma_n Z_n^{\ 2}}{2}$$

$$= \sum \frac{\gamma Z^2}{2}$$

இதில் γ என்பது கருத்தில் உள்ள அயனியின் மோலார் செறிவினைக் (molar concentration) குறிக்கிறது. இந்தச் சமன் பாட்டைப் பயன்படுத்தி மொத்த அயனிவலிவைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக் காட்டாக :

(அ) 0·01M பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசல்

இதில்,

அயனியின் மோலார் செறிவு $= \gamma_1 = \gamma_2 = 0{\cdot}01$

அயனியின் இணைதிறன் $= Z_1 = Z_2 = 1$

எனவே, மொத்த அயனி வலிவு $= \mu = \dfrac{0{\cdot}01 + 0{\cdot}01}{2}$

$= 0{\cdot}01$

இப்படி ஒற்றை-ஒற்றை இணைதிற மின்பகுளிகளில் மட்டுமே மொத்த அயனி வலிவு கரைசலின் செறிவை ஒத்திருக்கும்.

(ஆ) 0·01 M பேரியம் குளோரைடு கரைசல்

இதில்,

$$\gamma_1 = 0{\cdot}02$$
$$Z_1 = 1$$
$$\gamma_2 = 0{\cdot}01$$
$$Z_2 = 2$$
$$\mu = \frac{0{\cdot}02 + 0{\cdot}04}{2} = 0{\cdot}03$$

(இ) 0·01 M அலுமினியம் குளோரைடு கரைசல்

இதில்,

$$\gamma_1 = 0{\cdot}03$$
$$Z_1 = 1$$
$$\gamma_2 = 0{\cdot}01$$
$$Z_2 = 3$$
$$\mu = \frac{0{\cdot}03 + 0{\cdot}09}{2} = 0{\cdot}06$$

(ஈ) 0·01 M மக்னீசியம் சல்ஃபேட் கரைசல்

இதில்,

$$\gamma_1 = \gamma_2 = 0{\cdot}01$$
$$Z_1 = Z_2 = 2$$
$$\mu = \frac{0{\cdot}04 + 0{\cdot}04}{2} = 0{\cdot}04$$

சமன்பாடு 6-1-ஐக் கருதின், 'மிகையளவு அயனியாகும் மின் பகுளி ஒன்று மிகநீர்த்த கரைசல்களில் நிலவும்போது அதன் வினை திற குணகம், அயனிகளின் செறிவு இணைதிறன் ஆகிய இரண்டை மட்டுமே பொறுத்தது; அயனிகளின் விட்டத்தைப் பொறுத்த தன்று' என்பது தெளிவாகிறது.

நீர்த்த கரைசலில் ஓர் ஒற்றை-ஒற்றை இணைதிற மின்பகுளியி னுடைய (uni-univalent electrolyte) நேர் அயனியின் (anion) வினைதிற குணகமும், எதிர் அயனியின் (cation) வினைதிற குணக மும் சமம். ஓர் ஒற்றை-இரட்டை இணைதிற மின்பகுளியினுடைய (uni-bivalent electrolyte) அயனிகளில் ஒற்றை இணைதிற அயனி யின் வினைதிற குணகம் இரட்டை இணைதிற அயனியின் வினைதிற குணகத்தைவிட அதிகம். எனவே, அனைத்து வகையான மின் பகுளிகளுடைய அயனிகளின் சராசரி வினைதிற குணகத்தைக் (mean activity coefficient) கீழ்க்காணுமாறு கணக்கிடலாம்:

ஒற்றை-ஒற்றை இணைதிற மின்பகுளியின்,

$$-\log f_a = -\tfrac{1}{2}(\log f_{\text{எதிர் அயனி}} + \log f_{\text{நேர் அயனி}})$$
$$= 0{\cdot}5\sqrt{\mu}$$

ஒற்றை-இரட்டை இணைதிற மின்பகுளியின்

$$-\log f_a = -\tfrac{1}{3}(2\log f_1 + \log f_2)$$
$$= \tfrac{1}{3} \times 0{\cdot}5\,(2+4)\sqrt{\mu}$$
$$= 2 \times 0{\cdot}5\sqrt{\mu}$$

ஒற்றை-மும்மை இணைதிற மின்பகுளியின்

$$-\log f_a = -\tfrac{1}{4}(3\log f_1 + \log f_2)$$
$$= \tfrac{1}{4} \times 0{\cdot}5\,(3+9)\sqrt{\mu}$$
$$= 3 \times 0{\cdot}5\sqrt{\mu}$$

இரட்டை-இரட்டை இணைதிற மின்பகுளியின்

$$-\log f_a = -\tfrac{1}{2}(\log f_1 + \log f_2)$$
$$= \tfrac{1}{2} \times 0{\cdot}5\,(4+4)\sqrt{\mu}$$
$$= 4 \times 0{\cdot}5\sqrt{\mu}$$

அட்டவணை 6-1

உப்புக் கரைசல்களின் செறிவு (நார்மாலிட்டி)	μன் மதிப்புகள்				—log fன் மதிப்புகள்			
	ஒற்றை-ஒற்றை	ஒற்றை-இரட்டை	ஒற்றை-மும்மை	இரட்டை-இரட்டை	ஒற்றை-ஒற்றை	ஒற்றை-இரட்டை	ஒற்றை-மும்மை	இரட்டை-இரட்டை
0·001	0·001	0·0015	0·002	0·002	0·016	0·040	0·067	0·090
0·002	0·002	0·0030	0·004	0·004	0·022	0·055	0·094	0·128
0·005	0·005	0·0075	0·010	0·010	0·027	0·086	0·150	0·200
0·008	0·008	0·012	0·016	0·016	0·035	0·110	0·192	0·254
0·01	0·01	0 015	0·020	0·020	0·050	0·123	0·213	0·284

பல்வேறுபட்ட மின்பகுளிகள் வேறுபட்ட செறிவுள்ள கரைசல்களில் நிலவும்போது அவற்றின் $-\log f_a$ மதிப்புகள் முன்பக்க அட்டவணை 6-1இல் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. இதில் செறிவு நார்மாலிட்டியில் குறிக்கப்பட்டுள்ளது. வழக்கம்போல் 0·005 M பேரியம் குளோரைடு கரைசல் (இரட்டை-ஒற்றை இணைதிற மின்பகுளி) என்பது 0·01 N கரைசலாகும்.

சமன்பாடு 6-1 ஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட 0·01 மோலார் காப்பர் சல்ஃபேட் கரைசலின் $-\log f_a$ மதிப்பு 0·40 ஆகும். இதனுல் $f_a = 0{\cdot}40$. ஆய்வின் முடிவுகளில் இருந்து லூயிஸ் தீர்மானித்த f_aன் மதிப்பு 0·404.

சமன்பாடு 6–1 மின்பகுளிகளின் மிக நீர்த்த கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை சரியானது. ஆனுல், சற்று அதிக செறிவுடைய கரைசல்கள் இதிலிருந்து பெரிதும் விலக்கம் அடைகின்றன. சான்ருக, ஒற்றை – ஒற்றை இணைதிற மின்பகுளிக் கரைசலின் செறிவு 0·01ஐ விட மிகுதி என்க. இப்பொழுது அயனி விட்டம் குணகங்களின் மதிப்பைத் தீர்மானிக்கும் காரணியாகிறது. பல இணைதிற அயனிகளால் ஆன மின்பகுளிகளின் கரைசல்கள் இன்னும் குறைந்த செறிவிலேயே இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து விலக்கம் அடைகின்றன.

டிபையும், ஹக்கலும் அதிக செறிவுள்ள கரைசல்களுக்கும் பொருந்தக்கூடிய பின்வரும் சமன்பாட்டை உருவாக்கினர் :

$$-\log f_a = 0{\cdot}5\, Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{\cdot}329 \times 10^8 \times b\sqrt{\mu}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}2)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் b என்பது சராசரி அயனி விட்டத்தைக் குறிக்கிறது. நீர்க்கரைசலில் நிலவுகையில் கீழ்க்காணும் உப்புகளின் b மதிப்பை ஹக்கல் கணக்கிட்டுள்ளார். அவை பின்வருவன:

நீர்க்கரைசலில் உள்ள உப்பு	உப்பின் b மதிப்பு
KCl	$3{\cdot}76 \times 10^{-8}$ செ.மீ.
K_2SO_4	$2{\cdot}69 \times 10^{-8}$ செ.மீ.
$La(NO_3)_3$	$4{\cdot}97 \times 10^{-8}$ செ.மீ.
$MgSO_4$	$3{\cdot}55 \times 10^{-8}$ செ.மீ.

சமன்பாடு 6-2ஐப் பின்வருமாறும் மாற்றி எழுதலாம் :

$$-\log f_a = 0{\cdot}5\ Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + c\sqrt{\mu}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}3)$$

இதில் c என்பது மாறிலி.

அயனி வலிவு வேறுபட வேறுபட அயனியின் விட்டம் b மாறுகிறது. எனவே, சமன்பாடு 6-3 ஓரளவே பயன்படுகிறது. சமன்பாடு 6-1-இல் பயன்படுத்தப்படும் காரணி A என்பது கரைசலின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் சார்புடையது. மின்பகுளிகளின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிபற்றிய தேவையான விவரங்கள் இதுவரை கிடைக்கவில்லை; எனவே, மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியின் வேறுபாட்டால் ஏற்படும் விளைவினைக் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டியதில்லை.

செறிவுமிக்க கரைசல்களைப் பொறுத்தவரை ஏற்படும் மற்றொரு சிக்கல் 'உப்பிட்டுப் பிரித்தல் விளைவு' (salting-out effect). மின்பகாப் பொருள்களின் வினைதிற குணகமும் கரைசலின் அயனி வலிவைப் பொறுத்து அமைகிறது.

$$\log f_a = B \times \mu$$

இதில் B என்பது மாறிலி. இதன் மதிப்பு மின்பகாப் பொருளின் இயல்பையும் கரைசலில் உள்ள மின் பகுளியின் இயல்பையும் பொறுத்தது.

அதிக செறிவுள்ள கரைசல்களில் இதைப் போன்ற உப்பிட்டுப் பிரித்தல் விளைவு அயனிகளின்மீது ஏற்படுவதாகக் கொண்டால், சமன்பாடு 6-2 க்குப் பதில் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தலாம் :

$$-\log f_a = 0{\cdot}5\ Z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{\cdot}329 \times 10^8 \times b \times \sqrt{\mu}} \quad B\mu \ldots(6\text{-}4)$$

இந்தச்சமன்பாடு (6-4) பல செறிவுகளுக்கு இடையே f_a வேறுபடுதலைக் குறிக்கிறது. இருப்பினும், A, B ஆகிய காரணிகள் மின்பகாப் பொருள் மாறிலியைப் பொறுத்து அமைவதாலும், மற்றொரு மாறிலி b உண்மையில் மாறிலியாக இல்லாமையாலும் இந்தச் சமன்பாட்டிற்கு எந்தக் குறிப்பிட்ட சரியான முக்கியத்துவமும் இல்லை. இதனால் பெஜ்ரம் (Bjerrum) அயனிகளின் ஒட்டலையும் (association of ions) கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும் என்று குறிப்பிட்டார்.

இந்தத் தெளிவின்மைகளின் காரணமாக டிபை-ஹக்கல் சமன் பாட்டிற்குப் பதிலாக வினைதிற குணகங்களுக்கும் (activity coefficients) மிகுந்த செறிவுள்ள கரைசல்களின் அயனி வலிவிற் கும் (ionic strength) இடையேயான தொடர்பினைக் குறிக்கக் கூடிய ஓர் அனுபவத் தொடர்பினைப் பயன்படுத்துதல் நன்மை பயக்கக்கூடியதாகும். பெஜ்ரம் (Bjerrum) தமது அனுபவத்தி லிருந்து கீழ்க்காணும் சமன்பாடு பேரளவு சரியாகப் பொருந்து வதாகக் கண்டார்:

$$-\log f_a = A'\sqrt{\mu} - B'\mu \qquad \ldots\ldots(6\text{-}5)$$

இதில் A', B' என்பன மாறிலிகள். இவற்றினை ஆய்வுக் குறிப்புகளிலிருந்து தீர்மானிக்கலாம். இதுபோல், அவர் குறைந்த அயனி வலிவுகளில் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு சரியானது என்று கண்டார்:

$$-\log f_a = 0{\cdot}5\sqrt{\mu} - B\mu$$

இந்தச் சமன்பாடு டிபை-ஹக்கல் சமன்பாட்டின் எளிய வடிவினை ஒத்தது.

செறிவுமிக்க கரைசல்களைப் பொறுத்த வரை வினைதிறக் குண கங்கள்பற்றிய கொள்கை இன்னும் முழுமையைப் பெறவில்லை. இருப்பினும், வேதிச் சமநிலைகள்பற்றிய சிக்கல்கள் அனைத்திற்கும் நாம் தீர்வு காணுகையில் பங்கு பெறும் பகுதிப் பொருள்களின் செறிவினைப் பயன்படுத்தக் கூடாது; மாறாக, அவற்றின் வினை திறனையே (activity) பயன்படுத்த வேண்டும். இந்த இடத்தில் செறிவினைக் குறிக்கப் பயன்படும் பல்வேறு முறைகளைக் குறித்தல் நலம்.

(அ) லிட்டர் செறிவு அல்லது லிட்டர் மோலாரிட்டி (litre concentration or litre molarity). இது ஒரு லிட்டர் கரைசலில் கரைந்திருக்கும் கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை ஆகும்.

(ஆ) எடை மோலாரிட்டி (weight molarity). இது 1,000 கிராம் கரைசலில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை ஆகும்.

(இ) மோலாலிட்டி (molality). இது 1,000 கிராம் கரைப் பானில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை.

(ஈ) மோல் பின்னம் (mole fraction). இது கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும், கரைசலில்

உள்ள மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையேயான விகிதம் ஆகும்.

$$\gamma = \frac{n}{n + N}$$

இதில் γ என்பது மோல் பின்னம்; n என்பது கரைபொருளின் மோல்கள் எண்ணிக்கை; N என்பது கரைப்பானின் மோல்கள் எண்ணிக்கை. வெப்ப இயக்கவியல்படி செறிவினை மோல் பின்னத்தில் குறிப்பிடுதலே சரியான முறையாகும் ஆனால், உண்மையில் இந்த முறை கரைசலில் நிலவும் சமநிலைகள்பற்றிய ஆராய்ச்சிகளில் சிறிதளவே பயன்படுத்தப்படுகிறது.

நீர்த்த கரைசல்களின் செறிவை எடை மோலாரிட்டி அல்லது லிட்டர் மோலாரிட்டி அல்லது மோலாலிட்டி முறைகளில் இயம்பினும் ஒன்றுக்கொன்று சிறிதளவே வேறுபடுகின்றன. ஆனால், செறிவு மிக்க கரைசல்களில் வேறுபாடு குறிப்பிடத்தக்க அளவில் உள்ளது.

டிபை, ஹக்கல் ஆகிய இருவரும் தங்களது சமன்பாடுகளை வருவிப்பதில் லிட்டர் மோலாரிட்டி (litre molarity) அலகினையே பயன்படுத்தினர். அமெரிக்க அறிவியல் வெளியீடுகள் பெரும்பாலும் மோலாரிட்டி, மோலாலிட்டி என்ற இரண்டு அலகுகளையும் பயன்படுத்துகின்றன. எனினும், நீரேற்ற விளைவு (hydration effect) எனப்படும் விளைவினை அளவின் அடிப்படையில் ஆராயாமல் செறிவினை முற்றிலும் சரியாகக் குறிக்கும் ஒரு முறையினைக் கண்டறிய முடியாது.

வினைதிறக் குணகங்கள் நடைமுறையில் பேரளவில் பயன்படுகின்றன. இதனைக் கருதி லூயிஸ் (G. N. Lewis) ரண்டால் (M. Randall) ஸ்காட்சார்ட் (G. Scatchard) ஆகியோரால் தீர்மானிக்கப்பட்ட பல வினைதிறக் குணகங்கள் பின்பக்கத்திலுள்ள அட்டவணை 6-2-இல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

6·3. வினைதிறன்பற்றிய கருத்து

கரைந்துள்ள ஒரு பொருளின் வினைதிறன் (activity) என்பது பொதுவாகப் பயன்படுத்தப்படும் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் ஒப்பு வினைதிறன் (relative activity) என்றே பொருள்படும். இது (வினைதிறன்) பொதுவாக நீர்த்த கரைசல்களில் இருக்கும் மின்பகாப் பொருள்களின் செறிவுக்குச் சமம் ஆகும். எடுத்துக்

அட்டவணை 6 - 2

மின்பகுளியின் செறிவு (மோலாலிட்டி)	0·01	0·02	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0
HCl	0·91	0·881	0·836	0·801	0·783	0·762	0·823
LiCl	0·901	0·869	0 819	0·779	0·774	0·736	0·776
NaCl	0·903	0·871	0·821	0·778	0·752	0·671	0·650
KCl	0·899	0·865	0·809	0·762	0·749	0·654	0·634
KOH	0·92	0·89	0·84	0·80	0·75	0·73	0·75
Ag NO_3	0·902	0·857	0·783	0·723	0·655	0·526	0·396
H_2 SO_4	0·617	0·519	0·397	0·313	0·244	0·178	0·150
Cu SO_4	0·404	0·320	0·216	0·158	0·110	0·067	—

மின்பகுளிக் கரைசல்களின் வினைதிறக் குணகங்கள்

காட்டாக, 0·01 மோலார் நீர்க் கரைசலில் உள்ள யூரியாவின் (urea) வினைதிறன் 0·01 ; எனவே, இதே செறிவுள்ள ஆல்கஹால் கரைசலிலும் யூரியாவின் வினைதிறனை 0·01 என்றே நாம் கொள் கிறோம். ஆனால், கரைபொருளின் தனித்த வினைதிறன் (absolute activity) என்பது வெவ்வேறு கரைப்பான்களுக்கு வெவ்வேறானது. இது அயனிகளுக்கும் பொருந்துகிறது.

வினைதிறனின் வழக்கமான அலகு ஏதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானைக் கருத்தில் கொண்டு தீர்மானிக்கப்படுகிறது. மேலும் ஈறிலா நீர்ப்புடைய கரைசல்களில் அயனியின் வினைதிறன் அந்த அயனியின் செறிவிற்குச் சமமாக உள்ளது. இதனால் வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் அயனி வினைதிறன் சமமாக இருப்பின், அந்த அயனிகளின் தனித்த வினைதிறன்களை ஒன்றுக் கொன்று சமம் என்று கொள்ள முடியாது.

வினைதிறன்பற்றிச் சற்று விரிவாகக் கருதுதல் நலம். இதனை G. N. லூயிஸ் முதன் முதலாகக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் குறித்தார்:

$$A = -RT \ln a + i$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் R என்பது வாயு மாறிலி; T என்பது வெப்பநிலை (°K); a என்பது கரைந்துள்ள பொருளின் வினைதிறன்; i என்பது மாறிலி ; A என்பது பிரிப்பிற்கான செயல் (work of separation). இந்தப் பிரிப்பிற்கான செயல் என்பது ஒரு மோல் அளவுள்ள கரைபொருளைக் கரைசலிலிருந்து மீள்முறையில் (reversibly), வெப்ப நிலை மாறா வகையில் (isothermally), பருமனில் மாற்றம் ஏற்படா வண்ணம் பிரிப்பதற்காகச் செய்யப் படவேண்டிய செயலின் அளவாகும். i என்பதைச் சுன்னம் (zero) என்று கொண்டு, தனித்த கரைபொருளின் வினைதிறன் ஒன்று (unity) என்ற அடிப்படையில் ஒரு வினைதிற அளவீடு வகுக்கப் பட்டுள்ளது.

போதிய அளவு நீர்த்த கரைசல்களில் மின்பகாப் பொருள் களின் வினைதிறனும், அதன் செறிவும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதத்தில் (directly proportional) அமைகின்றன. அதே சமயத் தில் டிபை-ஹக்கல் சமன்பாட்டின்படி (6–1) மின்பகுளிக் கரை சல்களில் அயனிகளின் வினைதிறன் அயனி வலிவின் அடுக்குக் குறிச் சார்புடையது (exponential function). இந்த விகிதக் காரணி (proportionality factor) ஒவ்வொரு பொருளுக்கும், ஒவ்வோர் அயனிக்கும் ஒவ்வொரு மதிப்பையுடையது. இதுவும் கரைப்பானைப்

பொறுத்து மாறுகிறது. இதற்குக் காரணம், ஒரு கரைபொருளின் (அயனி அல்லது மின்பகாப் பொருள் மூலக்கூறுகளின்) நிலை வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் வெவ்வேருக இருப்பதேயாகும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானின் விகித மாறிலி (proportionality constant) ஒன்றுக்குச் (unity) சமம் என்று வைத்துக் கொண்டால், வினைதிறன் செறிவிற்குச் சமம் ஆகும். இந்த அடிப்படையில் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானிற்கான வினைதிற அளவீட்டை வழக்கமான வகைகளில் உருவாக்கலாம். வேறுபட்ட கரைப்பான்களில் சமமான வினைதிறன் என்பது தனித்த வினை திறன்கள் சமமானவை என்று பொருள்படாது. எனவே, இந்த வேறுபாட்டை (ஒரு குழு கரைப்பான்களில்) கரைதிறன், பிரிகை அளவீடுகள் ஆகியவற்றினை ஒப்பிடும்போது கருத்தில் கொள்ள வேண்டும். இல்லையேல், பல்வேறுபட்ட சமன்பாடுகளை விளக்கும் போது தவறுகள் ஏற்பட்டு விடலாம்.

எடுத்துக்காட்டாக, வெள்ளிக்ளோரைடு போன்ற கரையாத பொருள் ஒன்றைக் கருதுக. வெப்ப இயக்கவியல்படி நீர்க்கரைசலில் வெள்ளி அயனி, குளோரைடு அயனி ஆகியவற்றின் வினை திறன்களின் பெருக்கற்பலன் ஒரு மாறிலிக்குச் சமம். இந்த மாறிலி வினைதிறப் பெருக்கம் (L) எனப்படும்.

$$[a\ Ag^+]\quad [a\ Cl^-] = L$$

இதில் a என்பது குறிப்பிட்ட அயனியின் வினைதிறனைக் குறிக்கிறது; L என்பது மாறிலி. இந்த மாறிலி வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது ; மின்பகுளியின் அளவைப் பொறுத்ததன்று.

மற்றக் கரைப்பான்களுக்கும் இதைப்போன்ற சமன்பாடுகளை எழுதலாம். ஆனால், வேறுபட்ட கரைப்பான்களில் செறிவு ஒன்ருக இருக்கும்போதுகூட அயனிகளின் தனித்த வினைதிறன்கள் சமமாக இல்லாததால், L-ன் மதிப்புகள் வெவ்வேருக உள்ளன. ஒப்பு வினைதிறன் உள்ள இந்தக் கரைப்பான்களின் தனித்த வினைதிறன் களுக்கு (absolute activities) இடையேயான விகிதம் தெரிந்தால், நீரில் வினைதிறப்பெருக்கத்தில் இருந்து ஆல்கஹால்கள் போன்ற மற்ற ஊடகங்களில் L-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இந்தக் கரைப்பான்களுக்கான மதிப்பு,

$$a'\ Ag\left(\frac{\text{நீர்}}{\text{ஆல்கஹால்}}\right)$$

$$a'\ Cl\left(\frac{\text{நீர்}}{\text{ஆல்கஹால்}}\right)$$

எனின்,

$$L_{\text{ஆல்கஹால்}} = L_{\text{நீர்}}\, a'Ag\left(\frac{\text{நீர்}}{\text{ஆல்கஹால்}}\right) a'Cl\left(\frac{\text{நீர்}}{\text{ஆல்கஹால்}}\right)$$

பல்வேறு அயனிகளுக்கான இந்த விகிதங்களைப் பல ஆய்வு முறைகளின் வழியாக ஏறத்தாழத் தீர்மானிக்கலாம். ஆனால், நமது நூலின் நோக்கத்திற்கு இது அப்பாற்பட்டது. எனவே, வேறுபட்ட கரைப்பான்களுக்கு இடையில் அயனிகளின் 'பிரித்திட்டுக் குணகங்கள்' பற்றி மேலும் விவரிக்க வேண்டியதில்லை.

6·4. ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் வினைதிறன்

தனிப்பட்ட அயனிகளின் வினைதிறன்களைப் பொருத்தமான செறிவு மின்கலங்களைப் (concentration cells) பயன்படுத்தித் தீர்மானிக்கலாம்; மின்னியக்கு விசை (electromotive force) அளவீடுகளில் இருந்தும் பெறலாம். ஒரு மின்தண்டிற்கும் (electrode, மின்தண்டு எப்பொருளால் ஆனதோ அப் பொருளின் அயனிகள் உள்ள கரைசலுக்கும் இடையில் தோன்றும் மின்னழுத்த வேறுபாடு அயனிகளின் வினைதிறனைப் பொறுத்தது. இதனைக் கீழ்க் காணும் நர்ன்ஸ்ட் சமன்பாடு (Nernst equation) குறிக்கிறது :

$$E = -\frac{RT}{nF}\ln(a_{\text{அயனி}}) + C$$

இதனால் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் அமைக்கப்பட்ட ஹைட்ரஜன் மின்தண்டின் (Hydrogen electrode) மின்னழுத்தம் மாறாத வெப்பநிலை, அழுத்தங்களில் அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் வினைதிறனைப் பொறுத்தது. எனவே, அளக்கப்பட்ட மின்னழுத்தத்தில் இருந்து கரைசலில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் வினைதிறனைக் கணக்கிடலாம். மின்னழுத்தத்தை அளக்க திட்ட மின்வாயைப் (standard electrode) பயன்படுத்த வேண்டும்.

தனிப்பட்ட அயனிகளின் வினைதிறன்களைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படும் மின்னழுத்தமானி முறையில் (potentiometric method) பயன்படுத்தப்படும் திட்ட மின்வாயில் இருக்கும் கரைசலும், ஆய்விற்குள்ளாகும் கரைசலும் சந்திக்கும் இடத்தில் (liquid junction) ஒரு விரவல் மின்னழுத்தம் (diffusion potential) தோன்றுகிறது. இதனால் மின்னழுத்தமானி முறையில் தீர்மானிக்கப்படும் வினைதிறன் மிகவும் துல்லியமாக இருப்பதில்லை.

நீர்ம சந்திப்பில் (liquid junction) பொட்டாசியம் குளோரைடின் பூரிதக் கரைசலைப் பயன்படுத்தி இரண்டு கரைசல்களையும்

இணைப்பின், அங்குத் தோன்றக்கூடிய மின்னழுத்தம் பேரளவு குறைகிறது. இதனால் பெறப்படும் தனிப்பட்ட அயனிகளின் வினைதிறன்கள் ஓரளவு துல்லியமாக இருக்கின்றன. இருப்பினும் இம்முறையும் நிறைவானதன்று.

ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் வினைதிறன்கள் பற்றிய அறிவு அமிலத்தன்மை, காரத்தன்மைபற்றி அறிய மிக மிகத்தேவை. எனவே, தகுந்த அமைப்புகளை உருவாக்கி, நீர்ம சந்திப்பில் ஏற்படும் மின்னழுத்தத்தை இயன்ற அளவு குறைத்து, வினைதிறன்களை இயன்ற அளவு துல்லியமாகத் தீர்மானிக்க வேண்டும். ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளுடைய வினைதிறன்களின் இன்றியமையாமையைப் பின்வரும் எடுத்துக் காட்டால் விளக்கலாம்:

1 N பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலைக் கருதுக. இந்த ஊடகத்தில் ஓரளவு வீரியமிக்க அமிலம் கரைந்து 0·01 N கரைசல் உண்டாகியிருப்பதாகக் கொள்க. இக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் வினைதிறன் 0·01 என்க. பிரிகையுறாத அமிலத்தின் செறிவினைக் காண மொத்தச் செறிவிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அயனிச்செறிவைக் கழிக்க வேண்டும் (வினைதிறனை அன்று).

$$[HA] = 0{\cdot}01 - [CH^+]$$

ஆனால்,

$$[aH^+] = f_H\,[CH^+]$$

எனவே,

$$[HA] = 0{\cdot}01 - \frac{[aH^+]}{f_H}$$

இதில், f_H என்பது ஹைட்ரஜன் அயனியின் வினைதிறக் குணகம் (activity coefficient). இது அயனி வலிவினையும் (ionic strength) கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் வகையையும் பொறுத்தது.

நீல்ஸ் பெஜ்ரம் (Niels Bjerrum), அன்மாக் (A. Unmack) என்ற இருவர் தங்கள் இடைவிடா ஆராய்ச்சிகளின் முடிவாக வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் இருக்கும் சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசல்களில் உள்ள ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் வினைதிறக் குணகங்களைத் (activity oe fficients) தீர்மானித்தனர். பின்வரும் இரண்டு அட்டவணை

அட்டவணை 6 – 3

	0°	18°	25°	37°
pf_H	$0{\cdot}486\sqrt{c} - 1{\cdot}25\,c$	$0{\cdot}499\sqrt{c} - 1{\cdot}32\,c$	$0{\cdot}504\sqrt{c} - 1{\cdot}64\,c$	$0.515\sqrt{c} - 2{\cdot}02\,c$
	[HCl, NaCl,	KCl ஆகியவற்றில்	c = 0.03]	
pf_{CH}	$0{\cdot}486\sqrt{c} - 0{\cdot}54\,c$	$0{\cdot}499\sqrt{c} - 0{\cdot}56\,c$	$0{\cdot}504\sqrt{c} - 0{\cdot}56\,c$	$0{\cdot}512\sqrt{c} - 0{\cdot}56\,c$

சிறிதளவு அயனி வலிவில் pf_H, pf_{OH}

அட்டவணை 6 – 4

	0°	18°
NaCl ல் pf_H	$0·192 \sqrt[3]{c} - 0·207c - 0·007$	$0·166 \sqrt[3]{c} - 0·185c - 0·003$
KCl ல் pf_H	$0·225 \sqrt[3]{c} - 0·187c - 0·007$	$0·196 \sqrt[3]{c} - 0·166c - 0·003$
NaCl ல் pf_{OH}	$0·263 \sqrt[3]{c} - 0·008c - 0·011$	$0·295 \sqrt[3]{c} - 0·031c - 0·017$
KCl ல் pf_{OH}	$0·230 \sqrt[3]{c} - 0·069c - 0·011$	$0·270 \sqrt[3]{c} - 0·100c - 0·017$
	25°	37°
NaCl ல் pf_H	$0·161 \sqrt[3]{c} - 0·171c - 0·003$	$0·143 \sqrt[3]{c} - 0·158c - 0·005$
KCl ல் pf_H	$0·178 \sqrt[3]{c} - 0·154c - 0·003$	$0·156 \sqrt[3]{c} - 0·140c - 0·005$
NaCl ல் pf_{OH}	$0·290 \sqrt[3]{c} - 0·024c - 0·019$	$0·320 \sqrt[3]{c} - 0·051c - 0·025$
KCl ல் pf_{OH}	$0·275 \sqrt[3]{c} - 0·096c - 0·019$	$0·310 \sqrt[3]{c} - 0·124c - 0·025$

அதிக அயனி வலிவுகள் உள்ள NaCl, KCl கரைசல்களில் pf_H, Pf_{OH} [c 0·001, 1·5 ஆகிய வற்றிற்கு இடைப்பட்டவை.]

களில் இவை தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. (அட்டவணை 6 - 3, அட்டவணை 6 - 4) இவற்றில் — log fக்குப் பதிலாக வினைதிறக்குணகத்தின் அடுக்குக்குறியாகிய (activity coefficient exponent) pf குறிக்கப்பட்டுள்ளது. அட்டவணை 6 - 3-இல் சிறிதளவு அயனி வலிவிற்கான குறிப்புகள் அடங்கியுள்ளன. இப்படி அயனி வலிவு சிறிதாக இருக்கும்போது அயனிகளின் தன்மைக்கு முக்கியத்துவம் எதுவும் இல்லை. அட்டவணை 6 - 4-இல் அதிக அயனி வலிவிற்கான குறிப்புகள் அடங்கியுள்ளன. அயனி வலிவு அதிகமாக இருக்கும்போது ஈடுபடும் மின்பகுளியின் குறிப்பிட்ட தன்மைக்கு முக்கியத்துவம் உண்டு.

மற்ற உப்புக்கரைசல்களுக்கும் இவ்விதக் குறிப்புகளைப் பெறுதல் நலமாகும். எனவே, அமெரிக்க நாட்டு ஆராய்ச்சியாளர்கள் பல்வேறுபட்ட மின்பகுளிக்கான சராசரி வினைதிறக் குணகத்தினை ($=\sqrt{fc}$ fA) மிகவும் துல்லியமாகத் தீர்மானித்துள்ளனர். தனிப்பட்ட அயனிகளின் வினைதிறக் குணகத்தின் சரியான மதிப்பைத் தீர்மானித்தல் கடினம். எனினும், அவற்றினை அறிதல் மிகமிக இன்றியமையாததாகும்.

