க. நூ. வெ. இ. வரிசை எண் — 240

[redacted]முறை வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரிய சிறப்புப் பாடம்)

ஆசிரியர்
திரு. ஓ. ஆர். சூரியநாராயணன், எம். ஏ.
துணை இயக்குநர்,
கல்லூரிக் கல்வித் துறை,
சென்னை.

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — August, 1970

D.C.P. No. 240

© Directorate of Collegiate Publications

"THEORETICAL CHEMISTRY"
under Major (Book I)

O. R. SURIANARAYANAN

Net Price Rs. 4-50

(No discount)

Printed by
Giridhar Art Printers,
17 & 19, Badrian Street,
Madras-1.

அணிந்துரை

(இரா. நெடுஞ்செழியன், தமிழகக் கல்வி-சுகாதார அமைச்சர்)

MADRAS

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

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

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், கணிதம், பௌதிகம், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம் நூல்களை வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான '**அறிமுறை வேதியியல்-I**' என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் — கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகத்தின் **240**ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை **275** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின் உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பலவகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரித்தாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

அறிமுகம் (Introduction) ... 1

அடிப்படைத் தத்துவங்கள் (Fundamental Concepts) — அணுக் கொள்கை (Atomic Theory) — நவீன அணுக் கொள்கை (Modern Atomic Theory) — அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கை (Avogadro's Hypothesis) — அவோகாட்ரோ எண் (Avogadro Number) — மூலக்கூறு எடை (Molecular Weight) — அணு எடை (Atomic Weight).

2. சமான எடையும் அணு எடையும் (Equivalent Weight and Atomic Weight) ... 21

அவைகளை நிர்ணயிக்கும் முறைகள்—நிறை நிரல் வரையி (Mass Spectrograph).

3. ஆவர்த்தன அட்டவணையும் அணுவின் அமைப்பும் (Periodic Table and Atomic Structure) ... 41

உலோகங்கள், அலோகங்கள் — உலோகப் போலிகள் (Metalloids) — அணுக் கன அளவு வரைகோடு (Atomic Volume Curve) — மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன விதி — தற்கால ஆவர்த்தன அட்டவணை — அடையாளத் தனிமங்கள் (Typical Elements) — உள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Inner Transition Elements) — இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transitional Elements) — ஹைட்ரஜனின் இடம் — அணு எண்ணும் மோஸ்லேயின் சோதனையும் — ரூதர்ஃபோர்டின் அணு அமைப்பு — உட்கருவின் அமைப்பு —போர் - பெரி கொள்கை (Bohr-Bury Theory) — குவான்டம் கொள்கை (Quantum Theory) — அணு நிறமாலை (Atomic Spectrum) — ஹைட்ரஜன் நிறமாலை — ஹைசன்பர்க்கின் ஐயத் தத்துவம் (Heisenberg's Uncertainty Principle).

4. **ஆவர்த்தன அட்டவணையும் எலெக்ட்ரான்கள் அமைப்பும்** (Periodic Table and Electronic Configuration) ...

பத்திகளும் வரிசைகளும் (Groups and Periods) — மூலைவிட்ட உறவு (Diagonal Relationship) — அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் (Ionization Potential) — ஆவர்த்தன அட்டவணையின் சுருக்கம் (Summary).

5. **கதிர் இயக்கம்** (Radioactivity) ...

சுவடு அறியும் தனிமங்கள் (Tracer Elements) — ஐசோடோப்புகள் (Isotopes) — α-கதிர்கள், β-கதிர்கள், γ-கதிர்கள் — இயற்கைக் கதிர் இயக்கத்தின் காரணம் — தூண்டப்பட்ட செயற்கைக் கதிர் இயக்கம் (Induced or Artificial Radio activity)—பத்தி இடப்பெயர்ச்சி விதி (Group Displacement Law) — கதிர் இயக்கச் சிதைவின் வேகம் (Rate of Radioactive Decay) — அரை வாழ்வு நேரம் (Half-life Period) —அவோகாட்ரோ எண்—கெய்கர்-நட்டல் விதி (Geiger-Nuttal Rule) — க்யூரி அலகு — கதிர் இயக்கத் தொடர்கள் (Radioactive Series) — தனிமத்தின் கருமாற்றம் (Transmutation of Elements) — அணுக்கருப் பிளப்பு (Nuclear Fission)—அணுக் குண்டு — அணுக்கருச் சேர்க்கையும் ஹைட்ரஜன் குண்டும் (Nuclear Fusion and Hydrogen bomb)—அணு உலை (Nuclear Reactor) — சுவடு அறியும் தனிமங்கள் (Tracer Elements) —ஐசோடோப்புகள் — ஐசோடோப்புகளைப் பிரித்தல் முறைகள்.

6. **பௌதிகக் குணங்களும் வேதி உள்ளமைப்பும்** (Physical Properties and Chemical Structure) ...

இருமுனைத் திருப்புதிறன் (Dipole Moment) — மசோட்டி-கிளாசியஸ் சமன்பாடு — பயன்கள்) — கார்பன் டை ஆக்சைடு, நீர், அமோனியா, நைட்ரோ பிரிவு (Nitro group), கார்பன் மானாக்சைடு — வடிவ ஐசோமெரிசமும் இருமுனைத்

திருப்பு திறனும் — மூலக்கூறு விலக்கம் (Molecular Refraction) — அணுவிலக்கம் (Atomic Refraction) — ஒளி மிகைப்பு (Optical Exaltation) — அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டரின் உள்ளமைப்பு — பென்சீனின் உள்ளமைப்பு — மூலக்கூறு அல்லது பட்டை நிறமாலை (Molecular Spectrum or Band Spectrum) — சுழல் நிறமாலை (Rotation Spectrum) — அலைவு நிறமாலை (Vibration Spectrum) — எலெக்ட்ரான் நிறமாலை (Electronic Spectrum) — மூலக்கூறு நிறமாலையின் பயன்கள் — இராமன் நிறமாலை (Raman Spectrum) — இராமன் அதிர்வெண்ணும் மூலக்கூறின் அதிர்வெண்ணும் — இராமன் அலைவெண்ணும் மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரலும் — இராமன் விளைவும் மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பும் — காந்தக் குணங்கள் (Magnetic Properties) — டயாகாந்தமும் பாராகாந்தமும் — காந்த ஏற்புத் திறன் (Magnetic Susceptibility) — மூலக்கூறு நிறமாலையும் டயாகாந்தமும்.

7. **மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் கவர்ச்சி** (Attraction Between Molecules) ... 158

(வான் டர் வால்-லண்டன் விசை — மூலக்கூறு இணக்கம் (Association of Molecules) — டிரௌடன் விதி — பரப்பு இழுவிசை (Surface Tension) — பாராகர் (Parachor) — ராம்சே-ஷீல்டு சமன்பாடு — பாராகரின் பயன் — பாராகரும் மூலக்கூறு இணக்கமும்.)

8. **அமிலமும் காரமும்** (Acids and Bases) ... 176

அமிலத்தின் வீரியத்தை அறியும் முறைகள் — ஐசோஹைட்ரிக் கரைசல் — நிறங்காட்டிகள் (Colour Indicators) — நிறங்காட்டிகளின் அமில-காரக் கருத்து (Acid-Base Concept of Indicators) — குவினனாய்டு கொள்கை (Quinonoid Theory) — தரம்பார்த்தல் (Titration) — வீரிய காரமும் வீரிய அமிலமும் — வீரிய காரமும்

பக்கம்

வீரியமற்ற அமிலமும் — வீரியமற்ற காரமும் வீரிய அமிலமும் — வீரியமற்ற காரமும் வீரியமற்ற அமிலமும் — முடிவு நிலை (end point) — பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி அமில உப்புமூலக் கொள்கை — ஈரியல்பு கரைப்பான்கள் (Amphoteric Solvents) — லூயியின் அமில-உப்பு மூலக் கொள்கை — அமில-காரக் கொள்கையும் ஆக்சிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்கமும் (Acid-Base Theory and Oxidation - Reduction) — அதிவெப்ப நிலையில் அமில-கார உறவுகள் — வாயுநிலையில் அமில-கார வினைகள்.

9. தனி உறுப்புகள் (Free Radicals) ... 197

(தனி உறுப்புகளின் நிலையான தன்மை — உடன் இசைவு (Resonance) — கொள்ளிடத் தடை (Steric Hindrance) — சிறிது காலமே நிலைத்துள்ள உறுப்புகள் — ஒளி வேதிப் பிரிகை (Photochemical Decomposition) — வெப்பப் பிரிகை (Thermal Decomposition) — உலோக ஆல்கைலை வெப்பத்தால் பிரித்தல் — வினை வழிமுறையில் தனி உறுப்புகளின் பங்கு — குளோரினேற்றத்தில் தனி உறுப்பும் பர் ஆக்சைடு வினைவும்.)

10. இயங்கு சமநிலை (Tautomerism) ... 211

புரோட்டோடிரபி (Prototropy) — நேர் அயனிடிரபி (Anionotropy) — கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை — ஈதைல் அசெட்டோ-அசெட்டேட் — வளைய டைகீட்டோனில் கீட்டோ - ஈனால் இயங்கு சமநிலை — நைட்ரோ - ஐசோ நைட்ரோசோ இயங்கு சமநிலை — அமிடோ-இமிடோ இயங்கு சமநிலை — லாக்டம்-லாக்டிக் இயங்கு சமநிலை — குவினோன் ஆக்சைம் இயங்கு சமநிலை.

பக்கம்

11 மூலக்கூறு இடமாற்றம் (Molecular Rearrangement) ... 228

பினகோல் இடமாற்றம் — விட்மோர் வழி முறை (Whitmore Mechanism) — ஹாஃப்மன் இடமாற்றம் — எலெக்ட்ரான் அடிப்படையில் வழிமுறை—ஹாஃப்மன் தாழ்வு வினை (Hofmann Degradation) — கர்டியஸ் இடமாற்றம் (Curtius Rearrangement) — பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம் — ஃபிரைஸ் இடமாற்றம் — கிளைசன் இடமாற்றம் — டைஅசோனியம் இடமாற்றம் (Diazcrium Rearrangement) — பென்சிடீன் இடமாற்றம்.

12. அரோமேட்டிக் பதிலீடு (Aromatic Substitution) ... 245

(எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு (Inductive Effect) — உடன் இசைவு விளைவு (Mesomeric Effect) — எலக்ட்ரான் நகர்வு விளைவு (Electromeric Effect) — இயங்கு சமநிலை விளைவு (Tautomeric Effect) — பென்சீனின் உள்ளமைப்பு — எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல் கலப்பு (Electron Orbital Hybridisation) — பென்சீனில் பதிலீட்டு வினைகள் — அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளின் வழிமுறை — பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் திசைகாட்டும் சக்தி (Directional Influence of Substituents) — ஆர்த்தோ, பாரா, மெட்டா பதிலீடுகள் — கருக்கவர் பதிலீடு (Nucleophilic Substitution) — எலெக்ட்ரான் கவர் காரணிகள் (Electrophilic Reagents) — பென்சீன் சேர்மங்களின் ஆற்றுப்படை (Orientation of Benzene Derivatives) — அரோமேட்டிக் இரு பதிலீடுகள் — கிரம் பிரௌன் விதி — ஓர்லாண்டர் விதி — ஹமிக்-இலிங்வொர்த் விதி — சட்டன் விதி — எலெக்ட்ரானிக் கொள்கை.)

அறிமுறை வேதியியல்

(முதல் புத்தகம்)

1. அறிமுகம்

அறிவியல் (Science)

மனிதன் தான் தோன்றிய நாள்முதற்கொண்டே தன்னைச் சுற்றிலுமுள்ள இயற்கையையும் இயற்கையின் மாறுதல்களையும் கூர்ந்து கவனிக்கலானான். கூர்ந்து கவனித்தவைகளைப் பாகுபடுத்தி, ஒற்றுமை வேற்றுமைகளை ஒழுங்குபடுத்தி, அதன் காரணங்களை அறிந்து, தன் அறிவைப் பெருக்கினான். இவ்வாறு கிடைத்த அறிவைப் பல இயல்களாகப் பிரித்தான். அப் பிரிவுகளில் முக்கியமானவை வேதியியல் (Chemistry), பௌதிகம் (Physics), விலங்கியல் (Zoology), தாவரவியல் (Botany)முதலியன.

வேதியியல் (Chemistry)

இது பொருள்களின் சம்பந்தப்பட்ட அறிவியலாகும். பொருள்களின் அமைப்பு, இரசாயனக் குணங்கள், பௌதிகக் குணங்கள், பொருள் புரியும் வினைகள், வினையால் உண்டான பயன் முதலியவைகளைப் பற்றி விவாதிக்கின்றது. வேதியியல், பௌதிக வேதியியல் (Physical Chemistry), அறிமுறை வேதியியல் (Theoretical Chemistry), அங்கக வேதியியல் (Organic Chemistry), அருங்கக வேதியியல் (Inorganic Chemistry), உயிர் வேதியியல் (Biochemistry), பகுப்பு முறை வேதியியல் (Analytical Chemistry), அணு உட்கரு வேதியியல் (Nuclear Chemistry) எனப் பல பிரிவுகளாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக்கிறது.

பௌதிக வேதியியல் (Physical Chemistry)

இப் பிரிவு, பொருள்களின் பௌதிகக் குணங்களைப் பற்றியும், பொருள்களின் உள்ளமைப்புகளைப் பற்றியும், இரசாயன வினைப்பயனால் உண்டாகும் பொருள்களைப் பற்றியும், அம்மாதிரியான வினைக்கு ஆதாரமான கொள்கை, விதி முதலியவைகளைப்/

பற்றியும் கூறுகிறது. பல சோதனைகளின் பயனாகப் பொருள்களின் திறனைப் பொதுவாக உணர்வதற்குப் பயன்படுகிறது. இவ்வாறாக, இரசாயன வினைகளின் (Chemical action) பயனை முன்கூட்டியே அனுமானிக்க முடிகிறது. இரசாயன வினைகளை எவ்வாறு கட்டுப்படுத்துவது, அவ் வினைப்பயன்கள் யாவை என்பதையும் அறியலாம். இப் பிரிவில், வாயு சம்பந்தமான விதிகளைப் பற்றியும், அணுவின் அமைப்பைப் பற்றியும், இரசாயன வினையின் சமநிலைகளைப் (Chemical equilibrium) பற்றியும் விரிவாகக் கூறப்படுகிறது. பௌதிகத்திற்கும் வேதியியலுக்கும் பொதுவான பல செய்திகளைப் பற்றியும் இங்குக் கூறப்படும்.

அறிமுறை வேதியியல் (Theoretical Chemistry)

இது வேதியியல் நிபுணருக்கு (Chemist) வேண்டிய முக்கிய ஏதுக்களின் கோவையாகும். ஒவ்வொரு கருவியையும் எப்போது, எவ்வாறு பயன்படுத்த வேண்டுமென்று இவ்வியல் மூலமாகக் கற்று நன்கு உணர்ந்து பயனடைய வேண்டும். மாணவர்கள் முன்னதாகவே கற்றறிந்த வேதியியல் பகுதிகள் பலவற்றின் சூட்சுமங்களையும் விதிகளையும் நன்கு புரிந்து கொண்டு, அறிவுத் திறனை மேம்பாடடையச் செய்ய ஏதுவாக இருப்பது அறிமுறை வேதியியலாகும். இதைப் பௌதிக வேதியியலின் ஒரு பகுதி என்றே கூறலாம்.

சில அடிப்படைத் தத்துவங்கள்
(Some Fundamental Concepts)

பொருளின் அழியாத்தன்மை விதி (Law of Conservation of Mass)

அந்தோனி லாரென்ட் லவோய்சியர் என்பவர் 1774ஆம் ஆண்டு இந்த விதியை வெளியிட்டார். இவ் விதியாவது: "ஓர் இரசாயன மாற்றம் நடக்கும்போது வினையில் பங்கு பெறும் பொருள்களின் (Reactants) மொத்த நிறை (Mass), வினையினால் விளையும் பொருள்களின் (Products) நிறைக்குச் சமமாக இருக்கும்."

இந்த விதி, பொருள்களின் அழியாத் தன்மையைக் காட்டுகிறது. லாண்டோல்ட் (H. Landolt) என்பவர் 1893-ல் பல சோதனைகளின் மூலமாக இவ் விதியை நிரூபித்துக் காட்டினார்.

1905ஆம் ஆண்டு அறிவிக்கப்பட்ட ஐன்ஸ்டைன் நிறை - சக்தி சம்பந்தமான விதி (Einstein's Theory of Relativity)

இது நிறைக்கும் சக்திக்குமுள்ள சம்பந்தத்தை வெளிக் கொணர்ந்தது. பொருளின் நிறையைச் சக்தியாகவும், பொருளின் சக்தியை நிறையாகவும் மாற்றலாம். ஆனால், ஒவ்வொரு பொருளுக்கும் சக்தியும் நிறையும் சேர்ந்த சேர்க்கை மாறாமலிருக்கிறது. உதாரணமாக,

கரி + ஆக்ஸிஜன் ⟶ கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு + 94·2 கி. கா.

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 94{\cdot}2 \text{ K. Cal.}$$

$$12 \quad 32 \longrightarrow 44$$

கரியும் ஆக்ஸிஜனும் சேர்ந்து எரியும்பொழுது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடும் வெப்பமும் வெளியாகின்றன. மேலே குறித்த சமன்பாட்டின்படி, கரி, ஆக்ஸிஜன் இவைகளின் மொத்த நிறை, கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் நிறைக்குச் சமமாக இருக்கிறது. எங்கிருந்து வெப்பம் உண்டாயிற்று? ஐன்ஸ்டைன் விதிப்படி, வினையில் பங்கு கொண்ட பொருளின் நிறையில் சிறிது $E = mc^2$ என்ற சமன்பாட்டின்படி வெப்பமாக மாற்றமடைந்திருக்கிறது. (E = சக்தி; m = சிதைந்த பொருளின் நிறை; c = ஒளியின் வெற்றிட வேகம்.) நமக்கு உதவும் கருவிகளும் தராசுகளும் இந்த நுண்மையான நிறைக்குறைவை கண்டுபிடிக்க உதவவில்லை. கிடைத்த கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் நிறை, எடுத்துக் கொண்ட கார்பன், ஆக்சிஜன் ஆகியவற்றின் நிறைக்குக் குறைவு தான்; ஆனால், கண்டுபிடிக்க முடிவதில்லை. 1 மி.கி. நிறை சக்தியாக மாறினால், 4 டன் பாஸ்பரஸ் எரிவதால் உண்டாகும் சக்தியை அளிக்கவல்லது. ஆகையால், 94·2 கி.காலரி வெப்பத்திற்குத் தேவையானது மிகச் சிறிய நிறையளவுள்ள பொருளேயாகும்.

அணுக் கொள்கை (Atomic Theory)

அணுவின் அமைப்பைப் பற்றி 18ஆவது நூற்றாண்டின் இறுதிவரை அதிகமாகத் தெரியாது. 1808ஆம் ஆண்டு ஜான் டால்டன் (John Dalton) என்ற ஓர் ஆங்கிலேயப் பள்ளிக்கூட ஆசிரியர், அணுவைப் பற்றிய ஒரு கற்பிதக் கொள்கையைத் தோற்றுவித்தார். அது பின்வருமாறு:

1. பொருள்கள், அணு (Atom) என்ற மிக நுண்ணிய, பகுக்க முடியாத துகள்களால் ஆனவை. இவ்வணுக்கள், எவ்வித இரசாயன மாற்றத்திலும் (Chemical transformation) தனித்து நிற்கும் தன்மையன.

2. ஒரு தனிமத்தின் (Element) அணுக்கள் யாவும் ஒத்த உருவமும், நிறையும், குணமும் உடையவை.

3. வெவ்வேறு தனிமங்களின் அணுக்கள் வெவ்வேறு நிறையும் வெவ்வேறு குணமும் உடையவை.

4. பல தனிமங்களின் அணுக்கள், சிறிய குறிப்பிட்ட முழு எண் விகிதத்திலே சேர்ந்து, சேர்மத்தினுடைய சேர்ம அணுக்களை (Compound atoms) உண்டாக்குகின்றன.

5. அணுக்களை ஆக்கவும் அழிக்கவும் முடியாது.

தற்கால அணுக் கொள்கை

டால்டனின் அணுக் கொள்கை, தற்கால ஆராய்ச்சியின் பயனாகப் பெரிதும் மாறுபட்டுவிட்டது. இன்றைய அணுக் கொள்கை பின்வருமாறு :

1. அணு பகுக்கமுடியாத துகள் என்று இனிக் கொள்ள முடியாது. அது எலெக்ட்ரான் (Electron), புரோட்டான் (Proton), நியூட்ரான் (Neutron) என்ற மிக நுண்ணிய துகள்களாகப் பிரிக்கவல்லது. சில அணுக்கள் இயற்கையாகவே பிரியும் சக்தி வாய்ந்தவை; வேறு சிலவற்றைச் செயற்கை முறையில் பிரிக்கலாம். இருப்பினும், ஓர் இரசாயன வினையில் ஈடுபடும் மிக நுண்ணிய துகள் அணு என்பதில் சிறிதும் ஐயமில்லை.

2. ஒருசில தனிமங்களில் அணுக்கள் ஒத்த இரசாயனக் குணம் உடையவையாக இருப்பினும் நிறையில் மாறுபடுகின்றன. குளோரின் (Chlorine) அணுக்கள், அணு எடை (Atomic weight) 35-ம் அணு எடை 37-ம் கொண்டவையாக இருக்கின்றன. இந்த அணுக்களுக்கு ஓரிடத் தனிமங்கள் அல்லது ஐசோடோப்புகள் (Isotopes) எனப் பெயர். அவைகளை Cl^{35}, Cl^{37} என்ற குறியீடுகளால் குறிக்க வேண்டும். ஐசோடோப்புகளில் புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை சமமானது.

நியூட்ரான்களின் எண்ணிக்கை வேறுபடுகின்றது. குளோரினின் அணு எடையான 35·453 என்பது, இவ்விரண்டு வகை அணுக்கள் சேர்ந்த கலவையின் அணு எடையாகும்.

3. சில தனிமங்களினுடைய அணுவின் எடை ஒரே மாதிரியாக இருந்து, குணம் மாறுபட்டுக் காணப்படுகின்றது. ஆர்கான் (Argon), கால்சியம் (Calcium) இவைகளின் அணு எடை 40. ஆனால், இவை இரண்டும் தனிப்பட்ட குணமுள்ள வேறுபட்ட தனிமங்கள். இவை ஐசோபார்கள் (Isobars) என அழைக்கப்படுகின்றன.

4. அணுக் குண்டு (Atom bomb) சம்பந்தப்பட்ட பரிசோதனைகள் அதிக எடையுள்ள அணுக்களை உடைத்துச் சிறிய அணுக்களாக மாற்றலாம் என்பதைப் புலப்படுத்தின. இதற்குப் பிளக்கும் முறை (Fission process) எனப் பெயர். இலேசான அணுக்களைச் சேர்த்துப் பளுவான அணுவாகவும் மாற்ற இயலும். இதற்கு இணைக்கும் முறை (Fusion process) எனப் பெயர். இவ்விரண்டு முறைகளிலும் பொருளின் சிறிது எடை, சக்தியாக, ஐன்ஸ்டைன் சமன்பாட்டிற்கு இணங்க மாற்றப்படுகிறது. இச் சக்தியே அணுக்குண்டிற்கு ஆற்றலைக் கொடுக்கிறது.

இது, அணுக்களை ஆக்கவும் அழிக்கவும் முடியாதென்ற டால்டனின் சித்தாந்தத்திற்கு மாறுபட்டது.