6·5. நீரின் அயனிப்பெருக்கமும் அயனியின் வினைதிறப்பெருக்கமும்

ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளுக்கு இடையே நிலவும்

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

சமநிலைக்குப் பொருண்மைத் தாக்க விதியைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$\frac{[\,a\,H^+\,]\,[\,a\,OH^-\,]}{[\,a\,H_2O\,]} = K$$

வழக்கப்படி கரைபொருள் இல்லாதபோது நீரின் வினைதிறன் [a H_2O] என்பது ஒன்றுக்குச் சமம். கரைபொருள் இருப்பினும் கரைசல் மிகவும் நீர்த்ததாக இருப்பின், வினைதிறனின் மதிப்பு ஒன்றிலிருந்து அதிகம் வேறுபடாது. மிகவும் செறிவுள்ள கரைசல்களில் நீரின் வினைதிறனை நீரின் ஆவி அழுத்த அளவீடுகளில் (vapour pressure measurements) இருந்து கணக்கிடலாம்.

$$[\,a\,H_2O\,] = p/p_0$$

இதில் p என்பது கரைசலின் ஆவி அழுத்தம்; p_0 என்பது அதே வெப்பநிலையில் உள்ள தூயநீரின் ஆவி அழுத்தம்.

$$[a\,H_2O] = 1 \text{ எனக்கொண்டால்,}$$

$$[a\,H^+][a\,OH^-] = Kw$$

இதில் Kw என்பது நீரின் அயனி வினைதிறப் பெருக்கம் எனப்படும். K என்பது (குறிப்பிட்ட ஒரு வெப்பநிலையில்) மாறிலி. இதன் மதிப்புக் கரைசலின் அயனி வலிவைப் பொறுத்ததன்று. (செறிவுமிக்க கரைசல்களில் [$a\,H_2O$-இல்] ஏற்படும் வேறுபடுதலுக்கான திருத்தத்தைச் செய்ய வேண்டும்.)

கணக்கீடு பொதுவாகப் பழைய முறைகளின் அடிப்படையில் செய்யப்படுகிறது.

$$[c\,H^+]\,[c\,OH^-] = Kc_{H_2O}$$

இதில் பெருக்கற்பலன் மாறாது இருக்கவேண்டும் என்று கருதப்படுகிறது. இதிலுள்ள Kc_{N_2O} என்பது வாய்பாட்டளவு (stoichio-metric) அயனிப் பெருக்கம் எனப்படும். ஆனால், இந்த அளவு உண்மையில் ஒரு மாறிலியன்று. இதனை எளிதாகக் காட்டலாம்.

நாம் அறிந்தபடி,

$$Kw = [a\,H^+]\,[a\,OH^-]$$
$$= [c\,H^+]\,[c\,OH^-]\,f_H\ f_{OH}$$

அல்லது,

$$\frac{Kc_{H_2O}}{Kw} = \frac{1}{f_H\ f_{OH}}$$

இதிலிருந்து மின்பகுளியின் அளவு மிகமிக, நீரின் பிரிவை (dissociation of water) அதிகரிக்கிறது என்பதும், அயனி வினைதிறப் பெருக்கம் மாறாதிருக்கிறது என்பதும் தெளிவாகின்றன.

சில இடங்களில் பின்வரும் பெருக்கத்தைப் பயன்படுத்துதல் பயனுள்ளதாகும் :

$$[a\,H^+]\ [c\,OH^-] = K$$

இந்தச் சமன்பாடு [$a\,H^+$], K ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் தெரிந்தால் ஹைட்ராக்ஸில் அயனியின் செறிவை, அதாவது [$c\,OH^-$]ஐக் கணக்கிட வழி செய்கிறது. இதில் உள்ள K-ன் மதிப்பு Kc_{H_2O}-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவு. இது உண்மையில் கரைசலில் உள்ள மின்பகுளியின் அளவைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது.

அட்டவணை 6 – 5

t	a Kw × 10^{15} = [a H^+] [a OH^-] × 10^{15}	pa Kw	t	a Kw × 10^{15} = [a H^+] [a OH^-] × 10^{15}	pa Kw
10″	3·0	14·52	21°	7·8	14·11
11°	3·3	14·48	22°	8·3	14·08
12°	3·6	14·45	23°	9·0	14·05
13°	3·9	14·41	24°	9·8	14·01
14°	4·3	14·37	25°	10·5	13·98
15°	4·7	14·33	26°	11·4	13·94
16°	5·1	14·29	27°	12·3	13·91
17°	5·6	14·25	28°	13·2	13·88
18°	6·1	14·22	29°	14·5	13·84
19°	6·6	14·18	30°	15·5	13·81
20°	7·2	14·14			

பெஜ்ரம் ((N. Bjerrum) அன்மாக் (A. Unmack) ஆகிய இருவரும் நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தினைத் தீர்மானிப்பதற்குத் தேவையான அளவீடுகளைத் துல்லியமாக அளந்தனர். அவர்கள் 0°, 37° ஆகிய இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கும் இடையில்,

$$pKw = pa\,H^{+}\ pa\,OH^{-}$$
$$= 14{\cdot}926 - 0{\cdot}0420\,t + 0{\cdot}00016\,t^{2}$$

என்று கண்டனர் இந்தச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட Kw, pKw மதிப்புகள் (10°, 30° ஆகிய வெப்பநிலைகளுக்கு இடையேயான வெப்பநிலைகளில்) அட்டவணை 6 - 5-இல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 6-3, 6-4 ஆகியவற்றிலிருந்து எடுக்கப்பட்ட f_H, f_{OH} மதிப்புகளிலிருந்து பல்வேறுபட்ட மின்பகுளிச் செறிவுகளுக்கான $Kc_{H_2O} = [c\,H^{+}]\ [c\,OH^{-}]$-ன் மதிப்பைப் பெறலாம். இவ்வாறு பெறப்பட்ட மதிப்புகளின் இன்றியமையாமையைக் கருதி அவை கீழே தொகுக்கப்பட்டுள்ளன :

$$pKc_{H_2O} = pc\,H - pc\,OH$$

0, 0·03 ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட அயனிவலிவையுடைய கரைசல்களுக்கு,

$$t = 0^\circ,\ pKc_{H_2O} = 14{\cdot}926 - 0{\cdot}972\sqrt{c} + 1{\cdot}81c$$
$$t = 18^\circ,\quad = 14{\cdot}222 - 0{\cdot}998\sqrt{c} + 1{\cdot}90c$$
$$t = 25^\circ,\quad = 13{\cdot}980 - 1{\cdot}008\sqrt{c} + 2{\cdot}22c$$
$$t = 37^\circ,\quad = 13{\cdot}590 - 1{\cdot}030\sqrt{c} + 2{\cdot}60c$$

அதிக செறிவுள்ள பொட்டாசியம் குளோரைடு, சோடியம் குளோரைடு கரைசல்களுக்கு [$c = 0{\cdot}001 - 1{\cdot}5$]

$$t = 0^\circ\ NaCl,\ pKc_{H_2O} = 14{\cdot}944 - 0{\cdot}455\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}215c$$
$$KCl,\quad = 14{\cdot}944 - 0{\cdot}455\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}272c$$
$$t = 18^\circ\ NaCl,\quad = 14{\cdot}242 - 0{\cdot}461\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}232c$$
$$KCl,\quad = 14{\cdot}242 - 0{\cdot}466\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}252c$$
$$t = 25^\circ\ NaCl,\quad = 14{\cdot}002 - 0{\cdot}451\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}218c$$
$$KCl,\quad = 14{\cdot}002 - 0{\cdot}453\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}266c$$
$$t = 37^\circ\ NaCl,\quad = 13{\cdot}620 - 0{\cdot}463\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}225c$$
$$KCl,\quad = 13{\cdot}620 - 0{\cdot}466\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}280c$$

பின்வரும் அட்டவணைகளில் வெவ்வேறு செறிவுகளில் உள்ள பொட்டாசியம் குளோரைடு, சோடியம் குளோரைடு ஆகியவற்றின் pK மதிப்புகள் தரப்பட்டுள்ளன.

$$pK = pa\,H + pc\,OH$$

Na OH, K OH, NaCl, KCl ஆகியவற்றின் முன்னிலையில் அயனிவலிவு 0, 0·1 ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்டதாக இருக்கும்போது,

$$t = 0^{\circ} \quad pK = 14{\cdot}926 - 0{\cdot}486\sqrt{c} + 0{\cdot}56c$$
$$t = 18^{\circ} \quad = 14{\cdot}222 - 0{\cdot}499\sqrt{c} + 0{\cdot}58c$$
$$t = 25^{\circ} \quad = 13{\cdot}980 - 0{\cdot}504\sqrt{c} + 0{\cdot}58c$$
$$t = 37^{\circ} \quad = 13{\cdot}590 - 0{\cdot}515\sqrt{c} + 0{\cdot}58c$$

இன்னும் அதிக செறிவுள்ள [c = 0·001 — 1·5] சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசல்களில்,

$$t = 0^{\circ} \quad NaCl,\ pK = 14{\cdot}937 - 0{\cdot}263\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}008\,c$$
$$KCl, \quad = 14{\cdot}937 - 0{\cdot}230\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}085\,c$$
$$t = 18^{\circ} \quad NaCl, \quad = 14{\cdot}239 - 0{\cdot}295\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}0472c$$
$$KCl, \quad = 14{\cdot}239 - 0{\cdot}270\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}116\,c$$
$$t = 25^{\circ} \quad NaCl, \quad = 13{\cdot}999 - 0{\cdot}290\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}040\,c$$
$$KCl, \quad = 13{\cdot}999 - 0{\cdot}275\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}112\,c$$
$$t = 37^{\circ} \quad NaCl, \quad = 13{\cdot}615 - 0{\cdot}320\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}067\,c$$
$$KCl, \quad = 13{\cdot}615 - 0{\cdot}310\sqrt[3]{c} + 0{\cdot}140\,c$$

6·5. அமிலங்களின் அயனி வினைதிற மாறிலிகளும் வாய்பாட்டளவு பிரிகை மாறிலிகளும்

(அ) ஒற்றைக் காரத்துவ அமிலங்கள்

ஒற்றைக் காரத்துவம் (monobasic) உடைய அமிலங்களில் கீழ்க்காணும் சமநிலை நிலவுகிறதல்லவா?

$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$$

இதற்குப் பொருண்மைத் தாக்க விதியைப் பயன்படுத்தின்,

$$\frac{[a\,H^{+}]\,[a\,A^{-}]}{[a\,HA]} = K_c \qquad \ldots\ldots(6\text{–}6)$$

இதில் K_a என்பது உண்மையான பிரிகை அல்லது அயனியாதல் மாறிலி எனப்படும். இது பின்வரும் வாய்பாட்டளவு பிரிகை மாறிலி (K_c)யினின்றும் வேறுபட்டது :

$$\frac{[cH^+][cA^-]}{[cHA]} = K_c \quad \text{......(6-7)}$$

K_aன் மதிப்புக் கரைசலின் அயனி வலிவைப் பொறுத்ததன்று மாருக, அதன் மதிப்புக் கரைப்பானைப் பொறுத்தது. இதுவும் K_cயும் கீழ்க்காணும் தொடர்புடையன :

$$K_a = \frac{[cH^+]f_{H^+}[cA^-]f_{A^-}}{[cHA]f_{HA}}$$

$$= K_c \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \quad \text{..... (6-8)}$$

அதிக செறிவுகளில் f_{H^+}, f_{A^-} ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் மிகக் குறைவு. இதனுல் மின்பகுளியின் செறிவு மிகமிக, K_cன் மதிப்பு அதிகரிக்கிறது; ஆனுல், K_a மாருதிருக்கிறது. இதிலிருந்து வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் (பொதுவாகக் குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளியின்) பிரிகை கரைசலின் அயனி வலிவு அதிகரிக்க அதிகரிக்கப் பெருகுகிறது என்பது விளங்குகிறது. அர்ரீனியஸ் இதனை முன்னரே அறிந்திருந்தார். இருந்தும், அவருடைய விளக்கம் இப்பொழுது கூறப்படும் விளக்கத்தினின்று வேறுபடுகிறது.

இந்த இடத்தில் ஒன்றைக் குறிப்பிட வேண்டும். ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு மின்பகுளி இருக்கும்போது பெரும்பாலான அயனிகளின் வினைதிறக் குணகங்கள் மிகக்குறைந்த மதிப்பு உடையனவாக உள்ளன. (மின்பகுளியின் இந்த அளவு ஈடுபடும் அயனி, மின்பகுளி ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது.) இந்த அளவிற்குப்பின் அயனியின் வலிவு மிகமிக, வினைதிறக்குணகங்கள் அதிகரிக்கின்றன. இதன்படி K_c ஓர் உச்ச மதிப்பை அடைந்து, பின் மின்பகுளிச் செறிவு அதிகரிக்க அதிகரிக்கக் குறைகிறது.

கரைசலின் அயனி வலிவு சுன்னம் எனின், அதில் வினைதிறன்கள் அனைத்தும் ஒன்றுக்குச் (1) சமமாக இருக்கும். அப்பொழுது சமன்பாடுகள் 6 - 6, 6 - 7 ஆகியவை குறிக்கும் K_a K_c ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்கும். அயனி வலிவு அதிகரிப்பின் [$f_{HA} > 1$] பிரிகையுருத அமிலத்தின் வினை

திறக் குணகம் அதிகரிக்கும். இதனைப் பின்வரும் சமன்பாடு குறிக்கிறது :

$$+ \log f_{HA} = B\mu.$$

மின்பகுளியின் அளவைப் பொறுத்து வினைதிறக் குணகங்களின் மதிப்புகள் அதிகரித்தல் என்பது உப்பிட்டுப் பிரித்தல் விளைவிற்கு (salting-out effect) ஒப்பானது. எனவே, வினைதிறக்குணகத்தை நீரிலும் உப்புக்கரைசலிலும் தீர்மானிக்கப்பட்ட கரைதிறன்களின் மதிப்புகளில் இருந்து பிரிகையுற்ற அளவிற்கான தேவையான திருத்தத்தைச் செய்து கணக்கிடலாம்.

$$f_{HA} = \frac{S_0}{S}$$

இதில், S_0 என்பது தூய நீரில் கரைதிறன் ; S என்பது மின்பகுளியில் கரைதிறன்.

நடுநிலை உப்புகளின் (neutral salts) முன்னிலையில் அயனி வலிவு மிகமிக, f பொதுவாக அதிகரிக்கிறது; ஆனால், கரிம உப்புகளின் (organic salts) முன்னிலையில் இதற்கு நேர்மாறான விளைவு ஏற்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பென்சாயிக் அமிலத்தின் வினைதிறக்குணகம் 0·5 N KCl கரைசலில் 1·18; 0·5N NaCl கரைசலில் 1·23; ஆனால் 0·5 N சோடியம் பென்சோயேட் (Sodium benzoate) கரைசலில் 0·78 ஆகும். இந்தக் கருத்துகள் தாங்கல் கரைசல்களின் நடக்கையை விவரிப்பதற்கு மிகவும் இன்றியமையாதனவாகும்.

pH மதிப்பைத் தீர்மானிக்கப் பயன்படும் வண்ண அளவியல் (colorimetric method) மின்னழுத்தமானி முறையை (potentiometric method) அடிப்படையாகக் கொண்டது. இந்த மின்னழுத்தமானி முறையில் ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவு அளக்கப்படுவதில்லை; மாறாக, ஹைட்ரஜன் அயனியின் வினைதிறன் அளக்கப்படுகிறது. இதன் விளைவாக, நாம் பயன்படுத்தும் திட்டக் கரைசல்களுடைய அமிலத்தன்மையின் அளவும் வினைதிறன்களைப் பயன்படுத்தியே இயம்பப்படுகிறது.

ஒரு தாங்கல் கரைசலில் சமன்பாடு 6 - 6 குறிப்பதுபோல்,

$$[a\,H^+] = \frac{[a\,HA]}{[a\,A^-]} K_a$$

$$= \frac{[c\,HA]}{[c\,A^-]} K_a \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}9)$$

இதில் [a H+] ன் மதிப்புப் பிரிகையுறாத அமிலத்தின் வினை திறக் குணகத்திலும், நேர் அயனிகளின் (anions) வினைதிறக்குண கத்திலும் ஏற்படும் வேறுபாடுகளால் மாறுகிறது. பெரும்பாலான தாங்கல் கரைசல்களில் f_{HA} ஒன்றுக்குச் சமமாக உள்ளது. ஆனால் f_{A^-} என்பது குறிப்பிடத்தக்க அளவு குறைவாக உள்ளது. இப்படிப்பட்ட கரைசல் ஒன்றை நீரால் நீர்ப்பின் f_{A^-} அதிகரிக்கிறது; இதனால் [a H+] குறைகிறது. தாங்கல் கரைசலு டன் ஒரு நடுநிலை உப்பைச் சேர்ப்பின், f_{HA} அதிகரிக்கிறது, f_{A^-} குறைகிறது. இதனால் தாங்கல் கரைசலில் இருந்ததைவிட உப்புச் சேர்ந்த தாங்கல் கரைசலில் [a H+] மிக அதிகமாக உள்ளது.

(ஆ) பல்காரத்துவ அமிலங்கள்

ஒரு பல்காரத்துவ அமிலத்தின் (polybasic acid) இரண்டா வது பிரிகைப் படியை (second dissociation step) கீழ்க்காணும் வகையில் குறிக்கலாம் :

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^=,$$

$$\frac{[\text{a } H^+]\ [\text{a } A^=]}{[\text{a } HA^-]} = K_{2a} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}10)$$

இதில் [a $A^=$] என்பது இரட்டை இணைதிற அயனியின் வினை திறன்; [a HA^-] என்பது ஒற்றை இணைதிற நேர் அயனியின் வினை திறன்; K_{2a} என்பது ஒரு மாறிலி. இந்த மாறிலி கரைசலின் அயனிவலிவைப் பொறுத்ததன்று.

இரண்டாவது வாய்பாட்டளவுப் பிரிகை மாறிலியும் (K_{2c}), வெப்ப இயக்கவியல் மாறிலியும் கீழ்க்காணும் தொடர்புடையன

$$K_{2a} = K_{2c}\,\frac{f_{H^+}\,f_{A^=}}{f_{HA^-}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}11)$$

இதில் $f_{A^=}$ என்பது இரட்டை இணைதிற நேர் அயனியின் வினைதிறக் குணகத்தைக் குறிக்கிறது; f_{HA^-} ஒற்றை இணைதிற அயனியின் வினைதிறக் குணகத்தைக் குறிக்கிறது.

அயனி வலிவைப் பொறுத்து இரட்டை இணைதிற அயனி களின் வினைதிறக்குணகம், ஒற்றை இணைதிற அயனிகளின் வினை திறக் குணகத்தைவிட மிக அதிகமாகக் குறைகிறது. (சமன்பாடு 6-8). இதனால் அயனி வலிவு மிகமிக, K_{2c}யின் மதிப்பு K_cன் மதிப்பைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க அளவு மிகுதியாக அதிகரிக்கிறது.

வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஒன்றின் ஒற்றை-, இரட்டை இணை திற நேர் அயனிகளின் (uni- and bi-valent anions) கலவை ஒன்றினை நீர்க்கும்போது அதன் pH மதிப்பில் ஏற்படும் விளைவு, ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமும் அதன் ஒற்றை இணைதிற நேர் அயனியும் கலந்த கலவையை நீர்க்கும்போது அதன் pH மதிப்பில் ஏற்படும் விளைவைவிட அதிகமாக உள்ளது. சமன்பாடு 6-10ன்படி,

$$[a\,H^+] = K_{2a}\frac{[a\,HA^-]}{[a\,A^=]}$$

$$= K_{2a}\frac{[c\,HA^-]}{[c\,A^=]}\,\frac{f_{HA^-}}{f_{A^-}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}12)$$

அல்லது,

$$PaH = -\log K_{2a} + \log\frac{[c\,A^=]}{[c\,HA^-]} - \log\frac{f_{HA^-}}{f_{A^=}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}13)$$

இதில், $\log K_{2a}$, $\log\frac{[c\,A^=]}{c\,HA^-}$ மாறுவதில்லை. எனவே, Pa H-ன் மதிப்பு $\log\frac{f_{HA^-}}{f_{A^=}}$ ஒன்றை மட்டும் பொறுத்து மாறுகிறது.

சமன்பாடு 6-9ன்படி ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமும், அதன் ஒற்றை இணைதிற நேர் அயனியும் கலந்த கலவையில்,

$$PaH = -\log Ka + \log\frac{[c\,A^-]}{[c\,HA]} - \log\frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \qquad \ldots\ldots(6\text{-}14)$$

இதில், f_{HA} என்பது ஒன்றுக்குச் சமம் என்றும்,

$$-\log f = 0{\cdot}5\ Z^2\sqrt{\mu}$$

என்ற டிபை-ஹக்கல் சமன்பாட்டைப் பல்வேறுபட்ட அயனி வலிவுகளுக்குப்பயன்படுத்தலாம் என்றும் கொண்டால், சமன்பாடு 6-14ன்படி PaH-ன் மதிப்பு $-0{\cdot}5\sqrt{\mu}$-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து மாறும் என்று முடிவு செய்யலாம்.

வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஒன்றின் ஒற்றை-, இரட்டை இணை திற நேர் அயனிகள் கலந்த கலவையைக் கருதின், நிலை வேறாகும். இதில் சமன்பாடு 6-13ன்படி PaH-ன் மதிப்பு $-\log\frac{f_{HA^-}}{f_{A^=}}$-ன்

மதிப்பைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது. வேறுவிதமாகக் கூறின், PaH-ன் மதிப்பு $[0{\cdot}5\sqrt{\mu}-2{\cdot}0\sqrt{\mu}] = -1{\cdot}5\sqrt{\mu}$-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து மாறுகிறது. சான்ருக, இப்படிப்பட்ட ஒரு கரைசலில் ஏற்படும் நீர்த்தல் விளைவு (dilution effect) ஓர் அமிலமும், அதன் ஒற்றை இணைதிற நேர் அயனியும் உள்ள கலவையில் ஏற்படும் நீர்த்தல் விளைவைவிட மூன்று மடங்கு அதிகமாக உள்ளது.

வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஒன்றின் இரட்டை-, மும்மை-இணைதிற அயனிகள் கலந்த கலவையை நீர்த்தலால் அதன் P aH மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றம் முன்னதுபோல் கீழ்க்காண்பதைப் பொறுத்து அமைகிறது:

$$+2\sqrt{\mu} - 4{\cdot}5\sqrt{\mu} = -2{\cdot}5\sqrt{\mu}$$

இதுபோல் மும்மை-, நான்கு இணைதிற நேர் அயனிகள் (tri- and quadrivalent anions) கலந்த கலவையின் P aH-ன் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றம் கீழ்க்காண்பதைப் பொறுத்து அமைகிறது :

$$+4{\cdot}5\sqrt{\mu} - 8\sqrt{\mu} = -3{\cdot}5\sqrt{\mu}$$

இதிலிருந்து, நீர்த்தலால் ஏற்படும் விளைவு, பிரிகை நிகழும் படிகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பின், பெருகுகிறது என்பது வெளிப்படை.

பல் இணைதிற அயனிகள் உள்ள அமைப்புகளில் பயன்படுத்தப்படும் டிபை - ஹக்கல் சமன்பாடு மிகச்சிறிய அயனி வலிவுகளுக்கு மட்டுமே பொருந்துகிறது. இதனுல் மேற்குறிக்கப்பட்ட தொடர்புகள் அனைத்தும் முற்றிலும் சரியானவையல்ல. ஆனுல், ஏறத்தாழக் கருதின், இவை சரியானவை ஆகும். கோல்தாஃப் (I. M.Kolthoff), போஷ் (W. Bosch) ஆகியவர்கள் நிகழ்த்திய ஆராய்ச்சிகளில் கிடைத்த அளவீடுகள் (அட்டவணைகள் 6 - 6, 6 - 7, 6 - 8, 6 - 9) இதனைத் தெளிவாக்குகின்றன.

அதிக இணைதிறன் உடைய அயனிகள் இருப்பின், நீர்த்தலால் ஏற்படும் விளைவு அதிகமாக இருக்கிறது. இதனை அட்டவணை 6-9-ல் உள்ள அளவீடுகள் குறிக்கின்றன. அமைப்பில் குறைந்த மின் சுமை உடைய அமில நேர் அயனிகள் இருப்பின், நீர்த்தலால் ஏற்படும் விளைவு குறைவாக இருக்கிறது. இவை முன்னரே நாம் விவரித்த கொள்கைகளை எண்பிக்கின்றன.

அட்டவணை 6 – 6

சிட்ரிக் அமிலம், மோனோ பொட்டாசியம் சிட்ரேட் ஆகியவற்றின் சமமூலக்கூற்றுக் கலவை (equimolecular mixture)

சிட்ரேட்டின் செறிவு	அளக்கப்பட்ட pH	திருத்தப்பட்ட pH	$[H^+] \times 10^3$
$2{\cdot}5 \times 10^{-1}$ மோலார்	2·861	2·857	1·39
$1{\cdot}25 \times 10^{-1}$	2·912	2·905	1·25
$0{\cdot}5 \times 10^{-1}$	2·969	2·952	1·12
$0{\cdot}25 \times 10^{-1}$	3·009	2·975	1·06
$0{\cdot}125 \times 10^{-1}$	3·050	2·988	1 03
$0{\cdot}05 \times 10^{-1}$	3·131	3·001	1·00
$0{\cdot}025 \times 10^{-1}$	3·222	3·009	0.98
$0{\cdot}0125 \times 10^{-1}$	3·345	3·018	0·96

அளக்கப்பட்ட pH என்பது ஹைட்ரஜன் மின்வாயைப் பயன்படுத்தி 18°C வெப்பநிலையில் தீர்மானிக்கப்பட்ட pH ஆகும். திருத்தப்பட்ட pH என்பது கலவையிலுள்ள அமிலத்தின் பிரிகைக்கான திருத்தம் செய்யப்பட்டபின் கிடைக்கும் pH ஆகும்.

அட்டவணை 6 - 7

மோஞே பொட்டாசியம் சிட்ரேட், டை-பொட்டாசியம் சிட்ரேட் ஆகியவற்றின் சமமூலக்கூற்றுக் கலவை (18°)

பொட்டாசியத்தின் மொத்தச்செறிவு	மோஞே ஹைட்ரஜன் சிட்ரேட், டை-ஹைட்ரஜன் சிட்ரேட் அயனிகளின் செறிவு	மொத்த அயனி வலிவு μ	அளக்கப்பட்ட pH	திருத்தப்பட்ட pH
0·5 மோலார்	0·167 மோலார்	0·667	4·293	4·301
0·2	0·0668	0·267	4·343	4·350
0·1	0·034	0·133	4.405	4·408
0·05	0·0167	0·0667	4·485	4·484
0·02	0·00668	0·0267	4·554	4·555
0·01	0·00334	0·0133	4·602	4·600
0·005	0·00167	0·00667	4·622	4·613
0·0025	0·000835	0·00334	4·643	4·621
0·001	0.000334	0·00133	4·606	4·661

அட்டவணை 6 – 8

டை - பொட்டாசியம் சிட்ரேட், ட்ரை - பொட்டாசியம் சிட்ரேட் ஆகியவற்றின் சமமூலக்கூற்றுக் கலவை (18°)

பொட்டாசியத்தின் மொத்தச் செறிவு	சிட்ரேட், மோனோ ஹைட்ரஜன் சிட்ரேட் ஆகியவற்றின் செறிவு	மொத்த அயனி வலிவு μ	அளக்கப்பட்ட pH	திருத்தப்பட்ட pH
0·5 மோலார்	0·1 மோலார்	0·9	5·612	5·590
0·25	0·05	0·45	5·681	5·662
0·1	0·02	0·18	5·811	5·793
0·05	0·01	0·09	5·911	5·894
0·025	0·005	0·045	6·012	5·998
0·01	0·002	0·018	6·125	6·112
0·005	0·001	0·009	6·187	6·175
0·002	0.0004	0·0036	6·249	6·238
0·001	0·0002	0·0018	6·274	6·264

அட்டவணை 6 – 9

பல்வேறு செறிவுகளில் 0·1 மோல் சோடியம் பைரோபாஸ்பேட், 0·05 மோல் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் கலவை

$[P_2O_7^{\equiv}] = [HP_2O_7^{\equiv}]$

உப்பின் மொத்த நார்மாலிட்டி	அயனி வலிவு μ	pH	$-\log \frac{f_4}{f_3}$
0·4	0·85	8·015	1·339
0·2	0·425	8·232	1·122
0·08	0·17	8·504	0·850
0·04	0·085	8·683	0·671
0·02	0·0425	8·856	0·498
0·008	0.017	8·976	0·378

அட்டவணை 6-10

பல்வேறுபட்ட இணைதிறனுடைய அமில நேர் அயனிகளைக் கொண்ட தாங்கல் கரைசல்களில் நடுநிலை உப்புகளால் ஏற்படும் விளைவு.

தாங்கல் கரைசல்	உப்பு	உப்புச் செறிவு (மோலாரிட்டி)	18°-ல் pH
0·005 மோல் சிட்ரிக்	—	—	3·130
அமிலம் + 0·005 மோல்	KCl	0·1	3·042
மோனோ பொட்டாசியம்	,,	0·5	2·976
சிட்ரேட்.	NaCl	0·1	2·989
	,,	0·5	2·884
	LiCl	0·1	3·001
	,,	0·5	2·832
ஒற்றை இணைதிற சிட்	—	—	4·601
ரேட், இரட்டை இணை	KCl	0·1	4·386
திற சிட்ரேட் ஆகிய	,,	0·5	4·197
வற்றின் சமமூலக்	NaCl	0·1	4·329
கூற்றுக் கலவை,	,,	0·5	4·069
மொத்த அயனி வலிவு	LiCl	0·1	4·307
0·0133.	,,	0·5	3·986
0·002 மோல் டை-	—	—	6·118
சிட்ரேட், 0·002	KCl	0·1	5·755
மோலார் ட்ரை-சிட்	,,	0·5	5·470
ரேட் கலந்த கலவை.	NaCl	0·1	5·697
	,,	0·5	5·284
	LiCl	0·1	5·636
	,,	0·5	5·111

அமில நேர் அயனியின் இணைதிறன் மிகமிக, ஒரு நீர்த்த தாங்கல் கரைசலின் pH மதிப்பில் ஒரு நடுநிலை உப்பால் ஏற்படும் விளைவு குறிப்பிடத்தக்க அளவு மிகுகிறது; மாறாக, சில கலவைகளில் நேர் அயனிகளின் இணைதிறன் மாறாதிருக்கும். இவற்றில் எதிர் அயனிகளால் ஏற்படும் விளைவு அதிகமாக இருக்கும். சான்றாக, அட்டவணை 6-10ல் குறிக்கப்பட்டிருக்கும் அளவீடுகள் இதனை நிறுவுகின்றன. இந்த அட்டவணையில் உள்ள அளவீடுகள் அனைத்தும் கோல்தாஃப் (Kolthoff), போஷ் (Bosch) ஆகிய இருவரின் ஆராய்ச்சிக் கட்டுரைகளிலிருந்து எடுக்கப்பட்டவை ஆகும்.

7. அமில கார வலிவுகளும் அமைப்பும்

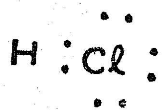
7·1. அறிமுகம்

பிரான்ஸ்டெட் அமிலங்கள் என்பன புரோட்டானை வழங்கும் திறனுடைய (ஹைட்ரஜனுள்ள) மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் என்று கண்டோம். எனவே, அமில வலிவு (acidity) $H_3SO_4^+$ போன்ற வீரியம் மிக்க அமிலங்கள் முதல் CH_4 போன்ற வீரியம் குறைந்த அமிலம்வரை விரவி நிற்கிறது. இதுபோல், பிரான்ஸ்டெட் காரங்கள் என்பன புரோட்டானை ஏற்கும் திறனுடைய (பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டையைக் கொண்ட) மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் என்று கண்டோம். எனவே, கார வலிவு (basicity) CH_3^- போன்ற வீரியமிக்க காரங்கள் முதல் H_2SO_4 போன்ற வீரியம் மிகமிகக் குறைந்த காரங்கள் வரை விரவி நிற்கிறது.

ஓர் அமிலத்தை அமிலமாக்குவது எது? ஒரு காரத்தைக் காரமாக்குவது எது? ஒரு பொருளின் புரோட்டானை வழங்கும் திறனுக்கும் அதன் அமைப்பிற்கும் (structure) உள்ள தொடர்பு என்ன? ஒரு பொருளின் புரோட்டானை ஏற்கும் திறனுக்கும் அதன் அமைப்பிற்கும் உள்ள தொடர்பு என்ன? இந்த விளுக்களுக்கான விடைகள் ஒரு பொருளின் அமைப்பு, அதன் வேதிப்பண்புகள் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான தொடர்பினைத் தருகின்றன.

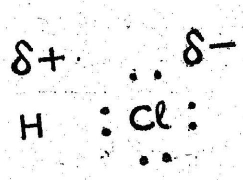
7·2. HCl மூலக்கூற்றின் அமைப்பு

ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கான நிலைத்த எலெக்ட்ரான் அமைப்பு (stable electronic configuration) வெளிவட்டத்தில் (K வட்டத்தில்) இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும் ஹீலியத்தின் அமைப்பாகும். ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் மூலக்கூற்றில் உள்ள ஹைட்ரஜன் பின்பக்கத்தில் கண்ட அமைப்பினைப் பெற்றுள்ளது.



ஆனால், இம் மூலக்கூற்றில் எலெக்ட்ரான்கள் இந்த அமைப்புக் குறிக்கும் வகையில் அமைந்திருப்பதில்லை. பின் எவ்வாறு அமைந்துள்ளன ?

ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் மூலக்கூற்றிலுள்ள ஹைட்ரஜன், குளோரின் ஆகிய இரண்டு அணுக்களில் குளோரின் அதிக எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் (electro-negativity) உடையது. அதாவது, ஹைட்ரஜனைவிட, குளோரின் எலெக்ட்ரான்களைக் கவரும் திறன் மிகுதியாகக் கொண்டது. இதன் காரணமாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூற்றில் இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையே நிலவும் பிணைப்பிற்குக் காரணமான எலெக்ட்ரான் இரட்டை (electron pair) இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையே சமமாகப் பங்கிடப்படுவதில்லை; மாறாக, மிகுந்த எலெக்ட்ரான் கவருற்றலுடைய குளோரினை நோக்கி அதிகமாக இடம் பெயர்கிறது. இதனால் இரண்டிற்கும் இடையேயான பிணைப்பு (bond) முனைப்புள்ளதாக (polar) மாறுகிறது. மூலக்கூற்றில் குளோரின் அணுவுள்ள முனையில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைகிறது. எனவே, குளோரின் உள்ள முனை எதிர்மின்சுமை உடையதாகிறது ; ஹைட்ரஜன் உள்ள முனை நேர் மின்சுமை உடையதாகிறது. மூலக்கூற்றின் ஒரு முனையில் நிலைகொண்ட பகுதியளவு நேர் மின்சுமையை (partial positive charge) δ^+ என்றும், மறுமுனையில் நிலைகொண்ட பகுதியளவு எதிர் மின்சுமையை (partial negative charge) δ^- என்றும் குறிப்பின், ஹைட்ரஜன் குளோரைடில் காணப்படும் சமனில்லாப் பங்கீட்டைப் (unequal distribution) பின்வருமாறு எழுதலாம்:



ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு :

$+ \quad -$

ஹைட்ரஜன் குளோரைடின்
மின்சுமைப் பாத்திடு.

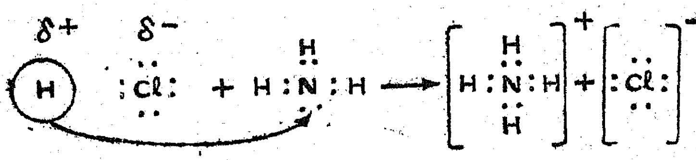
ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூற்றின் முனைகளில் முறையே நிலைகொண்ட நேர்மின்சுமையும், எதிர் மின்சுமையும் அளவால் ஒன்றுக்கொன்று சமம். எனவே, மூலக்கூற்றினை முழுதாகக் கருதின், அது மின்சுமையற்றது; அதாவது, நடுநிலைத் தன்மையுடையது. ஆனால், எலெக்ட்ரான் பாத்தீடு மேலே கண்டவாறு சமனற்று இருப்பதால் மூலக்கூறு மின்சுமையைப் பொறுத்தவரை சமச் சீரற்றது (unsymmetrical).

ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் மூலக்கூற்றில் உள்ளது போல் ஒரு மூலக்கூற்றில் நேர் மின்சுமையும் எதிர் மின்சுமையும் ஏதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட திட்டமான இடைவெளி விட்டு அமைந்திருப்பின், அந்த மூலக்கூறு முனைப்புள்ள மூலக்கூறு (polar molecule) அல்லது இருமுனையி (dipole) எனப்படும்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடில் உள்ள ஹைட்ரஜன் குறைந்த எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி உடையதல்லவா? எனவே, எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றைப் பங்கிட்டு வழங்கும் திறனுடைய பொருள் ஏதேனும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடைத் தாக்கின், இந்த ஹைட்ரஜன் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்றுக்கொண்டு, குளோரினுடன் தன் பிணைப்பிற்குக் காரணமான எலெக்ட்ரான் இரட்டையை விட்டு விடுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, அம்மோனியா ஆகியவற்றிற்கு இடையே நிகழும் வினை:

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

அம்மோனியா மூலக்கூற்றில் உள்ள நைட்ரஜன் பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றுடையது. அம்மோனியா ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் வினைபுரிகையில் இந்த எலெக்ட்ரான் இரட்டையில் ஒரு பங்கினை ஹைட்ரஜன் குளோரைடில் உள்ள ஹைட்ரஜன் பெறுகிறது. இதனால் அந்த ஹைட்ரஜன் குளோரினுடன் தன் பிணைப்பிற்கான எலெக்ட்ரான் இரட்டையை விட்டுவிட்டு, அம்மோனியா மூலக்கூற்றுடன் பிணைகிறது. அம்மோனியா மூலக்கூறு அம்மோனிய அயனியாக (ammonium ion) மாறுகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் மூலக்கூற்றில் இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையேயான பிணைப்பிற்குக் காரணமான எலெக்ட்ரானுடன் குளோரின் அணு குளோரைடு அயனியாகப் பிரிகிறது. இந்த வினையைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்:



7·3. பிரான்ஸ்டெட் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்புகள்

ஹைட்ரஜன் குளோரைடைப் போன்று பிரான்ஸ்டெட் அமிலங்களாகச் செயல்படும் பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் அனைத்தும் பொதுவாக முனைப்புள்ள மூலக்கூறுகள் ஆகும். அவற்றில் அமிலத்தன்மைக்குக் காரணமான, எளிதில் புரோட்டானாக நீங்கக் கூடிய ஹைட்ரஜன் இருமுனையியின் நேர் மின் முனையில் இருக்கிறது. இதனை வேறுவிதமாகக் கூறின், பிணைப்பிற்குக் காரணமான எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஹைட்ரஜனுடன் இணைந்துள்ள அணு அல்லது அணுவின் தொகுப்பை நோக்கிக் கீழ்க்காணும்படி அதிகமாகப் பெயர்ந்துள்ளது :

$$\overset{\delta+}{H}\quad :\overset{\delta-}{A}$$

ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்ட எதிர் அயனிகளைக் (cations) கருதுக. இவை மிகக் குறைந்த எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி உடையன; அதாவது, நேர்மின்சுமை உடையன. இதனால் இவற்றினில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களிலும் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவாக உள்ளது. எனவே, இந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் எளிதில் புரோட்டானாகப் பிரியும் திறன் உடையன; இதனால் ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்ட எதிர் அயனிகளை அமிலத்தன்மை உடையன என்று கொள்ளலாம்.

ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டையைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள், அயனிகள் அனைத்தும் புரோட்டானை எளிதில் ஏற்கும் திறனுடையன : அதாவது, பிரான்ஸ்டெட் காரங்கள் (Bronsted Bases). இவை புரோட்டானை ஏற்கையில் தங்களிடத்துள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டையைப் புரோட்டானுடன் பங்கிட்டுக் கொள்கின்றன. ஒரு மூலக்கூறு அல்லது அயனி தன்னிடத்துள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டையை எளிதாகப் பங்கிட்டு வழங்குமாயின், அதன் புரோட்டானை ஏற்கும் திறன் மிகுதியாக இருக்கும்; இது வீரியமிக்க காரமாகச் செயல்படும். எனவே, ஒரு பொருள் வீரியமிக்க காரமாகச் செயல்பட

அதிலுள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டை எளிதில் பங்கிடப்படும் அளவிற்கு அப்பொருளில் உள்ள ஓர் அணு அல்லது அணுவின் தொகுப்புடன் இணைந்திருக்க வேண்டும். அதாவது, இந்த எலெக்ட்ரான் இரட்டை இணைந்திருக்கும் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் (electro-negativity) குறைவாக இருக்க வேண்டும். ஆகையால் காரங்கள் அனைத்திலும் அதிக வீரியமுடைய காரம் என்பது மிகக் குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவருற்றலுள்ள அணுமீது அதிக எதிர் மின்சுமை நிலைகொண்டதால் உண்டான நேர் அயனி (anion) ஆகும்.

7 4. அமில கார வலிவுகளும் மின்சுமையும்

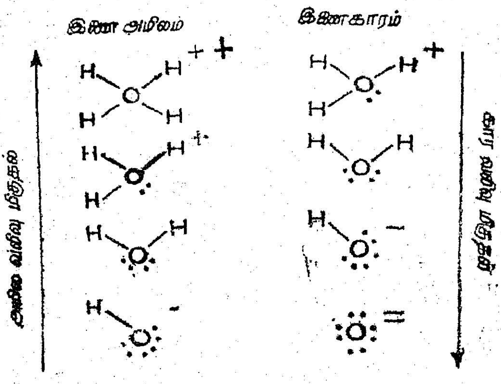
அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் வலிவினைப் பல காரணிகள் தீர்மானிக்கின்றன. அவற்றினில் ஒன்று மின்சுமை. இது வரை நாம் கண்ட கருத்துகளைத் தொகுத்துக் காணின், கீழ்க் காணும் முடிவுகள் முகிழ்கின்றன :

1. மற்றக் காரணிகள் சமனாக இருக்கும்போது, ஒரு நேர் அயனியின் (anion) புரோட்டானை வழங்கும் திறன் நடுநிலை மூலக் கூற்றின் புரோட்டானை வழங்கும் திறனைவிடக் குறைவு.

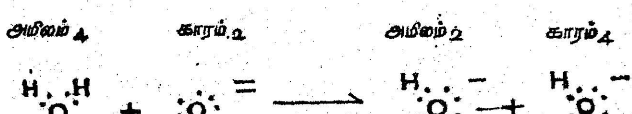
2. மற்றக் காரணிகள் சமனாக இருக்கும்போது ஓர் எதிர் அயனியின் (cation) புரோட்டானை வழங்கும் திறன் நடுநிலை மூலக் கூற்றின் புரோட்டானை வழங்கும் திறனைவிட மிகுதி.

ஒரு பொருளின் அமில வலிவு அதன் புரோட்டானை வழங்கும் திறனையும், கார வலிவு அதன் புரோட்டானை ஏற்கும் திறனையும் பொறுத்து அமையுமல்லவா? எனவே, அமில கார வலிவுகளுக்குக் காரணமான மற்றக் காரணிகள் சமனாக இருக்கும்போது இரண்டு அயனிகள் நேர்மின்சுமையால் வேறுபட்டிருப்பின், அவற்றினில் அதிக நேர்மின்சுமை யுடைய அயனி அதிக அமில வலிவு உடையதாக இருக்கும். அதாவது, நேர்மின்சுமை அதிகரிப்பின், அமில வலிவு அதிகரிக்கும். இதுபோல், மற்றக் காரணிகள் சமனாக இருக்கும்போது இரண்டு அயனிகள் எதிர் மின்சுமையால் வேறுபட்டிருப்பின், அவற்றில் அதிக எதிர் மின்சுமை உடைய அயனி அதிக கார வலிவு உடையதாக இருக்கும். அதாவது, எதிர் மின்சுமை அதிகரிப்பின், கார வலிவு அதிகரிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக $Fe(H_2O)_6^{+++}$, $Fe(H_2O)_6^{++}$ அயனிகள். இவற்றில் அதிக நேர் மின்சுமை யுடைய $Fe(H_2O)_6^{+++}$ அயனி அதிக அமில வலிவு உடையது. இதுபோல் $Ni(OH)_4^{=}$, $Ni(OH)_4^{-}$ அயனிகள். இவற்றினில் $Ni(OH)_4^{=}$ அயனி அதிக கார வலிவு உடையது.

ஒரு பொருளின் அமிலப் பண்பும் காரப் பண்பும் முறையே அதன் நேர் மின்சுமையையும் எதிர்மின்சுமையையும் பொறுத்து வேறுபடுதலை, நீருக்குத் தொடர்பான அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் வரிசையைக் கருத்தில் கொண்டு, பின்வருமாறு சித்திரிக்கலாம் :



உண்மையில் H_4O^{++} என்ற அயனி நிலவுமாயின், அனைத்து அமிலங்களிலும் அதுவே வீரியமிக்க அமிலமாக இருக்கும். இது போல், ஆக்ஸைடு அயனி (oxide ion) மற்றவற்றினும் வீரியமிக்க காரமாக இருக்கும். ஆக்ஸைடு அயனியின் அதிக கார வலிவிற்குக் கீழ்க்காணும் வினை சான்றாக நிற்கிறது:



இந்த வினை வலதுபுறமாக முடிவுறும் அளவிற்கு நிகழ்கிறது. இது நீரில் நிலவுகையில், ஆக்ஸைடு அயனி ஹைட்ராக்ஸில் அயனியைவிட வீரியம் மிக்க காரம் என்பதைக் குறிக்கிறது.

ஓர் அமிலம் அதன் இணைகாரத்தைவிட வீரியமிக்கது. இது போல், ஒரு காரம் அதன் இணை அமிலத்தைவிட வீரியமிக்கது. இதனை நாம் முந்தைய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். மேற்கண்ட நீருக்குத் தொடர்பான அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் வரிசை இதற்கும் சான்றாக நிற்கிறது. இதுபோல் டை ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட் அயனி ($H_2PO_4^-$) ஹைட்ரஜன் பாஸ்பேட் அயனியை ($HPO_4^{=}$)விட வீரியம்மிக்க அமிலம் ; பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை (H_3PO_4)விட வீரியமிக்க காரம். இதனை நாம் அவற்றின் பிரிகை மாறிலிகளிலிருந்து அறியலாம்,

அமிலம்	பிரிகை மாறிலி
H_3PO_4	2·1
$H_2PO_4^-$	7·2
$HPO_4^{=}$	11·9

ஓர் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி அதன் மின்சுமையைப் பொறுத்து மாறுகிறது. இதனை டை - கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் (discarboxylic acids) முதற் பிரிகை மாறிலிகளையும் (first dissociation constant), இரண்டாவது பிரிகை மாறிலிகளையும் (second dissociation constants) எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்வதன் மூலமும் நிருபிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, அட்டவணை 7-1-இல் தொகுக்கப்பட்டுள்ள பிரிகை மாறிலிகள். இவை பெஜ்ரம் (N. Bjerrum) கேன் (R. Gane), இன்கோல்ட் (C. K. Ingold) ஆகியோரால் தீர்மானிக்கப்பட்ட மதிப்புகளாகும்.

அட்டவணை 7 - 1

25^0C-ல் டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களின் பிரிகை மாறிலிகள்

	அமிலம்	pK_1	pK_2
1.	ஆக்ஸாலிக் அமிலம் COOH—COOH	1·24	5·17
2.	மெலோனிக் அமிலம் $COOH—CH_2—COOH$	2·75	5· 6
3.	சக்சினிக் அமிலம் $COOH\ (CH_2)_2COOH$	4·13	5·35
4.	குளுடாரிக் அமிலம் $COOH\ (CH_2)_3COOH$	4·34	5·27
5.	அடிப்பிக் அமிலம் $COOH\ (CH_2)_4COOH$	4·41	5·28
6.	பிமெலிக் அமிலம் $COOH\ (CH_2)_5COOH$	4·48	5·31
7.	சுபெரிக் அமிலம் $COOH\ (CH_2)_6COOH$	4·51	5·33
8.	அசிலேயிக் அமிலம் $COOH\ (CH_2)_7COOH$	4·55	5·33

இந்த அட்டவணையின் மூலம் ஒரு டை - கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி ஒற்றை நேர் மின்சுமையை உடைய அதன் அயனியின் பிரிகை மாறிலியைவிடக் குறைவு என்பதும், அமில மூலக்கூற்றின் நீளம் அதிகரிக்க அதிகரிக்க, அடுத்த அடுத்த pK மதிப்புகளுக்கு இடையேயான வேறுபாடு சீராகக் குறைகிறது என்பதும் தெளிவாகின்றன.

7·5. அமில கார வலிவுகளும் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றல்களும்

ஓர் அமிலம் என்பது நேர் மின்சுமை கொண்ட ஹைட்ரஜன் உள்ள ஒரு மூலக்கூறு அல்லது அயனி அல்லவா? இதனுல் அமில மாகச் செயல்படும் மூலக்கூறு அல்லது அயனியில் இருக்கும் ஹைட்ரஜன் எந்த அளவிற்கு அதிக நேர் மின்சுமை உடையதாக இருக்கிறதோ அந்த அளவிற்கு அமிலம் அதிக வீரியமுள்ளதாக இருக்கும். எனவே, ஓர் அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் நீங்கலாக உள்ள மற்றப் பகுதி (எடுத்துக்காட்டு : அமிலம் HA-ல் A) எந்த அளவிற்கு ஹைட்ரஜனிலிருந்து பிணைப்பிற்குக் காரணமான எலெக்ட்ரான் இரட்டையைத் தன்னை நோக்கி அதிகமாக இழுக்கிறதோ அந்த அளவிற்கு அந்த அமிலம் (HA) அதிக வலிவுள்ளதாக இருக்கும். அதாவது, HA என்னும் அமிலத்தின் வலிவு அதிலுள்ள A என்னும் அணு அல்லது அணுத்தொகுப்பின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிப்பின், மிகுகின்றது.

பொதுவாக, ஓர் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதன் உட்கரு மின்சுமையையும், அணு ஆரத்தையும் (atomic radius) பொறுத்தது. உட்கரு மின்சுமை அதிகரிப்பினும், அணு ஆரம் குறையினும் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, தனிம வரிசை அட்டவணையின் (periodic table) ஏதாவது ஒரு படுக்கைப் பத்தியில் (அதாவது தொடரில்) இடம் பெற்றுள்ள தனிமங்களைக் கருதுக. அவற்றின் அணு எண் (atomic number) அதிகரிப்பதைப் பொறுத்து அவற்றின் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் (relative electro-negativity) அதிகரிக்கிறது. சான்முக, முதல் தொடரில் (period) காணப்படும் தனிமங்களைக் (நியான் நீங்கலாக) கருதுக. இவற்றின் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் கீழ்க்காணும்படி மிகுகிறது :

எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் மிகுதல்

$$\longrightarrow$$

$$\mathrm{Li} < \mathrm{Be} < \mathrm{B} < \mathrm{C} < \mathrm{N} < \mathrm{O} < \mathrm{F}$$

இதனுல் இந்தத் தனிமங்களுடைய ஹைட்ரைடுகளில் (hydrides) அமில வலிவுகள் பின்வரும் வரிசையில் மாறும் என்று எதிர்பார்க்கலாம்.

$$LiH < BeH_2 < CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$$

$$\longrightarrow$$

அமில வலிவு மிகுதல்

(தனித்த BH_3 இதுவரை தயாரிக்கப்படாததால் அது நீக்கப் பட்டுள்ளது.)

லித்தியம் அதிக வினைபுரிதிறனை உடைய ஓர் உலோகம். எனவே இது வெளிவட்டத்தில் உள்ள ஒரே ஒரு 2s எலெக்ட்ரானை இழக்கும் இயற்சாய்வு (tendency) உடையது; கூடவே மிகமிகக் குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவருந்றலும் உடையது. இதன் விளைவாக, இதன் ஹைட்ரைடிற்கு அமிலப்பண்பு சிறிதும் இருப்பதில்லை; மாருக, இது உண்மையில் ஓர் உப்பாக உள்ளது. இதன் நேர் அயனி, அதாவது ஹைட்ரைடு அயனி ($H{:}^-$) என்பது ஆற்றல் மிக்க காரமாகச் செயல்படுகிறது. ஹைட்ரைடு அயனியில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அதிக எலெக்ட்ரானைக் கொண்டது. இது நீர், எத்தில் ஆல்கஹால் போன்றவற்றில் இருக்கும் மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமில ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் தனது எலெக்ட்ரான் இரட்டையைப் பங்கிட்டுக் கொண்டு, அதன் இணை அமிலமாகிய மூலக்கூற்று ஹைட்ரஜனை உருவாக்குகிறது.

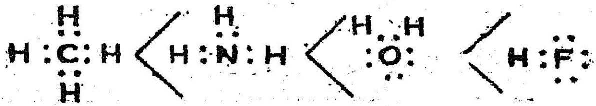
$$\text{அமிலம்}_1 + \text{காரம்}_2 \longrightarrow \text{அமிலம்}_2 + \text{காரம்}_1$$

$$H_2O + H{:}^- \longrightarrow H{:}H + OH^-$$

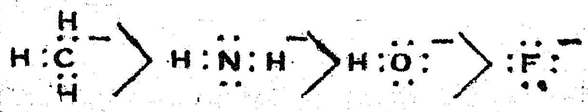
$$C_2H_5OH + H{:}^- \longrightarrow H{:}H + C_2H_5O^-$$

பெரிலியம் ஹைட்ரைடும் காரத்தன்மை உடையதே. ஆனுல், இது லித்தியம் ஹைட்ரைடைவிடக் குறைந்த கார வலிவுள்ளது. மீதேனில் பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றுகூட இல்லை. எனவே, இது காரமாகச் செயல்படுவதில்லை. எனினும், இது மிகமிகக் குறைந்த வீரியமுள்ள அமிலம் ஆகும். அடுத்து, அம்மோனியா. இது வீரியம் குறைந்த அமிலம்; எனினும், இது மீதேனைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு அதிக வீரியமுள்ளது. இதுபோல், அம்மோனியாவைவிட நீர் வீரியமிக்க அமிலம்; நீரை விட ஹைட்ரஜன் புளூரைடு அதிக வீரியமுடையது. ஆய்வில் கண்ட இந்த ஒப்பு வலிவுகள் கீழே தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. இவை ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருந்றலை அடிப்படையாகக்

கொண்டு கட்டியம் கூறப்பட்ட முடிவுகளை அப்படியே ஒத்துள்ளன :

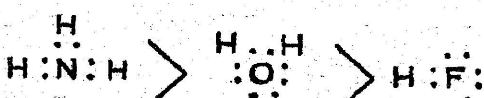


அமில வலிவு மிகுதல்

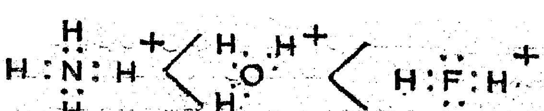


கார வலிவு குறைதல்

அம்மோனியா, நீர், ஹைட்ரஜன் புளூரைடு ஆகியவற்றைக் காரங்களாகக் கருதுக. இவற்றில் உள்ள பல்லின அணுக்கள் (hetro atoms) ஒவ்வொன்றும் அவற்றின் உட்கரு மின்சுமை மிக மிக, அவற்றின் இணைதிற எலெக்ட்ரான்களை ((valence electrons) அதிக வலிவுடன் ஈர்க்கின்றன. வேறுவிதமாகக் கூறின், எலெக்ட்ரான்கள் N < O < F என்ற வரிசையில் அதிக வலிவுடன் ஈர்க்கப் படுகின்றன. மறுதலையாகக் கூறின், ஒவ்வொன்றிலும் உள்ள பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டையை மிகமிக எளிதாக நைட்ரஜனும், அடுத்து ஆக்ஸிஜனும், அதற்குப் பிறகு புளோரினும் பங்கிட்டுக் கொள்கின்றன. எனவே, பல்லின அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் குறையக்குறையக் கார வலிவு கீழ்க் காணுமாறு வரிசைப்படி மிக வேண்டும் என்று எதிர் பார்க்கலாம். ஆய்வின் முடிவுகளும் இந்த எதிர்பார்த்த முடிவுகளை ஒத்துள்ளன.



கார வலிவு மிகுதல்



அமில வலிவு குறைதல்

பெரும்பாலான அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் அடிப் படை மையம் ஓர் ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவாகும். இந்த மைய அணுக்களுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அமில ஹைட்ரஜன் எனப்படும். எனவே, அமிலங்கள் காரங்கள்பற்றிய பொதுவான கருத்துக்களை உருவாக்கும்போது, அவை நீர் அல்லது அம்மோனியாவில் இருக்கும் ஒன்று அல்லது அதற்கும் மேற்பட்ட ஹைட்ரஜன் அணுக்களை வேறோர் அணு அல்லது அணுத்தொகுப்பால் பதிலீடு செய்ததால் கிடைத்த வழிப்பொருள் கள் என்று கருதுதல் நன்று.

அடிப்படைப் பொருள்களாகக் குறிப்பிடப்படும் நீர், அம்மோனியா ஆகியவற்றிற்கு அவற்றுக்கே உரிய அமில கார வலிவுகள் உண்டு. ஹைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் ஏறத்தாழக் கார்பனின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலுக்குச் சமம்; சோடியம், பொட்டாசியம் போன்ற உலோகங்களின் எலெக்ட் ரான் கவருற்றலைவிட மிக அதிகம்; ஆக்ஸிஜன், குளோரின் போன்ற அலோகங்களின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைவிட மிகக் குறைவு.

நீரின் வழிப்பொருள் YOH, எதுவாயினும், அதன் அமில வலிவும் கார வலிவும் Y-ன் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைப் பொறுத்து, நீரின் அமில கார வலிவுகளிலிருந்து கூடலாம் அல்லது குறையலாம். இதுபோல், அம்மோனியாவின் வழிப்பொருள் YNH_2, எதுவாயினும், அதன் அமில வலிவும் கார வலிவும் Y-ன் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைப் பொறுத்து அம்மோனியாவினுடை யதைவிடக் கூடலாம் அல்லது குறையலாம். எனவே, கீழ்க் காணும் பொதுவான முடிவினைக் குறிப்பிடல் பயன்தரும்:

1. ஹைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைவிட Y-ன் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகமாக இருந்தால், Y ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவில் இருக்கக்கூடிய எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியைக் குறைத்து, ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை விட்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஈர்க்கப்படுவதை அதிகரிக்கும். இதனால் YOH, YNH_2 ஆகிய சேர்மங்கள் முறையே நீர், அம்மோனியா ஆகியவற்றைவிடக் கார வலிவு குறைந்தனவாகவும், அமில வலிவு மிகுந்தனவாகவும் இருக்கும்.

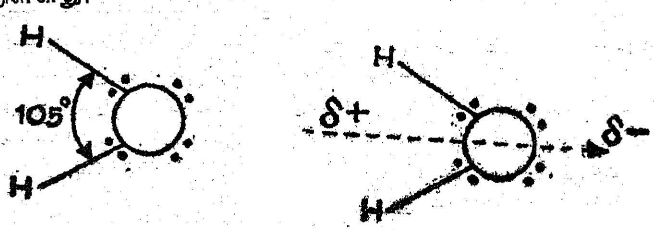
2. ஹைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைவிட Y-ன் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் குறைவாக இருந்தால், Y ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவில் இருக்கக்கூடிய எலெக்ட்ரான்

அடர்த்தியை அதிகரித்து, ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவை விட்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஈர்க்கப்படுவதைக் குறைக்கும். இதன் விளைவாக YOH, YNH_2 ஆகிய சேர்மங்கள் முறையே நீர், அம்மோனியா ஆகியவற்றைவிட அதிக கார வலிவுடையனவாகவும், குறைந்த அமில வலிவு உடையனவாகவும் இருக்கும்.

(அ) நீர் வழிப்பொருள்களின் ஒப்பு அமில கார வலிவுகள்

நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் ஒன்றினை ஓர் அணு (Y) அல்லது அணுத்தொகுப்பால் (Y) இடப்பெயர்ச்சி செய்வதால் கிடைக்கும் வழிப்பொருள் YOH. இவ்வகை வழிப்பொருளுக்கு எடுத்துக்காட்டாகப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு போன்ற அயனி ஹைட்ராக்ஸைடுகள் முதல் கந்தக அமிலம், பர்க்குளோரிக் அமிலம் போன்ற வீரியமிக்க அமிலங்கள் வரை உள்ள பல திறப்பட்ட சேர்மங்களைக் குறிப்பிடலாம். இந்த எடுத்துக்காட்டுகளின் வாய்பாடுகளைக் கண்டறியு முன், நீர் மூலக்கூற்றின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கருதுதல் பயனுடையதாகும்.

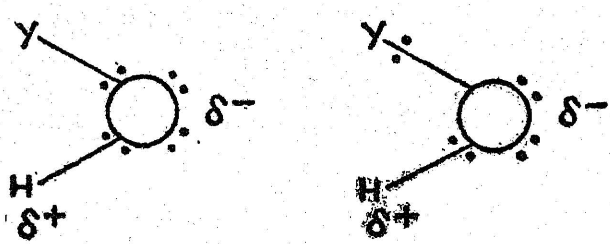
ஹைட்ரஜனைவிட ஆக்ஸிஜன் அதிக எலெக்ட்ரான் கவருற்றலுடையது. இதனால் நீரின் மூலக்கூற்றில் ஹைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கு இடையே பங்கிடப்பட்ட எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் ஹைட்ரஜனை விட்டு ஆக்ஸிஜனை நோக்கி இடம் பெயர்ந்துள்ளன. இரண்டு O—H பிணைப்புகளுக்கு இடையேயான கோணம் 105°. இப்படி இரண்டு பிணைப்புகளும் முனைப்புள்ளவையாக (polar) இருப்பதாலும், மூலக்கூறு சமச்சீரற்று இருப்பதாலும் நீரின் மூலக்கூறு முனைப்புள்ளதாக உள்ளது. இதன் நேர் மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், எதிர்மின்முனையில் ஆக்ஸிஜனும் உள்ளன. இது படம் 13-இல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 13
(நீர் மூலக்கூற்றின் முனைப்புப் பண்பு)

நீர் மூலக்கூற்றின் அமைப்பில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவு. அதாவது, இந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நேர்மின் சூழலுடையன. எனவே, இவை ஓரளவு அமில வலிவுடையன. ஆனால். ஆக்ஸிஜன் அணு பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளைக் கொண்டது; அல்லது எதிர்மின் சூழலுடையது. எனவே, இது ஓரளவு காரவலிவுடையது. இதனால் நீர் மூலக்கூற்றின் மேற்கண்ட சித்திரிப்பு அதன் ஈரியல்பைக் காட்டுகிறது.

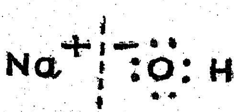
நீர் மூலக்கூற்றில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணு ஒன்றிற்குப் பதிலாக Y என்ற அணுவின் தொகுப்பைப் பதிலீடு செய்யும்போது Y-ல் உள்ள ஓர் அணுவின் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றலால் ஹைட்ரஜன் அணுவின் அமில வலிவிலும், ஆக்ஸிஜன் அணுவின் கார வலிவிலும் ஏற்படும் விளைவு படம் 14-இல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 14

(H,O ஆகியவற்றின் மீதான எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியில் YOH-ல் உள்ள Y-ன் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலால் ஏற்படும் விளைவு.)

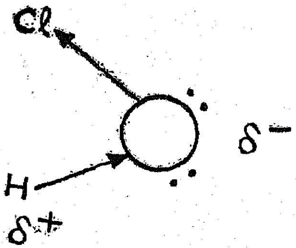
Y என்பது சோடியம் என்று கருதுக. இது வினைபுரிதிறன் மிக்கது. இது மிகக்குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் உடையது. எனவே, எலெக்ட்ரான் இரட்டை முழுதும் ஆக்ஸிஜனை நோக்கி இடம் பெயர்கிறது. இதனால் சோடியம், ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிகள் உருவாகின்றன.



இந்த அயனிகளில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் எதிர் மின்சுமைகொண்ட அயனியின் பகுதியாக இருக்கிறது. இதனால் ஆக்ஸிஜன் அதிக காரத்தன்மையைப் பெறுகிறது. ஆனால் ஹைட்ரஜன் நேர் அயனி

யின் பகுதியாக இருப்பதால், அது கிட்டத்தட்ட அதன் அமிலத் தன்மை முழுதையும் இழக்கிறது. எனவே, Y என்பது எலெக்ட்ரான்களைக் கவரும் ஆற்றல் சிறிதளவே உடைய உலோகமாயின் (அயனியாகும் ஆற்றல் குறைந்த உலோகம்) YOH என்பது அயனிச் சேர்மமாக இருக்க வேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கலாம்.