கே லூசாக்கின் வாயுக் கன அளவு விதி (Gay Lussac's Law of Gaseous Volumes)

"வாயுப் பொருள்கள் வினைபுரியும்போது, வினைபுரியும் பொருள்களின் கன அளவையும் வினையின் பயனாக உண்டான வினைபொருள்களின் கன அளவையும் ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலையில் அளந்தால், அவைகள் சிறிய, முழு எண் விகிதத்தில் சம்பந்தப்பட்டிருக்கும்."

1 கன அளவு நைட்ரஜன் + 3 கன அளவு ஹைட்ரஜன்
⟶ 2 கன அளவு அம்மோனியா

கன அளவுகளின் விகிதம் — 1 : 3 : 2

கே லூசாக்கின் விதியையும் டால்டனின் அணுக் கொள்கையையும் கண்ணுற்ற ஜே.ஜே. பர்ஸீலியஸ் (J. Berzelius) என்பவர்,

வாயுப் பொருள்களின் கன அளவுக்கும் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கும் ஒருவித சம்பந்தத்தை சிருஷ்டித்தார். இதன்படி,

"ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலைகளில், சம கன அளவுள்ள வாயுக்கள், சம அணு எண்ணிக்கைகளைக் கொண்டிருக்கும்". பர்ஸீலியஸுடைய கற்பிதக் கொள்கையை (Hypothesis) ஹைட்ரஜன், குளோரின் சேர்க்கைக்குப் பிரயோகித்ததில் அது சரிப்பட்டுவரவில்லை.

$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

ஒரு கன அளவு ஹைட்ரஜன் + ஒரு கன அளவு குளோரின்
⟶ இரு கன அளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு

ஒரு கன அளவுக்கு ஓர் அணு என்று வைத்துக்
கொள்வோம்.

1 அணு ஹைட்ரஜன் + 1 அணு குளோரின் ⟶ இரு
கூட்டணு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு

அப்படியானல், ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்டணு, அரை அணு ஹைட்ரஜனும் அரை அணு குளோரினும் கொண்டதாகும். இது டால்டனின் கொள்கையான அணு பகுக்க முடியாதது என்பதற்கு மாறுனது. ஒன்று டால்டனின் அணுக் கொள்கை தவறு அல்லது பர்ஸீலியஸ் கற்பிதக் கொள்கை தவறு.

இந்த இக்கட்டான நிலையைச் சீர்படுத்தியவர் அமேடோ அவோகாட்ரோ (Amadeo Avogadro) என்பவர். அவர் தனிமங்களிலும் சேர்மங்களிலும் தனியாக நிலைத்து நிற்கும் ஆற்றலுடைய நுண்ணிய துகள்களுக்கு மூலக்கூறு (Molecule) எனப் பெயரிட்டார். இவை இரசாயன மாற்றங்களின்போது அணுக்களாகப் பிரிக்கப்பட்டு வினைபுரிகின்றன. இக் கூற்றின் படி, அவோகாட்ரோ, பர்ஸீலியஸின் கற்பிதக் கொள்கையை மாற்றியமைத்தார். மாற்றப்பட்ட கற்பிதக் கொள்கைக்கு அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கை (Avogadro's hypothesis) எனப் பெயர்.

"ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலைகளிலுள்ள சம கன அளவுள்ள வாயுக்களில் சம எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் இருக்கும்."

அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கையின் பயன்கள்

1. கே லூசாக்கின் கன அளவு விதியை விளக்குகிறது.

2. ஹைட்ரஜன், குளோரின், ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் முதலிய தனிம வாயுக்களின் அணுக்கட்டு (Atomicity) எண்ணைக் கண்டுபிடிக்க உதவுகிறது.

ஹைட்ரஜனும் குளோரினும் சேர்ந்து வினைபுரிவதால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு உண்டாகிறது என்று முன்னமே கண்டோம். இதில் ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறும் ஒரு குளோரின் மூலக்கூறும் சேர்ந்து இரண்டு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன. ஆகையால், ஹைட்ரஜன், குளோரின் மூலக்கூறுகள் ஒவ்வொன்றிலும் இரட்டைப்படையான அணுக்கள் இருத்தல் வேண்டும்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீரில் கரைந்து ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது, சோடா அல்லது பொட்டாஷ் காரத்துடன் சேர்ந்து சோடியம் குளோரைடு அல்லது பொட்டாசியம் குளோரைடு உப்புகளைக் கொடுக்கிறது. இவைகளின் வாய்பாடுகளைப் (Formulae) பார்க்கும்போது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுதான் உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. ஆகவே, ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை உடையது.

3. மூலக்கூறு எடையையும் அணு எடையையும் நிர்ண யிக்க உதவுகிறது.

மூலக்கூறு என்பது மிக நுண்ணியது. அதைக் காணவோ, நிறுக்கவோ முடியாது. எல்லாவற்றையும்விட இலேசான ஹைட்ரஜன் அணுவை நியம அலகாக (Standard unit) எடுத்துக் கொண்டு மற்ற மூலக்கூறுகளும் மற்ற அணுக்களும் ஹைட்ரஜன் அணுவைவிட எத்தனை மடங்கு கனமுடையது என்பதுதான் தற்பொழுது கணக்கிடப்படுகிறது. கண்டு பிடிப்பது ஒப்பு எடையே (Relative weight) ஆகும்.

தனிமம் அல்லது சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை (Molecular weight) என்பது அந்தப் பொருளின் மூலக்கூறானது ஹைட்ரஜன் அணுவைவிட எவ்வளவு மடங்கு கனமுடையது என்பதாகும். இது ஓர் எண்.

தனிமத்தின் அணு எடை (Atomic weight) என்பது, அந்தத் தனிமத்தின் அணு, ஹைட்ரஜன் அணுவைவிட எவ்வளவு மடங்கு கனமுடையது என்பதைக் காட்டுகிறது. இதுவும் ஓர் எண்தான்.

குறிப்பு : ஹைட்ரஜன் அணு எடைக்குப் பதிலாக $\frac{1}{16}$ பங்கு ஆக்ஸிஜன் அணு எடையையும் நியம அளவாக எடுத்துக் கொள்வதுண்டு.

4. ஒரு பொருளின் மூலக்கூறெடை அதன் ஆவி அடர்த்தியினும் (Vapour density) இரு மடங்கானது என்பதை அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கை காட்டுகிறது.

ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலையில் ஒரு பொருளின் ஆவியின் எடை, அதே கன அளவுள்ள ஹைட்ரஜனின எடையைவிட எத்தனை மடங்கு அதிகக் கனமுள்ளது என்பதைக் குறிக்கும் எண்ணே அப்பொருளின் ஆவி அடர்த்தியாகும்.

ஆவி அடர்த்திக்கும் மூலக்கூறெடைக்கும் உள்ள சம்பந்தம், வாயுநிலையிலுள்ள பொருள்களுக்கும் இரசாயன மாற்றமில்லாமல் ஆவியாய் மாறக்கூடிய எப்பொருளுக்கும் பொருந்தும்.

வாயுவின் ஆவி அடர்த்தி(Vapour density) என்பது வாயுவின் அடர்த்தியினும் (Density) வேறுபட்டது. ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்த வெப்பநிலையில் ஒரு லிட்டர் வாயுவின் எடையை அதன் அடர்த்தி என்கிறோம்.

ஆவி அடர்த்தியின் வரைவிலக்கணம் (Definition)

$$\text{ஆவி அடர்த்தி (ஆ.அ.)} = \frac{\dfrac{t^{\circ}C \text{ வெப்ப } P \text{ அழுத்த நிலையில் } x \text{ மி.லி. வாயுவின் எடை}}{}}{\dfrac{t^{\circ}C \text{ வெப்ப } P \text{ அழுத்த நிலையில் } x \text{ மி.லி. ஹைட்ரஜன் எடை}}{}}$$

அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கைப்படி,

$$\text{ஆ. அ.} = \frac{\text{வாயுவின் } y \text{ மூலக்கூறுகளின் எடை}}{\text{ஹைட்ரஜனின் } y \text{ மூலக்கூறுகளின் எடை}}$$

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இரண்டு அணுக்கள் உண்டு.

$$\text{ஆ. அ.} = \frac{\text{வாயுவின் ஒரு மூலக்கூறின் எடை}}{\text{ஹைட்ரஜனின் ஈரணுக்களின் எடை}}$$

$$\text{மூலக்கூறெடை} = \frac{\text{வாயுவின் ஒரு மூலக்கூறின் எடை}}{\text{ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் எடை}}$$

$$\therefore \text{ஆ. அ.} = \frac{\text{வாயுவின் மூலக்கூறெடை}}{2}$$

அல்லது

$$\text{மூலக்கூறெடை} = 2 \times \text{ஆவி அடர்த்தி}$$

இந்த சம்பந்தத்தைப் பயன்படுத்திப் பல்வேறு முறைகளால் வாயுநிலையிலுள்ள பொருள்களின் மூலக்கூறெடைகள் கண்டு பிடிக்கப்படுகின்றன.

(1) ரெஞல்ட் முறை (Regnault method), (2) டூமா முறை (Dumas method), (3) விக்டர் மேயர் முறை (Victor Meyer method), (4) ஹாஃப்மன் முறை (Hoffman method) என்பவை முக்கியமானவை.

5. தி. வெ. அ.-வில் (N. T. P.) 22·4 லிட்டரின் எடை அந்த வாயுவின் கிராம் மூலக்கூறு எடை (Gram molecular weight) ஆகும். இதை கிராம் மோல் (Gram mole) அல்லது மோல் (mole) என்றும் கூறலாம். இது இலட்சிய வாயுக்களுக்குக் (Ideal gas) பொருந்தும்.

தி. வெ. அ. என்பது திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையாகும். அதாவது, 0°C வெப்பமும் 760 மி.மீ. பாதரச அழுத்தமும் கொண்ட நிலை.

760 மி.மீ. பாதரச அழுத்தம் = ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தம்

$$\text{வாயுவின் ஆவி அடர்த்தி} = \frac{\text{t°C வெப்ப P அழுத்த நிலையில் x மி.லி. வாயு எடை}}{\text{t°C வெப்ப P அழுத்த நிலையில் x மி.லி. ஹைட்ரஜன் எடை}}$$

தி. வெ. அ -வில் 22 4 லிட்டர் ஹைட்ரஜனின் எடை 2 கிராம்.

$$\therefore \text{ஆவி அடர்த்தி} = \frac{\text{தி. வெ. அ.-வில் 22·4 லி. வாயு எடை}}{2}$$

தி. வெ. அ.-வில் 22·4 லி. வாயு எடை = 2 × ஆவி அடர்த்தி.

2 × ஆவி அடர்த்தி என்பது மூலக்கூறெடையாகும். ஆகையால், தி. வெ. அ.-வில் 22·4 லி. வாயுவின் எடை எப்பொழுதும் மூலக்கூறெடையையே தரும்.

தி. வெ. அ.-வில் ஓர் இலட்சிய வாயுவின் 22.4 லி. கன அளவை கிராம் மூலக்கூறு கன அளவு (Gram molecular volume) என்று கூறுவது வழக்கம்.

அவோகாட்ரோ எண் (Avogadro Number)

திட்ட வெப்ப அழுத்தநிலையில் 22,400 ச. செ.மீ. அளவுள்ள இலட்சிய வாயுவில் மொத்தம் எவ்வளவு மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றனவோ அந்த எண்ணுக்கு அவோகாட்ரோ எண் எனப் பெயர். இந்த எண்ணிக்கை $6 \cdot 023 \times 10^{23}$ ஆகும். இதை N என்று குறிப்பிடுவார்கள்.

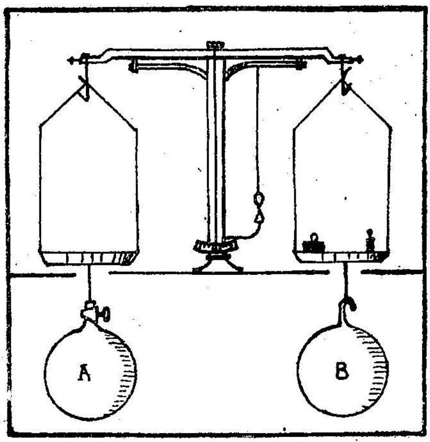
மூலக்கூறெடையைக் கண்டுபிடிக்கும் முறைகள்

கீழே கூறும் முறைகள், வாயுவிற்கும் இரசாயன மாற்றமில்லாது ஆவியாக மாறக்கூடிய பொருள்களுக்கும் பொருந்தும்.

1. ரெனுல்ட் நேர் எடைமுறை (Regnault's Direct Weighing Method)

சாதாரண அறை வெப்பநிலையில் வாயுவாய் உள்ள பொருள்களுக்கு இம் முறை பொருந்தும். துப்புரவான, ஈரமில்லாத அடைப்பான் பொருத்திய ஒரு கண்ணாடிக் கோளத்தை எடுத்துக் கொண்டு, அதில் வாயுவை நிரப்பி மூடிய பிறகு, தராசின் ஒரு தட்டில், படத்தில் (படம்-1) காட்டியபடி தொங்கவிட வேண்டும். மிதப்புத்தன்மையால் உண்டான பிழையைப் (Buoyancy error) போக்க அதே கன அளவும் பருமனும் உள்ள வேறொரு கோளத்தை இரண்டாவது தட்டிலிருந்து தொங்கவிடவேண்டும். வாயுவின் எடையைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். வாயுவைக் கோளத்திலிருந்து அகற்றிவிட்டு மறுபடியும் எடையைக் கண்டுபிடித்தால், கோளத்தை நிரப்பிய வாயுவின் எடை தெரியும்.

கோளத்தைப் பிறகு நீரால் நிரப்பி, அதன் எடையைக் கண்டு பிடித்து, அதன் கன அளவை அறியலாம். வாயுவின் வெப்ப



படம் 1–1

ரெனல்ட் கருவி.

அழுத்தத்தைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். திட்ட வெப்ப அழுத்தத்தில் 22·4 லி. வாயுவின் எடை அதன் மூலக்கூறெடை யாகும்.

கணக்கு

ரெனல்ட் முறையில் கோளத்தின் கன அளவு 235·2 மி.லி. 20°C வெப்ப 760 மி.மீ. அழுத்த நிலையில் வாயுவின் எடை 0·3811 கி. வாயுவின் மூலக்கூறெடை என்ன ?

தி. வெ. அ. - வில் வாயுவின் கன அளவு

$$= \frac{235{\cdot}2 \times 760}{293} \times \frac{273}{760}$$

$$= 219{\cdot}2 \text{ மி.லி.}$$

219·2 மி.லி. வாயுவின் எடை $= 0{\cdot}3811$ கி.

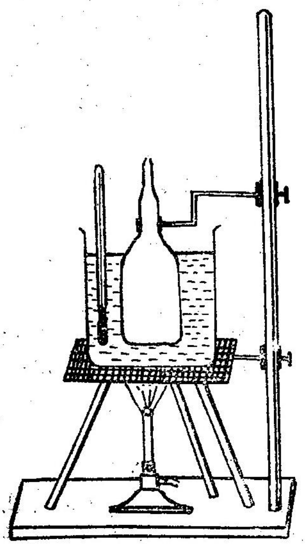
22·4 லி. வாயுவின் எடை $= \dfrac{{\cdot}3811}{219{\cdot}2} \times 22{\cdot}4 \times 1000$

$= 38{\cdot}91$

இதுவே மூலக்கூறெடை.

2. டூமா முறை (Dumas Method)

இம் முறை, ஆவியாக மாறக்கூடிய திட, திரவப் பொருள்களின் மூலக்கூறெடையைக் கண்டுபிடிக்க உதவுகிறது. 100-லிருந்து 200 க.செ.மீ. கன அளவுள்ள ஒரு கண்ணாடிக் குமிழியை எடுத்துக்கொண்டு, அதன் கழுத்தை ஊதுகுழல் (Blow pipe) உஷ்ணத்தால் நுண்ணிய துளையுள்ளதாக இழுத்துக் கொண்டு, பிறகு காற்றுடன் அதன் எடையைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். பிறகு அதில் சிறிது திரவப் பொருளை எடுத்துக் கொண்டு, உஷ்ணத் தொட்டியில் (Heating bath) வைத்துப் பொருளை ஆவியாக மாற்றவேண்டும். தொட்டியிலுள்ள திரவத்தின் கொதிநிலை, எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் கொதிநிலையைவிட 20°C—30°C அதிகமாக இருத்தல் வேண்டும். ஆவியாக மாறிய பிறகு 5 நிமிடம் உஷ்ணத் தொட்டியிலேயே இருக்கவேண்டும். அப்போதுதான் உள்ளிருக்கும் ஆவியானது வெளி வெப்பநிலையை அடையும். நுண்ணிய துளையுள்ள கண்ணாடி நுனியைச் சிறு சுடரினால் உருக்கி மூடிய பிறகு, குமிழியை வெளியே எடுத்து வெளிப்புறத்தைத் துடைக்கவேண்டும். உஷ்ணத் தொட்டியின் வெப்பநிலையைக் குறித்துக்கொள்ளல் வேண்டும். அறை வெப்பநிலைக்குக் குளிரவைத்த பிறகு மூடப்பட்ட குமிழியின் எடையைக் கண்டுப்பிடித்தல் வேண்டும். குமிழியின் கன அளவைக் கண்டுபிடிக்க அதன் நுனியை நீருக்குள் வைத்து உடைக்கவேண்டும். நீர் உள்ளே புகும். இடைவெளி இல்லாமல் நீரை நிரப்பி, நீருடனும் உடைந்த கண்ணாடி நுனியுடனும் குமிழியை எடைபோடவேண்டும். தி.வெ.அ.-வில் 22·4 லி. ஆவியின் எடை கிராம்மூலக்கூறெடையைக் கொடுக்கும்.



படம் 1-2

டூமா குடுவை.

மாதிரி

பின்வரும் நிபந்தனையிலிருந்து, கொடுக்கப்பட்ட அங்ககப் பொருளின் மூலக்கூறெடையை நிர்ணயிக்கவேண்டும்.

குமிழியின் எடை + காற்று 20°C, 742 மி.மீ.-ல் = 41·3666 கி.

குமிழியின் எடை + ஆவி 100°C, 742 மி.மீ.-ல் = 41·7251 கி.

குமிழியின் எடை + நீர் 20°C-ல் = 153·3 கி.

நீரின் அடர்த்தி 20°C-ல் = 1·00கி./மி.லி.

1 லிட்டர் காற்றின் எடை தி.வெ.அ.-வில் = 1·29 கி.

குமிழியிலுள்ள நீரின் எடை = 153·3 — 41·4 = 111·9கிராம்

$$\text{நீரின் கன அளவு} = \frac{111 \cdot 9}{1 \cdot 00} = 111 \cdot 9 \text{ க. செ.மீ.}$$

குமிழியின் உள்ளிருந்த காற்றின் எடை

$$= \frac{111 \cdot 9 \times 742 \times 273}{293 \times 760} \times \frac{1 \cdot 29}{1000}$$

$$= 0 \cdot 132 \text{ கி.}$$

வெற்றிடமுள்ள குமிழியின் எடை

$$= 41 \cdot 3666 - 0 \cdot 132$$

$$= 41 \cdot 2346 \text{ கி.}$$

100°C, 742 மி.மீ.-ல் 111·9 மி.லி.

$$\text{ஆவியின் எடை} = 41 \cdot 7251 - 41 \cdot 2346$$

$$= 0 \cdot 4905 \text{ கி.}$$

தி.வெ.அ.-வில் ஆவியின் கன அளவு

$$= \frac{111 \cdot 9 \times 742 \times 273}{373 \times 760} = 79 \cdot 9 \text{மி.லி.}$$

தி.வெ.அ.-வில் 22·4 லி. ஆவியின் எடை

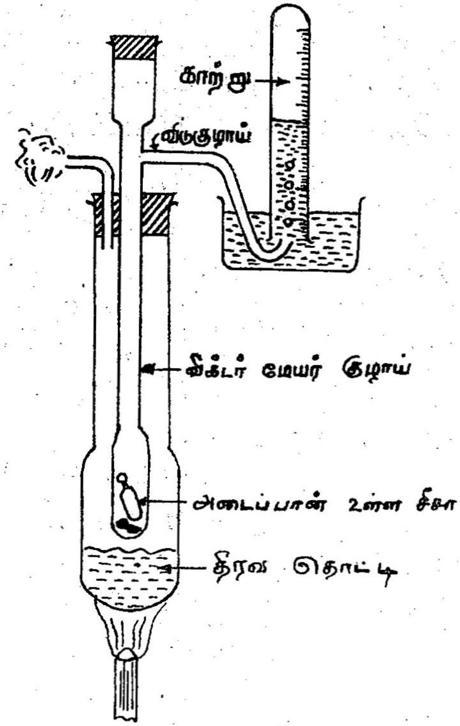
$$= \frac{22400 \times \cdot 4905}{79 \cdot 9} = 137 \cdot 5$$

இதுவே மூலக்கூறெடை.

3. விக்டர் மேயர் முறை (Victor Meyer Method)

இம் முறையில் தெரிந்த எடையுள்ள திரவத்தையோ, திடப் பொருளையோ வேகமாக ஆவியாக மாற்றி, அந்த ஆவியால் இடப் பெயர்ச்சி செய்யப்பட்ட காற்றின் கன அளவை அளக்கிறோம்.

படத்தில் காட்டிய விக்டர் மேயர் குழாயைத் தக்கையுடன் மற்ெறாரு மேலுறை (Jacket) குழாய்க்குள் வைக்கவேண்டும். மேலுறைக் குழாயில் சற்று அதிகமான கொதிநிலையுள்ள திரவம் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இத் திரவத்தின் கொதிநிலை,



படம் 1-3

விக்டர் மேயர் கருவி.

மூலக்கூறெடைக்காக எடுத்துக்கொண்டுள்ள பொருளின் கொதிநிலையைவிடச் சுமார் 30°C அதிகம் இருக்கவேண்டும். வெளியிலுள்ள திரவத்தைச் சூடுபடுத்த, விக்டர் மேயர் குழாயில் உள்ள காற்று விரிவடைந்து விடுகுழாய் வழியாக வெளி வருகிறது. விரிவடைந்த காற்று வெளிவருவது நின்றவுடன், நீர் நிரப்பிய அளவுக் குடுவையை விடுகுழாயின் நுனியின் மேல் நீரினுள் வைக்கவேண்டும். கண்ணாடி அடைப்பானுள்ள ஒரு சீசாவில் பொருளின் சிறிதளவைச் சரியாக நிறுத்து எடுத்துக்கொண்டு, அவசரமாக விக்டர் மேயர் குழாயினுள்

போட்டுவிட்டு, தக்கையால் குழாயை மூடிவிடவேண்டும். சீசா விழும்பொழுது உடையாமல் இருக்கக் குழாயினடியில் சிறிதளவு கல்நார்ப் பஞ்சு வைத்திருப்பது நல்லது. சீசாவின் அடைப்பான் திறந்து, பொருள் ஆவியாக மாறி, ஆவியின் கன அளவேயுள்ள காற்றைக் குழாயிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. அக் காற்று விடுகுழாயின் வழியாக அளவுக் குடுவைக்குள் குமிழ்ந்து வருகிறது. காற்று வெளிவருவது நின்றவுடன், அளவுக் குடுவையை விரலால் மூடி எடுத்து, அகன்ற பாத்திரத்திலுள்ள நீரினுள் அமுக்கி, உள்ளும் வெளியும் நீர்மட்டங்களைச் சமன் செய்து, காற்றின் சரியான அளவைக் கண்டுபிடித்தல் வேண்டும். நீரின் வெப்பநிலை, வாயுமண்டல அழுத்தம், அந்த வெப்பநிலையில் நீராவியின் அழுத்தம் (Aqueous tension) முதலியவற்றைக் குறித்துக்கொண்டு, அளந்த காற்றின் கன அளவைத் தி.வெ.அ.-வுக்குக் கணக்கிட்டுக்கொண்டுவரவேண்டும். தி.வெ. அ.-வில் 22·4 லி. ஆவியின் எடையானது பொருளின் மூலக்கூறெடையாகும்.