மாறாக, Y என்பது குளோரின் என்று கருதுக. இது அதிக எதிர் மின் தன்மையுடையது. எனவே, இது ஆக்ஸிஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியைக் குறைக்கிறது. இது ஆக்ஸிஜனின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலை அதிகரிக்கிறது. இதனைக் கீழ்க்காணுமாறு சித்திரிக்கலாம் :



படம் 15

இதன் விளைவால் ஹைபோகுளோரஸ் அமிலம் நீரைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க அளவு குறைந்த கார வலிவும், அதிக அமில வலிவும் உடையதாக உள்ளது.

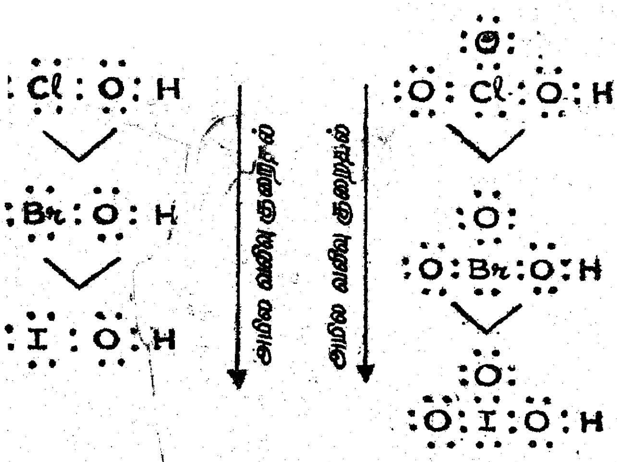
Y என்னும் அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் ஸோடியத்தினுடையதைவிட அதிகமாகவும், குளோரினுடையதைவிடக் குறைவாகவும் இருப்பின், ஹைட்ராக்ஸைடு அயனிக்கும், ஹைபோகுளோரஸ் அமிலத்திற்கும் இடைப்பட்ட பல்வேறு அமில, கார வலிவுகளை YOH சேர்மங்களில் காணலாம். எவ்வாறாயினும், பொதுவாக உலோகங்களின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளைக் காரங்கள் என்றும், அலோகங்களின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளை அமிலங்கள் என்றும் கூறலாம்.

Y-ன் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிப்பதால் YOH-ன் அமில வலிவு மிகுவதையும், கார வலிவு குறைதலையும் குறிக்க ஒரே ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணுள்ள (oxidation number) ஒரே குழுவைச் (group) சேர்ந்த தனிமங்கள் Y-ஆகச் செயல்படுவதால் உண்டாகும் சேர்மங்களை எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்ளலாம். தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஒவ்வொரு குழுவிலும்

உள்ள தனிமங்களின் ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவரூற்றல் அவற்றின் இணைதிற எலெக்ட்ரான்களுக்கும் (valence electrons) உட்கருவிற்கும் இடையேயான இடைவெளி குறையக்குறைய மிகுகிறது. வேறுவிதமாகக் கூறின், ஒரு குழுவில் உள்ள தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் கவரூற்றல் அக் குழுவின் அடியிலிருந்து மேலே போகப்போக மிகுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹலஜன் குழுவில் உள்ள தனிமங்கள். இவற்றின் எலெக்ட்ரான் கவரூற்றல் கீழ்க் காணும் வரிசையில் மிகுகிறது :

F ↑ எலெக்ட்ரான்
Cl | கவரூற்றல்
Br | மிகுதல்.
I |

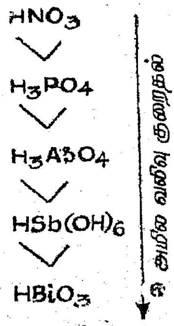
எனவே, ஏதாவது ஒரு குழுவைச் சேர்ந்த தனிமங்களின் அணு எண் மிகமிக, அவற்றின் ஹைட்ராக்ஸில் (hydroxyl) சேர்மங்களுடைய அமில வலிவு குறையும், கார வலிவு மிகும் என்று எதிர் பார்க்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காணும் இருவகை அமிலங்களின் (ஹைபோஹலஸ் அமிலங்கள், ஹாலிக் அமிலங்கள்) அமில வலிவுகள். இவை, இவற்றில் உள்ள ஹலஜனின் எலெக்ட்ரான் கவரூற்றல் மேலிருந்து கீழாகக் குறையக்குறையக் குறைகின்றன.



(ஹலஜனின் எலெக்ட்ரான் கவரூற்றல் குறையக்குறைய, அவற்றின் அமிலங்களின் அமில வலிவு குறைதல்)

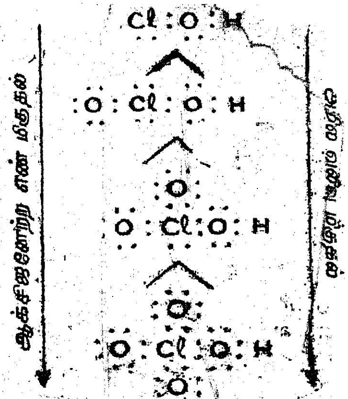
இதைப் போன்றே, நைட்ரஜன் குடும்பத்தைச் சேர்ந்த தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் கவரூற்றல் நைட்ரஜனிலிருந்து பிஸ்மத்

வரை குறைகிறது. இதனால் அவற்றின் ஆக்ஸி அமிலங்களின் அமில வலிவுகளும் இதே வரிசையில் குறைகின்றன. இது கீழே குறிக்கப்பட்டுள்ளது :



மேற்கண்ட எடுத்துக்காட்டுகளில் நாம் கட்டியம் கூறிய முடிவுகள் அனைத்தும் ஆய்வின் முடிவுகளை அப்படியே ஒத்துள்ளன.

ஒரே மைய அணுவுடன் OH குழு இணைந்திருப்பதால் உண்டான சேர்மங்களின் அமில வலிவுகளும், கார வலிவுகளும் அந்த மைய அணுவுடன் இணைந்திருக்கும் எதிர்மின் அணுக்களின் (electro-negative atoms) எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்க, முறையே மிகுகின்றன, குறைகின்றன. வேறு வகையில் குறிப்பிடின், மைய அணுவின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் (oxidation number) மிகமிக, அமில வலிவு அதிகரிக்கிறது, கார வலிவு குறைகிறது.



(குளோரினின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் மிகமிக, அதன் ஆக்ஸி அமிலங்களின் அமில வலிவு மிகுதல்)

அதிக எதிர்மின் தன்மையுடைய ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் குளோரினுடன் இணைவதால் குளோரினின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிக்கிறது. இதனால் Y குழுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் பின்வரும் வரிசையில் மிகுகிறது :

$$Cl < OCl < O_2Cl < O_3Cl$$

தனிம வரிசை அட்டவணையின் ஏதாவது ஒரு படுக்கைப் பத்தியில், அதாவது தொடரில் உள்ள தனிமங்களின் ஹைட்ராக்ஸில் சேர்மங்களைக் (YOH) கருதுக. எடுத்துக்காட்டாக, மூன்றாவது தொடர் தனிமங்களின் ஹைட்ராக்ஸில் சேர்மங்கள். இவற்றைக் கீழ்க்காணும் வகையில் Y குழுவைத் தனித்து அடைப்பினுள் இட்டு எழுதலாம் :

$$[Na]\,OH,\ [HOMg]\,OH,\ [(HO)_2Al]\,OH,\ [(HO)O\,Si]\,OH,$$
$$[(HO)_2OP]\,OH,\ [(HO)O_2S]\,OH,\ [O_3Cl]\,OH$$

இந்தச் சேர்மங்களில் உள்ள மைய அணுக்களின் அணு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க, அவற்றின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலும், ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணும் அதிகரிக்கின்றன. எனவே Y என்ற குழுவின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அணு எண்ணைப் பொறுத்து அதிகரிக்கிறது. இதனைக் கருத்தில் கொண்டு, சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு முதல் பர்க்குளோரிக் அமிலம் வரை உள்ள ஒரு தொடரில் பின்வரும் வகையில் காரவலிவு குறையும் என்றும் அமில வலிவு மிகும் என்றும் முடிவு செய்யலாம்.

$$NaOH,\ Mg(OH)_2,\ Al(OH)_3,\ SiO(OH)_2,\ PO(OH)_3,$$

$$SO_2(OH)_2,\ ClO_3OH.$$

(ஆ) அம்மோனியா வழிப்பொருள்களின் ஒப்பு அமில கார வலிவுகள்

நீர் வழிப்பொருள்களின் அமில கார வலிவுகளைப்பற்றிக் கட்டியம் கூறப் பின்பற்றப்பட்ட கொள்கைகளைப் பயன்படுத்தி அம்மோனியா வழிப்பொருள்களின் (YNH_2) அமில கார வலிவுகளையும் கட்டியம் கூறலாம்.

அம்மோனியா நீரைவிட அதிக கார வலிவும், குறைந்த அமில வலிவும் உடையது. எனவே, எந்த அணு அல்லது அணுவின் தொகுப்பு Y ஆக இருப்பினும் YNH_2 அதற்குத் தொடர்பான நீரின் வழிப்பொருளாகிய YOH-ஐவிட அதிக கார வலிவும், குறைந்த அமில வலிவும் உடையதாக இருக்கும். எடுத்துக்காட்

டாக, கீழ்க்காணும் அம்மோனியா வழிப்பொருள்களைக் குறிப்பிட லாம் :

1. சோடமைடு (sodamide), Na NH_2. இது ஸோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு போன்ற அயனிச் சேர்மம். ஆனல், அமைடு அயனி (amide ion) ஹைட்ராக்ஸில் அயனியைவிட அதிக கார வலிவு உடையது.

2. குளோரமீன் (chloramine), Cl NH_2. இது அம்மோனியாவைவிடக் குறைந்த காரவலிவும், அதிக அமில வலிவும் உடையது. ஆனல், இது ஹைஹபோகுளோரஸ் அமிலத்தைவிடக்குறைந்த அமில வலிவும் அதிக கார வலிவும் உடையது.

3. நைட்ரமீன் (nitramine), NO_2 NH_2. இது அம்மோனியாவைவிட மிகக்குறைந்த கார வலிவும், மிக அதிக அமிலவலிவும் உடையது. ஆனல், இது நைட்ரிக் அமிலத்தைவிடக் குறைந்த அமில வலிவும் மிகுந்த கார வலிவும் உடையது.

4. ஹைட்ரஸீன் (hydrazine), NH_2 NH_2. இதிலுள்ள NH_2 குழு ஹைட்ரஜனைவிட அதிக எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் உடையது. எனவே, ஹைட்ரஸீன் அம்மோனியாவைவிடக் குறைந்த கார வலிவும் மிகுந்த அமில வலிவும் உடையது. ஆனல், அதே சமயத்தில் ஹைட்ரஸீன் ஹைட்ராக்ஸிலமீனை (hydraxylamine) NH_2OHவிடக் குறைந்த அமில வலிவும் மிகுந்த காரவலிவும் உடையது.

ஆக்ஸிஜன் சேர்மங்கள், நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் ஒப்பு அமில காரவலிவுகள்பற்றிய பொதுவான கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு கருதின், ஹைட்ராக்ஸிலமீனின் அதிக காரவலிவு அதிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுவாலும், அதிக அமில வலிவு ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜனுலும் ஏற்படுகிறது என்பது விளங்கும்.

(இ) சில கரிம சேர்மங்களின் ஒப்பு அமில வலிவுகள்

மெத்தில், எத்தில், n-புரோபைல் போன்ற ஆல்கைல் குழுக்கள் ஹைட்ரஜனைவிட மிகச்சிறிதளவு குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் உடையன. எனவே, பொதுவாக நீரைவிட ஆல்கஹால்கள் அதிக காரவலிவும் குறைந்த அமில வலிவும் உடையனவாக இருக்கின்றன. இதுபோல் முதனிலை அமீன்கள் (primary amines) RNH_2, அம்மோனியாவைவிட அதிக காரவலிவும் குறைந்த அமில வலிவும் உடையனவாக இருக்கின்றன. இதற்கு

நீரில் எத்திலமீன், அம்மோனியா ஆகியவற்றின் அயனியாதல் மாறிலிகள் சான்றாகும்.

நீரில் எத்திலமீன் அயனியாகும் வினை

அமிலம்$_1$ + காரம்$_2$ அமிலம்$_2$ + காரம்$_1$

$$HOH + CH_3CH_2NH_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$$

இந்த வினையில் அயனியாதல் மாறிலி,

$Kb = 5{\cdot}6 \times 10^{-4}$

ஆனால், நீரில் அம்மோனியா அயனியாகும் வினை

$$HOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

இந்த வினையில் அயனியாதல் மாறிலி,

$Kb = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$

இதுபோன்று பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளும் குறிப்பிடத் தக்கன :

(1) அசைல் குழு (acyl group)

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$$

இது ஹைட்ரஜனைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு அதிக எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் உடையது. எனவே, அம்மோனியாவை விட அமைடுகள்

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$$

அதிக அமில வலிவும், குறைந்த காரவலிவும் உடையனவாக இருக்க வேண்டும். இது நீரைவிடக் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் (carboxylic acids)

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

அதிக அமிலவலிவும் குறைந்த காரவலிவும் உடையனவாக இருப்பதை ஒக்கும்.

(2) சாதாரண அமைடுகள் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களைவிடக் குறைந்த அமில வலிவு உடையன. மேலும், இவை நீரை விடவும் குறைந்த அமில வலிவு உடையன. இந்த அமைடுகளில் இரண்டாவது அசைல் (acyl) குழு ஒன்றைப் புகுத்தின், இமைடுகள் (imide) தோன்றுகின்றன :

$$\begin{array}{ccccccc} & & O & & H & & O \\ & & \| & & | & & \| \\ R & — & C & — & N & — & C & — R \end{array}$$

இவற்றினில் உள்ள நைட்ரஜனுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜனின் அமில வலிவு நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜனின் அமில வலிவை விட அதிகமாக உள்ளது. இதனால் நீரில் கரையாத இமைடுகள் கூட நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல்களில் கரைகின்றன.

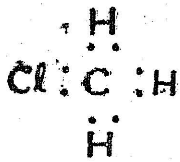
(ஈ) சில மீதேன் வழிப்பொருள்களின் ஒப்பு அமில வலிவுகள்

மீதேன், ஈதேன், புரோபேன் போன்ற ஆல்கேன்களின் (alkanes) மூலக்கூறுகளில் பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இல்லை. எனவே, இவை பிரான்ஸ்டெட் காரங்களாகச் செயல்பட இயலாது; ஆனால் இவை வீரியம் மிகக்குறைந்த அமிலங்களாகச் செயல்பட இயலும். இந்த அடிப்படையில் நீர், அம்மோனியா ஆகியவற்றின் வழிப்பொருள்களுடைய ஒப்பு அமில, கார வலிவுகளைப்பற்றிப் பெற்ற பொது முடிவுகளிலிருந்து மீதேன் வழிப்பொருள்களின் (YCH_3) அமில வலிவுகளையும், மற்ற ஆல்கேன் வழிப்பொருள்களின் அமில வலிவுகளையும் குறித்து முந்துரைக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காணும் கணிப்புகள்:

(1) சோடியம் மீதைடு (sodium methide), $NaCH_3$

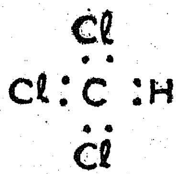
இதனைத் தயாரித்துத் தனித்துப் பிரித்தல் மிகக்கடினம். இதிலுள்ள மீதைடு அயனி (methide ion) ஆற்றல்மிக்க காரமாகும். எனவே, மீதேன் வீரியம் மிகக்குறைந்த அமிலமாகும்.

(2) குளோரோமீதேன் (chloromethane)



இது மீதேனைவிட அமில வலிவு மிகுந்தது; எனினும், ஹைபோ குளோரஸ் அமிலம், குளோரமீன் ஆகியவற்றின் அமில வலிவுடன் ஒப்பிடும் அளவிற்கு அமில வலிவற்றது.

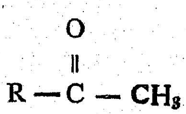
(3) குளோரோஃபாம் (chloroform)



இது குளோரோமீதேனைவிடக் குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு அதிக அமில வலிவுள்ளது.

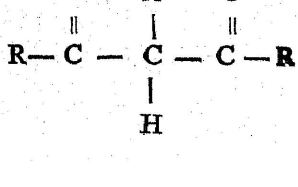
(4) மெத்தில் கீட்டோன் (methyl ketone).

மீதேனில் உள்ள குறைந்த எதிர்மின் தன்மையுள்ள ஹைட்ரஜனுக்குப் பதில் ஓர் அசைல் குழுவைப் பதிலீடு செய்தால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது :



இத்தகைய சேர்மம் மீதேனைவிட அதிக அமில வலிவுடையது; நீரைவிடக் குறைந்த அமில வலிவுடையது.

இதில் வேறோர் அசைல் குழுவைக் கொண்டு பிறிதொரு ஹைட்ரஜனைப் பதிலீடு செய்தால் டைகீட்டோன் கிடைக்கிறது.



இப்படிப் புகுத்தப்பட்ட இரண்டாவது அசைல் குழுவால் மைய கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவின் அமில வலிவு நீரில் உள்ள ஹைட்ரஜனின் அமில வலிவைவிட அதிகமாகிறது. இதனால் உண்மையில் இவ்வகை டைகீட்டோன்கள் நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல்களில் கரைகின்றன.

(5) குளோரசிட்டிக் அமிலம் (chloroacetic acid)

ஹைட்ரஜனுக்குப் பதில் மிகுந்த எதிர்மின் தன்மையுள்ள அணுக்களை மூலக்கூற்றில் பதிலீடு செய்வதால் ஹைட்ரஜனின் அமில வலிவை இன்னும் அதிகரிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, அசெட்டைல் குழுவின் (acetyl group)

$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} -$$

மொத்த எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிலுள்ள ஹைட்ரஜனுக்குப் பதில் குளோரின் அணுக்களைப் பதிலீடு செய்வதால் மிகுகிறது. இப்படி ஏற்படும் அதிகரிப்பு, கீழ்க்காணும் வரிசையில் அமைகிறது:

$$CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - \;<\; ClCH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - \;<\; Cl_2\,CH - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - \;<\; Cl_3\,C - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} -$$

சான்றாக, ஆய்வினால் தீர்மானிக்கப்பட்ட குளோரசிட்டிக் அமிலத்தின் $K_a = 1{\cdot}6 \times 10^{-4}$, அசிட்டிக் அமிலத்தின் $K_a = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$. எனவே, குளோரசிட்டிக் அமிலம்

$$Cl\,CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH$$

அசிட்டிக் அமிலத்தைவிடக் குறிப்பிடும் அளவிற்கு அதிக அமில வலிவுள்ளது. இதுபோல், ட்ரைகுளோரசிட்டிக் அமிலம் (trichloroacetic acid)

$$Cl_3\,C - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH$$

கந்தக அமிலம், நைட்ரிக் அமிலம் ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடும் அளவிற்கு அமில வலிவுடையது.

ஹைட்ரஜனுக்குப் பதில் அதிக எதிர்மின் தன்மையுள்ள அணுக்களைப் பதிலீடு செய்வதால் அமில வலிவில் ஏற்படக்கூடிய அதிகரிப்பு, கார்பன் தொடரின் நீளம் மிகமிக, குறைகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, 25°C-ல் கீழ்க்காணும் மூன்று அமிலங்களின் அயனியாதல் மாறிலிகளைக் (ionization constants) குறிப்பிடலாம்:

(i) α-குளோரோபியூட்ரிக் அமிலம் (α-chlorobutyric acid).

$$CH_3-CH_2-CHCl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

இதன் அயனியாதல் மாறிலி $= 1{\cdot}5 \times 10^{-3}$

(ii) β-குளோரோபியூட்ரிக் அமிலம் (β-chlorobutyric acid).

$$CH_3-CHCl-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

இதன் அயனியாதல் மாறிலி $= 8{\cdot}8 \times 10^{-5}$

(iii) γ-குளோரோபியூட்ரிக் அமிலம் (γ-chlorobutyric acid)

$$Cl\,CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

இதன் அயனியாதல் மாறிலி $= 1{\cdot}5 \times 10^{-5}$

இது பியூட்ரிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலிக்குச் சமம்.

(உ) ஹைட்ரஜன் ஹலைடுகளின் ஒப்பு அமில வலிவுகள்

HA என்ற பொது வாய்பாடால் குறிக்கப்படும் சேர்மங்களில் உள்ள A-இன் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் மிக மிக, அவற்றிலுள்ள ஹைட்ரஜனின் அமில வலிவு அதிகரிக்கிறது என்று கண்டோம். இந்த முடிவு ஒரே தனிமத்துடன் அல்லது ஒரே

தொடரில் (period) உள்ள தனிமங்களுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்ரஜனைக் கொண்ட அமிலங்கள் அனைத்திற்கும் பொருந்துவதையும் இதுவரை கண்டோம். இதனால் அமில கார வலிவுகள் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலை மட்டுமே பொறுத்து வேறுபடுகின்றன என்று கருதமுடியாது.

ஃபுளோரின் (fluorine) தனிம வரிசை அட்டவணையின் வலது கோடியில், (மந்த வாயுக்களைத் தவிர்ப்பின்) மேல்பகுதியில் உள்ளது. இது தனிம வரிசை அட்டவணையில் உள்ள தனிமங்கள் அனைத்திலும் அதிக எதிர்மின் தன்மை உடையது. எனினும், இதன் ஹைட்ரைடின் அமிலவலிவு மற்றச் சாதாரண ஹைட்ரைடுகளின் அமிலவலிவுகளைவிடக் குறைவாக உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் ஹலைடுகளின் அமிலவலிவுகள். இவை உண்மையில் கீழ்க்காணும் வரிசையில் மிகுதியாக அதிகரிக்கின்றன:

$$HF << HCl < HBr < HI$$

இந்த வரிசையில் அமிலவலிவு மிகுதல், எலெக்ட்ரான் கவருற்றலின் அடிப்படையில் கணிக்கப்பட்ட வரிசைக்கு நேர் மாறாக உள்ளது.

இந்த முரண்பாடு உண்மையில் ஹைட்ரஜன் ஹலைடுகளில் மட்டும் காணப்படுவதில்லை; மாறாக, ஆக்ஸிஜன் குடும்பத்தைச் சேர்ந்த தனிமங்களின் ஹைட்ரைடுகளிலும், நைட்ரஜன் குடும்பத்தைச் சேர்ந்த தனிமங்களின் ஹைட்ரைடுகளிலும் காணப்படுகிறது.

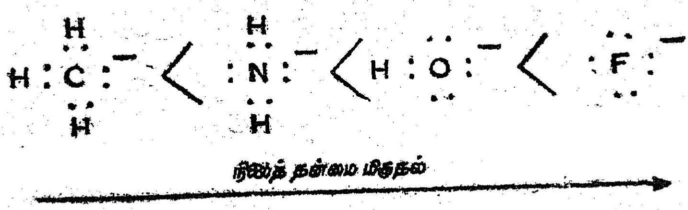
$$H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$$

$$NH_3 < PH_3 < AsH_3 < SbH_3$$

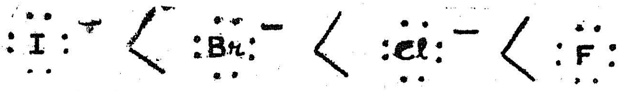
இந்த முரண்பாடுகளுக்குக் காரணம் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலின் அடிப்படையில் அமிலவலிவுகளைக் கணிக்கும் முறையேயாகும். இந்த முறையில் அமிலத்தின் அமைப்பு (structure) மட்டுமே அமிலவலிவினைத் தீர்மானிக்கும் காரணியாகக் கருதப்படுகிறது. ஆனால் உண்மையில் அமிலவலிவினைத் தீர்மானிப்பதில் இணைகாரத்தின் (conjugate base) அமைப்பும் பெரும்பங்கு வகிக்கிறது. எனவே, ஓர் அமிலத்தின் அமிலவலிவினைத் தீர்மானிப்பது, அமிலத்தின் இயல்பு மட்டுமன்று, காரத்தின் இயல்பு மட்டுமன்று; மாறாக, இணைகாரம், இணைஅமிலம் ஆகிய இரண்டின் கட்டில்லா ஆற்றல்களுக்கு (free energy) இடையே

யான தொடர்பாகும். இதனை வேறு விதமாகக் கூறின், HA என்னும் அமிலத்தின் நேர் அயனி A^- அந்த அமிலத்தைவிட அதிக நிலைத்தன்மை உடையதாயின், அந்த அமிலம் HA, வீரிய மிக்கதாக இருக்கும். எனவே, ஓர் அமிலம் வீரியமிக்கது எனின், அதன் இணைகாரம் அந்த அமிலத்தைவிட அதிக நிலைத்தன்மை உடையதாக இருக்கும். இதனால் அமிலத்தைவிட அதன் நேர் அயனியின் (anion) நிலைத்தன்மையை அதிகரிக்கக்கூடிய எந்தக் காரணியும் அமிலவலிவை அதிகரிக்கும். இதுபோல், நேர் அயனியை விட அமிலத்தின் நிலைத்தன்மையை அதிகரிக்கும் எந்தக் காரணியும் அமிலவலிவைக் குறைக்கும்.

பொதுவாக, ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றலின் அடிப்படையில் அமில வலிவினைக் கணிப்பதில் கிடைக்கும் முடிவுகளே கார–அமில ஒப்புநிலைத்தன்மைகளின் அடிப்படையில் கணிப்பதிலும் கிடைக்கின்றன. HA-யில் உள்ள குழு A-யில் இருக்கும் ஓர் அணு எவ்வளவுக் கெவ்வளவு அதிகமாக எலெக்ட்ரான்களை ஹைட்ரஜனை விட்டு ஈர்க்கிறதோ அவ்வளவுக் கவ்வளவு A^- அதிக நிலைத்தன்மை உடையதாக இருக்கும்; HA மூலக்கூற்றில் இருந்து A^- என்ற நேர்அயனி உருவாவதற்கான வாய்ப்பும் மிகுதியாக இருக்கும். இதற்குக் காரணம் என்ன? HA என்னும் இருமுனையியின் எதிர்முனையாக மாறும் திறன் A-க்கு மிகமிக, H^+ நீங்கும் போது கிடைக்கக்கூடிய எலெக்ட்ரான் இரட்டையைத் தன்னிடமே வைத்துக் கொள்ளும் திறன் A-க்கு அதிகமாகும். அதாவது A^- இன் நிலைத்தன்மை மிகும். எனவே, CH_4 NH_3 H_2O, HF என்ற தொடரில் நேர் அயனிகளின் ஒப்புநிலைத் தன்மை மைய அணுவின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைப் பொறுத்து அதிகரிக்க வேண்டும். உண்மையில் இவ்வாறே அதிகரிக்கிறது.



ஹலைடு அயனிகளின் நிலைத்தன்மையும் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் மிகுவதைப் பொறுத்து எதிர்பார்க்கும் வகையிலேயே அதிகரிக்கிறது.



நிலைத்தன்மை மிகுதல் →

ஆனால், ஹலஜன அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிப்பின், HA பிணைப்பின் வலிமை மிகுகிறது. இதனால் HA யின் நிலைத்தன்மை மிகுகிறது. இது எதிர்பார்க்கப்படும் முடிவை ஒத்துள்ளது.

$$H1 < HBr < HCl < HF$$

நிலைத் தன்மை மிகுதல் →

உண்மையில் ஹலைடுகளின் நிலைத்தன்மையில் ஏற்படும் அதிகரிப்பும் ஹைட்ரஜன் ஹலைடுகளின் நிலைத்தன்மையில் ஏற்படும் அதிகரிப்பும் ஒரே அளவினதாக இருப்பதில்லை. இதனை வேறுவிதமாகக் கூறின், ஹைட்ரஜன் ஹலைடுகளில் (HA) Aயின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு, பருமனில் ஏற்படும் குறைப்பு ஆகிய இரண்டாலும் ஏற்படும் கூட்டுவிளைவு நேர்அயனியின் (A^-) நிலைத்தன்மையை அதிகப்படுத்துகிறது; இதனினும் அதிகமாகப் பிரிகையுறாத அமில மூலக்கூறுகளை நிலைப் படுத்துகிறது. எனவே, ஒட்டு மொத்தமாகக் கருதின், ஹலைடு அயனியின் (A^-) நிலைத்தன்மையை அதன் இணை அமிலத்தின் (HA) நிலைத்தன்மையுடன் ஒப்பிட்டு நோக்கின், கீழ்க்காணும் வரிசையில் குறைவது தெரிகிறது :

$$HI < HBr < HCl < HF$$

எனவே, இது அமில வலிவு குறைவதைக் குறிக்கும் வரிசை ஆகும்.

7·6. அமில கார வலிவுகளும் அயனி உருவளவும்

அமில காரவலிவுகள் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலை மட்டும் பொறுத்தவையல்ல. மாறாக, வேறு பல காரணிகளையும் பொறுத்தன. மேலே நாம்கண்ட சில முரண்பாடுகள் இதனைத் தெளிவாக்குகின்றன. இப்படி அமில கார வலிவுகளைத் தீர்மானிப்பதாகக் கருதப்படும் வேறுபல காரணிகளில் குறிப்பிடத்தக்கது நேர் அயனியின் உருவளவு (size) ஆகும்.

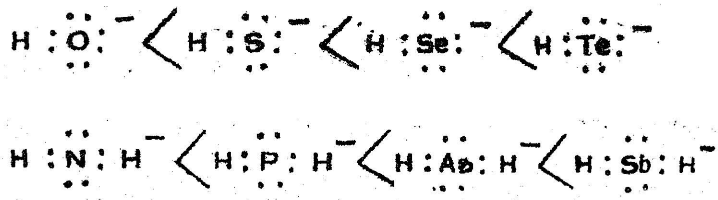
மின்சுமை கொண்ட ஓர் அமைப்பின் நிலைத்தன்மை அந்த மின்சுமை எவ்வளவுக் கெவ்வளவு அகலப் பரவி உள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதிகமாக இருக்கும். சான்றாக, ஒரு தனித்த புரோட்டானைக் கருதுக. இதில் மின்சுமைக்கும், உருவளவிற்கும் (size) இடையேயான விகிதம் மிக அதிகமாகும். எனவே, இதற்கு நிலைத்தன்மை சிறிதும் இல்லை. மாறாக, இதனுடன் நீர் மூலக்கூறுகள் கூடின், பெரிய உருவளவினை உடைய ஹைட்ரோனியம் அயனி (hydronium ion) உருவாகிறது. இதில் மின்சுமை அகலப் பரவி நிலவுகிறது. இதனால் அயனியின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கிறது. இதிலிருந்து ஓர் அயனியின் மின்சுமை அதிக பருமனில் அகலப் பரவி இருத்தல் அயனியை நிலைப்படுத்தும் என்பது தெளிவாகிறது.

ஹாலைடு அயனிகளின் எதிர் மின்சுமை அந்த அயனிகளின் பரப்பு முழுதும் பரவியுள்ளது. எனவே, அயனி பெரிதாக இருப்பின், எந்த ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளியிலும் மின்சுமையின் அடர்த்தி (charge density) குறைவாக இருக்கும். இதற்கு மாறாக அயனி சிறிதாக இருப்பின், மின்சுமையின் அடர்த்தி அதிகமாக இருக்கும். ஹாலைடு அயனிகளின் உருவளவு கீழ்க்காணும் வரிசையில் அதிகரிக்கிறது. இதனால் அவற்றின் நிலைத்தன்மையும் இதே வரிசைப்படி அதிகரிக்க வேண்டும்.

$$:\ddot{\underset{..}{F}}:^- < :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^- < :\ddot{\underset{..}{Br}}:^- < :\ddot{\underset{..}{I}}:^-$$

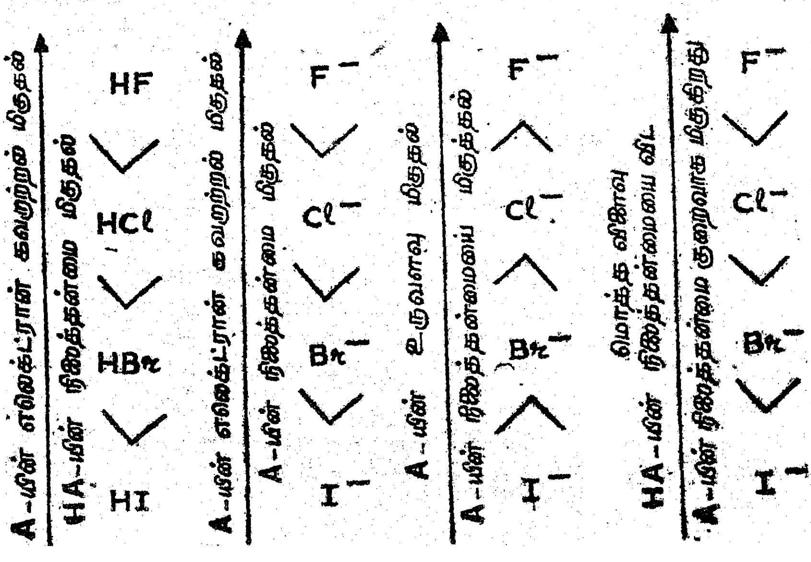
இந்த வரிசையில் அயனியின் உருவளவில் ஏற்படும் பெருக்கத்தால் உண்டாகும் நிலையாக்கல் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிப்பால் ஏற்படும் நிலையாக்கலுக்கு எதிர்மாறாக உள்ளது.