மாதிரி

0·2358 கிராம் திரவம் ஒன்று விக்டர் மேயர் முறையில் 37·48 மி.லி. காற்றை இடப்பெயர்ச்சி செய்தது. வெப்பநிலை அழுத்தம் 29°C, 742 மி.மீ. 29°C-ல் நீராவியின் அழுத்தம் 28·7 மி.மீ. பாதரசம். அத் திரவத்தின் மூலக்கூறெடை என்ன ?

இடப்பெயர்ச்சி செய்த காற்றின் கன அளவு = 37·48 மி.லி.

ஈரமில்லாக் காற்றின் அழுத்தம் = 742—28·7

=713·3மி.மீ.Hg

$$\text{தி.வெ.அ.-வில் கன அளவு} = \frac{713{\cdot}3 \times 273 \times 37{\cdot}48}{302 \times 760} = 31{\cdot}81 \text{ மி.லி.}$$

எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் எடை = 0·2358 கி.

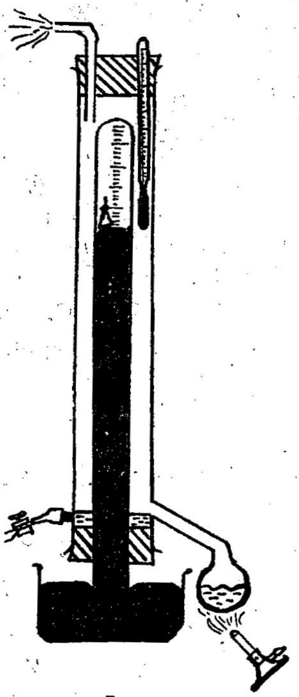
கிராம் மூலக்கூறெடை = தி.வெ. அ.-வில் 22·4 லிட்டர் எடை

$$= \frac{0{\cdot}2358}{31{\cdot}81} \times 22{,}400 = 166{\cdot}2 \text{ கி.}$$

4. ஹாஃப்மன் முறை (Hoffman Method)

தெரிந்த எடையுள்ள ஒரு திரவப் பொருளைப் பாரமானியின் மேலுள்ள டாரிசிலியன் வெற்றிடத்தில் உயர்ந்த வெப்பநிலையில் ஆவியாக மாற்றி, அதன் கன அளவு, அழுத்தம் இவைகளை அளந்து, அதிலிருந்து அப் பொருளின் மூலக்கூறெடை கண்டு பிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

படத்தில் காட்டியுள்ள பாரமானிக் குழாய், மேலிருந்து கீழாகக் குறியிடப்பட்டிருக்கிறது (Graduated). கிண்ணத்தி லுள்ள பாதரசத்தில் பாரமானிக் குழாயின் திறந்த நுனி மூழ்கி யிருக்கும். பாரமானிக் குழாயைச் சுற்றிலும் ஒரு மேலுறைக் குழாய் இருக்கிறது. எடுத்துக் கொண்ட திரவத்தின் கொதிநிலையை விட 20°C அதிகக் கொதிநிலையுள்ள மற்றொரு திரவத்தின் ஆவியை வெளிக்குழாய் வழியாகச் செலுத்த வேண்டும்.



படம் 1-4

ஹாஃப்மன் கருவி.

இச் சாதனத்தில் குறைந்த அழுத் தத்தில் ஆவி மாற்றம் ஏற்படுவதால், எடுத்துக்கொண்ட திரவப் பொருள் குறைந்த கொதிநிலையிலேயே ஆவி யாக மாறும். ஆகையால், கொதிநிலை யில் சிதையும் (Decompose) திரவங் களின் மூலக்கூறெடையை இம் முறையில் கண்டுபிடிக்கலாம்.

கண்ணாடி அடைப்பானுள்ள ஒரு சிறு சீசாவில் திரவப் பொருளை நிறுத்து எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். பிறகு அதை மெதுவாகப் பாரமானிக் குழாயின் வாயின் வழியாக உள்ளே செலுத்த வேண்டும். மேலுள்ள வெற்றிடத்தை அடைந்தவுடன், சீசாவின் அடைப்பான் தானே திறந்து கொள்ள, திரவம் ஆவியாக மாறு கிறது. பாரமானிக் குழாயிலுள்ள இரச மட்டம் கீழே விழுந்து மாறாத நிலையை அடைந்தவுடன், இரச மட்டத்தைக் குறித்துக் கொள்ளவேண்டும்; மேலுறைக் குழாயின் வெப்ப நிலையையும் குறிக்கவேண்டும். இதிலிருந்து, ஆவியின் கன அளவையும் அழுத்தத்தையும் அறியலாம்.

மாதிரி

0·1321 கிராம் திரவப் பொருள் 99·4°C-ல் இரச மட்டத்தை 760 மி.மீ.-லிருந்து 550 மி.மீ.-க்கு விழச் செய்தது. ஆவியின் கன அளவு 70·1 மி.மீ. எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் மூலக் கூறெடை என்ன ?

திரவப் பொருளின் எடை $= 0{\cdot}1321$ கி.

ஆவியின் வெப்ப நிலை $= 99{\cdot}4°C$ அல்லது$(99{\cdot}4+273)°A$
[A என்பது தனி வெப்ப நிலை
(Absolute temperature)]

ஆவியின் அழுத்தம் $= 760 - 505 = 255$ மி.மீ.

ஆவியின் கன அளவு $= 70{\cdot}1$ மி.மீ.

தி. வெ. அ.-வில் ஆவியின் கன அளவு $= \dfrac{70{\cdot}1 \times 255 \times 273}{372{\cdot}5 \times 760}$
$= 17{\cdot}24$ மி.லி.

கிராம் மூலக்கூறெடை $= \dfrac{0{\cdot}1321 \times 22{,}400}{17{\cdot}24} = 171{\cdot}6$ கி.

5. **எல்லை அடர்த்தி முறை** (Limiting Density Method)

பூஜ்ய நிலையை நெருங்கும் அழுத்தத்தில் அநேக வாயுக்களும் ஆவிகளும் இலட்சிய வாயுவின் (Ideal gas) தன்மையை அடைகின்றன என்ற குறிக்கோளின் அடிப்படையில் இம் முறை வகுக்கப்பட்டுள்ளது.

வாயு அல்லது ஆவியின் எடை $= g$.

கிராம் மூலக்கூறெடை $= M$

அழுத்தம் $= P$

வாயு மாறிலி (Gas constant) $= R$

கன அளவு (லிட்டரில்) $= v$

தனி வெப்ப நிலை $= T$

மோலின் (Moles) எண்ணிக்கை $= n$

$$Pv = nRT = \frac{g}{M} RT$$

$$P = \frac{g}{v} \cdot \frac{RT}{M} = d\,\frac{RT}{M}$$

$\left(\frac{g}{v}\right)$ அடர்த்தி = d கி./லி.

$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT}$$

இலட்சிய வாயுவுக்கு $\frac{d}{P}$ மாறுது (ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில்). சாதாரண வாயுவுக்கு $\frac{d}{P}$ என்பது அழுத்தம் குறையும்போது குறைகிறது. $\frac{d}{P}$ - யையும் P - யையும் வைத்துக் கொண்டு வரைபடம் வரைந்து, பின்னுக்கு நீட்டிப் பூஜ்ய அழுத்தத்தில் $\left(\frac{d}{P}\right)$ ஐக் கண்டுபிடித்து, கீழுள்ள சமன்பாட்டில் ஈடுசெய்து (Substitute), சரியான மூலக்கூறெடையைக் கண்டு பிடிக்கலாம்.

$$\left(\frac{d}{P}\right)_{P=O} = \frac{M}{RT}$$

$$M = \left(\frac{d}{P}\right)_{P=O} RT$$

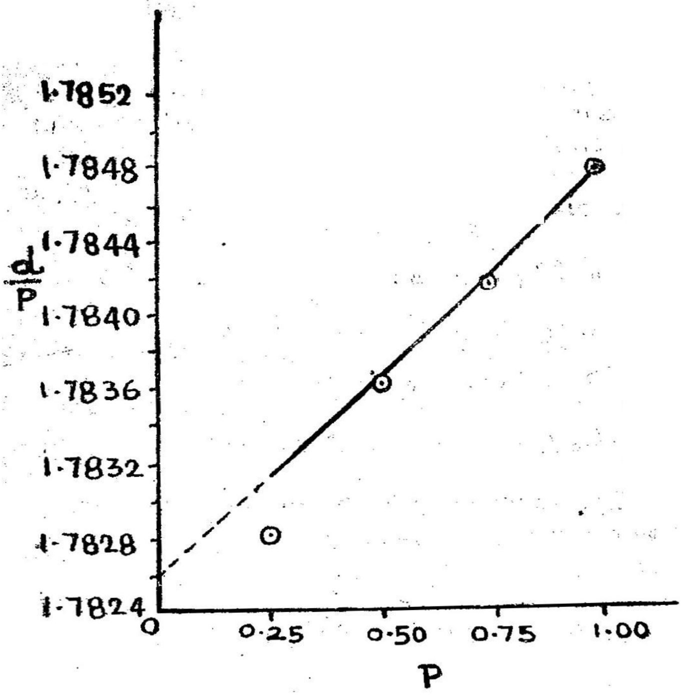
மாதிரி

ஆர்கான் வாயுவின் பல்வேறு அழுத்தங்களில் O°C-ல் அடர்த்தி பின்வருமாறு; அதிலிருந்து அவ் வாயுவின் அணு எடையைக் கண்டுபிடி.

ஆர்கான் ஒரு மந்த வாயு.

மந்த வாயுவிற்கு அணு எடை = மூலக்கூறெடை.

அடர்த்தி — கி. லிட்டர்$^{-1}$	(d)	1·784	1·3381	0·8918	0·4457
அழுத்தம் - வாயு மண்டலம்	(P)	1·000	0·750	0·500	0·250
$\frac{d}{P}$		1·784	1·7841	1·7836	1·7828



மூலக்கூறு எடை — எல்லை அடர்த்தி முறை (வரைகோடு).

$$\left(\frac{d}{P}\right)_{P=0}$$ வரைபடம் வாயிலாக 1·7826

$$M = \left(\frac{d}{P}\right)_{P=0} RT$$

$$M = 1{\cdot}7826 \times 0{\cdot}0821 \times 273 = 39{\cdot}95$$

வினாக்கள்

1. அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கையை விளக்கு. அதிலிருந்து மூலக்கூறெடை, ஆவி அடர்த்தியினும் இரு மடங்கு என்பதை நிரூபி.

2. கிராம் மூலக்கூறெடை, கிராம் மூலக்கூறு கன அளவு என்பவை யாவை? ஈதேன் (Ethane) போன்ற ஒரு வாயுவின் மூலக்கூறெடையைக் கண்டுபிடிப்பதை விவரி.

3. விக்டர் மேயர் முறையின் வாயிலாக ஓர் ஆவியின் மூலக்கூறெடையைக் கண்டுபிடிப்பதை விவரி.

ஒரு விக்டர் மேயர் சோதனையில் 0·1882 கிராம் திரவம் ஆவியாக மாற்றப்பட்டு, அதனுல் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்ட காற்று 29°C 740 மி.மீ. அழுத்தத்தில் 32·7 மி.லி. எனக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. 29°C-ல் நீராவியின் அழுத்தம் 26·3 மி.மீ. திரவத்தின் மூலக்கூறெடையைக் கண்டுபிடி.

4. குறிப்பு எழுதுக :

1. டால்டனின் அணுக் கொள்கை.

2. தற்கால அணுக் கொள்கை.

5. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள புள்ளிவிவரங்களிலிருந்து மிதைல் குளோரைடுடைய (CH_3Cl) மூலக்கூறெடையைக் கண்டுபிடி. கார்பனுடைய அணு எடை 12·00 ; ஹைட்ரஜனின் அணு எடை 1·08. குளோரினுடைய அணு எடை என்ன ?

அழுத்தம் (வாயு மண்டலங்களில்)	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$
அடர்த்தி 0°C கி./லி.	2·3074	1·5263	1·1401	0.75713	0.5666

[விடை — 35·461]

2. சமான எடையும் அணு எடையும்

சமான எடைகள் (Equivalent Weights)

தனிமங்கள் (Elements) ஒன்றோடொன்று இரசாயனக் கூடுகையின் மூலம் சேரும்போது ஒவ்வொன்றும் தனக்கே உரிய ஒரு குறிப்பிட்ட எடையிலோ அல்லது அந்தக் குறிப்பிட்ட எடையின் மடங்கிலோதான் சேரும் என்பதைத் தலைகீழ் விகித விதி (Law of Reciprocal Proportions) உறுதிப்படுத்துகிறது.

தனிமங்களின் சமான எடைகளை அறிந்துகொள்ள வேண்டுமானால் நியமமாக (Standard) ஒரு தனிமத்தை எடுத்துக் கொண்டு, அதனுடைய சமான எடைக்கு யாவற்றின் சமான எடைகளையும் ஒப்பிடுதல் வேண்டும்.

ஒரு தனிமத்தின் சமான எடையின் வரையறை (Definition)

ஒரு தனிமத்தின் சமான எடை என்பது 1·008 எடை ஹைட்ரஜன் அல்லது 8 எடைப் பங்குகள் ஆக்ஸிஜன் அல்லது 35·46 எடைப் பங்குகள் குளோரின் எடையுடன் சேரும் அல்லது இடப்பெயர்ச்சி செய்யும் தனிமத்தின் எடையாகும்.

சமான எடைகள் நிர்ணயிக்கும் முறைகள் (Methods of Determining Equivalent Weights)

1. ஹைட்ரஜன் இடப்பெயர்ச்சி (Displacement) முறை

சில உலோகங்கள் நீர்த்த அமிலங்களுடனாவது, காரங்களுடனாவது வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. உதாரணமாக, மெக்னீஷியம் (Magnesium), அலுமினியம் (Aluminium) போன்ற உலோகங்கள் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் (Dil. HCl) வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை

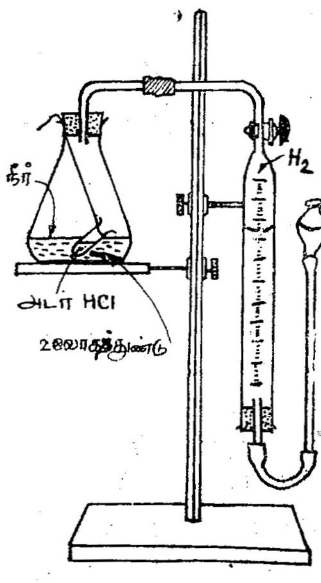
இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. துத்தநாகம் (Zinc), எரிகார மான சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு (NaOH) கரைசலுடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது.

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$$

இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு வெளிவரும் ஹைட்ரஜன், நீரின்மேல், அளவுக் கோடிட்ட குழாயில் சேகரிக்கப்படுகிறது. அதன் வெப்ப அழுத்தம், கன அளவு ஆகியவை குறிக்கப் படுகின்றன. திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலைக்கு (N.T.P. அல்லது தி.வெ.அ.) கன அளவைக் கணக்கிட வேண்டும். தி.வெ.அ.-வில் 22·4 லிட்டர் ஹைட்ரஜனின் எடை 2·016 கிராம் ஆகும்.

சோடியம் போன்ற சில உலோகங்கள் நீருடனோ அல்லது ஆல்கஹாலுடனோ (Alcohol) வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனைக் கொடுக்கின்றன. வெளிவந்த ஹைட்ரஜனின் அளவிலிருந்து உலோகங்களின் சமான எடையைக் கண்டறியலாம்.



படம் 2-1

ஹைட்ரஜன் இடப்பெயர்ச்சி முறை.

படம் 2-1-ல் காட்டியபடி சாதனங்களை எடுத்துக் கொண்டு, கூம்புக் குடுவையினுள் (Conical flask), தெரிந்த எடையுள்ள தூய்மையான உலோகத் துண்டை வைக்க வேண்டும். கூம்புக் குடுவையினுள் இருக்கும் சோதனைக் குழாயில் (Test tube) சிறிதளவு அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் வைக்கப் பட்டிருக்கிறது. குடுவையைச் சாய்த்தால் அமிலம் நீருடன் கலந்து உலோகத்துடன் வினைபுரியும். இவ்வாறு வினைபுரிந்த உலோகம் முழுவதும் கரைக்கப்படுகிறது. வெளிவரும் ஹைட்ரஜன், படத்தில் காட்டியுள்ள அளவுக் கோடிட்ட குழாயில் சேகரிக்கப் படுகிறது. பின்னே கொடுக்கப் பட்டுள்ள மாதிரிக் கணக்குப்படி சமான எடை வருவிக்கப்படுகிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

0·2020 கிராம் உலோகம் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவைக் கொடுத்தது. அதன் கன அளவு தி. வெ. அ.-வில் ஈரமற்ற நிலையில் 80 மி.லி. என்றால் அவ்வுலோகத்தின் சமான எடை என்ன?

உலோகத்தின் எடை = 0·2020 கிராம்

தி. வெ. அ.-வில் ஹைட்ரஜனின் கன அளவு = 80 மி.லி.

1·008 கிராம் ஹைட்ரஜனின் கன அளவு தி. வெ. அ.-வில் = 11,200 மி.லி.

இந்தக் கன அளவு (11,200 மி.லி.) ஹைட்ரஜனை இடப்பெயர்ச்சி செய்த உலோகத்தின் எடை $= \frac{11,200}{80} \times \cdot 202$

$= 28{\cdot}28$ கிராம்

இதுவே உலோகத்தின் சமான எடையாகும்.

2. உலோக இடப்பெயர்ச்சி முறை (Metal Displacement Method)

அதிதீவிரமுள்ள (Reactive) உலோகங்கள், அவைகளைவிடக் குறைதீவிரமுள்ள உலோகங்களை, அவைகளின் உப்புக் கரைசலிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன.

(உ-ம்): $Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu \downarrow$

குறித்த எடையுள்ள உலோகத்தைத் தூளாக்கிக் கரைசலில் போட்டுக் குலுக்கினால் குறைதீவிரமுள்ள உலோகம் கீழே படிகிறது. போட்ட உலோகம் கரைசலுடன் வினையாற்றிக் கரைந்துவிடுகிறது. கீழே படிந்த உலோகத்தை வடிகட்டி எடுத்து, ஈரத்தை அகற்றி, எடையைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். இவ்வெடையும் போட்ட உலோகத்தின் எடையும் அவைகளின் சமான எடையின் விகிதத்திலிருப்பதைக் காணலாம். ஆகவே, இவை இரண்டு உலோகங்களுள் ஒன்றின் சமான எடை தெரிந்திருந்தால் மற்றொன்றின் சமான எடையைப் பின்வரும் விதத்தில் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

0·200 கிராம் உலோகத் தூள் 1·774 கிராம் வெள்ளியை, வெள்ளி நைட்ரேட் ($AgNO_3$) கரைசலிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்தது. வெள்ளியில் சமான எடை 107·9 என்றால் உலோகத்தின் சமான எடை என்ன?

உலோகத் தூளின் எடை = 0·200 கிராம்

படிந்த வெள்ளியின் எடை = 1·774 கிராம்

1·774 கிராம் வெள்ளி படிய உலோக எடை = 0·200 கிராம்

107·9 கிராம் வெள்ளி படிய உலோக எடை $= \frac{107 \cdot 9 \times 0 \cdot 2}{1 \cdot 774}$

$= 12 \cdot 16$

இதுவே உலோகத்தின் சமான எடை.

3. ஆக்ஸைடு முறை (Oxide Method)

அநேக தனிமங்கள் ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து ஆக்ஸைடுகளைக் (Oxides) கொடுக்கின்றன. பகுப்பு (Analysis) முறையாலோ, தொகுப்பு முறையாலோ இந்த ஆக்ஸைடுகளில 8 பாகம் எடையுள்ள ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்த தனிமத்தின் எடையைக் கண்டறியலாம். இதுவே தனிமத்தின் சமான எடையாகும். இவ்விரண்டு முறைகளையும் பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இருமாதிரிக் கணக்குகளின் வாயிலாக அறியலாம்.

மாதிரி-1

0·1200 கிராம் தனிமம், காற்றுடன் சுட்டதில் (Ignite) ஆக்ஸைடாக மாறியது. ஆக்ஸைடின் எடை 0·150 கிராம். தனிமத்தின் சமான எடை என்ன?

தனிமத்தின் எடை = 0·1200 கிராம்

ஆக்ஸைடின் எடை = 0·1500 கிராம்

சேர்ந்த ஆக்சிஜனின் எடை = 0·03 கிராம்

8 கிராம் ஆக்சிஜனுடன் கூடும் தனிமத்தின் எடை $= \frac{0.12 \times 8}{0.03}$

$= 32$ கிராம்

32 என்பது தனிமத்தின் சமான எடையாகும்.

மாதிரி - 2

0·280 கிராம் எடையுள்ள ஓர் உலோக ஆக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் வாயுவில் வைத்துச் சூடுபடுத்தியதில் 0·200 கிராம் உலோகம் கிடைத்தது. உலோகத்தின் சமான எடை என்ன ?

ஆக்ஸைடின் எடை = 0·280 கிராம்

உலோகத்தின் எடை = 0·200 கிராம்

ஆக்சிஜன் எடை = 0·080 கிராம்

0·080 கிராம் ஆக்சிஜனுடன் கூடும் உலோகத்தின் எடை

= 0·200 கி.

8 கிராம் ஆக்சிஜனுடன் கூடும் உலோகத்தின் எடை $= \frac{0.2 \times 8}{.08}$

$= 20$ கிராம்

உலோகத்தின் சமான எடை = 20

4. குளோரைடு முறை (Chloride Method)

இம்முறையை உலோகங்களின் சமான எடையைத் துல்லியமாகக் கணக்கிடப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

தெரிந்த எடையுள்ள ஒரு தனிமக் குளோரைடை எடுத்து, வெள்ளி நைட்ரேட் (Silver nitrate) கரைசலுடன் வினைபுரிய வைத்து, குளோரைடு முழுவதும் வெள்ளிக் குளோரைடாக மாற்றப்படுகிறது. இதற்கு, வேண்டிய அளவைவிட அதிக அளவு வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். படிந்த வெள்ளிக் குளோரைடை வடிகட்டி எடுத்து, நீரால் கழுவி, ஈரத்தை அகற்றி, எடையைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். வெள்ளியின் (Silver) சமான எடையும் குளோரினின் (Chlorine) சமான எடையும் துல்லியமாகத் தெரிந்திருப்பதால் இம்முறை அநேக தனிமங்களுக்குக் கையாளப்படும் முறை

யாகும். இம் முறையால் கணக்கிடப்பட்ட சமான எடை துல்லியமானது என்பது முன்பே கூறப்பட்டது.

மாதிரி

$0 \cdot 150$ கிராம் தனிமக் குளோரைடு வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து $0 \cdot 288$ கிராம் வெள்ளிக் குளோரைடைக் கொடுக்கிறது. தனிமத்தின் சமான எடையைக் கணக்கிடு.

தனிமத்தின் சமான எடையை x என்று வைத்துக்கொள்வோம்.

குளோரினின் சமான எடை $= 35 \cdot 46$

வெள்ளியின் சமான எடை $= 107 \cdot 9$

$$\frac{x + 35 \cdot 46}{\underbrace{107 \cdot 9 + 35 \cdot 46}_{143 \cdot 36}} = \frac{\cdot 150}{\cdot 288}$$

எதிர்ப்பெருக்கலால்,

$$0 \cdot 288\, x + 35 \cdot 46 \times 0 \cdot 288 = 143 \cdot 36 \times 0 \cdot 15$$

$$0 \cdot 288\, x = 143 \cdot 36 \times \cdot 15 - 35 \cdot 46 \times \cdot 288$$

$$x = \frac{11 \cdot 294}{\cdot 288} = 39 \cdot 2$$

தனிமத்தின் சமான எடை $= 39 \cdot 2$

5. ஃபாரடேயின் 'மின்பகுப்பு இரண்டாம் விதி'யைச் (Faraday's Second Law of Electrolysis) சார்ந்த முறை

'வெவ்வேறு மின்பகு பொருள்களின் கரைசல்கள் (Eletrolytic solutions) ஊடே ஒரே அளவு மின்னோட்டத்தை (Current) அதே நேரத்திற்குப் பாய்ச்சினால், மின்முனைகளில் (Electrodes) படியும் பொருள்கள் அவைகளின் சமான எடை விகிதத்திலிருக்கின்றன. இதுவே ஃபாரடேயின் இரண்டாவது விதியாகும்.

மாதிரி

அதே அளவு மின்னோட்டம், அதே நேர அளவில், மயில் துத்தக் கரைசலிலும் வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலிலும் செலுத்

தப்பட்டது. 0·401 கிராம் செம்பும் (Copper) 1·360 கிராம் வெள்ளியும் எதிர் மின்முனைகளில் படிந்தன. வெள்ளியின் சமான எடை 107·9 என்றால் செம்பின் சமான எடை என்ன ?

$$\frac{\text{செம்பின் எடை}}{\text{வெள்ளியின் எடை}} = \frac{\text{செம்பின் சமான எடை}}{\text{வெள்ளியின் சமான எடை}}$$

$$\frac{0{\cdot}401}{1{\cdot}360} = \frac{\text{செம்பின் சமான எடை}}{107{\cdot}9}$$

$$\text{செம்பின் சமான எடை} = \frac{107{\cdot}9 \times 0{\cdot}401}{1{\cdot}36} = 31{\cdot}8$$

6. இரட்டைச் சிதைவு முறை (Double Decomposition Method)

ஒரு சேர்மத்தின் (Compound) சமான எடை என்பது அச் சேர்மத்திலிருக்கும் உறுப்புகளின் (Radicals) சமான எடைகளின் கூட்டு எடையாகும்.

சேர்மத்தின் சமான எடை = நேர்மின் (Positive) உறுப்பின் சமான எடை + எதிர்மின் (Negative) உறுப்பின் சமான எடை

ஒரு தனிமத்தின் குளோரைடை, அத் தனிமத்தின் சல்ஃபேட்டாக மாற்றிக்கொண்டு, குளோரைடின் எடையையும் சல்ஃபேட்டின் எடையையும் சரியாகக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். குளோரைடு உறுப்பின் சமான எடையும் சல்ஃபேட் உறுப்பின் சமான எடையும் தெரிந்திருந்தால், தனிமத்தின் சமான எடையைக் கண்டுபிடிக்கலாம்.

(உ-ம்): $BaCl_2 + K_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2KCl$

$$\frac{M + 35{\cdot}46}{M + 48} = \frac{\text{குளோரைடின் எடை}}{\text{சல்ஃபேட்டின் எடை}}$$

குளோரினின் சமான எடை = 35·46

சல்ஃபேட் உறுப்பின் சமான எடை = 48

உலோகத்தின் சமான எடை = M

மாதிரி

0·421 கிராம் உலோகக் குளோரைடு 0·472 கிராம் சல்ஃபேட்டாக மாற்றப்பட்டது. குளோரினின் சமான எடை 35·46; சல்ஃபேட்டின் சமான எடை 48. அந்த உலோகத்தின் சமான எடை என்ன ?

$$\frac{M + 35{\cdot}46}{M + 48} = \frac{0{\cdot}421}{0{\cdot}472}$$

$$0{\cdot}472M + 35{\cdot}46 \times {\cdot}472 = 0{\cdot}421M + 48 \times 0{\cdot}421$$

$$M(0{\cdot}472 - 0{\cdot}421) = 48 \times {\cdot}421 - 35{\cdot}46 \times 0{\cdot}472$$

$$0{\cdot}051\ M = 3{\cdot}47 \qquad M = \frac{3{\cdot}47}{{\cdot}051}$$

$$M = 68{\cdot}03$$

உலோகத்தின் சமான எடை $= 68{\cdot}03$

அணு எடை எண் நிர்ணயித்தல் (Determination of Atomic Weights)

அணு எடையின் அலகு : ஹைட்ரஜன் வாயு, தனிமங்களுக்குள்ளே இலேசானதாதலால், அதன் எடையை நியமமாக (Standard) ஒன்று என வைத்து, மற்றத் தனிமங்களின் அணு எடைகள் அதனுடன் ஒப்பிட்டுக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. பிறகு ஹைட்ரஜன் மிகச் சில தனிமங்களுடனே சேர்வதாலும், அவ்வாறு கிடைத்த சேர்மங்களின் எடை ஹைட்ரஜன் இலேசாக இருக்கும் காரணத்தால் குறைவாக இருந்ததாலும், துல்லியமாக அளப்பதில் சிரமங்கள் தோன்றலாயின.

பிறகு ஆக்ஸிஜனை நியமமாக எடுத்துக்கொண்டு, $\frac{1}{16}$ ஆக்ஸிஜன் அணுவின் எடையை அணு எடை அலகு (Atomic weight unit) என்று கொண்டார்கள். இதை ஆதாரமாகக் கொண்டே ஹைட்ரஜனின் அணு எடையை 1·008 என்று நிர்ணயித்தார்கள். அநேகமாக எல்லாத் தனிமங்களும் ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து கணிசமான எடையுள்ள சேர்மங்களைத் தருகின்றன.

இதன்படி ஆக்சிஜனின் அணு எடை 16 என்ற நியம அணு எடை ஆகும். இதை **வேதியியல் அணு எடை** (Chemical atomic weight) என அழைக்கிறார்கள்.

சாதாரண ஆக்சிஜன் என்பது மூன்று ஐசோடோப்புகளை (Isotopes) கொண்ட கலவையாகும். அவைகளின் அணு எடைகள் முறையே 16, 17, 18 ஆகும். ஆகையால், கலவையின் சராசரி எடையை நியமமாக எடுத்துக்கொள்ளுவதா அல்லது ஆக்ஸிஜனில் உள்ள ஐசோடோப்பு 16ஐ நியமமாக வைத்துக் கொள்வதா என்ற சர்ச்சை ஏற்பட்டது. சராசரி எடையை 16 எனக் கொண்டு வேதியியல் அணு எடை கணக்கிடப்பட்டது. $\frac{1}{16}$ பாகம் ஆக்ஸிஜன் 16 ஐசோடோப்பின் (O^{16}) அணு எடையை அணு எடை அலகாக வைத்துக்கொண்டு அணு எடை நிர்ணயித்தால், அந்த அணு எடை பௌதிக அணு எடை (Phyical atomic weight) என்ற வேறு பெயரால் வழங்கப்பட்டது. இதனால் தனிமங்களுடைய வேதியியல் அணு எடை, பௌதிக அணு எடையைவிடக் குறைந்ததாகும் என்பதை மனத்தில் கொள்ளவேண்டும்.

வேதியியல் அணு எடை × 1·000275 = பௌதிக அணு எடை

1961ஆம் ஆண்டில் பௌதிக வல்லுநர்களும் வேதியியல் வல்லுநர்களும் சேர்ந்து ஓர் உடன்படிக்கைக்கு வந்தார்கள். இதன்படி கார்பனுடைய 12 (C^{12}) ஐசோடோப்பை நியமமாக எடுத்துக்கொண்டு, அதன் $\frac{1}{12}$ பாகம் எடையை அணு எடையின் அலகாக ஆக்கினர். இதுவே இப்போது நடைமுறையிலிருப்பதாகும்.

தனிமங்களின் வேதிச் சேர்க்கை முறையால் அணு எடை நிர்ணயித்தல் (Determination of Atomic Weights based on Chemical Combination of Elements)

தனிமங்களின் வேதிச் சேர்க்கையால் (Chemical combination) அவைகளின் சமான எடையைக் கண்டுபிடிக்கலாம் என்பதை மேலே அறிந்தோம். சமான எடையை இணைதிறனால் (Valency) பெருக்க, அணு எடை கிடைக்கும்.

அணு எடை = சமான எடை × இணைதிறன்

இணைதிறன் என்பது ஒரு முழு எண். 'ஒரு தனிமத்தின் இணைதிறன் என்பது அதன் ஓர் அணு எத்தனை ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் சேருமோ அந்த எண்ணாகும். ஹைட்ரஜனுடன் சேர முடியாமல் வேறு ஏதாவது தனிம அணுக்களுடன் சேர்ந்தால் இந்த அணுக்களின் இணைதிறனிலிருந்து அதனைக் கணக்கிடலாம்'.

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று முறைகளாலும் தனிமங்களின் இணைதிறனைக் கண்டறியலாம் :

(a) டியூலாங், பெடிட் அணு வெப்ப விதி (Dulong and Petit's Law of Atomic Heats).

(b) மிட்சர்லிச்சின் ஒத்த வடிவுடைமை விதி (Mitscherlich's Law of Isomorphism).

(c) மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன அட்டவணை (Mendeleef's Periodic Table).

(d) மூலக்கூறெடையிலிருந்து.

குறிப்பு : மேலேயுள்ள நான்கு முறைகளுள் ஏதாவதொன்றைப் பயன்படுத்தி இணைதிறனை முதலில் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். சரியான சமான எடையை இந்த இணைதிறனால் பெருக்கினால் சரியான அணு எடை வரும். ஆகையால், அணு எடையின் துல்லியம் (Accuracy) சமான எடையின் துல்லியத்தைப் பொறுத்தது என்று அறிக.

(a) டியூலாங்—பெடிட் முறை

ஒரு திடநிலையிலிருக்கும் உலோகத் தனிமத்தின் அணு எடையை அதன் வெப்ப எண்ணால் (Specific heat) பெருக்கி வந்த தொகை ஒரு மாறாத எண்ணாகும். அது தோராயமாக 6·4 ஆகும். இதை அணு வெப்பம் (Atomic heat) எனவும் கூறுவார்கள். இந்த விதியை 1819ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடித்தவர்கள் டியூலாங், பெடிட் என்ற ஃபிரான்ஸ் நாட்டவர்கள் ஆவர்.

$$\text{அணு எடை} \times \text{வெப்ப எண்} = 6{\cdot}4 \text{ (தோராயமாக)}$$

பெரில்லியம் (Beryllium), போரான் (Boron), கார்பன் (Carbon), சிலிகன் (Silicon) என்ற திடநிலையிலுள்ள தனிமங்கள் இவ்விதிக்கு விலக்காகும். அவைகளின் அணு வெப்பம் முறையே 3·5, 2·5, 1·35, 4·7 ஆகும். எல்லா அணு வெப்பங்களும் வெப்ப நிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க அதிகமாகின்றன. இந்தக் குறைந்த அணு வெப்பங்களைக்கூட வெப்பநிலையை அதிகரித்து 6·4-க்குக் கொண்டுவரலாம்.

திடநிலையிலுள்ள தாமிரம், துத்தநாகம் போன்ற தனிமங்கள் சாதாரண வெப்ப நிலையில்கூட இந்த விதிக்கு ஒத்து நடக்கின்றன.

(i) முதலில் உலோகத்தின் வெப்ப எண்ணைக் கண்டு பிடித்து அதனால் 6·4ஐ வகுக்க வேண்டும். வகுத்து வந்த ஈவு தோராயமான அணு எடையாகும்.

$$\frac{6{\cdot}4}{\text{வெப்ப எண்}} = \text{தோராயமான அணு எடை}$$

(ii) இந்தத் தோராயமான அணு எடையைச் சமான எடையால் வகுத்தால் இணைதிறன் கிடைக்கும். இது பின்னமாக இருந்தால் வெகு அண்மையிலுள்ள முழு எண்ணுக்குக் கொண்டுவரவேண்டும்.

$$\frac{\text{தோராயமான அணு எடை}}{\text{சமான எடை}} = \text{இணைதிறன் (முழு எண்)}$$

(iii) முழு எண்ணான இணைதிறனால் துல்லிய சமான எடையைப் பெருக்க, துல்லிய அணு எடை கிடைக்கும்.

$$\text{துல்லிய சமான எடை} \times \text{இணைதிறன் (முழு எண்)} = \text{துல்லிய அணு எடை}$$

மாதிரி

0·350 கிராம் எடையுள்ள ஓர் உலோகத் தனிமம் 0·468 கிராம் குளோரைடாக மாறியது. அதன் வெப்ப எண் 0·03 என்றால் அதன் சரியான அணு எடை என்ன ?

உலோகத் தனிமத்தின் எடை = 0·350 கிராம்

குளோரின் எடை $= 0{\cdot}468 - 0{\cdot}350 = 0{\cdot}118$ கிராம்

உலோகத்தின் சமான எடை $= \frac{{\cdot}350}{{\cdot}118} \times 35{\cdot}46 = 105{\cdot}2$

தோராயமான அணு எடை $= \frac{6{\cdot}4}{{\cdot}03} = 213{\cdot}3$

இணைதிறன் $= \frac{213{\cdot}3}{105{\cdot}2} = 2{\cdot}03 \approx 2$

துல்லிய அணு எடை $= 2 \times 105{\cdot}2 = 210{\cdot}4$ கிராம்

(b) மிட்சர்லிச்சின் ஒத்த வடிவுடைமை (Isomorphism) விதி

மிட்சர்லிச் என்ற ஜெர்மானியர் 1819-ல் இந்த விதியை அளித்தார். இதன்படி, "ஒத்த வடிவுள்ள சேர்மங்கள் யாவும் அதே மாதிரியான தனிமங்கள் அதே முறையில் இணைக்கப் பட்டவையாக இருக்கும்." அதாவது, ஒத்த வடிவமுள்ள சேர்மங்கள் ஒத்த வாய்பாடு (Formula) உடையவையாக இருக்கும். ஒத்த வடிவமுள்ள சேர்மங்கள் இரண்டினையும் கரைத்த கரைசலிலிருந்து படியும் படிகங்கள் (Crystals), கலவைப் படிகங்களாக (Mixed crystals) இருக்கும். மேலும், ஒரு சேர்மத்தின் பூரிதக் கரைசலில் மற்றொரு சேர்மத்தின் படிகத்தை வைத்தால் அது வளர்வதைக் காணலாம். இரண்டு ஒத்த வடிவமுள்ள சேர்மங்களில் ஒன்றின் மூலக்கூறு வாய்பாட்டிலிருந்து மற்றொன்றின் வாய்பாட்டை அறியலாம். ஒரு சேர்மத்தில் காணப்படும் தனிமங்களின் இணைதிறனும் மற்றச் சேர்மத்திலுள்ள தனிமங்களின் இணைதிறனும் ஒன்றாகவே இருக்கும்.

(உ-ம்): சின்க் ஆக்ஸைடும் (ZnO) பெரில்லியம் ஆக்ஸைடும் (BeO), பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டும் (K_2SO_4) பொட்டாசியம் செலினேட்டும் (K_2SeO_4), $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O$ என்ற பொட்டாஷ் ஆலமும் $(NH_4)_2\ SO_4 \cdot Al_2\ (SO_4)_3\ 24 \cdot H_2O$ என்ற அமோனியம் ஆலமும் ஒத்த வடிவுடையவையாகும்.

ஆனால், இவ் விதிக்கு விலக்காக அநேக உதாரணங்களும் உண்டு. பொட்டாசியம் பர்குளோரேட் ($KclO_4$), பேரியம் சல்ஃபேட்டுடன் ($BaSO_4$) ஒத்த வடிவுடையதாக இருப்பினும், வேறுபட்ட இணைதிறனையுடைய வாய்பாடுடையது. பொட்டாசியத்தின் இணைதிறன் ஒன்று; பேரியத்தின் இணைதிறன் இரண்டு.

சோடியம் நைட்ரேட் ($NaNO_3$), கால்சியம் கார்பனேட்டுடன் ($CaCO_3$) ஒத்த வடிவுடையதாக இருப்பினும், சோடியத்தின் இணைதிறன் ஒன்று; கால்சியத்தின் இணைதிறன் இரண்டு; நைட்ரஜனின் இணைதிறன் ஐந்து; கார்பனின் இணைதிறன் நான்கு.

மாதிரி

ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டும் காப்பர் சல்ஃபேட்டும் ($CuSO_4$) ஒத்த வடிவுடையவை. ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டில் கந்தகத்தின் (Sulphur) சதவிகிதம் 21·07. அதன் அணு எடையைக் கண்டுபிடி.

காப்பர் சல்ஃபேட்டின் வாய்பாடு $CuSO_4$ என்று கொடுக்கப் பட்டுள்ளது. ஒத்த வடிவுள்ள ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டின் வாய் பாடு கொடுக்கப்படாவிடினும் அது $FeSO_4$ என்றுதான் இருக்க வேண்டும்.

$$\text{மூலக்கூறு எடை} = Fe + S + 4[O] = 55{\cdot}85 + S + 64$$
$$= 119{\cdot}85 + S$$

$\frac{S}{119{\cdot}85+S} \times 100 = 21{\cdot}07$ என்று கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

எதிர்ப் பெருக்கலில்,

$$(119{\cdot}85 + S)\, 21{\cdot}07 = 100\, S$$
$$119{\cdot}85 \times 21{\cdot}07 + 21{\cdot}07\, S = 100\, S$$
$$S\, (100 - 21{\cdot}07) = 119{\cdot}85 \times 21{\cdot}07$$
$$78{\cdot}93\, S = 119{\cdot}85 \times 21{\cdot}07$$
$$S = \frac{21{\cdot}07 \times 119{\cdot}85}{78{\cdot}93} = 32$$

(c) ஆவர்த்தன அட்டவணையிலிருந்து (From the Periodic Table)

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் தனிமங்கள் பெரும்பாலும் அவைகளின் அணு எடைகளின் ஏறுவரிசையில் கிரமப்படுத்தி

வைக்கப்பட்டுள்ளன. அவ்வாறு வைக்கும்போது ஒரே இணை திறனுள்ள தனிமங்கள் எல்லாம் ஒரே பத்தியில் (Group) வருகின்றன. தனிமத்தின் குணத்திலிருந்து அதை ஆவர்த்தன அட்டவணையில் ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் சேர்க்கலாம்; அதன் பத்தியிலிருந்து அதன் இணைதிறனையும் அறியலாம்.

அணு எடை = சமான எடை × இணைதிறன் என்ற சமன்பாட்டிலிருந்து அணு எடையைக் கணக்கிடலாம். இம் முறையால் பல தனிமங்களின் அணு எடைகள் சரிப்படுத்தப்பட்டிருக்கின்றன.

(d) மூலக்கூறெடையிலிருந்தும் சமான எடையிலிருந்தும்

கொடுக்கப்பட்ட தனிமத்தை ஓர் ஆவியாக மாறும் சேர்மமாக மாற்றவேண்டும். அதன் ஆவி அடர்த்தியைக் கண்டுபிடித்து இரண்டால் பெருக்கினால் கிராம் மூலக்கூறெடை கிடைக்கும். (மூலக்கூறெடை கண்டுபிடிக்கும் முறைகளை முதல் அத்தியாயத்தில் காண்க.)

தனிமத்தின் சமான எடையை ஏதாவதொரு முறையில் சரிவரக் கணக்கிட்டுவைத்துக்கொள்ளல் வேண்டும்.

மூலக்கூறெடை கண்டுபிடிக்கப்பட்ட சேர்மம் ஒரு குளோரைடு என்றால்,

$$A + 35{\cdot}46n = M \quad\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$$E_n + 35{\cdot}46n = M \quad\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

A = அணு எடை, n = இணைதிறன், E = சமான எடை,

(A = En).

இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து nஐயும் Aஐயும் கணக்கிடலாம்.

மாதிரி

ஒரு தனிமத்தின் குளோரைடின் ஆவி அடர்த்தி 128. அதன் சமான எடை 49·9 என்றால் தனிமத்தின் அணு எடை என்ன?

ஆவி அடர்த்தி = 128

E = 49·9 மூலக்கூறெடை (M) = 2 × 128 = 256

(2) ஆவது சமன்பாட்டின்படி,

$$49{\cdot}9n + 35{\cdot}46n = 256$$

$$n(49{\cdot}9 + 35{\cdot}46) = 256$$

$$85{\cdot}36\,n = 256$$

$$n = \frac{256}{85{\cdot}36} = 3$$

$$\text{அணு எடை} = En = 49{\cdot}9 \times 3 = 149{\cdot}7$$

பௌதிக அளவைகளிலிருந்து (Physical measurements) அணு எடையைக் கணக்கிடுதல்

(a) **அணுக்கட்டு எண் (Atomicity) முறை:** மூலக்கூறுகள் ஒவ்வொன்றிலுமுள்ள அணு எண்ணிக்கைக்கு அணுக்கட்டு எண் என்று பெயர். ஓர் அணுவேயுள்ள மூலக்கூறுகள் ஹீலியம் (He), நியான் (Ne) போன்ற மந்த வாயுக்கள். இவைகளின் அணுக்கட்டு எண் ஒன்று. ஆக்ஸிஜன் (O_2), ஹைட்ரஜன் (H_2), நைட்ரஜன் (N_2) போன்ற வாயுக்களில் ஒரு மூலக்கூறு இரண்டு அணுக்கள் கொண்டது. ஆகையால், இவைகளின் அணுக்கட்டு எண் இரண்டு. ஓசோன் (Ozone) (O_3) போன்ற வாயுக்களில் மூன்று அணுக்கள் கொண்ட மூலக்கூறுகள் உள. இதனுடைய அணுக்கட்டு எண் மூன்று.

அணுக்கட்டு எண்ணை மூலக்கூறு வெப்ப எண்ணிலிருந்து (Molar heat) அறியலாம். அழுத்தம் மாறாத நிலையில் மூலக்கூறு வெப்ப எண் C_p என்றும், கன அளவு மாறாத நிலையில் மூலக் கூறு வெப்ப எண் C_v என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. $\frac{C_p}{C_v} = r$ என்று குறிப்பிடப்பட்டிருக்கிறது. ஒரு வாயுவை எடுத்துக்கொண்டு C_pஐயும் C_vஐயும் கணக்கிட்டு வைத்துக் கொள்ள வேண்டும். $r = 1{\cdot}66$ என்றால் அணுக்கட்டு எண் ஒன்று எனத் தெரிந்துகொள்ள வேண்டும்; $r = 1{\cdot}4$ என்றால் அணுக்கட்டு எண் இரண்டு எனத் தெரிகிறது; $r = 1{\cdot}33$ எனில் அணுக்கட்டு எண் மூன்று என அறியலாம்.

$$\text{ஒரு தனிமத்தின் அணு எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறெடை}}{\text{அணுக்கட்டு எண்}}$$

குறிப்பு : இம் முறை, வாயுநிலையிலுள்ள தனிமங்களுக்கே பொருந்தும். முக்கியமாக மந்த வாயுக்களின் அணு எடை இம் முறையில் கணக்கிடப்படுகிறது.

(b) கானிசாரோ முறை (Cannizzaro's Method) : இம் முறை அலோகங்களுக்கே (Non-metals) பொருந்தும். ஒரு தனிமத்தின் ஆவியாக மாறக்கூடிய பல சேர்மங்களை எடுத்துக் கொண்டு அவைகளின் மூலக்கூறு எடைகளை முன் அத்தியாயத்தில் கூறியபடி கண்டுபிடிக்க வேண்டும். ஒவ்வொரு சேர்மத்திலும் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையில் தனிமத்தின் எடை எவ்வளவு என்பதைப் பகுப்பு முறையால் கணக்கிட்டு அறிந்துகொள்ளவேண்டும். குறிக்கப்பட்ட தனிமத்தின் எடைகளில் எது குறைவாக உள்ளதோ அதுவே அதன் அணு எடையாகும். எடுத்துக்கொண்ட சேர்மங்கள் எல்லாவற்றிலும் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அணு எடை இருந்தால், குறைந்த அளவு தனிம எடையை 1,2 போன்ற சிறிய எண்ணால் வகுத்தால் அணு எடை கிடைக்கும்.