இது போன்றே நீரின் தொடரையும் (water series) அம்மோனியாவின் தொடரையும் (ammonia series) சேர்ந்த ஹைட்ரைடுகளில் உள்ள மைய அணுவின் உருவளவே இணைகாரத்தில் உள்ள எதிர் மின்சுமை எந்த அளவிற்கு அகலப் பரவி இருக்கும் என்பதைத் தீர்மானிக்கிறது. எனவே, இந்த வரிசைச் சேர்மங்களிலும் அயனி உருவளவில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு அயனிகளின் நிலைத்தன்மையைக் கீழ்க்காணும் வரிசையில் அதிகரிக்கும் என்று எதிர்பார்க்கலாம் :

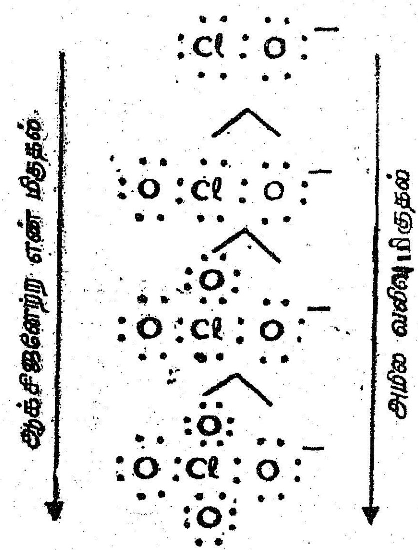


இந்த வரிசைகளிலும் மைய அணுவின் உருவளவு அதிகரிப்பதால் அயனியின் நிலைத்தன்மை எந்த வரிசையில் அதிகரிக்கிறதோ அந்த வரிசையில் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் அதிகரிப்பதால் அயனியின் நிலைத்தன்மை எந்த வரிசையில் அதிகரிக்க வேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கிறோமோ அதற்கு நேர்மாறாக உள்ளது. இதனால் ஏற்படக்கூடிய மொத்த விளைவு என்ன?

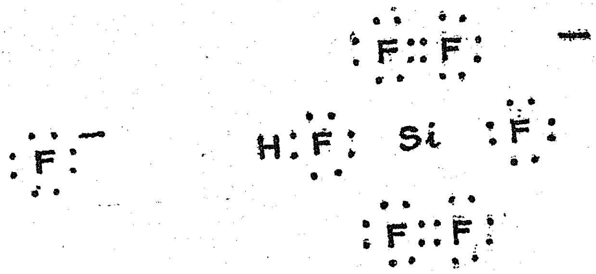
இந்த ஹைட்ரைடு வரிசைகள் ஒவ்வொன்றிலும் மைய அணுவின் உருவளவு குறையக்குறைய நேர் அயனியின் (A^-) நிலைத்தன்மையும், அமிலத்தின் (HA) நிலைத்தன்மையும் அதிகரிக்கின்றன. ஆனால் நேர் அயனியின் நிலைத்தன்மையில் ஏற்படும் அதிகரிப்பு அமிலத்தின் நிலைத்தன்மையில் ஏற்படும் அதிகரிப்பை விட மிகக் குறைவாகஉள்ளது. இதனால் தனிம வரிசை அட்டவணையின் ஏதாவது ஒரு குடும்பத்தைச் சேர்ந்த தனிமங்களைக் கருதின், அவற்றினுடைய அமிலங்களின் அமில வலிவு கீழிருந்து மேலாகக் குறைகிறது. இந்த முடிவுகளை ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளை எடுத்துக் காட்டாகக் கொண்டு, இப்படித் தொகுக்கலாம் :



மின்சுமை அகலப் பரவியிருக்கும் அளவினைப் பொறுத்து அயனியின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கிறது என்ற உண்மை பல விதங்களில் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஒரே மைய அணுவுடன் OH குழு இணைந்துள்ள கீழ்க்காணும் சேர்மங்களின் வரிசையைக் கருதுக. இவற்றினில் உள்ள மைய அணுவின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணைப் (oxidation number) பொறுத்து இவற்றின் அமில வலிவு அதிகரிக்கிறது. இதற்குக் காரணம் என்ன? மைய அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை மிகமிக, மின்சுமை அகலப் பரவுதல் அதிகரிக்கிறது; இதனால் இணைகாரத்தின் நிலையாக்கும் திறன் அதிகரிக்கிறது; அதன் இணைஅமிலத்தின் அமில வலிவு அதிகரிக்கிறது.



இது போன்றே F− அயனியிலும் நிகழ்வுறுகிறது. $HSiF_6^-$ அயனியிலும் மின்சுமை அகலப் பரவியுள்ள அளவுகளை ஒப்பிடின், ஹைட்ரஜன் ஃபுளோரைடைவிட (hydrogen fluoride) புளுரோசிலிசிக் அமிலம் (H_2SiF_6) மிகுந்த வீரியமிக்க அமிலம் என்பது தெளிவாகும்.



7·7. அமில கார வலிவுகளும் உடன் இசைவும்

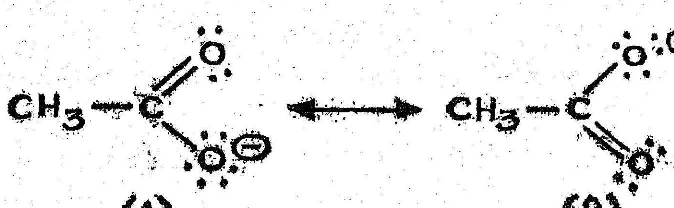
பெரும்பாலானவற்றில் ஓர் அயனியின் (நேர் அயனி அல்லது எதிர் அயனி) மின்சுமை உடன்இசைவின் (resonance) விளைவாக, மிகுதியாக அகலப் பரவி இருக்கும். இவை பொருத்தவற்றின் அமில அல்லது கார வலிவின் அளவு உடன்இசைவைப் பொறுத்து வேறுபடும்.

எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிக் அமிலம் நீரைவிட அதிக வீரியமுள்ள அமிலம். இதற்குக் காரணம் என்ன? ஹைட்ரஜனைவிட

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$$

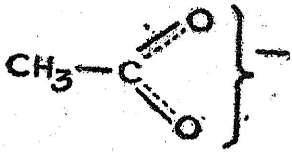
குழு அதிக எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் உடையது. எனவே, நீரின் மூலக்கூற்றில் உள்ள ஹைட்ரஜனுக்குப் பதிலீடு செய்யின், இந்தக் குழு எஞ்சிய ஹைட்ரஜனின் அமில வலிவை அதிகரிக்கிறது. இந்த விளக்கத்தை முன்னரே நாம் கண்டோம். ஆனால், இப்பொழுது அதனை உடன்இசைவின் துணைகொண்டும் விளக்கலாம்.

அசிட்டேட் அயனியின் அமைப்பினைக் கருதுக. இதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கீழ்க்காணும் வகையில் இரண்டு விதமாக எழுதலாம். இவை ஒன்றுக்கொன்று சமமானவை; உடன்இசைவு அமைப்புகள் (resonance structures) எனப்படும்.



(1) (2)

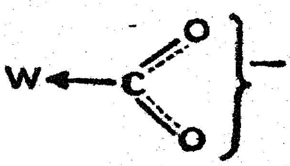
அசிட்டேட் அயனியின் அமைப்பைக் கீழ்க்காணும் அமைப்பாலும் குறிக்கலாம் :



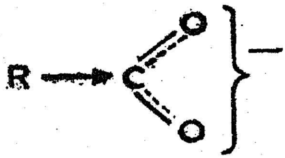
அசிட்டேட் அயனியின் உண்மை அமைப்பு வாய்பாடு (1)ஆல் குறிக்கப்படும் அமைப்பாகவும் இல்லை, வாய்பாடு (2)ஆல் குறிக்கப்படும் அமைப்பாகவும் இல்லை. மாறாக, இது இந்த அமைப்புகளுக்கு இடைப்பட்டது ; ஒரே எலெக்ட்ரான் வாய்பாடால் குறிக்கப்பட முடியாதது. மேலும், அசிட்டேட் அயனி இரண்டு வாய்பாடுகளாலும் குறிக்கப்படும் அமைப்புகளைவிட அதிக நிலைத் தன்மை உடையது. இதனைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம் :

அசிட்டேட் அயனியின் எதிர்மின்சுமை இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுள் ஏதாவது ஒன்றில் மட்டும் நிலை கொண்டிருப்பதில்லை; மாறாக, இரண்டாலும் சமமாகப் பங்கிடப்பட்டுள்ளது. இப்படி மின்சுமை அகலப் பரவுதலால் அசிட்டேட் அயனியில் ஏற்படும் உடன்இசைவு நிலையாக்கலின் அளவு, அதன் இணை அமிலமாகிய அசிட்டிக் அமிலத்தில் ஏற்படுவதைவிட அதிகமாகும். ஆகையால், உடன்இசைவு அசிட்டிக் அமிலத்தை நீரினும் அதிக வீரிய மிக்க அமிலமாக ஆக்குகிறது. இதே விளக்கம் ஃபார்மிக் அமிலம் (formic acid) மற்றக் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் (carboxylic acids) ஆகியவற்றுக்கும் பொருந்தும்.

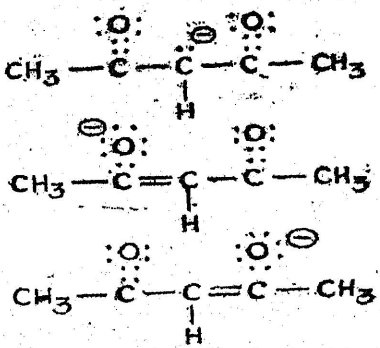
Cl_3C – போன்ற எலெக்ட்ரானைத் தன்னுேக்கிக் கவரும் குழுக்கள் (W) எதிர் மின்சுமை அகலப் பரவுவதை அதிகரிக்கின்றன ; நேர் அயனியை நிலையாக்குகின்றன ; அமில வலிவை அதிகரிக்கின்றன.



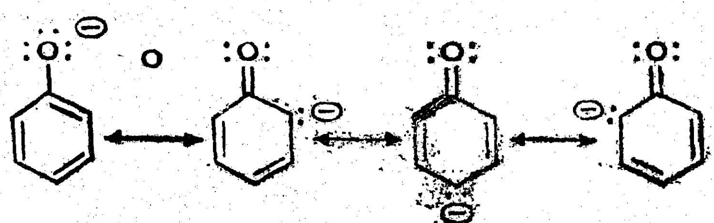
மாறாக, எலெக்ட்ரானை வழங்கும் குழுக்கள் (R) எதிர் மின்சுமையை மிகுத்து, நேர் அயனியின் நிலைத் தன்மையைக் குறைத்து, அமில வலிவைக் குறைக்கின்றன.



அசிட்டைல் அசிட்டோன் (acetyl acetone) மீதேனை (methane) விடப் பன்மடங்கு வீரியமிக்கது. இதற்குக் காரணம் என்ன? அசிட்டைல் அசிட்டோனின் இணைகாரத்தில் எதிர்மின்சுமை ஒரு கார்பன், இரண்டு ஆக்ஸிஜன் ஆக மூன்று அணுக்களால் பங்கிடப் படுகிறது. மேலும், அதில் ஏற்படும் உடன்இசைவு நிலையாக்கலும் அமிலத்தில் ஏற்படுவதைவிட அதிகமாக உள்ளது.



ஃபீனல் (Phenol) நீரைவிட வீரியமிக்க அமிலம். இதற்குக் காரணம் ஆக்ஸிஜன் அணுவில் உள்ள எதிர் மின்சுமை ஓரளவிற்கு பென்சீன் வளையத்தில் உள்ள மூன்று கார்பன் அணுக்களால் பங்கிடப்படுவதாகும்.



இதுபோன்றே எதிர் அயனியில் (cation) மின்சுமை அகலப் பரவின், எதிர் அயனியின் நிலைத்தன்மை மிகுகிறது; இதனால் அதனுடைய இணை காரத்தின் கார வலிவு அதிகரிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, குவானிடீன் (guanidine):

$$\begin{array}{c} NH \\ \| \\ NH_2 - C - NH_2 \end{array}$$

இது அம்மோனியாவைவிட வீரியமிக்க காரம். இதற்குக் காரணம் என்ன? இதன் இணை அமிலம் குவானிடீனியம் அயனி (guanidinium ion):

$$\begin{array}{c} {}^{+}NH_2 \\ \| \\ NH_2 - C - NH_2 \end{array}$$

இந்த அயனியின் நேர் மின்சுமை உடன்இசைவால் அயனி முழுதும் சமஅளவில் பரவியுள்ளது. இதுவே அம்மோனியாவை விட குவானிடீன் அதிக வீரியமிக்க காரமாக இருப்பதற்குரிய காரணம் ஆகும்.

8. அமில - கார வினைவேக மாற்றங்கள்

8·1. அறிமுகம்

பல வினைகளில் அமிலங்களும் காரங்களும் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. இதனை அறிவியல் அறிஞர்கள் அறிவியல் வரலாற்றின் தொடக்க காலங்களிலேயே அறிந்திருந்தனர். அப்போதெல்லாம் அவர்கள் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் இத் திறனை, அவற்றினுக்கு உரிய பண்புகளில் ஒன்று என்று கருதி வந்தனர். இதனால் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியனபற்றிய ஆராய்ச்சிகள் பல்கிப் பெருகின; அவைபற்றிய செய்திக் குறிப்புகளும் மிகுந்தன. இருந்தும், அண்மைக் காலம்வரை அமிலங்களும் காரங்களும் எந்த வழிமுறையில் (mechanism) வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன என்பது புரியாத புதிராகவே இருந்து வந்தது. ஆனால், இப்பொழுது பொதுவாக அமிலங்கள் காரங்களால் நிகழும் வினைவேக மாற்றங்களில் வினைவேக மாற்றிக்கும் (catalyst) வினைபடு பொருள்களுக்கும் (substrate) இடையே நிகழும் அமில - கார மீள்வினை (reversible reaction) ஈடுபடுவதாகக் கருதப்பட்டு ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டுள்ளது.

8·2. வினைவேக மாற்ற வினைகள்

வினைவேக மாற்றிகளால் நிகழும் பெரும்பாலான வினைகளில் ஆக்ஸிஜன் அல்லது நைட்ரஜன் உள்ள கரிம மூலக்கூறுகள் (organic molecules) ஈடுபடுகின்றன. இம் மூலக்கூறுகள் இயல்பாக அமிலப் பண்பு அல்லது காரப்பண்பு அல்லது இரண்டும் உடையன. இவ் வகை வினைகளில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருள்களைக் கருதுக. இவை நீர்க்கரைசலில் நிலவும் போது இவற்றின் அமில காரப் பண்புகள் அவ்வளவாகத் தோன்றுவதில்லை. ஆனால், இவற்றை அவற்றிற்குத் தொடர்பான அமிலமாக அல்லது காரமாகச் சிறிதளவே மாற்றினும், இவற்றினால் ஏற்படும் வினைவேக மாற்றம்

அளவிடும் அளவிற்கு அதிகமாக ஏற்படுகிறது. இந்தக் கருத்திற்கு எதிரான சான்றைக் கீழ்க்காணும் உண்மை தருகிறது !

வினைவேக மாற்றிகளால் நிகழும் பெரும்பாலான வினைகள் அளவிடக்கூடிய வேகத்துடனேயே நிகழ்கின்றன. இவ் வினைவேக மாற்ற வினைகள் என்பன வினைவேக மாற்றிக்கும், வினைபடு பொருள்களுக்கும் இடையேயான அமில - கார மீள்வினை ஈடுபடுவதால் ஏற்படுவன என்று கருதப்படுவதால், ஓர் அமிலத்திற்கும் காரத்திற்கும் இடையே நிகழக்கூடிய வினைகள் அனைத்தும் அளவிடக்கூடிய வேகத்துடனேயே நிகழவேண்டும். ஆனால், உண்மையில் நடுநிலையாக்கல், பிரிகை, நீராற்பகுப்புப் போன்ற வினைகள் விரைந்து நிகழ்கின்றன. இவற்றின் வேகத்தை அளவிட முடிவதில்லை. இந்த உண்மை மேற்கண்ட கருத்துக்குத் தடையாக இருப்பினும், நாம் வினைவேக மாற்ற வினைகளை (catalysis reactions) வேகம் குறைந்த அமில - கார வினைகள் என்று கருதுவதில் தவறு எதுவும் இல்லை.

8.3. விரைவு குறையக் காரணம்

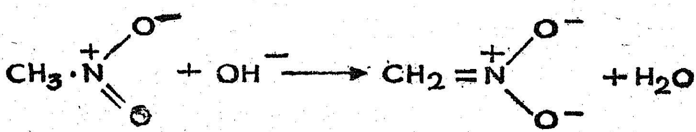
வினைவேக மாற்ற வினைகளில் ஈடுபடும் பொருள்கள் பொதுவாக மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள் அல்லது காரங்களாக இருக்கின்றன. இவை மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களாக இருப்பின், வினையில் புரோட்டானை இழக்கின்றன. இவை மிகவும் வீரியம் குறைந்த காரங்களாக இருப்பின், வினையில் புரோட்டானை ஏற்கின்றன. இப்படி வினையில் இவை புரோட்டானை இழப்பதால் அல்லது ஏற்பதால், இவற்றினில் அமைப்பு மாற்றம் (rearrangement) ஏற்படுகிறது. இம் மாற்றம் எளிதாக நிகழும் மாற்றமில்லை ; மாறாக, சாதாரண அமில - கார வினைகளில் நிகழ்வதைவிட மிகவும் கடிதானதாகும். இதனாலேதான் சாதாரண அமில - கார நடுநிலையாக்கல் மிகவும் விரைந்து நிகழும்போது வினைவேக மாற்ற வினைகளில் நிகழும் அமில - கார மீள்வினைகள் குறைந்த வேகத்துடன் நிகழ்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, ஃபீனால், நைட்ரோமீதேன் ஆகிய இரண்டையும் கருதலாம். இவை இரண்டும் ஏறத்தாழ ஒத்த pK மதிப்பை உடையன.

ஃபீனாலின் pK மதிப்பு = 10
நைட்ரோமீதேனின் pK மதிப்பு = 10·2

எனவே, இவை இரண்டும் அமில வலிவால் ஒத்தன என்று கருதலாம். இவை இரண்டும் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளால் நடுநிலையாக்கப்படுகின்றன. இவற்றில் ஃபீனாலுக்கும் ஹைட்ராக்ஸில்

அயனிகளுக்கும் இடையேயான நடுநிலையாக்கல் வினை அளவிட முடியாத அளவிற்கு மிகவும் விரைந்து நிகழ்கிறது. ஆனால், நைட்ரோமீதேனுக்கும், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளுக்கும் இடையேயான நடுநிலையாக்கல் வினை அளவிடக்கூடிய வேகத்துடன் நிகழ்கிறது. இதற்குக் காரணம் இந்த வினையில் நைட்ரோமீதேனில் உள்ள இரட்டைப் பிணைப்புக் கீழ்க்காணும்படி இடம் பெயர்வதால் ஏற்படும் அமைப்பு மாற்றமாகும் :

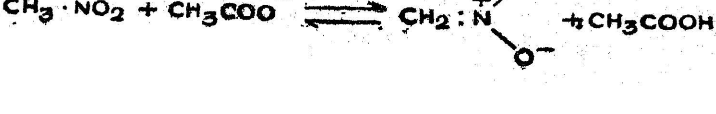


நைட்ரோமீதேன், அதன் அயனி ஆகிய இரண்டின் புற ஊதாக்கதிர் உறிஞ்சல்களுக்கு (ultraviolet absorption) இடையேயான வேறுபாடு மேற்கண்ட அமைப்பு மாற்றம் நிகழ்வதற்குச் சாதகமான சான்றினை வழங்குகிறது.

நைட்ரோமீதேன் போன்ற பொருள்கள் போலி அமிலங்கள் (pseudo-acids) எனப்படுகின்றன. நைட்ரோமீதேன் ஹைட்ராக்ஸில் அயனியால் நடுநிலையாக்கப்படும் வினையை ஃபீனாலினால் நடுநிலையாக்கப்படும் வினையுடன் ஒப்பிடின், முன்னது மெதுவாக நிகழ்கிறது. ஆனால், பொதுவாக முன்வினை 0°C வெப்ப நிலையில்கூடக் குறிப்பிடும் அளவிற்கு விரைந்தே நிகழ்கிறது. இதனை ஒத்த வேறு சில வினைகளும் வழக்கமான முறைகளால் அளவிடக்கூடிய அளவிற்கு மெதுவாகவே நிகழ்கின்றன.

8·4. மிகக்குறைந்த அமில வலிவுகளை அளத்தல்

மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமிலம் ஒன்றை அல்லது OH^-ஐ விட மிகவும் வீரியம் குறைந்த காரம் ஒன்றைப் பயன்படுத்தி, வினையின் வேகத்தைக் குறைத்து அளப்பதற்கான முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. ஆனால், அவற்றினில் வினையின் வேகம் மிகமிகக் குறைந்ததால், அவ் வினைகள் புலனாகாமற் போயின. இதனால் மேற்கண்ட முயற்சிகள் தோல்வியுற்றன. எனினும், இவ் வகை வினைகளை அறியப் பல மறைமுக முறைகள் உள்ளன. இவ் வினைகளில் பல வினைவேக மாற்ற வினைகள் என்று வகைபடுத்தப்பட்டுள்ளன. இங்கு நாம் சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் குறிப்பிடலாம் :



இந்த வினை இடமிருந்து வலமாக, மிகமிகக் குறைந்த வேகத்தில் நிகழ்கிறது. எனவே, இதனைச் சாதாரண முறைகளில் அறிய முடிவதில்லை. ஆனால், நைட்ரோமீதேனுக்குப் பதில் ஒளிசுழற்றும் திறனுள்ள (optically active) நைட்ரோபாரஃபின் (nitroparaffin) ஒன்றினை எடுத்துக்கொண்டால், வினை பின்வருமாறு நிகழ்கிறது:

$$R_1R_2CH\cdot NO_2 + CH_3COO^- \rightleftharpoons R_1R_2C:\overset{+}{N}\begin{matrix} O^- \\ O^- \end{matrix} + CH_3COOH$$

இதில் தோன்றும் நேர் அயனி சமச்சீர்மையற்றதாக (asymmetric) இருப்பதில்லை. இதனால் இது இரண்டு ஒளியியல் மாற்றிகளில் (optical isomers) எதுவாகவும் மாறக்கூடியது. இப்படி மாறக்கூடிய வாய்ப்பும் சமமாக உள்ளது. எனவே, இந்த அயனியின் உருவாகும் வீதம் (rate of formation) என்பது நைட்ரோபாரஃபீனின் இடவலம்புரி சமநிலை ஆக்கல் வீதத்திற்கு (rate of recemization) சமமாகும். இந்த இடவலம்புரி சமநிலை ஆக்கலில் அசிட்டேட் அயனிகள் வினைவேகமாற்றியாகச் செயல்படுகின்றன.

நைட்ரோமீதேனுக்குப் பதில் ஒளி சுழற்றும் திறனுள்ள கீட்டோன் ($R_1 R_2 CHCO R_3$) ஒன்றைப் பயன்படுத்தினாலும் இதே நிலையே முகிழ்கிறது. கீட்டோன் காரங்களால் கீழ்க்காணும் நேர் அயனியாக மாற்றப்படுகிறது. இதில் இடவலம்புரி சமநிலை ஆக்சைல் ஏற்படுகிறது. இதிலும் அமைப்பு மாற்றம் ஏற்படுகிறது:

$$R_1\, R_2\, C : \underset{\underset{O^-}{|}}{C_1^{\cdot}}\,.\, R_3:$$

வேறுபல வினைகள், வீரியம் குறைந்த அமில வினைப்பொருள் ஒன்று கார வினைவேக மாற்றி ஒன்றினிடம் (basic catalyst) ஒரு புரோட்டானை இழப்பதால் தோன்றும் நேர் அயனியின் உருவாகும் வீதத்தைப் பொறுத்து அமைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, டியூட்டீரிய பரிமாற்றம் (deuterium exchange) அமைப்பு, ஹைட்ரஜன் டியூட்டீரியம் ஆகிய இரண்டையும் கொண்ட கரைப்பானில் இருக்கையில், நேர்அயனி ஹைட்ரஜன் அல்லது டியூட்டீரியத்தை எடுத்துக்கொண்டு, தொடக்கப்பொருளாக மாறுகிறது.

கீட்டோன்கள், நைட்ரோபாரஃபீன்கள் உட்பட உள்ள பல சேர்மங்களில் வினைவேக மாற்றிகளைப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தப்படும் டியூட்டீரியப் பரிமாற்ற வினைகள் நன்கு ஆயப்பட்டுள்ளன. இந்தப் பரிமாற்ற வினைகள் மிகமிகக் குறைந்த அமில வலிவை அறிய மிகவும் பயன்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிலீன்.

இது அதிக செறிவுள்ள ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளைக் கொண்ட நீர்க்கரைசல்களுடன் டியூட்டீரியத்தைப் பரிமாறிக்கொள்கிறது.

8·5. உப்பினி ஏற்றம்

நேர் அயனிகள் ஈடுபடும் மற்றொரு வகை வினை உப்பினி ஏற்றம் (halogenation) ஆகும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டோன் - அயோடின் வினையைக் குறிப்பிடலாம். இந்த வினையில் கீட்டோனின் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அயோடின் அணுக்களால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன. இந்த வினையின் வீதம் கரைசலில் உள்ள அமிலங்கள் காரங்களால் பாதிக்கப்படுகிறது. இருந்தும், இந்த வினையின் வீதம் அயோடின் செறிவைப் பொறுத்து அமைவதில்லை. எனவே, இந்த வினையின் வீதத்தைத் தீர்மானிக்கும் படி (step) அசிட்டோன் - அயோடின் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான வினையன்று என்பதும், அசிட்டோனுக்கும் வினைவேக மாற்றிக்கும் இடையேயான வினை என்பதும் தெளிவாகிறது. கார வினைவேக மாற்றிகளின் முன்னிலையில் (எடுத்துக்காட்டு: OH^-, CH_3COO^-) மெதுவாக நிகழும் வினை பின்வரும் ஒன்றாக இருக்கவேண்டும் என்று நம்பப்படுகிறது :

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + B \longrightarrow CH_2 = \underset{\underset{O^-}{|}}{C} - CH_3 + BH$$

இதைத் தொடர்ந்து நேர் அயனியும் (anion) ஹலஜனும் புரியும் வினை விரைந்து நிகழ்கிறது.

இதே போன்ற சுன்ன வரிசை (zero order) உப்பினியேற்ற வினைகள் கீட்டோன்கள் (ketones), எஸ்டர்கள் (esters), நைட்ரோபாரஃபீன்கள் (nitroparaffins), சல்ஃபோன்கள் (sulphones) போன்ற பல சேர்மங்களில் நிகழ்கின்றன. இந்த வினைகளில் தோன்றும் நேர் அயனிகள் மற்றக் கரிம மூலக்கூறுகளுடனும் வினை புரிகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஆல்டால் சுருக்குவினை (aldol condensation), கிளைசன் சுருக்குவினை (claisen condensation) ஆகியன.

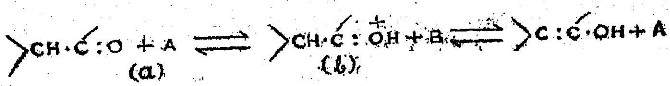
மேலே விவரிக்கப்பட்ட வினைமுறை (reaction scheme) சரியானது எனின், வெவ்வேறு செயல்முறைகளின் வீதங்களுக்கு இடையே தொடர்புகள் இருக்கவேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, கரைப்பானும், வெப்பநிலையும், வினைவேக மாற்றியும் போன்றவை ஒன்றாக இருக்கையில், ஒளி சுழற்றும் திறனுள்ள கீட்டோனில் நிகழ்த்தப்படும் இடவலம்புரி சமநிலை ஆக்கல் (recemization)

அயோடினேற்றம் (iodination), புரோமினேற்றம் (bromination), டியூட்டீரியப் பரிமாற்றம் (deuterium exchange) ஆகியவற்றின் வீதங்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருக்கவேண்டும். உண்மையிலும் இவை சமமாகவே உள்ளன. இதனை இன்கோல்ட் (C. K. Ingold), பார்ட்லெட் (P. D. Bartlett), ரீட்ஸ் (O. Reitz) ஆகியவர்கள் நிகழ்த்திய ஆய்வுகள் நிரூபிக்கின்றன.

8·6· பல்படி வினைவேகமாற்றம்

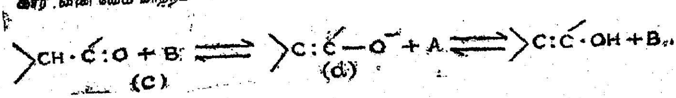
இதுவரை நாம் கண்ட எடுத்துக்காட்டுகள் அனைத்திலும் வினைவேகமாற்றிக்கும், வினைபடு பொருள்களுக்கும் இடையேயான வினை ஒரே ஒரு படியில் நிகழ்வதைக் கண்டோம். ஆனால், வேறு பலவற்றில் இவ்வினை, தொடர்ந்து அமையும் இரண்டு படிகளில் நிகழ்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கீட்டோ - ஈனல் டாட்டோமரிசம் (keto-enol tautomerism). இது கீழ்க்காணும் வழிமுறைப்படி நிகழ்வதாகக் கருதப்பட்டு, அப்படியே ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்டுமுள்ளது:

அமில வினை வேக மாற்றம்



(8·1)

கார வினை வேக மாற்றம்



(8·2)

இதில் A என்பது ஏதாவது ஓர் அமிலம், B என்பது ஏதாவது ஒரு காரம்.

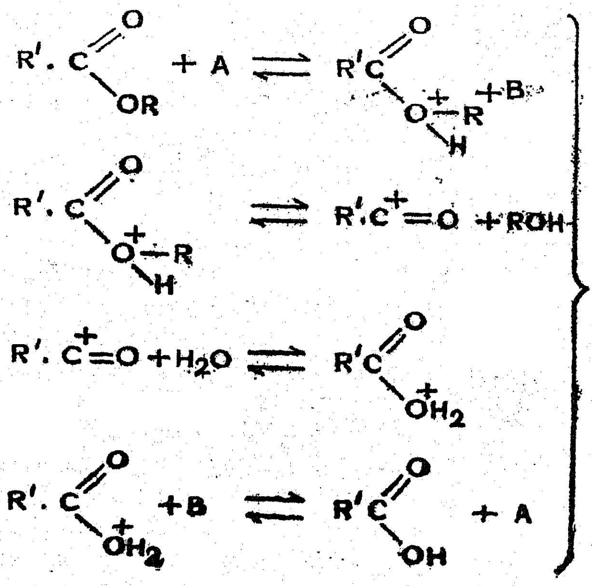
டாட்டோமர்கள் ஒன்று மற்றொன்றாக மாறுதலை நேரடியாக அளக்க முடிவதில்லை. ஆனால், அமில வினைவேக மாற்றம் நிகழ்கையில், ஈனலின் உருவாகும் வீதம் என்பது உப்பினியேற்ற வீதம், இடவலம்புரி சமநிலை ஆக்கல் வீதம், டியூட்டீரியப் பரிமாற்ற வீதம் ஆகியவற்றிற்குச் சமமாக இருக்கிறது. இதற்குக் காரணம் 8-1ல் நேர்அயனி உருவாகும்போது (8-2ல் நேர்அயனி போலன்றி) மேற்கண்ட செயல்முறைகள் எதுவும் நிகழாததாகும். மேற்கண்ட விவரிப்புப்படி புரோட்டான் இடமாற்றம் அடுத்தடுத்து இரண்டு முறை நிகழின், அவற்றில் ஒன்று மற்றொன்றை விட மிகவும் குறைந்த வேகத்தில் நிகழ்கிறது. இதுவே செயல்முறையின் வீதத்தைத் தீர்மானிக்கும் படியாக அமைகிறது. ஆனால், பல வினைகளில் எந்தப் படி (step) வினையின் வீதத்தைத் தீர்மானிக்கும் சரியான படி என்பதை முடிவுகட்டுவது கடினமாக

உள்ளது. நாம் மேலே கண்ட கீட்டோ-ஈனல் டாட்டோமரிஸ செயல்முறையில்இந்த இடர்பாடு இல்லை. சமன்பாடுகள் 8–1, 8–2 ஆகியன குறிக்கும் இச் செயல்முறையில் முறையே (a) படியிலும், (d) படியிலும் அமைப்பு மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை. எனவே, இப் படிகளில் நிகழும் வினைகள் விரைந்து நிகழ்கின்றன. ஆனல், (b) படியிலும் (c) படியிலும் இரட்டைப் பிணைப்பு இடம் பெயர்கிறது. எனவே, இப் படிகளில் நிகழும் வினைகள் அளவிடக்கூடிய அளவிற்கு மெதுவாக நிகழ்கின்றன.