கானிசாரோவின் கோட்பாட்டின் வரைவிலக்கணம் : 'ஒரு தனிமத்தின் பல சேர்மங்களின் கிராம் மூலக்கூறு எடைகளில் காணப்படும் தனிமத்தின் எடைகளில் மிகக் குறைந்த எடையே அதன் அணு எடையாகும். சில சமயம் அது அவ்வாறு கிடைத்த எடையின் கீழ்மடங்கியாக (Sub-multiple) இருக்கும்.'

மாதிரி

நைட்ரஜன் சேர்மங்கள் பலவற்றின் மூலக்கூறு எடைகளும், பகுப்பிற்குப் பின் நைட்ரஜன் தனிமத்தின் எடையும் இங்கே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன :

	மூலக்கூறு எடை	நைட்ரஜன் எடை
நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு (Nitrous oxide)	44	27·98
ஈதைல் நைட்ரேட் (Ethyl nitrate)	91	14·01
அமோனியா (Ammonia) NH_3	17	13·99
சையனோஜன் (Cyanogen)	52	27·98

தனிமத்தின் குறைந்த எடை 14 ஆகும். இதுவே நைட்ரஜனின் அணு எடையாகும்.

(c) **நிறைநிரல் வரையி** (Mass spectrograph) **முறை:** குறைந்த அழுத்தத்திலுள்ள ஓர் ஆவியின் வழியாக மின் இறக்கம் (Electrical discharge) செய்தால் சில மூலக்கூறுகளும் அணுக்களும் அவைகளின் எலெக்ட்ரான்களை (Electrons) இழக்கின்றன. இதனுல் அவைகள் நேர் மின் அயனிகள் கொண்ட நேர் மின் கதிர்களாக (Positive rays) மாறி எதிர் மின் வாயை (Cathode) நோக்கிப் பாய்கின்றன. இப்பொழுது இந்த எதிர் மின்வாயில் ஒரு துளை இருப்பின் அதன் வழியாக நேர் மின்கதிர்கள் வெளியில் வருகின்றன. இந்தக் கதிர்கள் நிலை மின்புலத்தாலும் (Electrostatic field) காந்தப் புலத்தாலும் (Magnetic field) திசைவிலக்கம் செய்யக்கூடியவை. இக் கதிர்களில் வேகமாகப் போகும் துகள்களும் மெதுவாகப் போகும் துகள்களும் இருக்கின்றன. இத் துகள்களின் திசைவிலகல் (Deflection), அவைகளின் மின்னேட்டத்துக்கும் (Charge) நிறைக்கும் (mass) உள்ள விகிதத்தைப் பொறுத்தது $\left(\alpha \dfrac{C}{m}\right)$. இந்தக் கதிர்களை ஓர் ஒளிப்படத் தட்டின் (Photographic plate) மேல் விழச்செய்கிருர்கள். துகள்களின் நிறைக்குத் தகுந்தவாறு ஒளிப்படத் தட்டில் அளவுக் கோடுகள் வரையப்பட்டிருக்கின்றன. இதிலிருந்து, விழுந்த துகளின் எடையைக் கண்டறியலாம். ஒரு தனிமத்தில் பல ஐசோடோப்புகள் இருந்தால் அவைகளின் நிறைக்கும் அளவுக்கும் தகுந்தவாறு ஒளிப்படத் தட்டில் முத்திரைகள் காணப்படும். இவைகளிலிருந்து தனிமத்தின் சராசரி அணு எடையைக் கண்டுபிடிக்கலாம். இதுவும் வேதிமுறையில் காணப்படும் அணு எடையும் ஒன்ருக இருப்பதைக் காணலாம்.

இம் முறையில் மிகச் சிறிய அளவு தனிமமே தேவைப்படுகிறது.

வேதி வாய்பாடுகளும் சமன்பாடுகளும்
(Chemical Formulae and Equations)

சமன்பாடு எழுதுவதற்குமுன் வினையில் பங்கு பெறும் பொருள்கள் (Reactants) யாவை என்பதைம், வினையால் விளையும் பொருள்களின் (Products) பெயரையும் தெரிந்துகொள்ள வேண்டும். பங்கு பெறும் பொருள்களின் வாய்பாட்டை இடது பக்கத்திலும், விளைபொருள்களின் வாய்பாட்டை வலது பக்கத்திலும் எழுதுகிரேம். இவை இரண்டையும் சமநிலைக் குறி

யாலோ, அம்புக் குறியாலோ சேர்த்து இருபக்கத்தையும் சமப் படுத்த வேண்டும்.

சமன்பாடானது வினைகளுக்கு வேண்டிய நிபந்தனைகளைப் பற்றியோ, எந்த நிலையில் வினை நடக்கிறது என்பதைப் பற்றியோ கூறுவதில்லை. ஆனால், சமன்பாட்டில் இடது பக்கமுள்ள அணுக்கள் யாவும் வலது பக்கத்திலும் காணவேண்டும். அது மட்டு மன்றி ஒவ்வொன்றின் எண்ணிக்கையும் வாய்பாடு மூலம் பார்த்தால் இருபக்கங்களிலும் சரியாக இருக்க வேண்டும். ஒரு வாய்பாடு (Formula) ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடையைக் குறிக்கும். உலோகங்களைக் குறிக்க அணுவின் வாய்பாட்டை எழுதுவது வழக்கம். ஏனென்றால், அவை அணுவாகத் தனித்திருக்கக் கூடியவை. பெரும்பாலும் வாயு நிலையிலுள்ள அலோகத் தனிமங்களின் அணுக்கள் தனித்து நிற்க இயலாதவை. மூலக் கூறுகளாகவே இருக்க முடியுமாதலால் அவைகளை மூலக்கூறு வாய்பாடு மூலமாகவே சமன்பாடுகளில் உணர்த்துகிறோம். ஒரு சேர்மத்தின் கிராம் மூலக்கூறு எடை வேண்டுமென்றால் அதன் வாய்பாட்டை எழுதி, அதிலுள்ள அணுக்களின் எடைகளை யெல்லாம் கூட்டினால், அக் கூட்டுத் தொகையே கிராம் மூலக் கூறெடையாகும்.

மாதிரி - 1

பொட்டாசியம் குளோரேட்டில் பொட்டாசியத்தின் எடைச் சதவிகிதம் என்ன ?

பொட்டாசியம் குளோரேட்டின் வாய்பாடு $KClO_3$

மூலக்கூறெடை $39{\cdot}1 + 35{\cdot}5 + 48 = 122{\cdot}6$

(K) (Cl) (O_3)

$$\text{பொட்டாசியத்தின் சதவிகிதம்} = \frac{39{\cdot}1}{122{\cdot}6} \times 100 = 31{\cdot}9$$

மாதிரி - 2

ஒரு சேர்மத்தில் சோடியம் 32·38 சதவிகிதமும், கந்தகம் 22·57 சதவிகிதமும், ஆக்சிஜன் 45·05 சதவிகிதமும் உள. அதன் மூலக்கூறெடை 142 என்றால் அதன் வாய்பாடு என்ன ?

சோடியத்தின்	அணு எடை	23
கந்தகத்தின்	அணு எடை	32·07
ஆக்சிஜனின்	அணு எடை	16

சோடியம், கந்தகம், ஆக்ஸிஜன் இவைகளின் அணு விகிதங்கள் முறையே $\frac{32 \cdot 38}{23} = 1 \cdot 408$; $\frac{22 \cdot 57}{32 \cdot 07} = 0 \cdot 704$;

$$\frac{45 \cdot 05}{16} = 2 \cdot 816$$

1·408, 0·704, 2·816 என்பவற்றை அவைகளுள் சிறிய எண்ணால் வகுத்தால் 2 : 1 : 4 என்ற விகிதம் கிடைக்கிறது. இவ் விகிதங்களிலிருந்து Na_2SO_4 என்பது விகித வாய்பாடாகிறது (Empirical formula). இதன் வாய்பாட்டு எடை (Formula weight) 142 ஆகும். கொடுக்கப்பட்ட மூலக்கூறு எடையும் 142. ஆகையால், இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடும் Na_2SO_4தான்.

வினாக்கள்

1. சமான எடை என்றால் என்ன ?

64·9 கிராம் எடையுள்ள ஓர் உலோகம் 22·4 லிட்டர் ஹைட்ரஜனைத் தி. வெ. அ.-வில் ஒரு நீர்த்த அமிலத்திலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. அதன் சமான எடை என்ன ? அதே உலோகத்தின் குளோரைடின் ஆவி அடர்த்தி 69·4 என்றால் உலோகத்தின் அணு எடை என்ன ?

[இராஜஸ்தான், 1959]

2. 0·5582 கிராம் உலோகம் 0·722-கிராம் குளோரைடைக் கொடுக்கிறது. அதன் வெப்ப எண் 0·059 கலோரி. அந்த உலோகத்தின் சரியான அணு எடை என்ன ?.

3. ஓர் உலோகக் குளோரைடில் 86·75 % குளோரின் இருக்கிறது. அதனுடைய ஆவி அடர்த்தி 42; அதன் வெப்ப எண் 0·41. அந்த உலோகத்தின் அணு எடையையும் இணை திறனையும் கண்டுபிடி.

4. 0·4591 கிராம் உலோக ஆக்ஸைடு ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தால் 0·3379 கிராம் உலோகத்தைத் தருகிறது. அது சாதாரண ஆலத்துடன் (Alum) ஒத்த வடிவுடைய கார இரட்டை உப்பு (Alkali double salt) ஒன்றைச் சேர்க்கை மூலம் உருவாக்குகிறது. உலோகத்தின் அணு எடை என்ன?

5. ஒத்த வடிவுடைமை (Isomorphism) என்றால் என்ன? அதன் கோட்பாடு என்ன? அதனால் பௌதிக வேதியியலின் அளவைகளில் ஏற்பட்ட பயன் என்ன?

6. ஒரு கிராம் மூவிணைதிறன் (Trivalency) உள்ள உலோகம் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் 1·3 கிராம் ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது. அதனுடைய அணு எடையையும் வெப்ப எண்ணையும் கண்டுபிடி.

7. கிராம் மூலக்கூறு கன அளவு என்றால் என்ன? 2·85 கிராம் எடையுள்ள ஒரு வாயு 29°C, 750 மி.மீ. இரச அழுத்தத்தில் 3·80 லி. கன அளவை நிரப்புகிறது. அதன் கிராம் மூலக்கூறு எடை என்ன?

3. ஆவர்த்தன அட்டவணையும் அணுவின் அமைப்பும்

(Periodic Table and Atomic Structure)

தொகுத்துப் பாகுபாடு செய்வதன் (Classification) முக்கிய நோக்கம், நாம் சோதனை வாயிலாகவும் அனுபவத்தின் வாயிலாகவும் கண்டறிந்தவைகளை முறைப்படி நன்கு அறிவதற்கேயாகும். ஒவ்வொரு தனிமத்தின் அல்லது சேர்மத்தின் பௌதிக, இரசாயனக் குணங்களை மனத்தில் வைத்துக்கொள்வது என்பது கடினமானது. ஆகையால், ஒத்த குணமுடைய தனிமங்களையெல்லாம் ஒருங்குசேர்த்து, அவைகளை ஒரு பகுதியின்கீழ்க் கொண்டுவந்து அறிந்துகொள்வது சுலபமானதாகும்.

லாவாய்சியர் (Lavoisier) என்ற விஞ்ஞானியே முதன் முதலில் உலோகம் (Metal), அலோகம் (Non-metal) எனப் பிரித்துத் தனிமங்களின் குணங்களை அறிய முற்பட்டார்.

உலோகத்திற்கும் அலோகத்திற்குமுள்ள பொதுவான வேற்றுமைகளாவன (Differences) :

உலோகங்கள் (Metals)	அலோகங்கள் (Non-metals)
பௌதிகக் குணங்கள்	**பௌதிகக் குணங்கள்**
1. உலோகங்களில் இரசத்தைத் (Mercury) தவிர மற்றவை திடப்பொருள்கள்.	1. அலோகங்கள் திடப்பொருள்களாகவும் வாயுப்பொருள்களாகவும் இருக்கின்றன. புரோமின் (Bromine) மாத்திரம் திரவநிலையில் உள்ளது.

உலோகங்கள் (Metals)	அலோகங்கள் (Non-metals)
2. இவை பளபளப்பானவை; மெருகு ஏற்றலாம்.	2. இவைபளபளப்பானவை அல்ல; மெருகு ஏற்ற முடியாது.
3. இவைகளின் அடர்த்தி (Density) அதிகம்.	3. இவைகளின் அடர்த்தி குறைவு.
4. கொதி நிலையும் (B.P.) உருகு நிலையும் (M.P.) அதிகம்.	4. கொதி நிலை, உருகு நிலை குறைவு.
5. கடினமானவை; வளைக்கக்கூடியவை; தகடாக்க வல்லவை.	5. மிருதுவானவை; ஒடித்தால் தூளாகிவிடும்.
6. அழுத்தமும் பலமும் பொருந்தியவை.	6. அழுத்தமும் பலமும் அற்றவை.
7. தட்டினால் உலோக ஒலி கேட்கும்.	7. தட்டினால் ஒலி கேட்காது.
8. வெப்ப, மின் எளிதில் கடத்திகள் (Conductors)	8. வெப்ப,மின் அரிதில்கடத்திகள் (Non-conductors).
9. இரசக்கலவையும் (Amalgam) உலோகக் கலவையும் (Alloy) தரக்கூடியவை.	9. இரசக்கலவை, உலோகக்கலவைகள் தாரா.
10. விசேஷமான தனிமப் புறவேற்றுமை (Allotropy) காட்டுவதில்லை.	10. விசேஷமான புறவேற்றுமையைக் காட்டுகிறது.
11. ஓரணு (Monoatomic) ஆவியாக மாறக் கூடியவை.	11. பல்லணு (Polyatomic) ஆவியாக மாறுபவை.

உலோகங்கள் (Metals)	அலோகங்கள் (Non-metals)
வேதிக் குணங்கள்	**வேதிக் குணங்கள்**
1. இவை நேர்மின் (Electro-positive) குணமுடையவை. எலெக்ட்ரான்களை இழந்து நேர்மின் அயனிகளைத் (Ions) தருகின்றன.	1. எதிர்மின் (Electronegative) குணம் உடையவை. எலெக்ட்ரான்களை ஏற்று எதிர்மின் அயனிகளாக மாறுகின்றன.
2. நீர்த்த அமிலங்களில் கரைந்து ஹைட்ரஜனை இடப் பெயர்ச்சி செய்கின்றன.	2. நீர்த்த அமிலங்களில் கரைவதில்லை.
3. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றும் அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து ஆக்ஸி-அமில உப்புகளைத் (Oxyacid salts) தருகின்றன.	3. ஆக்ஸிஜன் ஏற்றி அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து ஆக்ஸைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.
4. காரக் குணமுள்ள (Basic) ஆக்ஸைடுகள் உண்டாகின்றன.	4. அமில ஆக்ஸைடுகள் உண்டாகின்றன.
5. ஆவியாக மாற இயலாத திடக் குளோரைடுகள் உண்டாகின்றன; இவை அநேகமாக நீருடன் வினைபுரிவதில்லை.	5. ஆவியாக மாறக்கூடிய திரவக் குளோரைடுகள் கிடைக்கின்றன; இவை நீருடன் வினைபுரிந்து முழுதும்சிதைவடைகின்றன.
6. ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து நிலையில்லாத ஹைட்ரைடுகளை சிரமத்துடன் கொடுக்கின்றன.	6. நிலையுள்ள ஹைட்ரைடுகள் சுலபமாகக் கிடைக்கின்றன.
7. அணைவு (Complex) உப்புகளைத் தருகின்றன. இவ்வுப்புகளில் உலோகம் எதிர்மின் அணைவு அயனியின் பாகமாக இருக்கலாம்.	7. அணைவு உப்புகளைத் தருவதில்லை.

உலோகப் போலிகள் (Metalloids)

ஆர்சனிக் (As), ஆன்டிமோனி (Sb), செலினியம் (Se), டெல்லூரியம் (Te) போன்ற தனிமங்கள் உயர்ந்த அடர்த்தியுள்ளவை. உலோகம்போல் பளபளப்புள்ளவை. உலோகக் கலவை தருகின்றன. வெப்பத்தையும் மின்சக்தியையும் கடத்துகின்றன. நிலையற்ற ஹைட்ரைடுகளைத் தருகின்றன.

ஆனால், இவை குறைந்த உருகுநிலையும் கொதிநிலையும் உடையவை. எளிதில் தூளாகக்கூடியவை. புறவேற்றுமை உடையவை. அமில ஆக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன. இவைகளின் குளோரைடுகள் சுலபமாக நீருடன் வினைபுரிந்து சிதைவடைகின்றன.

முதலிலே குறிப்பிட்ட குணங்களில் உலோகங்கள் போலவும், பின்னால் குறிப்பிட்ட குணங்களில் அலோகங்கள் போலவும் நடந்துகொள்ளுகின்றன. இம்மாதிரி உலோக, அலோகக் குணங்களை ஒருங்கே பெற்றுள்ள தனிமங்களுக்கு உலோகப் போலிகள் எனப் பெயரிட்டிருக்கின்றனர்.

இதிலிருந்து நாம் அறிந்துகொள்வது யாதெனில், உலோக-அலோகங்களின் வேற்றுமைகள் இறுதி வாய்ந்தவை அல்ல என்பதே.

டாபரீனரின் மும்மை விதி (Dobereiner's Law of Triads)

1829-ல் டாபரீனர் என்பவர், தனிமங்களின் அணு எடைக்கும் அவைகளின் குணங்களுக்கும் உள்ள உறவை முதன் முதலாக விவரித்தார். அவர் கூறியபடி, ஒத்த பௌதிக, இரசாயனக் குணங்களைக் கொண்ட தனிமங்களை மும்மை மும்மைகளாகப் பிரிக்கலாம். உதாரணமாக: இரும்பு,

முதல் தனிமம்	Fe (56)	Li (7)	Ca (40)	S (32)	Cl(35·5)
இரண்டாம் தனிமம்	Co (59)	Na (23)	Sr (87)	Se (78)	Br (80)
மூன்றும் தனிமம்	Ni (59)	K (39)	Ba (137)	Te (125)	I (127)
சராசரி மதிப்பு	58	23	88	78·3	81

அட். *3 - 1* மும்மை விதி.

கோபால்ட், நிக்கல் (Fe - Co - Ni) ஒரு மும்மை; கால்சியம், ஸ்டிரான்டியம், பேரியம் (Ca - Sr - Ba) ஒரு மும்மை; கந்தகம், செலினியம், டெல்லூரியம் (S - Se - Te) ஒரு மும்மை; குளோரின், புரோமின், அயொடின் (Cl - Br - I) ஒரு மும்மை எனக் கூறினார்.

ஒவ்வொரு மும்மையிலுமுள்ள மூன்று தனிமங்களின் அணு எடை சற்றேறக்குறைய ஒன்றாக இருக்கும் அல்லது நடுவே உள்ள தனிமத்தின் அணு எடை மற்ற இரண்டு தனிமங்களின் அணு எடைகளின் இடைநிலையாக (Mean) இருக்கும்.

இந்த விதி சரியாக வரவில்லை. இருப்பினும், அணு எடைக்கும் அவைகளின் குணங்களுக்கும் உறவு உண்டு என்பதனை முதன்முதலாக வலியுறுத்தியது.

நியூலண்டின் எட்டெண் விதி (Newland's Law of Octaves)

1864-ல் நியூலண்டு என்பவர் தனிமங்களை அணு எடைகளின் ஏறுவரிசையில் எழுதினார். எழுதிப்பார்த்ததில் முதலாவதும் எட்டாவதும், இரண்டாவதும் ஒன்பதாவதும், மூன்றாவதும் பத்தாவதும்......... ஒத்த குணங்களுடையவையாக இருப்பதைக் கண்டார். இதற்கு எட்டுகள் விதி என்று பெயரிட்டார். இசையில் (சரிகமபதநிச) ஒன்றாவது எழுத்தும் எட்டாவது எழுத்தும் ஒன்றாக இருப்பதை ஒத்தது என்பதற்காக அதற்கு அந்தப் பெயரை இட்டார். உதாரணமாக, லித்தியமும் சோடியமும், பெரில்லியமும் மெக்னீஷியமும் ஒத்த குணமுடையவை. இந்தப் பாகுபாட்டு முறையும் திருப்தியளிக்கவில்லை. ஏனென்றால், நியூலண்டு அவர் காலத்தில் கண்டுபிடிக்காத தனி

தனிமம்	Li	Be	B	C	N	O	F
அணு எடை	7	9	11	12	14	16	19
தனிமம்	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
அணு எடை	23	24	27	28	31	32	35·5

அட். 3 - 2 எட்டெண் விதி.

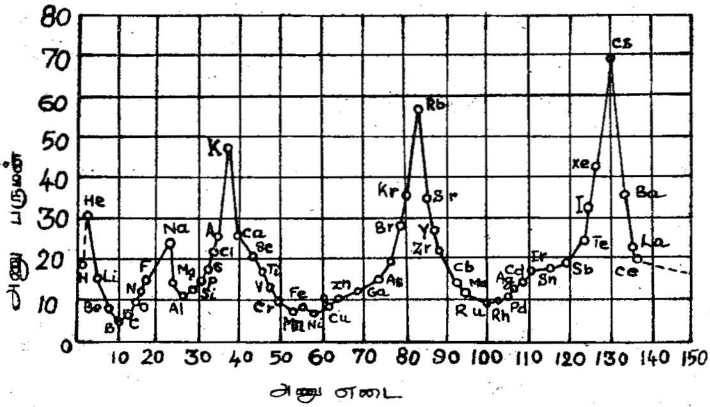
மங்களுக்கு இடம் விடவில்லை. இருப்பினும், இவரே ஒரே பத்தியிலுள்ள (Vertical group) தனிமங்கள் ஒத்த குணமுடையவை என்பதை முதலில் சுட்டிக்காட்டியவர் ஆவார்.

லோதர் மேயரின் அணுக் கன அளவு வரைகோடு (Lothar Meyer's Atomic Volume Curve)

1869ஆம் ஆண்டில் லோதர் மேயர் என்பவர் அணு எடையையும் அணுக் கன அளவையும் சம்பந்தப்படுத்தி ஒரு வரைகோடு வரைந்தார்.

$$\text{அணுக் கன அளவு} = \frac{\text{ஒரு தனிமத்தின் கிராம் அணு எடை}}{\text{தனிமத்தின் திடநிலையில் அடர்த்தி}}$$

இந்த வரைகோட்டிற்கு அணுக் கன அளவு வரைகோடு எனப் பெயர். இவ் வரைகோட்டில் லித்தியத்திலிருந்து (Li) போரானுக்குக் (B) கோடு இறங்குகிறது. பிறகு போரானிலிருந்து கார்பனுக்கும் (C), நைட்ரஜனுக்கும் (N), ஃப்புளோரினுக்கும் (F) ஏறி, கடைசியில் சோடியத்தை (Na) அடைகிறது. சோடியத்தி



அணுப் பருமன் வரைகோடு.

லிருந்து இறங்கி அலுமினியத்திற்கு (Al) வந்து, பிறகு பாஸ்பரஸ் (P), குளோரின் (Cl) வழியே பொட்டாசியத்தை (K) அடைகிறது. இவ்வாறு வரைகோட்டின் உச்சியில் லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம், ருபீடியம் (Rb), சீசியம் (Cs) என்ற தனிமங்கள் இருப்பதைக் காண்கிறோம். இவைகளெல்லாம் ஒத்த குணமுடையவை.

இவ்வாறு இந்த வரைகோட்டின் அடியிலிருப்பவையும் ஒத்த குணமுடையவை; ஒரே மாதிரி இடங்களிலிருப்பவையும் ஒத்த குணமுடையவை. இவ்வாறு லோதர் மேயர், அணுக் கன அளவு வரைகோட்டின் மூலம் தனிமங்களின் குணங்களின் ஆவர்த்தன (Periodicity) ஒழுங்கைக் காட்டினார். ஆனால், அவரும் அவர் காலத்தில் கண்டுபிடிக்காத தனிமங்களுக்குத் தனி இடம் ஒதுக்கவில்லை.

மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன விதி (Mendeleef's Periodic Law)

அவருடைய ஆவர்த்தன விதியாவது: "தனிமங்களின் பௌதிக, இரசாயனக் குணங்களும் அவைகளின் சேர்மங்களின் குணங்களும் அவைகளின் அணு எடைகளின் ஆவர்த்தனச் சடங்குகளே (Functions)."

தனிமங்களை அணு எடைகளின் ஏறுவரிசையில் ஒழுங்கு படுத்தி எழுதியதோடல்லாமல், ஒத்த குணமுடைய தனிமங்களை ஒரு பத்தியில் வரும்படியும் அவர் செய்தார். அது பின்னே காட்டியுள்ளபடி அட்டவணை முறையில் பகுக்கப்பட்டிருந்த தால் அதற்கு மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன அட்டவணை (Mendeleef's Periodic Table) எனப் பெயரிடப்பட்டது. அவர் 1872-ல் கொடுத்த அட்டவணை பின்னால் உள்ளது.

அந்த அட்டவணையின் வாயிலாக அவரது முக்கிய முடிவுகள் :

1. தனிமங்களை அவைகளின் அணு எடையின்படி வரிசைப்படுத்தினால், அவைகளின் குணங்கள் ஆவர்த்தனமாகி (Periodical) அடுத்து அடுத்து வருவதைக் காணலாம். உதாரணமாக, லித்தியமும் சோடியமும் (Li, Na); பெரிலியமும் மெக்னீஷியமும் (Be, Mg); போரானும் அலுமினியமும் (B, Al); கார்பனும் சிலிகனும் (C, Si); நைட்ரஜனும் பாஸ்பரஸும் (N, P); ஆக்ஸிஜனும் சல்ஃபரும் (O, S); ஃபுளோரினும் குளோரினும் (F, Cl) ஒத்த குணமுடையவையாக இருப்பதைக் காணலாம்.

2. இரசாயனக் குணங்களில் ஒத்துள்ள தனிமங்களின் அணுஎடை கட்டத்தட்ட ஒன்றாக இருக்கும் அல்லது ஒரேசீராக ஏறுவரிசையில் இருக்கும். (உ-ம்): போரானும் அலுமினியமும்

தொடர்	பத்தி I — R_2O	பத்தி II — RO	பத்தி III — R_2O_3	பத்தி IV RH_4 RO_2
1	H1			
2	Li7	Be9·4	B11	C12
3	Na23	Mg24	Al27·3	Si28
4	K39	Ca40	?44	Ti48
5	(Cu63)	Zn65	?68	?72
6	Rb85	Sr87	?Yt88	Zr90
7	(Ag108)	Cd112	In113	Sn118
8	Cs133	Ba137	?Di138	?Ce140
9				
10			?Er178	?La180
11	(Au199)	Hg200	Ti204	Pb207
12				Th231

பத்தி V	பத்தி VI	பத்தி VII	பத்தி VIII
RH_3	RH_2	RH	—
R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
N14	O16	F19	
P31	S32	Cl35·5	
V51	Cr52	Mn55	Fe56 Co59 Ni59 Cu63
As75	?Se78	Br80	
Cb94	Mo96	?100	Ru104 Rh104 Pd106 Ag108
Sb122	Te125	I127	
Ta182	W184		Os195 Ir197 Pt198 Au199
Bi208			
	U240		

மெண்டலீஃபின் வகையீடு.

(B, Al) ; கார்பனும் சிலிகனும் (C, Si) ; இரும்பு, கோபால்ட், நிக்கல் (Fe,Co,Ni)—இவை மூன்றின் அணு எடைகளும் ஒத்து இருக்கின்றன.

3. தனிமங்களை அணு எடைக்குத் தகுந்தாற்போல் வரிசைப்படுத்தும்போது, மெண்டலீஃப், ஒரே பத்தியில் (Same period) இருப்பவை ஒரே இணைதிறனுடையவையாக இருப்பதைக் கண்டார்.

4. இயற்கையில் பரவலாகக் கிடைக்கும் தனிமங்கள் குறைந்த அணு எடையுள்ள தனிமங்கள். (உ-ம்): ஆக்ஸிஜன், அலுமினியம் (Al), சிலிகன் (Si) முதலியவை. இவைகளை அடையாளத் தனிமங்கள் (Typical elements) என அவர் அழைத்தார்.

5. அணு எடையிலிருந்து ஒருவாறு தனிமத்தின் குணத்தை முன்கூட்டியே கூறலாம் என்பதனை மெய்ப்பித்துக் காட்டினர். முதலில் அடுத்தடுத்து வந்த 8ஆவது தனிமம் ஒத்த குணத்துடன் இருப்பதையும், போகப்போக அடுத்தடுத்த 18ஆவது தனிமம் ஒத்த குணமாயிருப்பதையும், போகப்போக இந்த இடைத்தூரம் அதிகமாவதையும் கண்டார். மனம் சளைக்காமல் ஒத்த குணம் உள்ளவைகளை ஒரே பத்தியில் (Group) வைத்ததோடல்லாமல், போரான், அலுமினியம், சிலிகன் போன்ற தனிமங்களுக்குக் கீழ்வரிசையில் (Period) முறையே அவைகளை ஒத்த தனிமங்கள் கண்டுபிடிக்கப்படலாம் என்றும் முன்கூட்டியே கூறினர்; அவைகளுக்காக இடங்களையும் ஒதுக்கிவைத்தார். இவ்வாறாக முன்னமே கண்டுபிடிக்கப்படாத தனிமங்களுக்குக்கூட அவரது அட்டவணையின் உதவியால் குணங்களைக் கூறமுடிந்தது. அவர் கூற்றுக்கேற்ப அவரது காலத்திலேயே ஏக போரான் (Ekaboron) என்று குறிப்பிட்ட இடத்திற்கு ஸ்காண்டியம் (Scandium) எனும் தனிமத்தையும், ஏக அலுமினியம் (Ekaaluminium) என்று குறிப்பிட்ட இடத்திற்கு காலியம் (Gallium) எனும் தனிமத்தையும், ஏகசிலிகன் (Ekasilicon) என்று குறிப்பிட்ட இடத்திற்கு ஜெர்மேனியம் (Germanium) எனும் தனிமத்தையும் கண்டுபிடித்தனர்.

6. அடுத்துள்ள தனிமத்தின் குணத்திலிருந்து ஒரு தனிமத்தின் அணு எடையைச் சரிசெய்யலாம் என்று நிரூபித்தார். அவர் காலத்தில் வனேடியத்திற்கு (Vanadium) அணு எடை 54 என்று இருந்தது. அது டைட்டேனியத்திற்கும்

(Titanium)(அணு எடை 48) குரோமியத்திற்கும் (Chromium) (அணு எடை 52) நடுவிலுள்ள தனிமம். ஆகையால், அதன் அணு எடை தவறானது எனக் கணித்தார்; பிறகு சோதித்துப் பார்த்ததில் அது 50·94 எனக் கண்டார்.

இண்டியம் (Indium) என்ற தனிமத்திற்கு வின்க்லர் (Winklar) என்பவர் அணு எடை 76 என்றார். அதன் சமான எடை 38 ஆகும்; ஆகையால், அதன் இணைதிறன் இரண்டு என்றார். இது சரியென்றால் ஆர்சனிக்கிற்கும் (அணு எடை 75) செலினியத்திற்கும் (அணு எடை 78) நடுவில் இண்டியம் வரவேண்டும். ஆனால், அங்கு மெண்டலீஃப் இடம் விட்டுவைக்கவில்லை. அதன் குணம் அலுமினியத்தை ஒத்திருக்கிறது; அலுமினியத்தைப் போலவே In_2O_3 என்ற ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது. ஆகையா அதன் இணைதிறன் மூன்றாகத்தான் இருக்கவேண்டும் எ மெண்டலீஃப் உறுதியுடன் கூறி, அதன் அணு எடை $38 \times 3 = 114$ என வரையறுத்தார். காலியத்திற்குக் கீழேயுள்ள விடப்பட்ட இடத்தில் அதை வைத்தார். இதுவே சரியான இடம் என்று இன்று கருதப்படுகிறது. வரிசையில் (Period) காட்மியத்திற்கும் (அணு எடை 112·4) டின்னுக்கும் (அணு எடை 118·7) நடுவில் இருக்கிறது.

இதுபோலவே முதலில் பெரிலியத்தின் இணைதிறன் மூன்று என்றனர். சமான எடை 4·5 ஆகையால் அணு எடை $4{\cdot}5 \times 3 = 13{\cdot}5$. இது கார்பன் (அணு எடை 12), நைட்ரஜன் (அணு எடை 14) இவைகளின் மத்தியில் வரவேண்டும்; அங்கு இடமில்லை. மெண்டலீஃப் அதற்கு இணைதிறன் இரண்டாகத் தான் இருக்க வேண்டுமென்றார்; ஆகையால், அதன் அணு எடை $4{\cdot}5 \times 2 = 9$. லித்தியத்திற்கும் (அணு எடை 6·94) போரானுக்கும் (அணு எடை 10·81) நடுவிலுள்ள வெற்றிடத்தில் அதனை வைத்தார். இதுவே சரியென்று பின்னால் ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டது.

தற்கால ஆவர்த்தன அட்டவணை
(Modern Periodic Table)

ஏழு வரிசைகளும் (Period) ஒன்பது பத்திகளும் (Group) கொண்டது இது.

1. முதல் வரிசையில் (Period) ஹைட்ரஜனும் ஹீலியமும் தாம் இருக்கின்றன.

2. இரண்டாவது வரிசையில் எட்டுத் தனிமங்கள்தாம் உண்டு. அவை Li, Be, B, C, N, O, F, Ne ஆகும். நியானைத் (Ne) தவிர மற்றவைகளை இணைக்கும் தனிமங்கள் (Bridge elements)

பத்தி	I	II	III	IV	V	VI	VII
2 வது வரிசை	Li	Be	B	C	N	O	F
3 வது வரிசை	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

அட் 3 - 4 மூலைவிட்ட உறவு

எனக் கூறுவர். படத்தில் காட்டியபடி அடுத்த வரிசையில் உள்ள தனிமங்களுடன் அவை உறவு கொண்டவை. இந்த உறவை மூலைவிட்ட உறவு (Diagonal relationship) எனக் கூறுவர். படத்தில் காட்டியபடி லித்தியமும் மெக்னீஷியமும், பெரிலியமும் அலுமினியமும், போரானும் சிலிகனும், கார்பனும் பாஸ்பரஸும், ஆக்சிஜனும் குளோரினும் சில குணங்களில் ஒத்து இருக்கின்றன.

அதே இரண்டாவது வரிசையில் இரசாயனக் குணம் மெதுவாக மாறுவதையும் காணலாம். லித்தியம் ஒரு வீரிய நேர்மின் தனிமமாக உள்ளது. பெரிலியம் சற்றுக் குறைந்த நேர்மின் தனிமம். போரானின் நேர்மின் தன்மை குறைந்து, கார்பன் வந்தவுடன் அது நடுநிலையை அடைகிறது. பிறகு எதிர்மின் குணம் தலைதூக்கி, நைட்ரஜன் குறைந்த எதிர்மின் தன்மையதாகவும், ஆக்சிஜன் அதைவிடச் சற்று அதிக எதிர்மின் (Electronegative) தன்மையதாகவும், ஃபுளோரின் வீரிய எதிர்மின் தன்மையதாகவும் உள்ளன. அது போலவே ஹைட்ரஜனைப் பற்றிய இணைதிறனும் மாறுவதைக் கீழே காணலாம் :

I	II	III	IV	V	VI	VII
LiH	B_eH_2	BH_3	CH_4	NH_3	H_2O	HF

3. மூன்ருவது வரிசையிலும் எட்டுத் தனிமங்களே உள. இவை தாங்கள் இருக்கும் பத்தியை (Group) நன்கு உணர்த்துவதால் அவைகளை அடையாளத் தனிமங்கள் (Typical elements) என அழைத்தனர்.

இந்தத் தனிமங்கள் இரண்டாவது வரிசையிலுள்ள தனிமங்களைப் போலவே ஹைட்ரஜனுடன் இணைகின்றன. ஆனால், ஆக்சிஜனுடன் சேரும்போது இடமிருந்து வலம் இணைதிறன் அதிகரிப்பதைப் பார்க்கலாம்.

I	II	III	IV	V	VI	VII
NaH	MgH_2	AlH_3	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7

4. நான்காவது வரிசையில் பதினெட்டுத் தனிமங்கள் உண்டு.

5. ஐந்தாவது வரிசையிலும் பதினெட்டுத் தனிமங்கள்தாம் இருக்கின்றன.

6. ஆருவது வரிசையில் 32 தனிமங்கள் உண்டு. ஏனென்ருல், அவ் வரிசையில் லேந்தனத்திலிருந்து (La) லுடீசியம் (Lu) வரையிலான பதினைந்து அருமண் தனிமங்கள் (Rare earth elements) ஒரு தனிமத்துக்கான மூன்ருவது பத்தியில் உள்ள இடத்தில் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

7. ஏழாவது வரிசை முற்றுப்பெறவில்லை; வரவரப் புதிய தனிமங்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன.

இப்பொழுது பத்திகளை எடுத்துக்கொள்வோம்.

1. பூஜ்யம் பத்தியிலிருக்கும் (Zero group) தனிமங்கள் பூஜ்ய இணைதிறனுடையவை. அவைகள் மந்த வாயுக்கள். அவைகளின் குணங்களை ஒருவாறு பூஜ்யம் உணர்த்துகிறது.

2. பத்திகள் 1-லிருந்து 7 முடிய ஒவ்வொன்றும் A,B என இரண்டாகப் பிரிக்கப்பட்டிருக்கிறது. A பத்தியிலிருப்பவை ஒத்த குணமுள்ளவையாக இருக்கின்றன. ஆனல், A-லிருக்கும்

வரிசை	பத்தி I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b
1	H 1							
2	Li 3		Be 4			B 5		C 6
3	Na 11		Mg 12			Al 13		Si 14
4	K 19	Cu 29	Ca 20	Zn 30	Sc 21	Ga 31	Ti 22	Ge 32
5	Rb 37	Ag 47	Sr 38	Cd 48	Y 39	In 49	Zr 40	Sn 50
6	Cs 55	Au 79	Ba 56	Hg 80	Lanthanides 57 - 71	T 81	Hf 72	Pb 82
7	Fr 87		Ra 88		Actinides 89 - 103			

Lanthanides :—	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
	57	58	59	60	61	62	63
Actinides :—	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
	89	90	91	92	93	94	95

அட். 3-5 மெண்டலீஃபின்

V		VI		VII		VIII			0
a	b	a	b	a	b	a			b
									He 2
	N 7		O 8		F 9				Ne 10
	P 15		S 16		Cl 17				A 18
V 23	As 33	Cr 24	Se 34	Mn 25	Br 35	Fe 26	Co 27	Ni 28	Kr 36
Cb 41	Sb 51	Mo 42	Te 52	Tc 43	I 53	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Xe 54
Ta 73	Bi 83	W 74	Po 84	Re 75	At 85	Os 76	Ir 77	Pt 78	Rn 86

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
64	65	66	67	68	69	70	71
Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
96	97	98	99	100	101	102	103

ஆவர்த்த அட்டவணை

தனிமங்களுக்கும் B-லிருக்கும் தனிமங்களுக்கும் ஒற்றுமையை விட வேற்றுமையே அதிகம்.

3. உள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Inner transitional Elements).

இப்பெயர் மூன்றுவது பத்தியிலிருக்கும் லான்தனம் தொடர் (Lanthanam series) என்று கூறப்படும் La-விருந்து Lu வரையிலுள்ள 15 தனிமங்களுக்கும், ஆக்டினைடு தொடர் (Actinide series) என்று கூறப்படும் Ac (Actinium)-யிலிருந்து Lw (Lawrencium) வரையிலுள்ள 15 தனிமங்களுக்கும் கொடுக்கப் பட்டிருக்கிறது. இவைகள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் போன்ற குணமுடையவை; அவைகளுக்குள்ளே வரிசையிலான கிடைமட்ட உறவும் கொண்டவை. லான்தனம் தொடரான 15 தனிமங்களும் ஒரு தனிமத்தின் இடத்தையே பகிர்ந்து கொண்டிருக்கின்றன.

அது போலவே ஆக்டினைடு தொடரான 15 தனிமங்களும் அடுத்த வரிசையில் ஒரு தனிமத்துக்கான இடத்திலேயே இருக்கின்றன.

இந்த இரண்டு தொடர்களும் மூன்றுவது பத்தியில் காணப் படுகின்றன.

4. எட்டாவது பத்தியிலுள்ள Fe-Co-Ni, Ru - Rh - Pd, Os - Ir - Pt என்ற தனிமங்கள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transitional elements) ஆகும். இவை இவைகளுக்கு முன் வரிசையிலிருக்கும் தனிமங்களுக்கும் பின்வரிசையிலிருக்கும் தனிமங்களுக்கும் இடையிலான குணங்களுடையவை.

இந்த இடைநிலைத் தனிமங்கள் என்ற பெயர் தற்காலத்தில் Sc-லிருந்து Zn, Y-லிருந்து Cd, ha-Hf-லிருந்து Hgவரையிலுள்ள தனிமங்களுக்கும் இடப்பட்டிருக்கிறது.

1. ஆவர்த்தன அட்டவணையின் குறைகள்

அட்டவணையைக் கூர்ந்து நோக்கினுல், சில இடங்களில் ஒன்றன்பின் ஒன்ருக அணு எடையின் ஏறுவரிசையில் வைக்கப்படாமலும், சில இடங்களில் முன்னும் பின்னும் முரணுகவும் இருப்பதைக் கவனிக்கலாம். ஆர்கான் அணு எடை 39·95; பொட்டாசியத்தின் அணு எடை 39·10. ஆனுல், பொட்டாசியம், ஆர்கானை அடுத்து வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இது

போலவே கோபால்ட் (58·94), நிக்கல் (58·71) ; டெல்லூரியம் (127·62), ஐயோடின் (126·92). தோரியத்துக்கு (232·06) அடுத்து புரோட்டோ ஆக்டினியம் (231) வைக்கப்பட்டிருப் பதையும் காணலாம். அணு எடையைப் பொறுத்தவரையில் இது மாறுகக் காணப்படினும், குணங்களைப் பொறுத்தவரையில் இந்தத் தனிமங்களின் தற்போது இருக்கும் இடங்களே சரியானவை என்பது தெரிகிறது.

இந்த முரண்பாட்டினைப் புதிய ஆவர்த்தன முறையில் ஒழுங்குபடுத்திவிட்டனர். இப் புதிய விதியாவது,

'தனிமங்களின் பௌதிக - இரசாயனக் குணங்களும் அவை களின் சேர்மங்களின் குணங்களும் அவைகளின் அணு எண் களின் (Atomic number) ஆவர்த்தனச் சடங்குகளே' என்ப தாகும்.

அணுவின் அமைப்பிலிருந்து, பௌதிக-இரசாயனக் குணங் களை நிர்ணயிப்பது தனிமங்களின் அணு எண்தான் என்பதும், அணு எடை அல்ல என்பதும் தெரியவருகிறது.

2. ஹைட்ரஜனின் இடம்

இது தனது சில குணங்களில் கார உலோகங்களையும் (Alkali metals), வேறு சில குணங்களில் உப்பீனிகளையும் (Halogens) ஒத்திருக்கிறது.

(a) உருக்கிய லித்தியம் ஹைட்ரைடை (Lithium hydride) மின்பாகுபாடு செய்தால் (Electrolyse), ஹைட்ரஜன், நேர்மின் வாயில் சேகரிக்கப்படுகிறது. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை மின்பாகுபாடு செய்தால், ஹைட்ரஜன், எதிர் மின்வாயில் சேகரிக்கப்படுகிறது. முதலாவது சோதனையில் அது உப்பீனி போலவும், இரண்டாவது சோதனையில் கார உலோகம் போலவும் உள்ளது.

(b) அதனுடைய ஆக்ஸைடான நீர் நடுநிலையுடையது (Neutral). கார உலோகத்தின் ஆக்ஸைடு காரத்தன்மை யுடையது; உப்பீனிகளின் ஆக்ஸைடு அமிலத்தன்மையுடையது.

(c) அங்கக இரசாயனத்தில் உப்பீனிகளுக்குப் பதிலாக (Substitute) ஹைட்ரஜன், சேர்மங்களில் புகுவதைக் காணலாம். உப்பீனிகள்போல் ஹைட்ரஜன் வாயுநிலையிலிருக்கிறது.

(d) கார உலோகத்தைப்போல் (உ-ம்: Hcl, Nacl, H_2S, K_2S) சேர்மங்களைக் கொடுக்கவல்லது. உலோகத்தினைப்போல் பல்லாடியம் (Palledium) உடன் சேர்ந்து உலோகக் கலவையைத் தருகிறது. இவ்விரு குணங்களையும் ஒருங்கே பெற்றிருப்பதால் அது அட்டவணையின் தனியான இடத்தில் வைக்கப் பட்டுள்ளது.

இந்த அசாதாரணமான பண்பை அணு அமைப்பின் வாயிலாக விளக்கலாம். அதன் அணுவில் ஒரு புரோட்டானும் ஓர் எலெக்ட்ரானுமே இருக்கின்றன. அந்த ஓர் எலெக்ட்ரானைச் சுலபமாக இழந்து கார உலோக அயனிபோல் நடந்துகொள் கிறது. ஓர் எலெக்ட்ரானை வெளியிலிருந்து எடுத்துக்கொண்டு இரண்டு எலெக்ட்ரான் கொண்ட திடமான ஹீலியம் அமைப்பை அடைகிறது. இப்பொழுது எதிர்மின் அயனியாகத் தென்பட்டு உப்பீனி அயனிகளை ஒத்திருக்கிறது. கார்பனுடைய எலெக்ட் ரானுடன் பங்கீடு செய்துகொண்டு சம வலுப்பிணைப்பை (Covalent bond) அளிக்கிறது. இந்தக் குணத்தால்தான் இது அங்ககச் சேர்மங்களின் உப்பீனிகளைப் பதிலீடு செய்கிறது.

$$CH_3Cl \xrightarrow{H_2} CH_4 + HCl$$

இத்தகைய இருவகைக் குணத்தால் அதை அட்டவணையின் ஒரு பத்தியிலும் வைக்க முடியாது.

(e) இடைநிலைத் தனிமங்களான Fe-Co-Ni ஒரு தனிமத்தின் இடத்தைப் பிடித்துக்கொண்டிருக்கிறது. இதுபோல Ru-Rh-Pd என்பவைகளும் Os-Ir-Pt போன்ற மும்மைகளும் இருக் கின்றன. உள் இடைநிலைத் தனிமங்களான லான்தனம் தொடர், ஆக்டினியம் தொடர்த் தனிமங்களும் ஒரு தனிமத்தின் இடத் தையே பிடித்துக்கொண்டிருக்கின்றன. இதை ஆவர்த்தன அட்டவணையின் அணு எடை விதியால் விளக்க முடியாது; ஆனால், அணு எண்ணாலும் அணு அமைப்பினாலும் விளக்கலாம்.