பல படிகளில் நிகழும் மற்ெருரு குறிப்பிடத்தக்க வினை அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி மீள்முறையில் எஸ்டரை நீராற் பகுத்தல் (reversible acid hydrolysis of ester) ஆகும்.

$$R'COOR + H_2O \rightleftharpoons R'COOH + ROH$$

இந்த வினைக்குப் பல வழிமுறைகள் (mechanisms) பரிந்துரைக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றினில் பல ஒன்றை யொன்று பெரிதும் ஒத்துள்ளன; வினை எந்த அளவிற்குப் படிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது என்பதில் மட்டும் சிறிது வேறுபட்டுள்ளன. இந்த வழிமுறைகளில் இந்தப் பக்கத்தின் அடியில் காண்பிக்கப் பட்டிருக்கும் வழிமுறை டே (J. N. E. Day) இன்கோல்ட் (C. K. Ingold) ஆகிய இருவரால் உருவாக்கப்பட்ட வழிமுறை யாகும்:

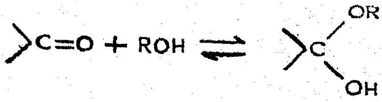


....(8.3)

நிபந்தனைகளைப் பொறுத்து, வெவ்வேறு படிகள் வினையின் வீதத்தைத் தீர்மானிக்கின்றன.

8·7. வழிமுறைகள்

வினைவேக மாற்றி செயல்படும் வினையின் வழிமுறைக்கு எடுத்துக்காட்டாக, கார்பனைல் குழுவுடன் (carbonyl group) ஹைட்ராக்ஸி சேர்மங்களை மீள்முறையில் சேர்த்தலைக் குறிப்பிடலாம்.



இந்த வகை வினை கீழ்க்காண்பனவற்றில் நிகழ்கிறது :

(i) கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு மீள்முறையில் நீரேற்றமுறுதல்.

(ii) ஆல்டிஹைடுகள் (aldehydes) மீள்முறையில் நீரேற்ற முறுதல்.

(iii) கீட்டோன்கள், நீர் ஆகியவற்றிற்கு இடையில் ஆக்ஸிஜன் ஐசோடோபிக் பரிமாற்றமுறுதல்.

(iv) செமி–அசிட்டால்கள் (semi-acetals) உருவாதல்.

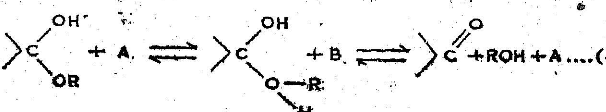
(v) செமி அசிட்டால்கள் சிதைதல்.

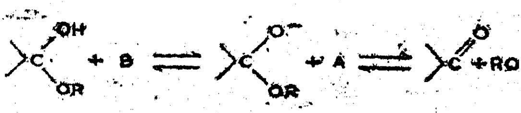
(vi) α-ஹைட்ராக்ஸி ஆல்டிஹைடுகளை இருபடி ஆக்கல் (dimerization).

(vii) குளுகோஸின் சிதைவுபுரி மாற்றம் (muta rotation).

(viii) ஆல்கஹால்களின் முன்னிலையில் சில α-கீட்டோ-எஸ்டர்களின் சிதைவுபுரி மாற்றம்.

இவற்றில் பெரும்பாலான வினைகளில் அமிலங்களும் காரங்களும் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. இவ் வகை வினைகளுக்குக் கீழ்க்காணும் வழிமுறைகள் பொருந்துகின்றன :

 ....(8-4)



வினைவேக மாற்றிகளால் நிகழ்வுறும் வினைகளின் வேகவியல் (kinetics) பற்றிய அளவியல் விதிகளில் பெரும்பாலானவை, வினைகளின் வழிமுறைகள் கருத்தில் கொள்ளப்படாமல், தொடக்க காலங்களிலேயே உருவாக்கப்பட்டு நிலைநாட்டப்பட்டனவாகும்.

8.8. வினையின் திசைவேகமும் வினைவேகமாற்றியின் திறனும்

வினைவேகம்பற்றிய ஆய்வுகளில் முதலில் கருதப்படவேண்டியது வினையின் திசைவேகத்திற்கும் (velocity of the reaction), வினைவேக மாற்றியின் செறிவிற்கும் இடையேயான தொடர்பே ஆகும். ஒரு வினையின் திசைவேகம் வினைவேக மாற்றியின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுகிறது. நீர்க்கரைசலில் நிகழும் ஒரு குறிப்பிட்ட வினையைக் கருதின், வினையின் திசைவேகம், வினைவேகமாற்றியின் செறிவு ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயுள்ள தொடர்பு பின்வரும் சமன்பாடு குறிக்கும் தொடர்பை ஒத்துள்ளது :

$$v = v_0 + K_{H^+} [H^+] + K_{OH^-} [OH^-] \qquad \text{......(8-6)}$$

இதில்,

v_0 என்பது தன்னியலார்ந்த வினையின் (spontaneous reaction) வீதம்.

K_{H^+} என்பது ஹைட்ரஜன் அயனியின் வினைவேக மாற்ற மாறிலி.

K_{OH^-} என்பது ஹைட்ராக்ஸில் அயனியின் வினைவேக மாற்ற மாறிலி.

இவற்றின் மதிப்புகள் வினையின் வெப்ப நிலையையும் இயல்பையும் பொறுத்தன. சில விளைவுகளில் இவற்றில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்டவற்றின் மதிப்புச் சுன்னமாக (0) உள்ளது.

சமன்பாடு 8-6, ஹைட்ரஜனும் ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளும் மட்டுமே திறன்மிக்க வினைவேக மாற்றிகள் என்று குறிப்பிடுகிறது. இக் கருத்து அயனிக் கொள்கையின் தொடக்க காலங்களில் பல நிகழ்ச்சிகளை வெற்றிகரமாக விளக்கிற்று. (அட்டவணை 1–1, அட்டவணை 1–2 காண்க.) இருப்பினும், இதில் உள்ள சில குறைபாடுகள் சிறிது சிறிதாகத் தெரியவந்தன. இவைபற்றி ஆராயும்போது இத் துறையில் பல முன்னேற்றங்கள் முகிழ்ந்தன.

இக் குறைபாடுகளில் சிலவற்றிற்குக் காரணம் உப்பு விளைவு (salt effect) ஆகும். இந்த விளைவைப்பற்றி நாம் முன்னரே விவரித்துள்ளோம். இந்த விளைவினைக் கருத்தில் கொண்டு கணக்கீடு செய்யாமையால், பல தவறுகள் விளைந்தன; ஆனால், இவற்றைக் களையும் முயற்சிகள் செய்யப்பட்டன. ஆய்வுகளை மிகக் குறைந்த உப்புச் செறிவுகளில் அல்லது அயனிவலிவு மாறாதிருக்கும்படி வைத்து நிகழ்த்தின், உப்பு விளைவின் அளவு தள்ளத்தக்க அளவிற்கு மிகமிகக் குறைகிறது. எனவே, அந் நிலையில் உப்பு விளைவைப் புறக்கணித்தமையால் ஏற்பட்ட குறைபாடுகள் நீங்குகின்றன.

மற்றவகைக் குறைபாடுபற்றிய ஆய்வுகள் அமில - கார வினைவேக மாற்றத்தின் கண்டுபிடிப்புக்குக் காரணம் ஆயின. இக் கண்டுபிடிப்பு ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகள் மட்டுமின்றி, பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி வரையறைகள் குறிக்கும் அமிலங்களும் காரங்களும் வினைவேகமாற்றிகளாகச் செயல்படக் கூடியன என்பதைக் காட்டிற்று. எடுத்துக்காட்டாக, வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படும் ஒரு கரைசல் அசிட்டிக் அமிலமும், அசிட்டேட் அயனிகளும் கலந்த தாங்கல் கரைசல் (buffer solution) என்க. இப்பொழுது வினையின் திசை வேகத்தைக் குறிக்கும் சமன்பாடு 8-6 கீழ்க்காணும் வடிவைப் பெறுகிறது:

$$v = K_O [H_2O] + K_{H^+} [H^+] + K_{OH^-} [OH^-]$$
$$+ K_{HAC} [HAC] + K_{AC^-} [AC^-] \qquad \ldots\ldots(8\text{-}7)$$

இதில் உள்ள முதல் உறுப்பு, $K_O [H_2O]$, நீர் மூலக்கூற்றின் அமில அல்லது காரப்பண்பின் விளைவால் ஏற்படும் வினைவேக மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது. எனவே, இதனைத் தானாக நிகழும் வினையின் வீதம் (v_O) என்று கருதலாம்.

அமில - கார வினைவேக மாற்றங்களின் இயல்பு அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் வரையறைகள், வினைவேக மாற்ற வினைகளின் வழிமுறைகள் ஆகியவற்றின் நேரான விளைவே ஆகும். ஹைட்ரஜன் அயனி என்பது ஒரு தனித்த புரோட்டான் என்று கருதப்படும்வரை, அதற்கென்று தனித்த வினைவேக மாற்றத் திறனும் உண்டு என்றும் கருத இடமுண்டு. ஆனால், அது ஆக்ஸோனியம் அயனியாக H_3O^+ நிலவுகிறது என்று கருதப்படின், அதன் வினைவேக மாற்றத்திறனை மற்றவையும் பங்கிட்டுக் கொள்ளக்கூடும் என்று கருதப்படவும் இடமுண்டு.

அட்டவணை 8 – 1

15°C-ல் நைட்ரமைடு சிதைதல்

v = முதல் வரிசைத் திசைவேக மாறிலி, $\log_{10}$ நிமிடம்$^{-1}$

$[CH_3COO^-]$	$[CH_3COOH]$	$[H^+]$	$10^5 v$ அளக்கப்பட்ட மதிப்பு	$10^5 v$ கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பு
0·00355	0·0146	$8·2 \times 10^{-5}$	212	216
0·00397	0·0338	$1·7 \times 10^{-4}$	234	237
0·00414	0·0162	$7·8 \times 10^{-5}$	246	245
0·00683	0·0135	$4·0 \times 10^{-5}$	382	380
0·00961	0·0169	$3·5 \times 10^{-5}$	526	519
0.0102	0·0101	$2·0 \times 10^{-5}$	551	548
0·0136	0·0067	$9·8 \times 10^{-6}$	726	718
0·0158	0·0126	$1·7 \times 10^{-5}$	800	818

டேவ்சனும் (H. M. Davson), அவருடன் பணிபுரிந்தவர்களும் அமிலவினைவேக மாற்றியை முதன்முதல் (1913—20) அசிட்டோன்-அயோடின் வினைக்காகத் தயாரித்தனர். பிரான்ஸ்டெட் (J. N. Bronsted), பெடர்சன் (K. J. Pederson) ஆகிய இருவரும் கார வினைவேக மாற்றியை முதன்முதலாக நைட்ரமைடைச் சிதைக்கும் வினைக்காகத் தயாரித்தனர். அதைத் தொடர்ந்து பிரான்ஸ்டெட், குகன்ஹீம் (E.A.Guggenheim) என்பவர்கள் குளுகோஸின் சிதைவுபுரி மாற்றம் (muta rotation) அமில வினைவேக மாற்றிகளாலும் கார வினைவேக மாற்றிகளாலும் நிகழ்கிறது என்பதைக் கண்டனர். இதைத் தொடர்ந்து கடந்த ஐம்பது ஆண்டு காலத்தில் பல்வேறு வினைகளுக்கான அமில வினைவேக மாற்றிகளும் கார வினைவேக மாற்றிகளும் கண்டறியப்பட்டுள்ளன.

பொதுவான வினைவேக மாற்றத்தை நைட்ரமைடு சிதையும் வினையை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு விளக்கலாம். நீர்க்கரைசலில் நைட்ரமைடு கீழ்க்காணும்படி சிதைகிறது :

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

இந்த வினை முதல் வரிசை (first order) வினை ஆகும். இந்த வினையை வீரியமிக்க அமிலக் கரைசலில் நிகழச்செய்யினும், இதன் திசைவேக மாறிலி (velocity constant) ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவைப் பொறுத்து மாறுவதில்லை. இந்த உண்மை, சமன்பாடு 8-7ல் உள்ள K_{H^+} என்பது 0-க்குச் சமம் என்பதை விளக்கவும், K_o-ன் மதிப்பினைக் கணக்கிடவும் பயன்படுகிறது.

தாங்கல் கரைசல்களைப் பயன்படுத்திச் செய்யப்பட்ட ஆய்வுகளில் அளக்கப்பட்ட அளவீடுகள் மேலும் சில உண்மைகளை வழங்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, எதிர்ப்பக்க அட்டவணை 8-1-ல் உள்ள அளவீடுகள். இவை அசிட்டேட் தாங்கல் கரைசல்களைப் பயன்படுத்திச் செய்யப்பட்ட, வேறுபட்ட இரண்டு ஆய்வுகளில் கிடைத்த அளவீடுகளாகும். இவற்றினிலிருந்து கீழ்க்காணும் முடிவுகள் முகிழ்கின்றன:

1. வினையின் திசைவேகம் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின், அல்லது ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின், அல்லது அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகளின் செறிவைப் பொறுத்ததன்று.

2. வினையின் திசைவேகம் அசிட்டேட் அயனியின் ஒருபடிச் சார்பாக (linear function) அமைகிறது.

அட்டவணை 8-1–ல் கடைசிக் கட்டத்தில் உள்ள அளவீடுகள் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட திசைவேகங்கள் ஆகும் :

$$v = 38{\cdot}0 \times 10^{-5} + 0{\cdot}500\,[\,CH_3COO^-\,]$$

இந்தச் சமன்பாட்டின் முதல் உறுப்பு வீரியமிக்க அமிலக்கரைசல்களில் வினையின் திசைவேக மாறிலியையும், 0·500 என்பது அசிட்டேட் அயனியின் வினைவேக மாறிலியையும் குறிக்கின்றன.

ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளால் ஏற்படும் வினைவேக மாற்றத்தை அதிக காரத்தன்மை உடைய கரைசல்களில் அறியலாம். ஆனால், இம் மாற்றத்தின் அளவு பயன்படும் அசிட்டேட் தாங்கல் கரைசல்களின் pH மதிப்பில் மிகமிகக் குறைவாக உள்ளது. எனவே, இது தள்ளத்தக்கதாம். இதுபோல், கார வினைவேகமாற்றங்கள் மின்சுமையற்ற காரக்கரைசல்களில் நிகழ்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, அனிலீனும் அதன் ஹைட்ரோகுளோரைடும் கலந்து உண்டான தாங்கல் கரைசலில் நிகழ்கின்றன. இதில் வினையின் வேகத்தை மாற்றும் திறனுடையது அனிலீன் மூலக்கூறு ஆகும்.

8·9. ஹைட்ரஜன், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகள் திறன்மிக்க வினைவேக மாற்றிகள்

அமில - கார வினைவேக மாற்றங்கள் பல வினைகளில் நிகழ்வதைக் கண்டோம். இருந்தும், சில வினைகளில் இவை ஹைட்ரஜன் அயனிகள், ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளில் ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட அயனிகளால் மட்டுமே நிகழ்வன போல் தோன்றுகின்றன. அதாவது, சில வினைகளின் திசைவேகம் ஹைட்ரஜன் அயனிகளின் செறிவுடன் [H^+], அல்லது ஹைட்ராக்ஸில் அயனிகளின் செறிவுடன் [OH^-] நேர் விகிதத்தில் அமைகிறது. மேலும், கரைசலில் வேறு வகை அமிலப் பொருள்கள் அல்லது காரப் பொருள்கள் இருப்பினும், அவற்றால் வினையின் திசைவேகம் மாற்றமடைவதாகத் தெரியவில்லை. அன்றியும், சாதாரண ஆய்வுச் சூழல்களில் மற்ற வினைவேக மாற்றிகளின் வினைவேகமாற்ற குணகங்களைவிட ஹைட்ரஜன் அயனியின் வினைவேகமாற்ற குணகம் அல்லது ஹைட்ராக்ஸில் அயனியின் வினைவேகமாற்ற குணகம் அதிகமாக உள்ளது. இது சாதாரண ஆய்வுச் சூழல்களில் ஹைட்ரஜன் அயனியும் ஹைட்ராக்ஸில் அயனியும் மற்ற வினைவேக மாற்றிகளைவிடத் திறன் மிக்க வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன என்பதைக் குறிக்கிறது. சில எடுத்துக்காட்டுகளை இங்கே விவரிக்கலாம்:

1. டயசோஅசிட்டிக் எஸ்டர் (diazoacetic ester) நீரில் சிதைகிறது. இந்தச் சிதைவுவினை கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டின்படி நிகழ்கிறது:

$$CHN_2 \cdot COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_2OH \cdot COOC_2H_5 + N_2$$

இந்த வினையை, வெளியாகும் நைட்ரஜன் அழுத்தத்தை அல்லது நைட்ரஜனின் பருமனை அளந்து ஆயலாம். இந்த வினை முதல் வரிசை வினை. இதன் திசைவேக மாறிலியும் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவும் நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன. இந்த வினையின் அளப்பதற்கு ஏதுவான திசைவேகம் $[H^+] = 10^{-4} - 10^{-3}$ என்ற வீச்சில் அமைகிறது.

சில நேர் அயனிகள் எஸ்டருடன் வினை புரியக்கூடியன. எனவே, இந்த வினையை ஆயும்போது, நேர் அயனிகள் எதுவும் இல்லாமல் தடுக்க வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக, அதிக செறிவுள்ள குளோரைடு அயனி இருப்பின், $CH_2Cl\ COOC_2H_5$ குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு உருவாகிறது.

2. அசிட்டால்கள் (acetals) அமிலங்களின் முன்னிலையில் நீராற்பகுப்பு அடைகின்றன. இந்த வினையைப் பின்வரும் சமன்பாடு குறிக்கிறது:

$$CH_3CH\ (OR)_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + 2\ ROH$$

டைலட்டோமெட்ரிக் முறையில் (dilatometric method) இந்த வினையை ஆராயலாம். இந்த வினையின் திசைவேகம் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவுடன் நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது. இந்த வினையில் அளப்பதற்கு ஏதுவான திசைவேகம் $[H^+] = 10^{-4} - 10^{-1}$ என்ற வீச்செல்லையில் அமைகிறது. இந்த வினையில் அமிலம் எதுவும் உருவாவதில்லை. எனவே, கார்பாக்ஸிலிக் எஸ்டர்களை நீராற் பகுத்து ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைத் தீர்மானிப்பதை விட, இந்த வினையைப் பயன்படுத்தித் தீர்மானித்தல் மிகவும் பொருத்தமுடையதாகும்.

3. டைஅசிட்டோன் ஆல்கஹால் (diacetone alcohol) கீழ்க்காணும்படி பல்பகுதிச் சிதைவிற்கு (depolymerization) உள்ளாகிறது:

$$(CH_3)_2\ C\ (OH) \cdot CH_2\ CO\ CH_3 \rightarrow 2\ (CH_3)\ CO$$

இந்த வினையையும் டைலட்டோமெட்ரிக் முறையில் ஆராயலாம். இந்த வினை ஹைட்ராக்ஸில் அயனிச் செறிவை அளக்கப் பயன்படுகிறது. இந்த வினையைப் பயன்படுத்தி, $10^{-3} - 10^{-1}$ என்ற வீச்செல்லையில் உள்ள ஹைட்ராக்ஸில் அயனிச் செறிவை டைலட்டோமெட்ரிக் முறையில் அளக்கலாம்.

8·10. நீரல்லாத கரைப்பான்களில் வினைவேக மாற்றம்

நாம் இதுவரை நீர்க்கரைசல்களில் நிகழும் வினைவேக மாற்றங்களைப்பற்றி மட்டுமே விவரித்தோம். எனவே, நீரல்லாத கரைப்பான்களில் நிகழும் வினைவேக மாற்றங்கள்பற்றியும் சிறிது விவரிக்கலாம். இதுபற்றிய ஆராய்ச்சிகள் ஏராளமாக நிகழ்ந்துள்ளன. அந்த ஆராய்ச்சிகளில் கிடைத்த முடிவுகளை முழுமையாக விளக்க முடியவில்லை. இருப்பினும், அவற்றினிலிருந்து பல பொது உண்மைகளைப் பெறமுடிகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, புரோட்டானைக் கொடுத்து - கொள்ளாக் கரைப்பான்களில் (aprotic solvents) நிகழும் வினைவேக மாற்றங்கள்.

புரோட்டானைக் கொடுத்து - கொள்ளாக் கரைப்பான்களின் மூலக்கூறுகள் புரோட்டானை ஏற்பதும் இல்லை, இழப்பதும் இல்லை. எனவே இக்கரைப்பான்களில் ஹைட்ரஜன் அயனி, ஹைட்ராக்ஸில் அயனி ஆகியவற்றை ஒத்த அயனிகள் இருப்பதில்லை. மேலும், இந்தக் கரைப்பான்களில் தன்னியலார்ந்த வினைகள் (spontaneous reactions) எதுவும் நிகழ்வதில்லை. இவ்வகைக் கரைப்பானுக்கு எடுத்துக்காட்டாக, ஏதாவது ஒரு தூய ஹைட்ரோ கார்பனைக் கருதுவோம். இக் கரைப்பானில் கீட்டோ-ஈனால் மாற்றத்தை நிகழச்செய்வதற்கு ஆவன செய்யின், வினை நிகழ்வதில்லை. மாறாக, கரைசலுடன் சிறிதளவு ஓர் அமிலத்தை அல்லது காரத்தை (எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டிக் அமிலத்தை அல்லது எத்திலமீனை)ச் சேர்ப்பின், வினைவேகமாற்றம் ஏற்பட்டு, கீட்டோ - ஈனால் மாற்றம் நிகழ்கிறது. எனவே, ஏற்படும் வினைவேக மாற்றத்திற்குக் காரணம், சேர்க்கப்படும் அமில அல்லது காரப்பொருள் என்பது தெளிவாகிறது. இது நீர்க்கரைசல்களில் நிகழும் வினைவேக மாற்றங்களின் இயல்பிற்கு நேர்மாறாக உள்ளது. இது அமிலம் அல்லது காரத்தால் ஏற்படும் வினைவேக மாற்றத்தைக் குறிக்கும் நேரடிச் சான்றாகவும் உள்ளது.

8·11. வாயுநிலையில் அமில - கார வினைவேக மாற்றங்கள்

வினைவேக மாற்றி, வினைபடு பொருள்கள் ஆகியன எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய பொருள்களாக இருப்பின், அமில - கார வினை

வேக மாற்றங்கள் நீர்ம நிலையில்தாம் நிகழவேண்டும் என்ற நிலை இருப்பதில்லை. அவை வாயுநிலையில் நிகழ்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, கீழ்க்காணும் வினைகள்:

1. பாரால்டிஹைடு பல்பகுதிப் பிரிப்படைதல் (depolymerization).

2. சைக்குளோபென்டாடையீன் இருபடி ஆதல் (dimerization)

இந்த இரண்டு வினைகளிலும் வாயுநிலையில் உள்ள ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது. வாயு நிலையில் இவ்வினைகள் நிகழ்வதால், இவற்றை ஒருபடித்தான வாயு வினை (homogeneous gas reaction) என்று கருதலாம்; ஆனால், உண்மையில் பெரும்பாலான இவ்வகை வினைவேக மாற்றங்கள் கலனின் சுவர்களிலேயே நிகழ்கின்றன.

8·12. பிரான்ஸ்டெட் தொடர்பு

நீர்க்கரைசல்களை அல்லது நீரல்லாத கரைப்பானில் கரைசல்களைப் பயன்படுத்தி, வினைவேகத்திற்குத் தொடர்பான அளவீடுகளைச் செய்து ஒரு குறிப்பிட்ட வினையில் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படக்கூடிய அமிலங்கள் அல்லது காரங்கள் பலவற்றின் ஒப்பு வினைவேக மாற்றத்திறன்களைத் (relative catalytic effects) தீர்மானிக்கலாம்.

பிரான்ஸ்டெட் (Bronsted) பெடர்சன் என்ற இருவரும் ஒரு பொருளின் வினைவேகமாற்ற மாறிலிக்கும் (catalytic constant) அதன் அமில அல்லது காரவலிவிற்கும் இடையேயான தொடர்பை நைட்ரமைடின் சிதைவு வினையைக் கலனாகக் கொண்டு ஆய்ந்து அறிந்து, சமன்பாடாக வெளியிட்டனர். அந்தச் சமன்பாடு பிரான்ஸ்டெட் தொடர்பு (Bronsted relation) எனப்படும். அமில வினைவேக மாற்றத்திற்கான பிரான்ஸ்டெட் தொடர்பு கீழ்க் காண்பதாகும்:

$$K_A = G_A K_A^{\alpha} \qquad \text{.........(8–8)}$$

இதில் G_A, α ஆகியன மாறிலிகள். இவை கரைப்பானின் சிறப்பியல்பு, வெப்பநிலை, ஆய்விற்குரிய வினை ஆகியவற்றைப் பொறுத்தன. இவற்றினில், α என்பது நேர்மதிப்பு (positive) உடையது. எனினும், ஒன்றைவிடக் குறைவு. K_A என்பது ஆய்விற்குரிய அமிலத்தின் வினைவேகமாற்ற மாறிலி. K_A என்பது அமிலத்தின் வலிவைக் குறிக்கும் அளவு. இது பொதுவாக, நீரில்

அட்டவணை 8 – 2

25°C-ல் அசிட்டோன் அயோடினேற்றத்தில் அமில வினைவேகமாற்றி

வினைவேகமாற்றி	K_A	$10^6 K_A$	
		அளக்கப்பட்ட மதிப்பு	கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பு
1. டைகுளோரசிட்டிக்	$5 \cdot 7 \times 10^{-2}$	220	270
2. ∝, β டைபுரோமோ புரோபியோனிக்	$6 \cdot 7 \times 10^{-3}$	63	54
3. மோனோகுளோரசிட்டிக்	$1 \cdot 41 \times 10^{-3}$	34	32
4. கிளைகாலிக்	$1 \cdot 54 \times 10^{-4}$	8·4	7·9
5. β-குளோரோபிரோபியோனிக்	$1 \cdot 01 \times 10^{-4}$	5·9	6·2
6. அசிட்டிக்	$1 \cdot 75 \times 10^{-5}$	2·4	2·2
7. புரோபியோனிக்	$1 \cdot 32 \times 10^{-5}$	1·7	1·8
8. ட்ரைமெத்தில் அசிட்டிக்	$9 \cdot 1 \times 10^{-6}$	1·9	1·5

அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி (dissociation constant) ஆகும்: கார வினைவேக மாற்றங்களுக்கும் இதனை ஒத்த சமன்பாடு பொருந்து கிறது.

அமில வினைவேக மாற்றம் ஏற்படும் அசிட்டோன் அயோடி னேற்றமுறும் (iodination of acetone) வினையில் கிடைத்த அள வீடுகள் எதிர்ப்பக்கத்திலுள்ள அட்டவணை 8-2-ல் தொகுக்கப் பட்டுள்ளன. இந்த வினையில் பயன்படுத்தப்பட்ட அமிலங்கள் அனைத்தும் ஒரேவகையானவை. எனவே, அளக்கப்பட்ட K_A யின் மதிப்புக் கணக்கிடப்பட்ட K_A யின் மதிப்பைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளது. மாறாக, வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தப்படும் அமிலங்கள் அமைப்பாலும் (structure) மின்சுமை வகையாலும் (charge type) மிகுதியாக வேறுபட்டிருப்பின், அளக்கப்பட்ட K_A யின் மதிப்புக் கணக்கிடப்பட்ட K_A யின் மதிப்பிலிருந்து பெரிதும் வேறுபட்டிருக்கும்.

8·13. முடிவுரை

வினைவேக மாற்றம் என்பது வினைவேக மாற்றிக்கும் வினை படு பொருள்களுக்கும் இடையில் நிகழும் ஓர் அமில - கார மீள் வினையால் விளைகிறதென்று முன்பு கண்டோம் அல்லவா? எனவே, சமன்பாடு 8-8 வினைவேக மாற்றியின் அமில - கார வலிவிற்கும் வினையின் திசை வேகத்திற்கும் இடையேயான தொடர்பையும் குறிக்கவேண்டும். இந்த வழிமுறையின் அடிப்படையில் ஒரு குறிப்பிட்ட வினைவேகமாற்றியால் நிகழும் வினைகளின் திசை வேகம் அவ் வினைகளில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருள்களின் அமில-கார வலிவைப் பொறுத்து அமையும் என்று எதிர்பார்க்கலாம். வினைபடு பொருள்கள், பொதுவாக மிகவும் வீரியம் குறைந்த அமிலங்களாக, அல்லது மிகவும் வீரியம் குறைந்த காரங்களாக உள்ளன. ஆகவே, அவற்றின் அமில - கார வலிவுகளை நேரடியாக அளத்தல் முடிவதில்லை. எனவே, மேற்கண்ட தொடர்புகளை ஆய்வு களின்மூலம் சரிபார்த்தல் கடினமாகும்.

9. லூயிஸ் கொள்கை

9·1. அறிமுகம்

பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கைப்படி அமிலம் என்பது புரோட்டானை வழங்கக்கூடிய பொருள் என்றும், காரம் என்பது புரோட்டானை ஏற்கக்கூடிய பொருள் என்றும், அமில - காரத் தொடர்பு என்பது பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுவது என்றும் முந்தைய அத்தியாயத்தில் கண்டோம்:

$$\underset{\text{அமிலம்}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{புரோட்டான்}}{H^+} + \underset{\text{காரம்}}{A^-}$$

பிரான்ஸ்டெட், லௌரி ஆகிய இருவரும் இந்த வரையறைகளை (definitions) வெளியிட்ட அதே ஆண்டில் (1923) லூயிஸ் (G. N. Lewis) அமிலங்கள் காரங்கள்பற்றிய வரையறைகள் அனைத்தும், கீழ்க்காணும் ஆய்வால் அறியக்கூடிய நான்கு நிகழ்ச்சிகளையும் விளக்கக்கூடியனவாக இருக்கவேண்டும் என்று கூறினார்:

1. ஓர் அமிலமும் ஒரு காரமும் கூடுகையில் நிகழும் கூடுகை அல்லது நடுநிலையாக்கல் வினை மிகமிக விரைவானது.

2. ஓர் அமிலம் அல்லது ஒரு காரம் முறையே அதைவிட வீரியம் குறைந்த ஓர் அமிலத்தை அல்லது காரத்தை அதன் சேர்மங்களிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றது.

3. அமிலங்களையும் காரங்களையும் ஒன்றுக்கு எதிராக மற்றொன்றைக் கொண்டு, காட்டிகள் (indicators) என்னும் பொருள்களைப் (பொதுவாக நிறமுள்ளவை) பயன்படுத்தித் தரம் பார்க்கலாம்,

4. அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகிய இருவகைப் பொருள்களும் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படக்கூடியவை யாதலின், வேதி வினைகளை விரைந்து நிகழச்செய்கின்றன.

மேலும், லூயிஸ் அமிலம், காரம்பற்றிய ஆய்வால் அறியக் கூடிய மேற்கண்ட பண்புகளுக்குக் காரணம் அமிலம் அல்லது காரத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பும் (electronic structure), ஈந்திணைப் பிணைப்பு (coordinate covalent bond) உருவாதலும் என்று கருதினார். இந்த அடிப்படையில் அமிலம், காரம், அமில-காரவினை ஆகியவற்றைப் பின்வருமாறு அவர் வரையறுத்தார்:

★ காரம் என்பது ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்கக்கூடிய பொருள்.

★ அமிலம் என்பது ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்கக்கூடிய பொருள்.

★ அமில-கார வினை என்பது ஒரு காரம் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்கிப் பின் அதனை ஓர் அமிலத்துடன் பங்கிட்டுக் கொள்ளும் நிகழ்ச்சி.