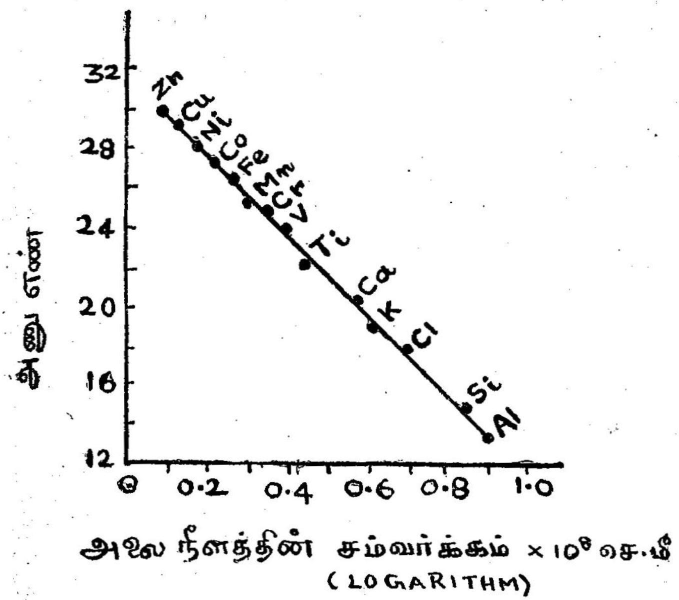
(f) செம்பும் (Copper) இரசமும் (Mercury), வெள்ளியும் (Silver) தாலியமும் (Thallium), பேரியமும் (Barium) காரீய மும் (Lead) ஒத்த இரசாயனக் குணமுடைய இரட்டை களாக விளங்குகின்றன; இருப்பினும் அவை வெவ்வேறு பத்தி யில் இருக்கின்றன. அட்டவணையின் இடங்களிலிருந்து அவை களின் குணங்களைக் கூறமுடியாது.

(g) செம்பு, வெள்ளி, தங்கம் இவைகளின் பௌதிக-இரசாயனக் குணங்கள் கார உலோகங்களினும் முற்றிலும் வேறுபட்டவை; இருப்பினும், இவை இரண்டும் முதல் பத்தியில் காணப்படுகின்றன. கார உலோகத்தின் இணைதிறன் ஒன்று; ஆனால், செம்பும் தங்கமும் முறையே இணைதிறன் இரண்டும் மூன்றும் உடையவை.

அணு எண் (Atomic Number)

'ஒரு தனிமத்தின் அணு எண் என்பது அதன் உட்கருவில் உள்ள புரோட்டான் எண்ணிக்கை அல்லது கருவைச் சுற்றி வரும் எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையாகும்.'

அணு எண் என்பது ஒரு தனிம எண்ணின் அடிப்படைக் குணமாகும்; ஆதலால், அதுவே ஆவர்த்தன அட்டவணையின் அடிப்படை. அணு எடை அடிப்படையாகாது என்பதை முன்பே படித்தோம்.



படம் 3-2

அணு எண்ணுக்கும் தனிமக் கதிர் நிறமாலை அதிர்வெண்ணுக்கும் உள்ள உறவு.

அணு எண்ணையும் தனிம X-கதிரின் நிறமாலையின் a-கோட்டின் log n (அதிர்வெண்)ஐயும் வைத்து வரைகோடு வரைந்தால் அது நேராக இருப்பதைக் காணலாம். அணு எண் கண்டுபிடிப்பு முறையால் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் மொத்தம் எவ்வளவு தனிமங்கள் இருக்கலாம் என்பதை நிர்ணயிக்கலாம். மிக இலேசான ஹைட்ரஜனின் அணு எண் 1; இயற்கையில் கிடைக்கும் மிகப் பளுவான தனிமமான யுரேனியத்தின் அணு எண் 92. ஆகையால், எல்லா இயற்கைத் தனிமங்களின் அணு எண்ணும் இதற்குள்தான் இருக்கவேண்டுமென்பது வெளிப் படை. இதனால் கண்டுபிடிக்கப்படாத தனிமங்களெல்லாம் வெகு சீக்கிரத்திலே கண்டுபிடிக்கப்பட்டன.

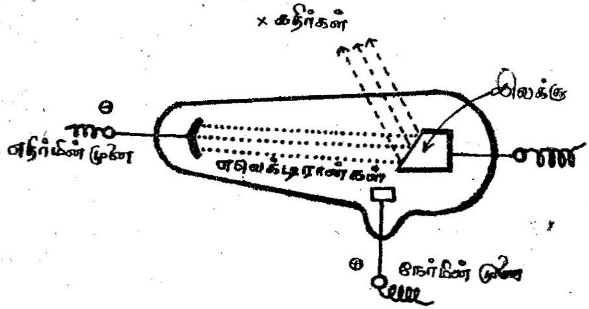
அணு எண் கண்டுபிடிக்கும் முறையை முதலில் விளக்கி யவர் மோஸ்லி (Moseley) என்ற பிரிட்டிஷ் விஞ்ஞானியாவார்.

மோஸ்லியின் செயல் (Moseley's Work):

எதிர்மின் கதிர்கள் (Cathode rays) ஒரு திட உலோகப் பொருள்மேல் மோதும்போது மிகவும் சக்தி வாய்ந்த, ஊடுருவக் கூடிய வீசுகதிர்களைக் (Radiation) கொடுக்கின்றன. இதற்கு X-கதிர் அல்லது ரான்ட்ஜன் கதிர் (Rontgen rays) என்றும் பெயர். இதை முதலில் கண்டுபிடித்தவர் ரான்ட்ஜன் என்ற ஜெர்மனி விஞ்ஞானியாவார். ஆகையினால், அக்கதிருக்கு அவரது பெயர் இடப்பட்டது. எதிர்மின் கதிர்கள் எலெக்ட்ரானால் ஆனவை. அக் கதிர்களில் எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. ஆனால், X-கதிர்கள், நாம் சாதாரணமாகக் காணும ஒளிக்கதிர் களையும் வானொலிக் கதிர்களையும் ஒத்தவை. இவை மூன்றிற்கும் பொதுவான பெயர் மின்காந்த அலைகள் (Electromagnetic waves) என்பது. இவை மூன்றிற்கும் வேகம் (Velocity) ஒரே மாதிரியானது (3×10^{10} செ.மீ./வினாடி). அலைகள் நீளம் (λ) $\times$ அதிர்வெண் (n) = C ஒளியின் வேகம். அலைகள் நீளம் அதிக மானால் அதிர்வெண் குறையும். அலைகளின் நீளம் மிக அதிகமாக இருப்பவை வானொலி அலைகளாகும். சாதாரண அலை நீள முள்ளது நாம் பார்க்கக்கூடிய ஒளியாகும். மிக நுண்ணிய அலைகளாகவும், அதிர்வெண் அதிகமாக உடையனவாகவும் இருப்பவை X-கதிர், γ-கதிர் போன்றவை. இவை திடப் பொருள்களை ஊடுருவிச் செல்லக்கூடியவை; வீரியமுள்ளவை.

எதிர்மின் கதிர்கள் விழும் திட உலோகத்திற்கு எதிர்எதிர் மின்வாய் (Anticathode) எனப் பெயர். பொதுவாகப் பயன்

படும் X - கதிர்க் குழாய் கீழேயுள்ள படத்தில் காட்டப் பட்டுள்ளது. வெளிவரும் X - கதிர்கள் எதிர் எதிர் மின்வாயி லுள்ள உலோகத் தனிமத்தின் குணத்துக்குத் தகுந்த அலைநீள முடையவையாய் இருக்கின்றன என்பதை மோஸ்லி முதலில் கண்டறிந்தார். லோவின் (Low) படிக (Crystal) முறையால்



படம் 3-3

கதிர விளைவு.

இந்த X - கதிர்களை ஆய்ந்தார். இதற்குப் பயன்படுத்திய படி கங்கள் பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோசயனைட் (Potassium ferro-cyanide) படிகங்களாகும். வெளிவரும் X - கதிர் நிறமாலையை (Spectrum) ஓர் ஒளிப்படத் (Photo) தகட்டில் பிடித்தார். அப் படங்களின் குணங்களாவன :

1. X - கதிர் நிறமாலை சாதாரண ஒளி நிறமாலையைவிடக் குறைந்த கோடுகள் உடையவை.

2. ஒவ்வொரு தனிமத்திற்கும் பல இரட்டைக் (Pair) கோடுகள் காணப்பட்டன. மிகக் குறைந்த அலைநீளமுள்ளவை K-தொடர் (K-series) என்றும், அதற்குச் சற்று அதிக அலைநீள முள்ளவை L-தொடர், பிறகு M-தொடர், N-தொடர் என்றும் பெயர்கள் வழங்கப்பட்டன.

3. ஒப்பிடுவதற்கு எடுத்துக்கொண்டது K தொடரை மட்டுந்தான். இதிலுள்ள இரண்டு கோடுகளில் அதிக நீளமுள்ள அலையை உடைய கோட்டிற்கு $K\alpha$ கோடு என்றும், மற்றதற்கு $K\beta$ கோடு என்றும் பெயரிட்டனர்.

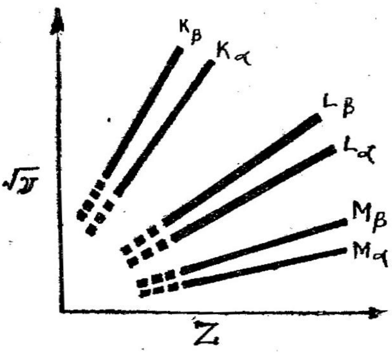
4. Kα கோட்டை மாத்திரம் எடுத்துக்கொள்ளும்போது அணு எடை அதிகமாக அதிகமாக அதன் அலைநீளம் குறைகிறது. Kα - வின் அலைநீளத்திற்கும் அணு எண்ணிற்கும் உள்ள உறவைக் கீழே காட்டியுள்ள சமன்பாடு (Equation) வழியாக உணர்த்தலாம். Z என்பது அணு எண்ணைக் குறிக்கிறது.

$$\frac{C}{\lambda} = n = a\ (z-b)^2$$

C — ஒளியின் வேகம்.
λ — அலை நீளம்.
n — அதிர்வு எண்.

a-ம் b-ம் Kα தொடரின் மாறிலிகளாகும் (Constants). அணு எண்ணையும் $\sqrt{n}$ ஐயும் வைத்துக்கொண்டு வரையப்பட்ட K, L, M தொடர்கோடுகளைப் படத்தில் காணலாம்.

மோஸ்லியின் சோதனையின் பயனாக, அணு எண் என்பது ஒரு தனிம அணுவின் அடிப்படைக் குணம் என்பது தெளிவாயிற்று. இதற்குமுன் அணு எடைக்கே முக்கியத்துவம் கொடுக்கப்பட்டுவந்தது. இதன் பயனாக ஆவர்த்தன விதி கீழ்க்காணுமாறு திருத்தி அமைக்கப்பட்டது :



படம் 3-4

குறிப்பிட்ட கதிர்கள்.

'தனிமங்களின் குணங்கள் அவைகளின் அணு எண்களின் ஆவர்த்தனச் சடங்குகளே (Functions)'.

அணு எண்களின் கண்டுபிடிப்பால் மெண்டலீஃப் ஆவர்த்தன அட்டவணையிலிருந்த பல சிக்கல்கள் தீர்ந்தன. ஆர்கானுடைய அணு எடை (39·94) அதிகமாக இருப்பினும் அதுபொட்டாசியத்திற்கு (39·09) முந்திய இடத்தில் வைக்கப்பட்டிருந்தது. இதுபோலவே கோபால்ட் (58·94) நிக்கலுக்கு (58·69) முன்பும், டெல்லூரியம் (127·61) ஐயோடினுக்கு (126·92) முன்பும் வைக்கப்பட்டிருந்தன. இவைகளின் அணு எண்களை மோஸ்லி கண்டுபிடித்தபோது, அவைகளின் அணு எண்கள் (A = 18, K = 19, Co = 27, Ni = 28, Te = 52, I = 53) அட்டவணையில் வைக்கப்பட்டிருந்த முறைக்கு ஒத்திருந்ததைக் கண்டனர்.

ஐசோடோப்புகளின் அணு எண்களைக் கண்டுபிடிக்கும் போது, ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகள் யாவும் ஒரே அணு எண் கொண்டவையாக இருக்கக் கண்டார். இது அவருடைய சோதனையின் ஒரு முக்கியக் கண்டுபிடிப்பு எனக் கூறலாம். ஐசோடோப்புகள் யாவும் ஒத்த குணமுடையவை; அணு எடையில் மாத்திரமே வேறுபடுகின்றன.

அணுவின் அமைப்பு

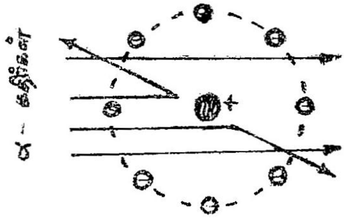
1815ஆம் ஆண்டில், பிரௌட் (Prout) என்பவர், எல்லாத் தனிமங்களின் அணுக்களும் ஹைட்ரஜன் அணுவால் உருவாக்கப்பட்டவை என்று கூறினார். இந்தக் கற்பிதக் கொள்கை (Hypothesis) தவறு என வெகு சீக்கிரத்திலேயே உறுதி செய்யப்பட்டது. ஏனெனில், தனிமங்களின் அணு எடைகள் பெரும்பாலும் பின்ன எடை உடையவை; ஒரு சிலவே பிரௌட்டின் கொள்கைப்படி முழு எண்கள். இருப்பினும், தற்கால அணு அமைப்பைக் கூர்ந்து நோக்கின் இக் கற்பிதக் கொள்கையில் சில உண்மைகள் பொதிந்து கிடப்பதைக் காணலாம்.

குரூக்ஸ் (Crookes) என்பவர், 1879ஆம் ஆண்டில், மின் சாரத்தை மிகக் குறைந்த அழுத்தமுள்ள (0·03-லிருந்து 0·01 மி.மீ. Hg வரையுள்ள) வாயுவின் வழியாகச் செலுத்தினால் மின் இறக்கம் (Discharge) உண்டாகி அணு சிதைந்து எலெக்ட்ரான்களைத் தருகின்றன எனக் கண்டறிந்தார். ஜே. ஜே. தாம்சன் என்பவர், 1897ஆம் ஆண்டில், இந்த எலெக்ட்ரான்கள் மிக இலேசான எதிர்மின் துகள்கள் என்றும், அவை ஒளியின் வேகத்திற்கு ஒப்பான வேகத்தில் செல்லக்கூடியவை என்றும் கூறினார். பல வாயுக்களின் வழியாக மின் இறக்கம் செய்ததில், ஒரே மாதிரியான எதிர்மின் துகள்களாலான எலெக்ட்ரான்கள் உண்டாவதைக் கண்டார். இதிலிருந்து, எல்லாத் தனிமங்களின் அணுக்களிலும் எலெக்ட்ரான்கள் உண்டு எனவும், அணு என்பது நடுநிலை (Neutral) உள்ளதாக இருப்பதால் அணுவினுள் இந்த எதிர்மின் துகள்களுக்குச் சமமான நேர்மின் துகள்கள் இருக்க வேண்டும் எனவும் ஊகித்தார். இவை எதிர் மின் வாயிலிருந்து வருவதால் இக் கதிர்களுக்கு எதிர்மின் கதிர்கள் (Cathode rays) என்று பெயரிடப்பட்டது. இவைகளுக்கு எதிர்ப் புறத்தில் நேர் மின்வாயிலிருந்து எதிர் மின்வாயை நோக்கிச் சில கதிர்கள் போவதையும் கண்டனர். அவற்றை நேர்மின் கதிர்கள் (Positive rays) என்று அழைத்தனர். எதிர் மின்வாயில் ஒரு

துவாரமிட்டு, அதை வெளியில் கொண்டுவந்து நிறைநிரல் வரையியால் (Mass spectrograph) பரிசோதித்து, ஐசோடோப்புகளையும் தனிமங்களின் அணு நிறையையும் கண்டறிந்தனர். துவாரம் வழியாக வந்ததால் கால்வாய்க் கதிர்கள் (Canal rays) என்றும் இக் கதிர்களுக்கு மற்றொரு பெயருண்டு.

ரூதர்ஃபோர்டின் செயல்

1906 ஆம் ஆண்டில் ரூதர்ஃபோர்டு (Rutherford) என்ற பிரிட்டிஷ் விஞ்ஞானி, கதிர் இயக்கத்தினால் (Radioactive) வெளிவரும் α - துகள்களை (α - particles) அணுவின் வழியாகப் பாய்ச்சிச் சில உண்மைகளை அறிந்தார். α துகள்களை வாயுக்கள் மூலமாகவோ அல்லது கனம் குறைவான உலோகத் தகடுகள் வழியாகவோ பாய்ச்சினால் அவைகள் நேராகப் போவதைக் கண்டார். 1/20,000 பாகம் நேராகப் போகாமல் படத்தில் காட்டியபடி விலகிச் செல்வதையும், சில திரும்பி வருவதையும் கண்டார். விலகிச் செல்வது வேறு சில துகள்களுடன் மோதுவதால்தான் என்பது தெரியவந்தது; மோதாமலிருக்கும்போது நேராகப் போய்விடுகின்றன. மோதப்படுவது அணுவின் உட்கரு என்பதும் தெரியவந்தது. இது மிக நுண்ணியதாக இருப்பதாலே 20,000-ல் ஒரு α-கதிர் (α-ray) மாத்திரமே தடுக்கப்படுகிறது. α-கதிர்கள் நேர்மின் துகள்களாலானவை. அவை விலகிச் செல்வதால் உட்கருவும் நேர்மின் துகள்களாகவே இருத்தல் வேண்டும். இதை வைத்துக்கொண்டு அணுவின் அமைப்பு ஒன்றை ரூதர்ஃபோர்டு உருவாக்கினார். இந்த அமைப்பிற்கு ரூதர்ஃபோர்டின் உட்கரு அணு (Rutherford's nuclear atom) எனப் பெயரிட்டனர். இதன்படி அணுவின் நடுவில் உட்கரு இருக்கிறது. அது நேர்மின் ஊட்டம (Positive charge) உடையது. இதைச் சுற்றிலும் எலெக்ட்ரான்கள் சுற்றிச் சுற்றி வட்டமிட்டுக்கொண்டிருக்கின்றன. அணுவின் முழு நிறையும் அநேகமாக உட்கருவிலேயே இருக்கிறது. எலெக்ட்ரான் மிக இலேசானது. அது எதிர்மின் ஊட்டம் (Negative charge) உடையது. அணு நடுநிலையில் (Neutral) உள்ளது ஓர்



படம் 3-5

உலோகத் தனிமங்கள்மேல் கதிர்கள் மோதல்,

எலெக்ட்ரானின் மின் ஊட்டத்தை அலகாக (Unit) எடுத்துக் கொண்டால், உட்கருவின் நேர்மின் ஊட்டம் எலெக்ட்ரானின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமானது. இதை மோஸ்லியின் சோதனை உறுதிப்படுத்தியது. எலெக்ட்ரான்கள் விநாடிக்குச் சுமார் 20,000 மைல் வேகத்தில் விநாடிக்கு 10^{19} சுற்றுகள் சுற்றுகின்றன. அணுவின் விட்டம் சுமார் 10^{-8} செ.மீ.-ம், உட்கருவின் விட்டம் சுமார் 10^{-12} செ.மீ.-ம் இருக்குமெனவும் தெரிகிறது.

உட்கருவின் அமைப்பு

ரூதர்ஃபோர்டு, சாட்விக் (Chadwick), ஆஸ்டன் (Aston) போன்றவர்களின் ஆய்வினால் அணுவின் உட்கருவைப் பற்றி மேலும் சில விளக்கங்கள் கிடைத்தன. 1932-ல் சாட்விக், நியூட்ரான் (Neutron) என்ற துகள் உட்கருவில் இருப்பதைக் கண்டுபிடித்தார். நியூட்ரானின் நிறை புரோட்டானின் (Proton) நிறையை ஒத்தது. ஆனால், நியூட்ரான் நடுநிலை (Neutral) உடையது; புரோட்டான் நேர்மின் ஊட்டமுடையது. A அணு எடையும் Z அணு எண்ணுமுள்ள ஒரு தனிம அணுவின் உட்கருவில் Z புரோட்டானும் (A—Z) நியூட்ரானும் இருக்கும்.

ஹைட்ரஜன் அணு எடையும் அணு எண்ணும் ஒன்று. ஆகையால், அதன் அணு உட்கருவில் நியூட்ரான் இல்லை. புரோட்டான் ஒன்றுதான் இருக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அயனியைப் புரோட்டான் எனலாம். (ஹைட்ரஜனில் ஒரு வெளி எலெக்ட்ரான்தான் இருக்கிறது; எலெக்ட்ரான் இல்லாத அணு ஹைட்ரஜன் அயனியாகும்.)

ஹீலியத்தின் அணு எண் 2; அணு எடை 4. ஆகையால், அணுவின் உட்கருவில் 2 புரோட்டானும் 2 நியூட்ரானும் இருக்கும். அதன் நேர்மின் அணு ஊட்டம் அணு எண்ணுக்குச் சமம்; அதாவது, இரண்டு ஆகும். இதை நடுநிலையாக்க, வெளியில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் சுற்றிக்கொண்டிருக்கின்றன. இவ்வாறே பல அணுக்களின் அமைப்புகளைப் பின்னே உள்ள அட்டவணையில் பார்க்கலாம். அணு எடையைச் சமீபத்திலுள்ள முழு எண்ணாக மாற்றிக்கொள்ள வேண்டும். இதை நிறை எண் (Mass number) என்றும் நியூக்ளியான்கள் (Nucleons) என்றும் அழைப்பார்கள்.

உட்கருவில் புரோட்டானும் நியூட்ரானும் எப்படிப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை அறிந்துகொள்ள முடியவில்லை. எலெக்ட்ரானுக்கும் புரோட்டானுக்கும் நடுநிறையுடைய

தனிமம்	அணு நிறை எடை	அணு எண்	உட்கரு		வெளிக்கூடு எலெக்ட்ரான்கள்					இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள்
			புரோட்டான்	நியூட்ரான்	1	2	3	4	5	
ஹைட்ரஜன்	1	1	1	0	1	—	—	—	—	1
ஹீலியம்	4	2	2	2	2	—	—	—	—	2
லிதியம்	7	3	3	4	2	1	—	—	—	1
பெரில்லியம்	9	4	4	5	2	2	—	—	—	2
போரான்	11	5	5	6	2	3	—	—	—	3
கார்பன்	12	6	6	6	2	4	—	—	—	4
நைட்ரஜன்	14	7	7	7	2	5	—	—	—	5
ஆக்ஸிஜன்	16	8	8	8	2	6	—	—	—	6
ஃப்ளோரின்	19	9	9	10	2	7	—	—	—	7
நியான்	20	10	10	10	2	8	—	—	—	8
சோடியம்	23	11	11	12	2	8	1	—	—	1
மெக்னீஷியம்	24	12	12	12	2	8	2	—	—	2
அலுமினியம்	27	13	13	14	2	8	3	—	—	3
சிலிகான்	28	14	14	14	2	8	4	—	—	4
பாஸ்பரஸ்	31	15	15	16	2	8	5	—	—	5
சல்ஃபர்	32	16	16	16	2	8	6	—	—	6
குளோரின்	35	17	17	18	2	8	7	—	—	7
ஆர்கான்	40	18	18	22	2	8	8	—	—	8
பொட்டாசியம்	39	19	19	20	2	8	8	1	—	1
கால்சியம்	40	20	20	20	2	8	8	2	—	2
ஸ்கேண்டியம்	45	21	21	24	2	8	8+1	2	—	3
டைடேனியம்	48	22	22	26	2	8	8+2	2	—	4

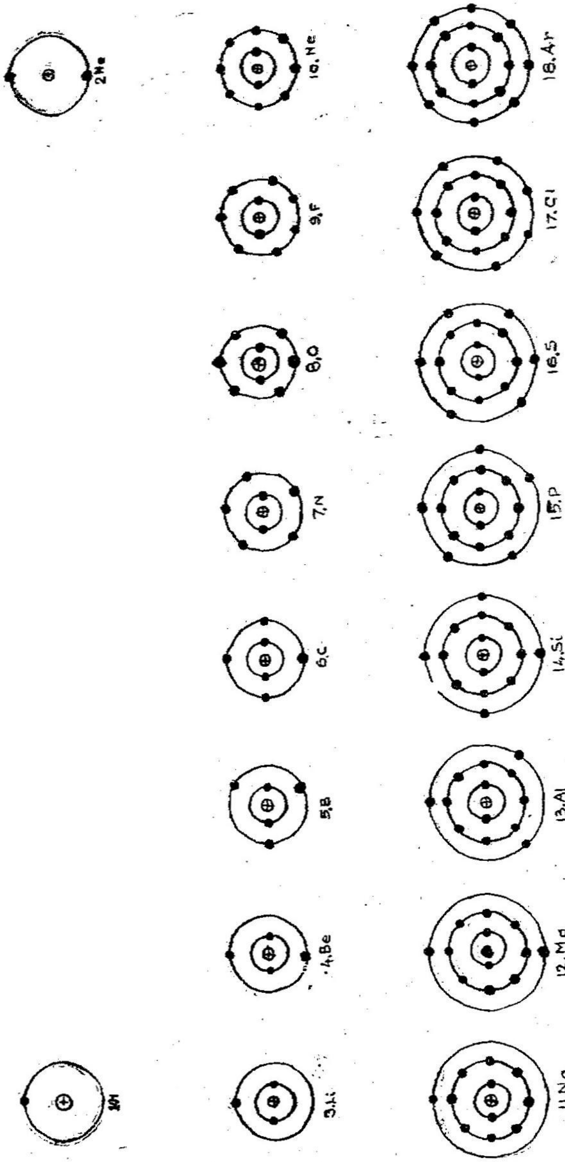
அட். 3-6 உட்கருவும் வெளிக்கூடும்.