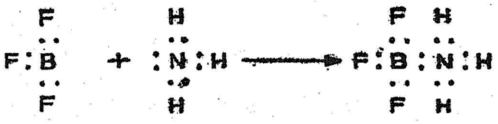
9·2. அடிப்படை லூயிஸ் அமில - கார வினை

லூயிஸ் வரையறைப்படி அமிலமாகும் பொருள்கள் 'லூயிஸ் அமிலங்கள்' (Lewis acids) எனப்படும். இதுபோல், லூயிஸ் வரையறைப்படி காரமாகும் பொருள்கள் 'லூயிஸ் காரங்கள்' (Lewis bases) எனப்படும்.

லூயிஸின் கருத்துப்படி ஓர் அமிலத்திற்கும் ஒரு காரத்திற்கும் இடையே நிகழும் வினையில் காரம் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்கி, பின் ஓர் அமிலத்துடன் அந்த இரட்டையைப் பங்கிட்டுக் கொள்கிறது. இவ்வகைப் பங்கீட்டால் உருவாகும் பிணைப்பு ஈந்திணைப் பிணைப்பு (coordinate covalent bond) ஆகும். எனவே, அமில - கார வினை அல்லது நடுநிலையாக்கல் என்பது ஓர் அமிலத்திற்கும் ஒரு காரத்திற்கும் இடையில் ஈந்திணைப் பிணைப்பு உருவாகும் வினையே ஆகும்.

அமில - கார வினையில் காரம் என்பது எலெக்ட்ரானை வழங்கும் பொருள் ஆகும். அமிலம் என்பது எலெக்ட்ரானை ஏற்கும் பொருள் ஆகும். எனவே, அமில - கார வினையில் அல்லது நடுநிலையாக்கலில் விளையும் பொருள் அணைவுச் சேர்மம் (coordinated complex) ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக, போரன் ட்ரைபுளூரைடு

(அமிலம்) அம்மோனியா (காரம்) ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையில் நிகழ்ந்து, $BF_3\ NH_3$ என்ற அணைவுச்சேர்மம் உருவாகும் இந்த வினை:



அமிலம் + காரம் ⟶ அணைவுச்சேர்மம்

வினையில் விளைந்த அணைவுச்சேர்மத்தின் மூலக்கூற்றில் அமிலப் பகுதியும் (BF_3), காரப்பகுதியும் (NH_3) உள்ளன.

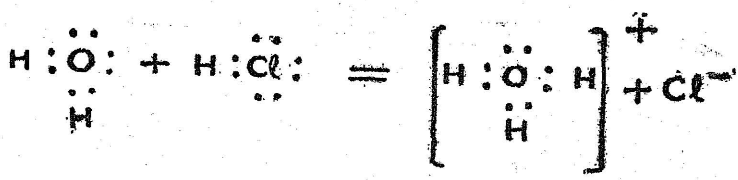
கீழ்க்காணும் அட்டவணை 9-1, லூயிஸ் கொள்கைப்படி அமில – கார வினைகளாகக் கருதப்படும் வேறு சில வினைகளையும், அவற்றினில் பங்கு பெறும் அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றையும், அவற்றால் விளையும் பொருள்களையும் குறிக்கிறது:

அட்டவணை 9-1

அமிலம்	காரம்	விளைபொருள்
HCl	R_3N	$R_3NH^+\ Cl^-$
BCl_3	R_3N	R_3NBCl_3
SO_3	R_3N	$R_3N\ SO_3$
HCl	H_2O	$H_3O^+\ Cl^-$
$AlCl_3$	$COCl_2$	$COCl^+ + AlCl_4^-$
$SnCl_4$	$Se\ OCl_2$	$2Se\ OCl^+ + SnCl_6^{2-}$
Ag^+	NH_3	$Ag\ (NH_3)_2^+$
$SeOCl_2$	C_2H_5N	$C_2H_5N\ SeOCl^+ + Cl^-$
CO_2	O^{2-}	CO_3^{2-}

9·3. நடுநிலையாக்கல்

லூயிஸின் கொள்கைப்படி நடுநிலையாக்கல் வினை என்பது ஈந் திணைப் பிணைப்பு (coordinate covalent bond) உருவாகும் வினை யல்லவா? இது கரைப்பானின் முன்னிலையிலும் நிகழக்கூடியது, கரைப்பான் இல்லாமலும் நிகழக்கூடியது. இந்த வினை மட்டு மில்லாமல் உருவாகும் சேர்மம் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதலும் நிகழ்கிறது. சில வினைகளில் ஈந்திணைப் பிணைப்பு உருவாதலும், அயனிகளாகப் பிரிகையுறுதலும் ஒரே பொழுதில் நிகழ்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கீழ்க்காணும் நடுநிலையாக்கல் வினை:



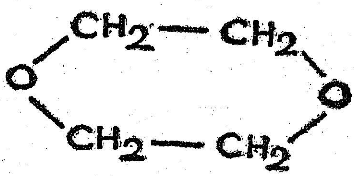
இந்த வினையை ஒரு வீரியமிக்க காரம் (H_2O) ஒரு வீரியம் குறைந்த காரத்தை (Cl^-) இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினைக்கு எடுத்துக்காட்டாகவும் கொள்ளலாம்.

9·4. அமில-காரத் தரம் பார்த்தல்கள்

காட்டிகளைப் பயன்படுத்தி அமில – காரத் தரம்பார்த்தல் களைப் பல்வேறு கரைப்பான்களில் செய்யலாம். எடுத்துக்காட்டாக, பிரிடின் (pyridine), ட்ரையெத்திலமீன் (triethylamine) போன்ற காரங்கள். இவற்றினைக் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடில் கரைந்த போரன் ட்ரைகுளோரைடு (boren trichloride) வெள்ளீயம் (IV) குளோரைடு [tin (IV) chloride] போன்ற அமிலங்களையோ, பென்சீ னில் கரைந்த வெள்ளிப் பர்குளோரேட் போன்ற அமிலங்களையோ எதிராகக்கொண்டு, முறித்துத் தரம் பார்க்கலாம். இந்தத் தரம் பார்த்தல்களில் தைமால் நீலம் (thymal blue) வெண்ணெய் மஞ்சள் (butter yellow) படிக ஊதா (crystal violet) ஆகிய நிறங்காட்டி களில் ஏதாவது ஒன்றைக் காட்டியாகப் (indicator) பயன்படுத்த லாம். இக் காட்டிகளில் படிக ஊதா (crystal violet) பல்வேறு கரைப்பான்களில் கரையக்கூடியது; பொதுவாக, வெவ்வேறு கரைப்பான்களில் வெவ்வேறு நிறமுடையது. எனவே, இது பயன் படுத்தப்படுவதற்கு ஏற்ற காட்டியாகும். பின்பக்கத்திலுள்ள அட்டவணை 9-2ல் சில சேர்மங்களின் அமைப்புகளை அடிப்படை யாகக் கொண்டு கட்டியம் கூறப்பட்ட, அவற்றின் அமில காரப் பண்புகளைச் சரிபார்க்கச் செய்யப்பட்ட சில தரம்பார்த்தல்கள் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 9-2

பல கரைப்பான்களில் அமில - காரத் தரம்பார்த்தல்கள்

கரைப்பான்	அமிலங்கள்	காரங்கள்
H_2O	HCl	NH_3
	H_2SO_4	C_2H_5N
	$HC_2H_3O_2$	C_2H_5OH
	HNO_3	
C_6H_5Cl	HCl (வாயு)	ஈதர்கள்
	BCl_3	கார்பாக்ஸிலிக் அமில நீரிலிகள்
	$SnCl_4$	ஆல்கஹால்கள்
CCl_4	BCl_3	C_5H_5N
	HCl வாயு	அமீன்கள்
	$AlCl_3$	எஸ்டர்கள்

9·5. இடப்பெயர்ச்சிகள்

அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றின் நடத்தைகளை அறியப் பயன்படும் இடப்பெயர்ச்சி வினைகளுக்கு ஏராளமான எடுத்துக் காட்டுகள் உள்ளன. குறிப்பாக, கார்பனேட் கரைசல்கள் வழியாக ஹைட்ரஜன் குளோரைடைச் செலுத்தின், கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வெளியாகும் வினை:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

அமிலம் அமிலம்

அட்டவணை 9-1-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ள வெள்ளி அயனியை அம்மோனியா நடுநிலையாக்கும் வினையில், உண்மையில் நீரேற்ற முற்ற வெள்ளி அயனியில் இருந்து வீரியம் குறைந்த காரமாகிய நீர் அதைவிட வீரியமிக்க காரமாகிய அம்மோனியாவால் இடப் பெயர்ச்சி செய்யப்படுகிறது.

$$Ag(H_2O)_2^+ + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^+ + 2H_2O$$

இந்த வினைக்குத் தொடர்பான நடுநிலையாக்கல் வினைகள் கந்தக-டை-ஆக்ஸைடு, கார்பனைல் குளோரைடு, செலினியம் (IV) ஆக்ஸிகுளோரைடு போன்ற அயனியாகக்கூடிய நீரல்லாத கரைப்பான்களிலும், ஈதர் பிரிடின் போன்ற அயனியாகாத கரைப்பான்களிலும் நிகழ்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, போரன் ட்ரைகுளோரைடு, ட்ரையெத்திலமீன் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான வினை. இது அயனியாகக்கூடிய செலினியம் (IV) ஆக்ஸிகுளோரைடிலும் நிகழ்கிறது, அயனியாகாத ஈதரிலும் நிகழ்கிறது. செலினியம் (IV) ஆக்ஸிகுளோரைடில் நிகழ்கையில் அமிலம், காரம் ஆகிய இரண்டும் கரைப்பானுடன் பின்வருமாறு வினைபுரிகின்றன:

$$BCl_3 + SeOCl_2 = SeOCl^+ + BCl_4^-$$

$$(C_2H_5)_3N: + SeOCl_2 = (C_2H_5)_3N: SeOCl^+ + Cl^-$$

$$SeOCl^+, BCl_4^- + (C_2H_5)_3N: SeOCl^+, Cl^- = (C_2H_5)_3N : BCl_3 + 2\,SeOCl_2$$

ஆனால், இதே வினை ஈதரில் நிகழும்படி செய்யப்பட்டால், ஈதர் காரமாகச் செயல்பட்டு, போரன் ட்ரைகுளோரைடுடன் வினைபுரிகிறது.

$$(C_2H_5)_2\,O: + BCl_3 = (C_2H_5)_2\,O: BCl_3$$

அடுத்து, ட்ரையெத்திலமீன் ஈதரைவிட வீரியமிக்க காரமாதலின், ஈதரை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது.

$$(C_2H_5)_2\,O: BCl_3 + (C_2H_5)_3\,N: = (C_2H_5)_3\,N: BCl_3 + (C_2+H_5)_2O:$$

9·6. வினைவேகமாற்றத் திறன்

கரிமவேதியியல் வினைகள் பலவற்றில் அமிலங்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. இதனை லூயிஸ் கொள்கை

விளக்குகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, அலுமினியம் குளோரைடு, போரன் ட்ரைபுளூரைடு, கந்தக ட்ரை-ஆக்ஸைடு, இரும்பு (III) புரோமைடு ஆகியன. இவை வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. இவை எவ்வாறு செயல்படுகின்றன என்பதை லூயிஸ் கொள்கை விளக்குகிறது.

9·7. லூயிஸ் அமிலங்கள்

லூயிஸ் கொள்கைப்படி ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்கி, அதனை ஓர் அமிலத்துடன் பங்கிட்டுக்கொள்ளும் திறனுடைய மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் காரங்கள் ஆகும். இத்தகைய மூலக்கூறுகள் புரோட்டானை ஏற்கும் திறனுடையனவாக இருக்குமாதலின், இவை பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கைப்படியும் காரங்கள் ஆகும். இவ்வாறு பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை காரங்களாகக் கருதும் பொருள்கள் அனைத்தும் லூயிஸ் கொள்கைப்படியும் காரங்களாகும்.

லூயிஸ் கொள்கைப்படி, ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்கும் திறனுடைய பொருள்கள் அமிலங்கள் ஆகும். இந்தக் கொள்கைப்படி, பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கை அமிலங்களாகக் கருதும் பொருள்கள் அனைத்தும் அமிலங்களாகும். கூடவே பிரான்ஸ்டெட் - லௌரி கொள்கைப்படி அமிலங்களாகக் கருதப்படாத பொருள்களும் அமிலங்களாகின்றன. இதனால் அமிலங்களாகக் கருதப்படும் பொருள்களின் எண்ணிக்கை மிகுகிறது.

ஒரு பொருள் லூயிஸ் அமிலமாகச் செயல்பட, காரத்தால் வழங்கப்படும் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையில் பங்கினை ஏற்க வேண்டுமல்லவா? இப்படி ஏற்கப்படும் எலெக்ட்ரான் இரட்டை சென்றடைய அமிலத்தின் இணைதிற வட்டத்தில் ((valence shell) குறைந்தது ஒரு நிரப்பப்படாத ஆர்பிட்டாலாவது (unfilled orbital) இருக்க வேண்டும். எனவே, ஒரு பொருளின் ஏதாவது ஓர் அணுவின் இணைதிற வட்டத்தில் நிரப்பப்படாத ஆர்பிட்டால் ஒன்றுவது இருப்பின், அப் பொருள் லூயிஸ் அமிலமாகச் செயல்படும் எனலாம். லூயிஸ் அமிலங்கள் பலதிறத்தன.

1. எதிர் அயனிகள்

அனைத்து எதிர் அயனிகளும் லூயிஸ் அமிலங்கள் ஆகும். ஆனால், அவற்றின் அமில வலிவுகள் அதிக வீச்செல்லைகளுக்

கிடையே வேறுபடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, பொட்டாசியம் அயனி (K^+) மிகவும் வீரியம் குறைந்த லூயிஸ் அமிலமாகும். ஆனால், அலுமினியம் அயனி (Al^{+++}) வீரியமிக்க லூயிஸ் அமில மாகும். பல்வேறுபட்ட எதிர் அயனிகளின் அமில வலிவுகளை நாம் தொகுத்துக் காணும்போது, அவை பொதுவாகக் கீழ்க் காண்பனவற்றைப் பொறுத்து மிகுவதைத் தெளிவாக உணர்ந்து கொண்டு விடலாம்:

(அ) அயனியின் நேர் மின்சுமை மிகுதல்.

(ஆ) எந்தப் படுக்கைத் தொடரிலும் உள்ள அணுக்களின் உட்கரு மின்சுமை மிகுதல்.

(இ) அயனி ஆரம் (ionic radius) குறைதல்.

(ஈ) மறைக்கும் எலெக்ட்ரான் வட்டங்களின் (shielding electron shells) எண்ணிக்கை குறைதல்.

இந்தக் காரணிகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு கருதின், தனிம வரிசை அட்டவணையில் உள்ள தனிமங்களுடைய எதிர் அயனிகளின் அமில வலிவு இடமிருந்து வலமாகவும், கீழிருந்து மேலாகவும் மிகுந்து கொண்டே செல்ல வேண்டும். எடுத்துக் காட்டாக, பின்வரும் வரிசைகள்:

அமில வலிவு மிகுதல்

$\longleftarrow$

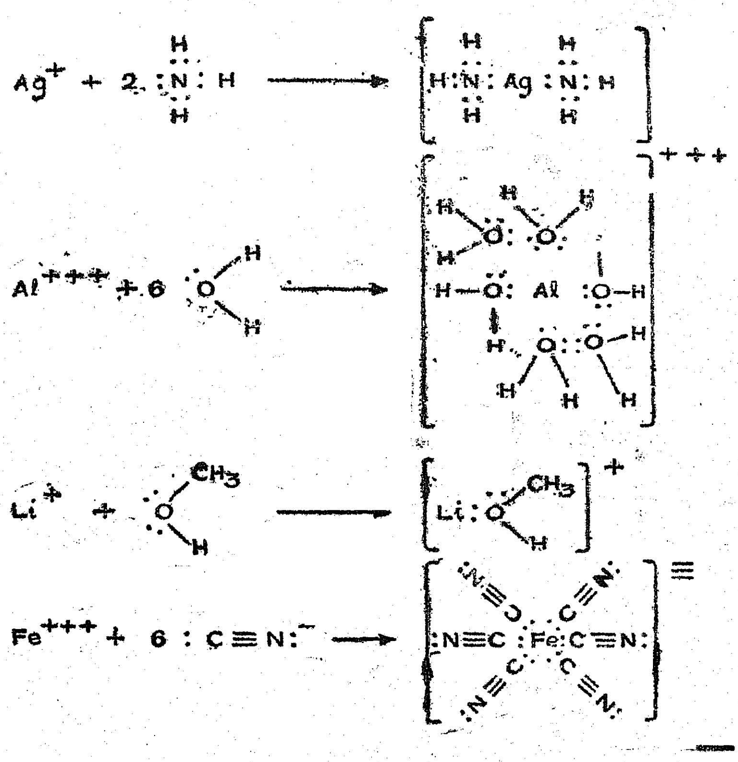
$Fe^{++} < Fe^{+++}$

$K^+ < Na^+ < Li^+$

$Li^+ < Be^{++} < B^{+++}$

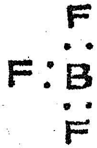
தனிம வரிசை அட்டவணையில் உள்ள இடைநிலைத் தனிம வரிசை (transition element series) ஒன்வொன்றிலும் இடமிருந்து வலமாகச் செல்லச்செல்ல, உட்கரு மின்சுமை மிகுகிறது; அயனி ஆரம் குறைகிறது; மறைக்கும் எலெக்ட்ரான் வட்டங்களின் எண்ணிக்கை மாறுதிருக்கிறது. இதன் காரணமாகப் பல இடை நிலைத் தனிமங்களையுடைய எதிர் அயனிகள் வீரியமிக்க லூயிஸ் அமிலங்களாக நிலவுகின்றன. இவை பல்வேறுபட்ட அணைவு

அயனிகளை (complex ions) உருவாக்கும் திறன் உடையன. எடுத்துக்காட்டாக, பின்வரும் வினைகள், எவ்வாறு சில எதிர் அயனிகள் லூயிஸ் அமிலங்களாகச் செயல்படுகின்றன என்பதைச் சித்திரிக்கின்றன:

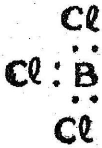


2. நிறைவுறு எண்மம் கொண்ட மைய அணு உள்ள சேர்மங்கள்

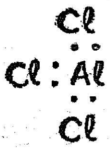
ஒரு சேர்மத்தின் மைய அணுவின் (central atom) வெளிவட்டத்தில் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை எட்டைவிடக் குறைவாக இருப்பின், அச் சேர்மம் லூயிஸ் அமிலமாகச் செயல்படும். இந்தவகைச் சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக்காட்டாகப் பின்வருவனவற்றைக் குறிப்பிடலாம் :



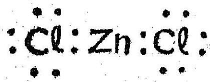
போரன் டிரைபுளூரைடு



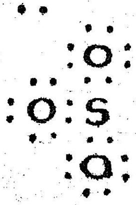
போரன் டிரைகுளோரைடு



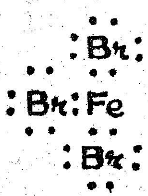
அலுமினியம் குளோரைடு



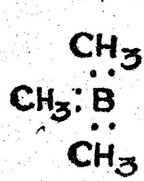
துத்தநாக குளோரைடு



கந்தக டிரைஆக்சைடு



பெர்ரிக் புரோமைடு



டிரைமெத்தில் போரன்

இவ்வகையான லூயிஸ் அமிலங்களின் அமில வலிவுகளை ஒப்பிட்டு நோக்கின், அவை பொதுவாகப் பின்வருவனவற்றைப் பொறுத்து மிகுவது தெளிவாகிறது:

(அ) மைய அணுவின் உட்கரு மின்சுமை மிகுதல்.

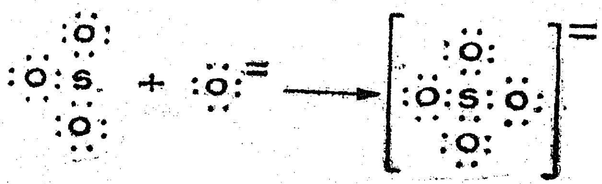
(ஆ) மைய அணுவுடன் இணைந்த எதிர் மின்அணுக்களின் (electronegative atoms) எண்ணிக்கையும், ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றலும் மிகுதல்.

(இ) மைய அணுவின் அணு ஆரம் குறைதல்.

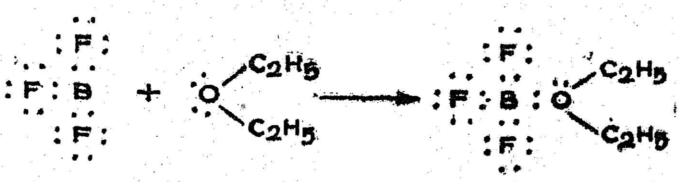
(ஈ) மைய அணுவில் உள்ள மறைக்கும் எலெக்ட்ரான் வட்டங்களின் எண்ணிக்கை குறைதல்.

மேற்கண்ட எதிர்பார்ப்புகள் மிகவும் பொதுவானவை. இவற்றினுக்கு முறைகேடான எடுத்துக்காட்டுகள் பல உள்ளன. இருப்பினும், இவை பேரளவு சரியாக உள்ளன. இந்த வகைச் சேர்மங்கள் ஈடுபடும் அமில - கார வினைகளுக்கு எடுத்துக்காட்டாகப் பின் வருவனவற்றைக் குறிப்பிடலாம்:

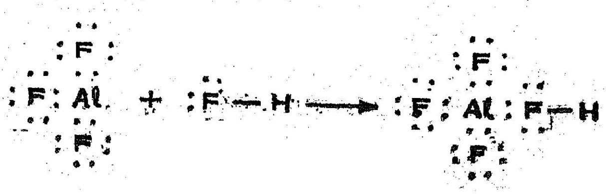
(i) கந்தக ட்ரை ஆக்ஸைடு கார ஆக்ஸைடுகளுடன் வினை புரிந்து சல்ஃபேட் உருவாதல்.



(ii) போரன் ட்ரை புளூரைடும் ஈதரும் வினை புரிந்து போரன் ட்ரைபுளூரைடு ஈத்திரேட் உருவாதல்.



(iii) அலுமினியம் புளூரைடும் ஹைட்ரஜன் புளூரைடும் வினைபுரிந்து புளூவோ அலுமினிக் அமிலம் உருவாதல்.

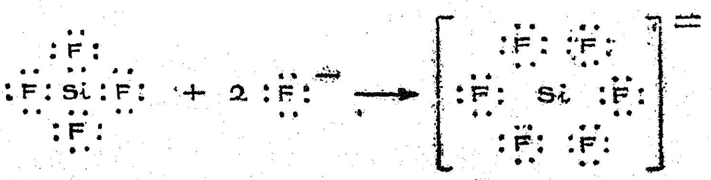


இந்த வினையில் ஹைட்ரஜன் புளூரைடு காரமாகச் செயல்படுகிறதல்லவா? இதிலிருந்து போரன் ட்ரைபுளூரைடு மிகவும் வீரியமிக்க அமிலம் என்பது தெளிவாகிறது.

3. விரிவடையக்கூடிய எண்மம் கொண்ட மைய அணு உள்ள சேர்மங்கள்

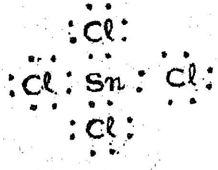
தனிம வரிசை அட்டவணையில் கார்பன், சிலிகன் ஆகிய இரண்டு தனிமங்களும் ஒரே குழுவில் (group) உள்ளன. இருப்பினும், சிலிகன் டெட்ரா புளூரைடும், சிலிகன் டெட்ரா குளோரைடும் முறையே கார்பன் டெட்ராபுளூரைடு, கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு ஆகியவற்றைவிட வினைபுரி திறன் மிகவும் அதிகம் உடையனவாக உள்ளன. இதற்குக் காரணம் என்ன?

சிலிகனில் நிரப்பப்படாத d ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. எனவே, சிலிகன் அணு அதன் எண்மத்தை விரிவாக்கும் திறன் உடையது. இதனால் அது லூயிஸ் அமிலமாகச் செயல்படும் திறன் உடையது. இதனை சிலிகன் டெட்ராபுளூரைடும் புளூரைடு அயனியும் வினைபுரிந்து, புளூரோசிலிகேட் அயனி உருவாதலை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு சித்திரிக்கலாம்:

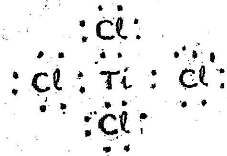


கார்பன் அணுவில் d ஆர்பிட்டால்கள் இல்லை. எனவே, சிலிகன் அணுவைப் போன்று தனது எண்மத்தை விரித்து, எலெக்ட்ரான் இரட்டையை அதனால் ஏற்க முடிவதில்லை. இதனால் கார்பன் அணுவை மைய அணுவாகக் கொண்ட சேர்மங்கள் சிலிகனின் சேர்மங்களைப் போன்று வீரியமிக்கனவாக இருப்பதில்லை.

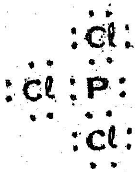
உண்மையில், சிலிகன் ஹாலைடுகளை ஒத்த, நிரப்பப்படாத d ஆர்பிட்டால்களைக் கொண்ட எண்மத்தை விரிக்கக்கூடிய ஹாலைடுகள் ஏராளமாக உள்ளன. அவற்றுள் சில கீழே தரப்பட்டுள்ளன:



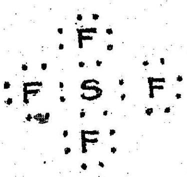
வெள்ளீய (IV) குளோரைடு



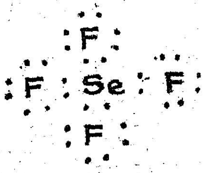
டைட்டேனியம் (IV) குளோரைடு



பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடு



கந்தக டெட்ராபுளுரைடு

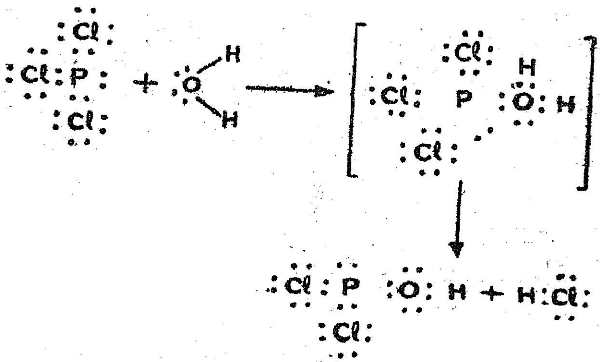


செலினியம் டெட்ராபுளுரைடு

இந்த ஹாலைடுகள் ஹாலைடு அயனிகளுடன் கூடிய அணைவுச் சேர்மங்களை உருவாக்கக்கூடியன. இந்த வகை ஹாலைடுகள் விரைவாக நீராற்பகுப்பு அடைகின்றன: இதில் மைய அணுவின் ஆக்ஸி அமிலம் அல்லது ஆக்ஸைடு உருவாகிறது ; கூடவே ஹைட்ரஜன் ஹாலைடும் தோன்றுகிறது. இந்த வினை லூயிஸ் அமிலங்களாக ஹாலைடுகள் எந்த அளவிற்குச் செயல்படக்கூடியன என்பதைப் பொறுத்ததாகும்.

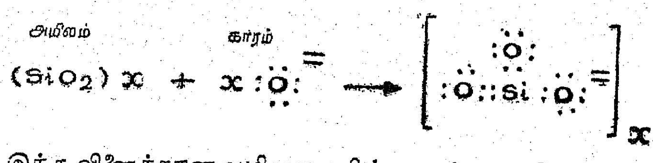
நீராற்பகுப்பு வினைகள் பொதுவாக இரு படிகளில் நிகழ்வதாகக் கருதப்படுகின்றன. இவற்றில் முதல் படி என்பது உண்மையில் அமில ஹாலைடு, நீரென்னும் காரத்துடன் புரியும் அமில – கார வினையாகும். இரண்டாவது படி என்பது முதல் படியில் தோன்றும் வினைபொருளாகிய அணைவுச் சேர்மத்தில் இருந்து ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு நீங்குதலாகும். எடுத்துக்காட்டாக, பாஸ்பரஸ்

ட்ரைகுளோரைடை நீராற்பகுத்து, முதல் குளோரைடை நீக்கும் வினை. இது கீழ்க்காணும் வழிமுறைப்படி நிகழ்வதாகக் கருதப்படுகிறது:



எஞ்சியுள்ள இரண்டு குளோரின்களையும் இதுபோன்ற இடப்பெயர்ச்சி செய்யலாம். இதன் விளைவாக, மொத்தம் மூன்று ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகளும், பாஸ்பரஸ் அமிலமும் (புரோட்டான் இடமாற்றத்திற்குப் பின்) உருவாகின்றன.

உலோகவியலில் சிலிகா (காங்க்)வை நீக்க இளக்கியாகக் (flux) கார ஆக்ஸைடுகள் சேர்க்கப்படுகின்றன. இதனால் சிலிகா சிலிகேட்டுகளாக மாறி, கசடாகப் (slag) பிரிகிறது. இந்த வினை அமில சிலிகாவும், கார ஆக்ஸைடு அயனியும் புரியும் அமில - கார வினையாகும்.

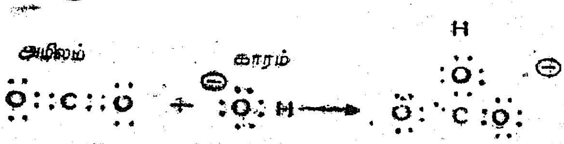


இந்த வினைக்கான வழிமுறையின் முதல் படியில் SiO_2ன் பலபடியில்(polymer) உள்ள சிலிகனுடன் ஆக்ஸைடு அயனி ஈந்திணைப் பிணைப்பினை உருவாக்க சிலிகனின் எண்மம் (octet) விரியவேண்டும். இவ்வாறு விரியும் எண்மத்தை உடைய அணுவை மையமாகக் கொண்ட சேர்மங்கள் லூயிஸ் அமிலங்களாகச் செயல்படுகின்றன.

4. பல்பிணைப்பு அமில மையங்களைக் கொண்ட சேர்மங்கள்

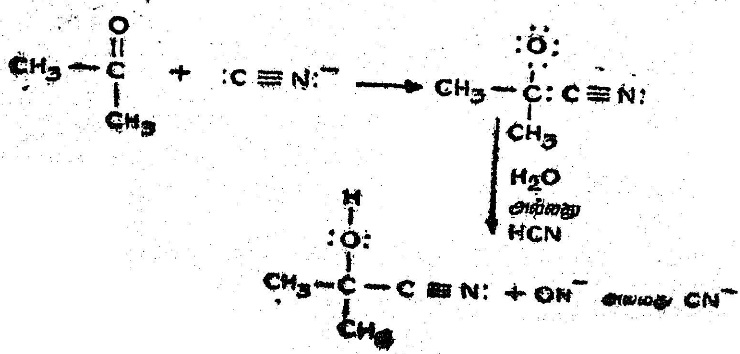
ஒரு சேர்மத்தில் உள்ள பல்பிணைப்புற்ற (multiply-bonded) அணு அதனுடன் பிணைந்துள்ள ஏதாவது ஒரு பிணைப்பில் உள்ள

எலெக்ட்ரான் இரட்டை இடம் பெயரின், ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்கும் திறனைப்பெறுகிறது.இதனால்சேர்மம் லூயிஸ் அமிலமாகச் செயல்படுகிறது. இவ்வகைச் சேர்மங்கள் பல உள்ளன. இவ்வகைச் சேர்மங்களில் உள்ள, அமிலப்பண்பிற்குக் காரணமான, அணுவில் நிரப்பப்படாத ஆர்பிட்டால் எதுவும் இல்லை. எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் - டைஆக்ஸைடு. இது ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியால் நடுநிலையாக்கப்படுகிறது. இந்த வினையில் ஹைட்ரஜன் கார்பனேட் அயனி உருவாகிறது. இந்த வினை கீழ்க்காணும்படி நிகழ்கிறது:



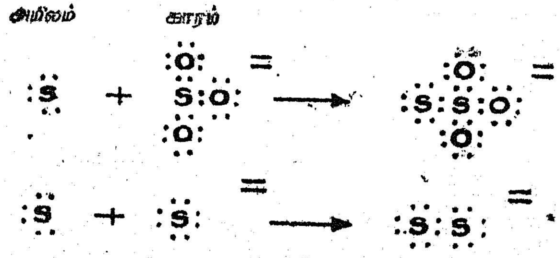
ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியிடத்திருந்து கார்பன் - டைஆக்ஸைடு எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றை ஏற்றுக்கொள்கிறது இதில் காரம் இரட்டைப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்ட அணுக்களில் குறைந்த எதிர்மின்தன்மை உடைய அணுவைத் தாக்குகிறது. இதனால் எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்று அதிக எதிர் மின் தன்மை உடைய அணுக்களுக்குத் தள்ளப்படுகிறது.

ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றில் நிகழும் சேர்ப்பு வினைகள் அனைத்தும் இந்த வகையைச் சேர்ந்தனவாகும். எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டோனுடன் (acetone) ஹைட்ரஜன் சயனைடு சேர்ந்து அசிட்டோன் சயனோஹைட்ரின் (acetone cyanohydrin) உருவாகும் சேர்ப்பு வினை. இதில் முதல் படி, அமில அசிட்டோனும் கார சயனைடு அயனியும் கூடி, ஈந்திணைப் பிணைப்பு உருவாகும் வினையாகும்.



5. எலெக்ட்ரான் அறுமம் (sextet) கொண்ட அணுக்கள்

ஆக்ஸிஜன், கந்தக அணுக்கள் வேதிவினைகளில் நேரடியாகப் பங்குபெறும் அளவினைப் பொறுத்து அவற்றினை லூயிஸ் அமிலங்கள் என்று கருதலாம். இந்த அடிப்படையில் சல்ஃபைடு அயனி கந்தகத்தால் தயோசல்பேட்டாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் வினையையும், கந்தகத்தால் சல்ஃபைடு அயனி பாலிசம்பைடு அயனியாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும் வினையையும் அமில - கார வினைகளாகக் கருதலாம்.

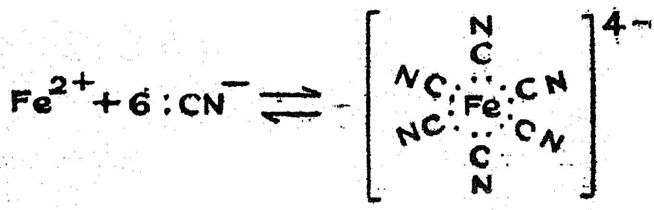


9·8. கனிம வேதியியலில் லூயிஸ் கொள்கை

(i) அணைவு அயனிகள் உருவாதல்

அணைவு அயனிகளின் (complex ions) மையத்தில் அமையும் எதிர் அயனி (cation) லூயிஸ் அமிலமாகும்; ஈனிகள் (ligands) ஒவ்வொன்றும் பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றை வழங்குவதால் லூயிஸ் காரங்கள் ஆகும். எனவே, அணைவு அயனி உருவாகும் வினை என்பது ஓர் அமில-கார வினையாகும். எடுத்துக் காட்டாக, கீழ்க்காணும் அணைவு அயனிகள் உருவாதல்:

$$Ag^{+} + 2\ :NH_3 \rightleftharpoons [H_3N:Ag:NH_3]^{+}$$



(ii) ஹலைடுகளை நீராற்பகுத்தல்

தனிம வரிசை அட்டவணையின் மூன்றுவது தொடரிலும், அதனை அடுத்த தொடர்களிலும் உள்ள பல தனிமங்கள் நிரப்பப் படாத d ஆர்பிட்டால்களைக் கொண்டுள்ளன. எனவே, இவற்றின் ஹலைடுகள் லூயிஸ்* அமிலங்கள் என வகைபடுத்தப்பட்டுள்ளன. இவை முன்பு கண்டது போல் விரைந்து நீராற்பகுப்பு (hydrolysis) அடைகின்றன; ஆக்ஸோ - அமிலத்தை அல்லது ஓர் ஆக்ஸைடை உருவாக்குகின்றன; கூடவே ஒரு ஹைட்ரஜன் ஹலைடும் உருவாகிறது.

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

(iii) அலோக ஆக்ஸைடுகளின் அமிலப் பண்புகள்

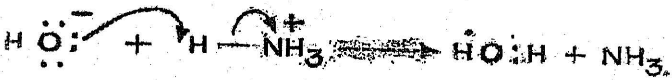
பலகாலமாக அறியப்பட்ட சில குறிப்பிட்ட அலோக ஆக்ஸைடுகளின் அமிலப் பண்புகளை லூயிஸ் கொள்கை விளக்குகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் - டைஆக்ஸைடு ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியுடன் புரியும்வினையில் லூயிஸ் அமிலமாகச் செயல்படுகிறது. கார்பன்-டைஆக்ஸைடின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு அதன் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை ஏற்கும் திறனை விளக்கக்கூடியதாக இல்லை. அமிலம் போன்று செயல்படும் கார்பன்-டைஆக்ஸைடு போன்ற பொருள்கள் துணை அமிலங்கள் (secondary acids) எனப் படும்.

இரட்டைப் பிணைப்பால் பிணைப்புற்ற கார்பன், ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியின் எலெக்ட்ரான் இரட்டையில் உரிய பங்கினை ஏற்கிறது. இதனால் இரட்டைப் பிணைப்பில் உள்ள ஏதாவது ஒரு பிணைப்பில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஓர் ஆக்ஸிஜனுக்கு மாற்றப்படுகிறது. இவ்வாறு கார்பன் அணுவில் நிரப்பப்படாத ஆர்பிட்டால் எதுவும் இல்லை என்றாலும், மேற்கண்ட எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சியால் ஓர் ஆர்பிட்டால் ஆயத்தமாக்கப்படுகிறது.

(iv) இடப்பெயர்ச்சி

ஓர் அம்மோனியம் உப்புடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்ப்பின் ஏற்படும் வினையில் அம்மோனியா வெளியிடப்படு

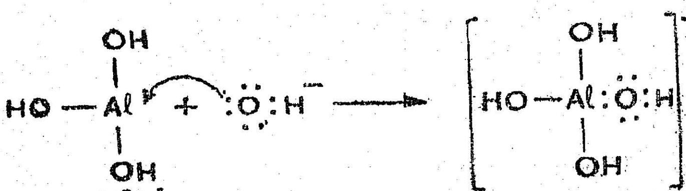
கிறது. இது ஒரு வீரியமிக்க காரம் (OH^-) ஓர் அமிலத்துடன் சேர்ந்து, அதனினும் வீரியம் குறைந்த காரத்தை (NH_3) இடப் பெயர்ச்சி செய்யும் வினைக்கு எடுத்துக்காட்டாகும்.



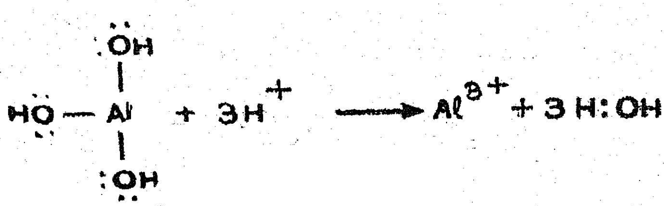
இதுபோன்றே ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் போன்ற வீரிய மிக்க அமிலங்கள் கார்பனேட்டுகளில் இருந்து கார்பன் - டை - ஆக்ஸைடு போன்ற வீரியம் குறைந்த அமிலங்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன.

(v) ஈரியல்பு தன்மை

அலுமினியம் ஹைட்ராக்ஸைடு போன்ற சில பொருள்கள் அமிலங்களாகவும் காரங்களாகவும் செயல்படுகின்றன. இவற்றை முறையே அலுமினியம் அணுவின் எலெக்ட்ரான் ஏற்கும் திறனையும், ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியின் எலெக்ட்ரான் வழங்கும் திறனையும் கருத்தில்கொண்டு விளக்கலாம்:



அமிலம்



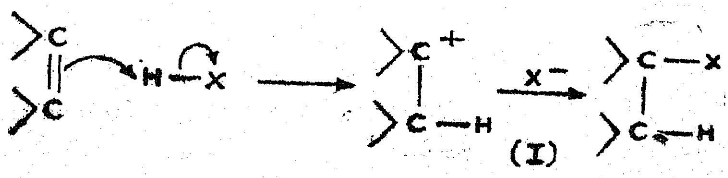
காரம்

9·9. கரிம வேதியியலில் லூயிஸ் கொள்கை

லூயிஸ் அமிலங்கள், எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பான்கள் (electrophilic reagents) என்பன உண்மையில் ஒரேவிதப் பொருளைக் குறிக்கும் வெவ்வேறு பெயர்கள் எனலாம்.

(i) $> C = C <$ யுடன் சேர்ப்பு

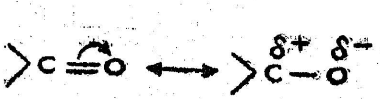
பென்சீன் தன் π எலெக்ட்ரான்களை வழங்குவதைவிட, ஓர் ஆல்கீன் (alkene) அதில் இருக்கும் π எலெக்ட்ரான்களை எளிதாக வழங்குகின்றது. எனவே, ஆல்கீன்கள் பென்சீனை ஒத்த ஹைட்ரோ - கார்பன்களைவிட வீரியம் மிக்க காரங்கள் ஆகும். இதனால் பென்சீனைத் தாக்கும் அமிலங்களைவிட வீரியம் குறைந்த அமிலங்கள்கூட ஆல்கின்களைத் தாக்குகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு ஹைட்ரஜன் ஹலைடை (லூயிஸ் அமிலம்) —HX ஓர் ஆல்கீனுடன் சேர்க்கும் வினை. இதனைக் கீழ்க்காணும் வகையில் குறிக்கலாம்:



கார்போனியம் அயனி (I) ஒரு வீரியமிக்க லூயிஸ் அமில மாகும். எனவே, அது லூயிஸ் காரமாகச் செயல்படும் X^- அயனி யால் தாக்கப்படுகிறது. இந்தக் கார்போனியம் அயனி (I) உருவா கும் வினையே வினையின் வீதத்தைத் தீர்மானிக்கும் படி ஆகும். இதில் X^-ஐ ஆல்கீன் இடப்பெயர்ச்சி செய்தலால் இதனைக் கார இடப்பெயர்ச்சி (base displacement) வினை என்று கருதலாம்.

(ii) $> C = O$ யுடன் சேர்ப்பு

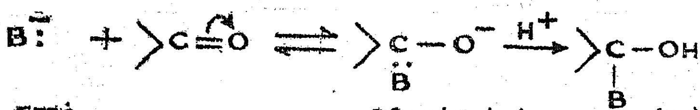
கார்பனின் எலெக்ட்ரான் கவருற்றலைவிட (electronegativity) ஆக்ஸிஜனில் எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் மிகுதி. இதனால் $> C = O$ பிணைப்பு அதிக முனைப்புள்ளதாக மாறுகிறது.



இவ்வாறு கார்பனில் கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்திகுறைதலால் அதற்கு லூயிஸ் அமிலப் பண்புகள் உண்டா கின்றன. மேலும், அது CN^-, HSO_3^-, RNH_2, H^- போன்ற லூயிஸ் காரங்களால் எளிதில் தாக்கப்படுகிறது. இதனால் ஏற்படும் சில வினைகள்அட்டவணை 9–3ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைந்த கார்பனைல் கார்பன் அணுவின்மீது லூயிஸ் காரம் (: B^-) தாக்குவதைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம்:

அட்டவணை 9 – 3

வினை	லூயிஸ் காரம்	சேர்ப்பு வினையில் வினைபொருள்
ஸயனோஹைட்ரின் உருவாதல்	CN^-	$>C<^{OH}_{CN}$
ஆக்ஸைம்கள், ஹைட்ரோசோன்கள் உருவாதல்	$X\ddot{N}H_2$	$>C<^{OH}_{NHX} \xrightarrow{-H_2O} >C=NX$
பைசல்ஃபைட் சேர்ப்புச் சேர்மங்கள் உருவாதல்	HSO_3^-	$>C<^{OH}_{SO_3^-Na^+}$
Li Al H_4 குறைப்பு	H^-	$>C<^{OH}_{H}$
ஆல்கஹால்களின் கிரிக்னார்ட் சேர்க்கைகள்	$R^{\delta-}$	$>C<^{OMgX}_{R} \xrightarrow{H^+} >C<^{OH}_{R}$



காரம் அணைவுச் சேர்மம் (II)

இதில் அணைவுச் சேர்மம் என்பது ஒரு லூயிஸ் காரமாகும். எனவே, அது அமைப்பில் உள்ள புரோட்டானுடன் வினைபுரிந்து இறுதிப் பொருளாகிய சேர்ப்புச் சேர்மத்தை (addition product) —II தருகிறது.

ஆல்கில் (alkyl) அரில் (aryl) குழுக்கள் ஹைட்ரஜன் அணுக்களைவிடப் பெரியன; அதிக எலெக்ட்ரான் வழங்கும் திறன் உடையன. எனவே, ஓர் ஆல்டிஹைடில் உள்ள கார்பனைல் கார்பன் அணு கீட்டோனில் உள்ளதைவிட மிகக் குறைந்த எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை உடையது. அதாவது, கீட்டோன்களைவிட ஆல்டிஹைடுகள் வீரியமிக்க லூயிஸ் அமிலங்கள் ஆகும். எனவேதான், ஆல்டிஹைடுகள் உடனடியாக ஸயனோஹைட்ரின்கள் (cyano-(hydrins), பைசல்ஃபைட் சேர்ப்புச் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றை உருவாக்குகின்றன.

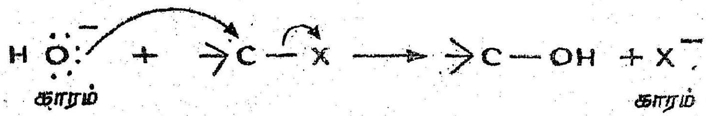
(iii) ஆல்கில் ஹாலைடுகளின் கார இடப்பெயர்ச்சி வினைகள்

ஹாலைடு அயனிகள் (X^-) வீரியம் குறைந்த காரங்கள். எனவே, ஆல்கில் ஹாலைடுகளில் இருந்து இவை வீரியமிக்க காரங்களால் எளிதில் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்படுகின்றன. இவ்வாறு ஆல்கில் ஹாலைடுகளில் (R — X) நிகழும் கார இடப்பெயர்ச்சி வினைகள் (base displacement reactions) சில, அட்டவணை 9-4ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. $\equiv C - X$ பிணைப்பின் ஒரு பக்கத்தில் உள்ள ஹாலஜன் அணு கார்பன் அணுவைவிட அதிக எலெக்ட்ரான் கவருற்றல் உடையது. எனவே $\equiv C - X$ பிணைப்பு முனைப்புறுகிறது (polarized); கார்பன் அணுவில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைகிறது.

$$\equiv C^{\delta +} - X^{\delta -}$$

இதனால் ஆல்கில் ஹாலைடை ஒரு லூயிஸ் அமிலம் என்று கருதலாம். இது ஹைட்ராக்ஸைடு அயனியுடன் புரியும் வினை என்பது, OH^- (வீரியம் மிகுந்த காரம்) X^-ஐ (வீரியம் குறைந்த காரத்தை) இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் வினையாகும். இதில் OH^- அயனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றை எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி

குறைந்த கார்பன் அணுவுக்கு வழங்கி, சகப்பிணைப்பை உருவாக்கி, ஹலைடு அயனியை வெளியேற்றுகிறது.



t — பியூட்டைல் ஹலைடின் SN^1 நீராற்பகுக்கும் வினையின் வீதத்தைத் தீர்மானிக்கும் படியில் உருவாகும் கார்போனியம் அயனி ஒரு வீரியமிக்க லூயிஸ் அமிலமாகும். எனவே, அது OH^- அயனியால் (லூயிஸ் காரம்) விரைந்து தாக்கப்படுகிறது. இதனால் t — பியூட்டனால் உருவாகிறது.

$$Me_3C-X \xrightarrow{-X^-} Me_3C^+ \text{ (மெதுவானது)}$$

$$Me_3C^+ \xrightarrow{+OH^-} Me_3C-OH \text{ (விரைவானது)}$$

அட்டவணை 9 – 4

வினை	லூயிஸ் காரம்	வினைபொருள்
ஆல்கஹால்கள் உருவாதல்	OH^-	ROH
அமீன்கள் உருவாதல்	$:NH_3$	$R\text{-}NH_2$
நைட்ரைல்கள் உருவாதல்	CN^-	RCN
வில்லியம்சன் ஈதர் சேர்க்கை (Williamson ether synthesis)	R'O —	R.OR'
$Li\,Al\,H_4$ குறைப்பு	H^-	R.H

(iv) அரோமேட்டிக் பதிலீட்டில் அமில இடப்பெயர்ச்சி

அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளில் (aromatic substitution reactions) லூயிஸ் அமிலங்கள் வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவை வினைப்பான்களில் (reagents) இருந்து ஒரு வீரியமிக்க அமிலத்தை இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. இந்த

அமிலம் அரோமேட்டிக் உட்கருவைத் தாக்குகிறது — அட்டவணை 9–5.

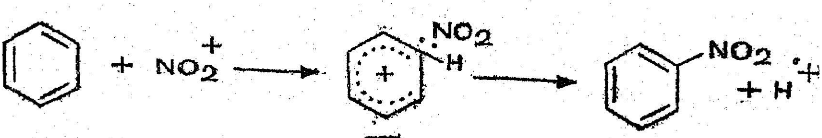
அட்டவணை 9 – 5

வினை	வினைவேக மாற்றி	இடப் பெயர்ச்சியுற்ற லூயிஸ் அமிலம்
நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம்	H_2SO_4	NO_2^+
சல்ஃபோனேஷன்		
ஹலஜனேற்றம்	FeX_3	X^-
பிரீடல் – கிராஃப்ட்ஸ் வினை (Friedel - crafts reactions)	$AlCl_3$	R^+ $R\text{-}CO^+$

எடுத்துக்காட்டாக, நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் (nitration). இதில் கந்தக அமிலம் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நைட்ரோனியம் அயனியை (NO_2^+) இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது.

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

இந்த நைட்ரோனியம் அயனி அரோமேட்டிக் உட்கருவைத் தாக்கி, H^+ அயனியை இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் அளவிற்கு வீரிய மிக்க அமிலமாகும்.



III

அரோமேட்டிக் உட்கரு எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றை வழங்கக்கூடியதாகும், எனவே, இது NO_2^+ போன்ற லூயிஸ் அமிலங்களுடன் வினைபுரிகையில் லூயிஸ் காரமாகச் செயல்பட்டுக் கிளர்வுற்ற (activated) அணைவுச் சேர்மத்தை (III) உருவாக்குகிறது. இது ஒரு புரோட்டானை இழக்கிறது. இதனால் அரோமேட்டிக் அமைப்பிற்கே உரிய நிலைத்தன்மை மீண்டும் ஏற்படுகிறது.

முடிவுரை 9·10.

அமில - கார நடக்கைகளை விளக்க வேறுபல கொள்கைகளும் உருவாக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றினுள், பின்வருவன குறிப்பிடத் தக்கனவாகும்:

1. உஸ்னேவிச் (Usanovich) கொள்கை.
2. எபர்ட் - கோனேப்பிக் (Ebert-Konopik) கொள்கை
3. பெஜ்ரம் (Bjerrum) கொள்கை.

இவை அனைத்திலும் சில குறிப்பிட்ட பயன்கள் உள்ளன. ஆனால், இவற்றினைப் பொதுவாகப் பயன்படுத்துதல் இயலாது. இவையன்றி, மூலிகன் 'குவாண்ட்டம் கொள்கை'யின் அடிப்படையில் அமிலங்கள் காரங்கள்பற்றிய ஒரு கொள்கையையும் உருவாக்கினர். இருந்தும், லூயிஸ் கொள்கையும் பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கையுமே தற்கால நடைமுறையில் பெரிதும் பயன் படுத்தப்பட்டு வருகின்றன.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(General References)

1. Salts, Acids and Bases
By Walden

2. Acids and Bases
Journal of Chemical Education, Easton. Pa; 1941

3. The Electronic Theory of Acids and Bases
By Luder and Zuffanti

4. Acids, Bases and Non-aqueous Systems
By Audrieth

5. Acids and Bases
By R. P. Bell

கலைச்சொற்கள்

A

Absolute activity — தனித்த வினைதிறன்
Acid — ஆசிட், அமிலம்
Acid-base pair — அமில–கார இரட்டை
Acid form — அமில வடிவு
Acidic solvent — அமிலக் கரைப்பான்
Acidity — அமில வலிவு
Active mass — வினைபடு பொருண்மை
Activity — வினைதிறன்
Activity coefficient — வினைதிறக் குணகம்
Addition product — சேர்ப்புச் சேர்மம்
Alkali — கரைகாரம்
Amines — அமீன்கள்
Ammonia series — அம்மோனியாவின் தொடர்
Ammonium ion — அம்மோனியம் அயனி
Amphoteric nature — ஈரியல்பு தன்மை
Anhydrous bases — நீரற்ற காரங்கள்
Anion — நேர் அயனி
Anion acid — நேர் அயனி அமிலம்
Aprotic solvent — புரோட்டானைக் கொடுத்து-கொள்ளாக் கரைப்பான்
Aquo bases — நீரிய காரங்கள்
Aromatic substitution reaction — அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகள்
Association of ions — அயனிகளின் ஒட்டல்
Association of molecules — மூலக்கூற்று ஒட்டல்
Asymmetric — சமச்சீர்மையற்ற
Atomic number — அணு எண்
Atomic radius — அணு ஆரம்
Auto-protolysis — தன்-புரோட்டான் பிறழ்ச்சி

B

Backward reaction — பின்னோக்கு வினை
Base — காரம்
Base displacement — கார இடப்பெயர்ச்சி
Basic catalyst — கார வினைவேக மாற்றி
Basic form — கார வடிவு
Basic solvents — காரக் கரைப்பான்கள்
Behaviour — நடக்கை
Bivalent anion — இரட்டை இணைதிற நேர்அயனி
Bivalent ion — இரட்டை இணைதிற அயனி
Bronsted base — பிரான்ஸ்டெட் காரம்
Bronsted Theory — பிரான்ஸ்டெட் கொள்கை
Buffer action — தாங்கல் செயல்
Buffer ratio — தாங்கல் விகிதம்
Buffer solution — தாங்கல் கரைசல்
Butter yellow — வெண்ணெய் மஞ்சள்

C

Catalyst — வினைவேக மாற்றி
Catalytic constant — வினைவேக மாற்ற மாறிலி
Catalytic effect — வினைவேக மாற்றத்தின் விளைவு
Catalytic power — வினைவேக மாற்றத் திறன்
Cations — எதிர் அயனிகள்
Central atom — மைய அணு
Characteristic property — சிறப்புப் பண்பு
Charge density — மின்சுமை அடர்த்தி
Chemical effect — வேதியியல் விளைவு
Colorimetric method — வண்ண அளவியல்
Concentration — செறிவு
Concentration cells — செறிவு மின்கலங்கள்
Condensation — சுருக்கு வினை
Conductivity — கடத்து திறன்
Conjugate acid — இணை அமிலம்
Conjugate acid-base pair — இணை அமில-கார இரட்டை
Conjugate base — இணை காரம்
Conjugate pair — இணை இரட்டை
Coordinate covalent bond — ஈந்திணைப் பிணைப்பு
Coordinated complex — அணைவுச் சேர்மம்
Covalent bond — சக பிணைப்பு

Cryoscopic constant — உறைநிலை மாறிலி
Crystal violet — படிக ஊதா

D

Data — செய்திக் குறிப்பு
Definition — வரையறை
Degree of dissociation — பிரிகை வீதம்
Degree of hydrolysis — நீராற்பகுப்பு வீதம்
Depolimerization — பல்பகுதிச் சிதைவு
Deuterium exchange — டியூட்டீரிய பரிமாற்றம்
Deviation coefficient — விலக்க குணகம்
Diameter — விட்டம்
Dielectric constant — மின்கடத்தாப்பொருள் மாறிலி
Dielectric effect — மின்கடத்தாப் பொருள் விளைவு
Diffusion potential — விரவல் மின்னழுத்தம்
Dilatometric method — டைலட்டோமெட்ரிக் முறை
Dilution — நீர்ப்பு
Dimers — இரட்டைகள்
Dipole — இருமுனையி
Directly proportional — நேர்விகிதத்தில்
Discharge tube — மின் இறக்கக் குழாய்
Dissociation exponent — பிரிகை அடுக்குக் குறி
Driving force — முந்துறு விசை

E

Electric charge — மின்சுமை
Electrical free energy — மின் இயல்பு ஆற்றல்
Electrochemical behaviour — மின் வேதியியல் நடக்கை
Electrode — மின்தண்டு
Electrolyte — மின் பகுளி
Electrometric — எலெக்ட்ரோமெட்ரிக்
Electromotive force — மின் இயக்க விசை
Electron pair — எலெக்ட்ரான் இரட்டை
Electronegative atom — எதிர்மின் அணு
Electronegativity — எலெக்ட்ரான் கவறுற்றல்
Electrophilic reagents — எலெக்ட்ரான் கவர் வினைப்பான்[கள்
Electrostatic basis — மின்நிலையியல் அடிப்படை
Electrostatic field — மின்நிலையியல் புலம்
End point — இறுதிப் புள்ளி
Equilibrium constant — சமநிலை மாறிலி

Equivalent conductivity — சமான மின்கடத்துதிறன்
Exothermic reaction — வெப்பம் உமிழ் வினைகள்
Exponential function — அடுக்குக்குறி சார்புடையது
Expressions — வெளிப்பாடுகள்

F

First dissociation constant — முதல் பிரிகை மாறிலி
Flux — இளக்கி
Free energy — கட்டில்லா ஆற்றல்

G

Group — குழு

H

Halogenation — உப்பினி ஏற்றம்
Hetro atoms — பல்லின அணுக்கள்
Homogeneous gas reaction — ஒருபடித்தான வாயு வினை
Hydration effect — நீரேற்ற விளைவு
Hydride ion — ஹைட்ரைடு அயனி
Hydrogen bond — ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
Hydrogen electrode — ஹைட்ரஜன் மின்தண்டு
Hydrogen ions — ஹைட்ரஜன் அயனிகள்
Hydronium ion — ஹைட்ரோனியம் அயனி
Hydroxide ion — ஹைட்ராக்ஸைடு அயனி
Hydroxides — ஹைட்ராக்ஸைடுகள்
Hydroxonium ion — ஹைட்ராக்ஸோனியம் அயனி

I

Indicator — நிறங்காட்டி
Indicator system — நிறங்காட்டி அமைப்பு
Infrared spectroscopy — புறச்சிவப்பு நிறமாலை காட்டி
Interionic — அயனிகளுக்கு இடையேயான
Ionic compound — அயனிச் சேர்மம்
Ionic product — அயனிப் பெருக்கம்
Ionic radius — அயனி ஆரம்
Ionic strength — அயனி வலிவு
Ionisation constant — அயனியாதல் மாறிலி
Isomorphous — ஒத்த வடிவம்
Isothermally — வெப்ப மாறா வகையில்

K

Kinetics — வேகவியல்

L

Law of Mass Action — பொருண்மை தாக்க விதி
Levelling effects — சமதரமாக்கும் விளைவு
Lewis acids — லூயிஸ் அமிலங்கள்
Lewis bases — லூயிஸ் காரங்கள்
Lewis Concept — லூயிஸ் கொள்கை
Linear function — ஒருபடிச் சார்பான
Liquid ammonia — நீர்ம அம்மோனியா
Liquid junction — கரைசல்கள் சந்திக்குமிடம்
Litmus — லிட்மஸ்
Litre molarity — லிட்டர் மோலாரிட்டி

M

Mean activity — சராசரி வினைதிறக் குணகம்
Measurement of electromotive force — மின் இயக்குவிசை அளவீடு
Mechanism — வழிமுறை
Metallic amides — உலோக அமைடுகள்
Metallic hydroxides — உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள்
Molality — மோலாலிட்டி
Molar concentration — மோலார் செறிவு
Mole fraction — மோல் பின்னம்
Monoprotonic acid — ஒரு புரோட்டானுள்ள அமிலம்
Multiply bonded — பல்பிணைப்புற்ற
Muta rotation — சிதைவுபுரி மாற்றம்

N

Neutral salts — நடுநிலை உப்புக்கள்
Neutralisation — நடுநிலையாக்கல்
Non-acid — அமிலமல்லாத
Non-aqueous solvents — நீரல்லாத கரைப்பான்கள்
Non-electrolyte — மின்பகாப் பொருள்
Nuclear reaction — உட்கரு வினை
Nucleophilic reagents — கருக்கவர் வினைப்பான்கள்

O

Octet — எண்மம்
Octet of electrons — எட்டு எலெக்ட்ரான்கள்
Optical isomer — ஒளியியல் மாற்றி
Optically active — ஒளி சுழற்றும் திறனுள்ள
Organic acid — கரிம அமிலம்
Organic salts — கரிம உப்புகள்
Oxidation number — ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்
Oxides — ஆக்ஸைடுகள்
Oxonium ion — ஆக்ஸோனியம் அயனி
Oxygen concept — ஆக்ஸிஜன் கொள்கை

P

Parallelism — இணைவுநிலை
Partial — பகுதியளவு
Partial charge — பகுதி மின்சுமை
Period — தொடர்
Periodic table — தனிம வரிசை அட்டவணை
Polar — முனைப்புள்ள
Positive — நேர்மதிப்பு
Potentiometric method — மின்னழுத்தமானி முறை
Primary amine — முதனிலை அமீன்
Proportionality constant — விகித மாறிலி
Proportionality factor — விகித காரணி
Protolysis — புரோட்டினால் பகுப்பு
Proton — புரோட்டான்
Proton transfer action — புரோட்டான் இடமாற்ற வினை
Pseudo acid — போலி அமிலம்

Q

Quadratic — இருபடிமுறை
Quadrivalent anion — நான்கு இணைதிற நேர்அயனி
Quantitative — அளவியல்

R

Range — வீச்சு, அணி
Rate of formation — உருவாகும் வீதம்
Rate of recemization — இட - வலம்புரி சமநிலையாக்கல் வீதம்

Reaction scheme — வினைமுறை
Reagent — வினைப்பான்
Rearrangement — அமைப்பு மாற்றம்
Relative catalytic effect — ஒப்பு வினைவேக மாற்றத்திறன்
Relative electronegativity — ஒப்பு எலெக்ட்ரான் கவருற்றல்
Relative strength — ஒப்பு வலிவு
Replacement — பதிலீடு
Resonance — உடன் இசைவு
Reversible — மீள்முறை
Reversible reaction — மீள்வினை

S

Salt — உப்பு
Salt effect — உப்பு விளைவு
Salting-out effect — உப்பிட்டுப் பிரித்தல் விளைவு
Second dissociation constant — இரண்டாவது பிரிகை மாறிலி
Self-ionisation — தன் - அயனியாதல்
Shell — வட்டம்
Shielding electron shell — மறைக்கும் எலெக்ட்ரான் வட்டம்
Size — உருவளவு
Slag — கசடு
Solvation — கரைப்பான் ஏற்றம்
Spontaneous ionisation — தானாக அயனியாதல்
Spontaneous reaction — தன்னியலார்ந்த வினை
Stable electronic configuration — நிலைத்த எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Stable structure — உலைவிலா அமைப்பு
Standard — படித்தரம்
Standard electrode — திட்ட மின்வாய்
Standard pair — படித்தர ஜோடி
Step — படி
Stoichiometric — வாய்பாட்டளவு
Strength — வலிவு
Strong electrolyte — மிகையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி
Structure — அமைப்பு
Substrate — வினைபடுபொருள்

T

Tendency — இயற்சாய்வு
Theoretically — கொள்கை வழி
Theory of electrolytic dissociation — மின்பகுளி பிரிகைக் கொள்கை
Thymal blue — தைமால் நீலம்
Titrant — முறிப்பான்
Transition element series — இடைநிலைத் தனிமை வரிசை
Trivalent anion — மும்மை இணைதிற நேர்அயனி

U

Ultraviolet absorption — புற ஊதாக்கதிர் உறிஞ்சல்
Unequal distribution — சமனில்லாப் பங்கீடு
Unfilled orbital — நிரப்பப்படாத ஆர்பிட்டால்
Uni-bivalent electrolyte — ஒற்றை - இரட்டை இணைதிற மின்பகுளி
Uni-univalent electrolyte — ஒற்றை - ஒற்றை இணைதிற மின்பகுளி
Univalent anion — ஒற்றை இணைதிற நேர்அயனி
Univalent ion — ஒற்றை இணைதிற அயனி
Unshared electron pair — பங்கிடப்படாத எலெக்ட்ரான் [இணை
Unsymmetrical — சமச்சீரற்ற

V

Valence electron — இணைதிற எலெக்ட்ரான்
Valence shell — இணைதிற வட்டம்
Valency — இணைதிறன்
Vapour pressure measurement — ஆவி அழுத்த அளவீடு
Velocity constant — திசைவேக மாறிலி
Velocity of reaction — வினையின் திசைவேகம்

W

Water series — நீரின் தொடர்
Weak electrolyte — குறையளவு அயனியாகும் மின்பகுளி
Weight molarity — எடை மோலாரிட்டி
Within the power of ten — பத்தின் அடுக்குக்குள்
Work of separation — பிரிப்பிற்கான செயல்

Z

Zero — சுன்னம்
Zero order சுன்ன வரிசை