மெசான்கள் (Mesons) என்ற துகள்களும், பாசிட்ரான் (Positron or Positive electron B^+) என்ற எலெக்ட்ரான் போன்ற துகள்களும் (ஆனால், நேர்மின் ஊட்டமுடையவை), நியூட்ரினோ (Neutrino) என்ற மின் ஊட்டமில்லாத எலெக்ட்ரான் நிறையுள்ள துகளும் உட்கருவின் வினைகளில் தோன்றுகின்றன. இவைகளெல்லாம் நியூட்ரான்-புரோட்டான் பிணைப்பில் சம்பந்தப்பட்டிருக்கலாம்.

உட்கருவின் வெளியிலுள்ள அணு எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பு

உட்கருவிற்கு வெளியே எலெக்ட்ரான்கள் எப்போதும் வெகு வேகமாகச் சுற்றிக்கொண்டிருக்கின்றன என்பதைக் கண்டோம். இவைகளின் எண்ணிக்கை அணு எண்ணுக்குச் சமம். இவைகளை உட்கருவின் வெளி எலெக்ட்ரான்கள் (Extranuclear electrons) என்று கூறுவார்கள். இவைகளே இரசாயன மாற்றங்களுக்குப் பொறுப்பானவை. இவைகளுக்கும் இணைதிறனுக்கும் சம்பந்தமுண்டு. ஹீலியம் (Helium), நியான் (Neon), ஆர்கான் (Orgon), கிரிப்டான் (Krypton), க்சினன் (Xenon) என்ற மந்த வாயுக்கள் மற்றத் தனிமங்களுடன் சேருவதில்லை; வினை புரிவதில்லை. ஆகவே, இவைகளிலுள்ள வெளி எலெக்ட்ரான்கள் மிகவும் நிலையான நிலையிலுள்ளவை என்று கருதப்படுகின்றன.

1916ஆம் ஆண்டில் காசெல் (Kossel) என்பவர், மந்த வாயுக்களின் நிலையான எலெக்ட்ரான் நிலையை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஒரு கொள்கையை (Theory) வகுத்தார். இதன்படி, ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஓர் எலெக்ட்ரானுள்ள ஒரு கூடு (Shell) உட்கருவைச் சுற்றியிருக்கிறது. ஹீலியத்தின் வெளிக்கூட்டில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. எலெக்ட்ரான்கள் இரண்டும் ஒரே கூட்டில் உள்ளன. அடுத்த தனிமமான லித்தியம் (Lithium) மூன்று எலெக்ட்ரான்கள் கொண்டது. இந்த அணுவில் இரண்டு கூடுகள் உள. இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உட்கூட்டிலும், மற்றோர் எலெக்ட்ரான் வெளிக்கூட்டிலும் இருக்கின்றன. எட்டு எலெக்ட்ரான் சேரும்வரையில் இரண்டாவது கூட்டிலே தான் சேரும். பிறகு மூன்றாவது கூடு தோன்றும். முதல் 18 தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் கூடுகள் பின்னே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதை வைத்துக்கொண்டு இணைதிறனுக்கு ஒரு கொள்கையைக் காசெல் வகுத்தார். அதே ஆண்டில் ஜீ.என். லூயி (G. N. Lewis) என்பவர், ஆக்சிஜன் போன்ற மூலக்கூறுகள் இரண்டு அணுச் சேர்க்கையால் உருவாவதையும், அங்ககச் சேர்மங்கள் உருவாவதையும் எலெக்ட்ரான் சமவலுப் பிணைப்புக் கொள்கையால் விளக்கினார்.



படம் 3–6

முதல் 18 தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு.

லான்க்மூர் கொள்கை

1919ஆம் ஆண்டில் லான்க்மூர் (Langmur) என்பவர், அணுவிலுள்ள வெளி எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பை அவரது கொள்கையின் மூலம் தெரிவித்தார். இவரது கொள்கையின் அடிப்படை, மந்த வாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு மிக நிலையான அமைப்பு, அவைகளிலுள்ள எலெக்ட்ரான் கூடுகள் யாவும் நிரம்பியிருக்கின்றன என்பதாகும்.

மந்த வாயு	அணு எண்	வித்தியாசம்
ஹீலியம்	2	
நியான்	10	8
ஆர்கான்	18	8
கிரிப்டான்	36	18
எக்சினன்	54	18
ரேடான்	86	32

முதல் கூட்டின் அளவு இரண்டு எலெக்ட்ரான்தான். அது போலவே இரண்டாவது கூட்டின் கொள்ளளவு 8 எலெக்ட்ரான். மூன்றாவது, நான்காவது, ஐந்தாவது, ஆறாவது கூடுகளின் கொள்ளளவு முறையே 8, 18, 18, 36 ஆகும். முதலாவது 18 எலெக்ட்ரான் கூட்டில்தான் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transitional elements) உண்டாகின்றன. பிறகு இரண்டாவது 18 எலெக்ட்ரான் கூட்டிலும் இடைநிலைத் தனிமங்கள் உள்ளன. 32 எலெக்ட்ரான் கூட்டில்தான் அருமண் உலோகங்கள் (Rare earth metals) தோன்றுகின்றன. லான்க்மூர் கொள்கையிலும் சில குறைபாடுகள் காணப்பட்டன.

போர்-பெரி கொள்கை (Bohr-Bury Theory)

1921 ஆம் ஆண்டில், பெரி என்பவர், 'எந்தத் தனிமத்திலும் வெளியிலுள்ள கூட்டில் மொத்தம் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் தாம் இருக்கும். எட்டுக்குமேல் அந்தக் கூட்டில் புகவேண்டுமானால், அதற்கும் வெளியே ஒரு கூட்டை அமைத்து, அதில் சில எலெக்ட்ரான்கள் புகுந்தபிறகுதான் நாம் எடுத்துக்கொண்ட கூட்டில் எட்டுக்குமேல் எலெக்ட்ரான்கள் வந்து சேரும் என்று கூறினார். இதன்படி ஒரு கூடு நிரம்பியபிறகுதான் மற்றொரு வெளிக்கூடு ஆரம்பிக்கவேண்டும் என்ற நிபந்தனையில்லை. இது

லான்க் மூரின் கொள்கையினும் வேறுபட்டது. பெரி கொள்கைப்படி, நான்காவது கூடு ஆரம்பித்தபிறகுதான் மூன்றுவது கூடு நிரம்பும். அதுபோலவே நான்காவது கூடு நிரம்புவதற்கு 5ஆவது 6ஆவது கூடுகள் ஆரம்பிக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும். ஒவ்வொரு கூட்டிலும் அதன் பரப்பிற்கு ஏற்றவாறு எலெக்ட்ரான்கள் எண்ணிக்கை இருக்கும். பரப்புக்குத் தகுந்தவாறு முதல் கூட்டில் 2, இரண்டாவது கூட்டில் 8, மூன்றுவது கூட்டில் 18, நான்காவது கூட்டில் 32. இவைகளே கூடுகள் நிரம்புவதற்கு வேண்டிய மொத்த எலெக்ட்ரான் கொள்ளளவாகும்.

பெரியின் மந்த வாயு எலெக்ட்ரான் அமைப்புக் கீழ்க்காணுமாறு ஆகும்:

தனிமம்	அணு எண்	எலெக்ட்ரான் கூடுகள்					
		1-வது	2-வது	3-வது	4-வது	5-வது	6-வது
ஹீலியம்	2	2					
நியான்	10	2	8				
ஆர்கான்	18	2	8	8			
கிரிப்டான்	36	2	8	18	8		
க்சினன்	54	2	8	18	18	8	
ரேடான்	86	2	8	18	32	18	8

இதன்படி, பொட்டாசியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 8, 1; கால்ஷியம் 2, 8, 8, 2; ஸ்காண்டியம் 2, 8, 8, 3; அடுத்த தனிமமான டைட்டேனியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 9, 3. லான்ங்மூர், டைட்டேனியத்துக்கு 2, 8, 8, 4 என்ற அமைப்பைக் கொடுத்தார். லான்தனத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 18, 18, 9, 2 ஆகும். அடுத்த தனிமம் முதலாவது அருமண் (Rare earth) தனிமம். இதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 18, 19, 9, 2; அதாவது, நான்காவது கூடு நிரம்ப ஆரம்பிக்கிறது. இதன் அணு எண் 58. அருமண்ணின் கடைசித் தனிமத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 18, 32, 9, 2. இதன் அணு எண் 71. இதன் பெயர் லூடீசியம் (Lutecium). இது கடைமுறையில் சரியாக இருப்பதால் பெரியின் கொள்கை சரியெனக் கருதப்பட்டது.

1921ஆம் ஆண்டில், போர் என்பவர், தனிமங்களின், வெளிவிடு நிறமாலையின் (Emission spectrum) ஆய்விலிருந்து, பெரி வெளியிட்டுள்ள எலெக்ட்ரான் அமைப்பை ஒத்த அமைப்பை வெளியிட்டார்.

குவாண்டம் கொள்கை (Quantum Theory)

அணுவின் உட்கருவின் வெளியில் எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன என்பதை ரூதர்ஃபோர்டு கண்டறிந்தார். இவைகள் சுற்றாமலிருந்தால் உட்கருவினால் இழுக்கப்பட்டு அதனுடன் சேர்ந்துவிடுமாதலால் அவை எப்பொழுதும் மிக வேகமாகச் சுற்றிக்கொண்டிருக்கின்றன என்று கூறினார். சுற்றுவதால் ஏற்பட்ட மையவிலக்கு (Centrifugal) விசையால் இரண்டும் சேராமலிருக்கின்றன என்றார். போர் தான் கண்ட தனிம வெளிவிடு நிறமாலையைச் சரியெனக் கணக்கு மூலம் காட்ட பிளான்க்கின் (Planck) குவாண்டம் கொள்கையைப் பயன்படுத்தினார். முதலாவது எலெக்ட்ரான் கூட்டுக்குக் குவாண்டம் எண் (n) = 1. இதற்கு K-கூடு (K-shell) என்றும் பெயர். இரண்டாவது கூட்டின் குவாண்டம் எண் (n) = 2. இதன் பெயர் L-கூடு. n = 3 ஆக இருக்கும்போது கூட்டின் பெயர் M-கூடு. எலெக்ட்ரான்கள் இந்தக் கூடுகளில் சுற்றும்வரையில் வெளியில் ஆற்றலை விடா. ஒரு கூட்டிலிருந்து மற்றொரு கீழ்க்கூட்டுக்குப் பாயும் போது வெளிவிடு நிறமாலை (Emission spectrum) தென்படுகிறது; அதாவது, வெளியில் ஆற்றலை விடுகிறது. இதைப் போலவே ஆற்றலை ஊட்டினால் உட்கூட்டிலிருந்து வெளிக்கூட்டிற்கு எலெக்ட்ரான் பாயும். அப்பொழுது உட்கவர் நிறமாலை (Absorption spectrum) ஏற்படுகிறது. ஒவ்வொரு கூட்டிற்கும் சம்பந்தப்பட்ட ஆற்றல் மட்டம் (Energy level) உண்டு. இது அலை இயக்கவியல் (Wave mechanics) மூலம் நிரூபிக்கப்பட்டிருக்கிறது. E_1, E_2 என்பவை முறையே இரண்டு எலெக்ட்ரான் கூடுகளின் ஆற்றல் மட்டத்தைக் காட்டுமாகையால், எலெக்ட்ரான் E_1 ஆற்றலுள்ள மட்டத்திலிருந்து E_2 ஆற்றலுள்ள மட்டத்துக்குத் தாவும்போது வெளியாகும் வெளிவிடு நிறமாலையின் அதிர்வெண் (γ) என்றால் $E_1 - E_2 = h\gamma$. இதுவே ஒரு குவாண்டம் கொள்கையின் சமன்பாடு. h என்பது பிளான்க் மாறிலியாகும் (Planck constant). அதன் மதிப்பு $6{\cdot}547 \times 10^{-27}$ எர்க் - வினாடி.

அணு நிறமாலை (Atomic Spectrum)

எலெக்ட்ரான் அதன் மிகக் குறைந்த ஆற்றல் மட்டத்தில் இருக்கும்போது அந்த ஆற்றல் மட்டத்தை அடிநிலை (Ground

state) எனக் குறிக்கிறோம். வெப்ப ஆற்றலையோ, வீசுகதிர் (Radiant)ஆற்றலையோ பெற்று எலெக்ட்ரான் இருக்கும் நிலைக்குக் கிளர்ச்சி நிலை (Excited state) எனப் பெயர். கிளர்ச்சி நிலையிலிருந்து அதற்குக் கீழ்நிலையில் எலெக்ட்ரான் தாவும்போது ஆற்றல் வெளிவருகிறது. இது சிறுசிறு பாய்ச்சலில் வருகிறது. இதனைக் குவான்டாவில் (Quanta) வருகிறது எனக் கூறுவது வழக்கம். இவ்வாறு வெளிவரும் வீசுகதிர் ஆற்றலின் அலை நீளத்தை நிறமாலை காட்டியால் (Spectroscope) கண்டுபிடிக்கலாம். பிறகு அதிலிருந்து வெளிவிடு ஆற்றல் கணக்கிடப்படுகிறது.

பொருளைத் தொடர் ஒளி மூலத்திற்கும் (Continuous light source) நிறமாலை காட்டிக்கும் நடுவில் வைத்தால் உட்கவர் நிறமாலை (Absorption spectrum) கிடைக்கிறது. உட்கவர் நிறமாலையிலுள்ள கருப்புக் கோடுகளின் அலைநீளம் அதே தனிமத்தின் வெளிவிடு நிறமாலையின் ஒளிக்கோடுகளின் அலை நீளத்திற்குச் சமமாகும். கிர்ச்சாஃப் (Kirchhoff) விதிப்படி, 'வாயு நிலையிலிருக்கும் ஒரு தனிமத்தை வெண்சுடர் (Incandescent) நிலைக்குச் சூடுபடுத்தினால் அது கொடுக்கும் வீசுகதிரின் அலை நீளம் எதுவோ அதே அலைநீளமுள்ள வீசுகதிர் ஆற்றலை அது குறைவெப்பநிலையிலிருக்கும்போது வேறோர் அதிக வெப்ப நிலையிலுள்ள வீசுகதிர் மூலத்திலிருந்து தன்னுள் கவர்ந்து கொள்ளும்.'

உதாரணமாக, ஒரு புன்சன் பர்னர் (Bunsen burner) துணை கொண்டு எரியும் சோடியச் சுடரை நிறமாலை காட்டியில் நோக்கினால், இரண்டு பிரகாசமான மஞ்சள் நிற D_1,D_2 என்ற கோடுகளைக் காணலாம். இப்பொழுது சோடியச் சுடரை நிறமாலை காட்டிக்கும் வெண்சுடர் கொண்ட ஆர்க் சுடருக்கும் மத்தியில் வைத்து நிறமாலை காட்டியால் நோக்கினால், இரண்டு D_1, D_2 மஞ்சள் கோடுகள் இருந்த இடத்தில் இரு கருங்கோடுகள் இருப்பதைக் காணலாம். இதுவே உட்கவர் நிறமாலைக் கோடு.

குறிப்பு: கதிரவன் நிறமாலையில் பல கருங்கோடுகள் இருப்பதிலிருந்து கதிரவனுக்கு அணிமையில் உள்ள பல தனிமங்களைக் கண்டறிந்துள்ளார்கள். இவைகளுக்கு ஃபிரான்ஹோஃபர் கோடுகள் (Fraunhoffer lines) எனப் பெயர்.

ஹைட்ரஜனின் வெளிவிடு நிறமாலை முக்கியமானது; சுலபமானது. குறைந்த அழுத்தமுள்ள ஹைட்ரஜன் வாயுவின்

வழியாக மின் இறக்கம் (Discharge) செய்யும்போது வெளிவிட்ட நிறமாலையை போர் (Bohr) விவரமாகப் பகுத்தறிந்தார். இந்த நிறமாலை, புற - ஊதா நிறமாலையிலிருந்து (Ultraviolet spectrum) புறச்சிவப்பு நிறமாலை (Infrared spectrum) வரை நன்கு ஆய்வு செய்யப்பட்டுள்ளது. கண்ணுறும் பகுதியிலுள்ள (Visible region) ஹைட்ரஜன் நிறமாலையை பால்மர் (Balmer) என்பவர் ஆய்ந்தார். தலைகீழ் அலைநீளத்திற்கு $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ அலை எண் (Wave number) எனப் பெயர். பால்மர் தொகுப்பில் அலை எண்,

$$\overline{\gamma} = 109677\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$n_1 = 2$

$n_2 = 3, 4, 5, 6 \ldots\ldots$

109677-க்கு ரிட்பர்க் மாறிலி (Rydberg's constant) எனப் பெயர். இது சோதனை மூலம் ரிட்பர்க்கால் கண்டறியப் பட்டது. $n_1 = 1$; $n_2 = 2, 3, 4, 5 \ldots\ldots$ ஆக இருக்கும் நிறமாலைத் தொகுப்புக்கு லைமன் தொகுப்பு (Lyman series) எனப் பெயர். $n_1 = 3$; $n_2 = 4, 5, 6, 7 \ldots\ldots$ என்ற தொகுப்புக்குப் பாஸ்சென் (Paschen) தொகுப்பு என்றும், $n_1 = 4$; $n_2 = 5, 6, 7, 8 \ldots\ldots$ என்ற தொகுப்புக்கு பிராக்கெட் தொகுப்பு (Brackett series) என்றும் பெயர் வழங்கப்பட்டிருக்கிறது.

போரின் நிபந்தனைகள் : (1) எலெக்ட்ரான்கள் வட்டச் சுற்றுப்பாதையில் (Circular orbit) செல்கின்றன. (2) இந்தச் சுற்றுப்பாதையின் கோண உந்தம் (Angular momentum) $\frac{nh}{2\pi}$. n என்பது ஒரு முழு எண்ணாகும்; h என்பது பிளான்க் மாறிலி. (3) சுற்றுப்பாதையில் சுற்றும்போது ஆற்றலை எலெக்ட்ரான் வெளிவிடுவதில்லை. ஒரு சுற்றுப்பாதையிலிருந்து மற்றொரு சுற்றுப்பாதைக்குத் தாவும்போதுதான் ஆற்றல் இழப்போ, ஏற்போ நடைபெறுகிறது. இதன்படி *n* ஆவது சுற்றுப்பாதையின் ஆற்றல்,

$$E_n = -\frac{13.625}{n^2} \text{ எலெக்ட்ரான் வோல்ட்}$$

$$= -\frac{2 \cdot 18 \times 10^{-11}}{n_1^2} \text{ எர்க்}$$

உட்கருவிலிருந்து முதலாவது சுற்றுப்பாதைக்கு $n = 1$; இரண்டாவதற்கு $n = 2$. இதுபோல எலெக்ட்ரான் சுற்றுப்பாதையிலிருந்து தாவும்போது வெளிவிட்ட அல்லது உட்கவர்ந்த ஆற்றலை போர் கொள்கையின் உதவியால் கணக்கிடலாம்.

$$En_1 = \frac{-2 \cdot 18 \times 10^{-11}}{n_1^2} \text{ எர்க்}$$

$$En_2 = \frac{-2 \cdot 18 \times 10^{-11}}{n_2^2} \text{ எர்க்}$$

n பெரியதாயிருந்தால் En (—) குறி உடையதாக இருப்பதால் பெரியதாக இருக்கும். எலெக்ட்ரான் உயர்ந்த ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து (Energy level) குறைந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்குப் பாயும்போது,

$$\Delta E = En_2 - En_1 = \frac{-2 \cdot 18 \times 10^{-11}}{n_2^2} - \left(\frac{-2 \cdot 18 \times 10^{-11}}{n_1^2}\right)$$

$$= 2 \cdot 18 \times 10^{-11} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \gamma$$

பிளான்க் (Planck) கொள்கைப்படி,

$$\Delta E = h\gamma = \frac{hc}{\lambda} = hc\overline{\gamma}$$

$$hc\overline{\gamma} = 2 \cdot 18 \times 10^{-11} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\overline{\gamma} = \frac{2 \cdot 18 \times 10^{-11}}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$h = 6 \cdot 025 \times 10^{-27}$ எர்க் - விநாடி.

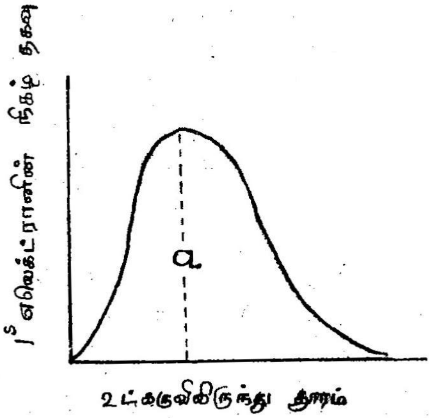
$c = 3 \times 10^{-10}$ செ.மீ. / விநாடி.

$$\overline{\gamma} = 109677 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ரிட்பர்க் சோதனை மூலம் கண்டறிந்ததும், போர் அறிமுறை மூலம் கண்டறிந்ததும் ஒன்றாக இருக்கின்றன. இது போர்க் கொள்கையை உறுதிப்படுத்துகிறது.

ஹைசன்பர்க் ஐயத்தத்துவம் (Heisenberg's Uncertainty Principle)

வேகமாகச் சுற்றும் எலெக்ட்ரான் துகள்களின் இடத்தையும் வேகத்தையும் ஒரே சமயத்தில் கண்டுபிடிப்பது அசாத்திய காரியமாகுமாதலால் போர் கொள்கையை முற்றிலும் சரியெனக் கொள்ள முடியாது. ஆகையால், எலெக்ட்ரான் ஓடும் பாதை என்று கூறுவது தவறு என்பது தற்போதைய சித்தாந்தமாகும். எலெக்ட்ரான் நுண்ணோக்கிச் (Electron microscope) சோதனைகள் மூலம் எலெக்ட்ரான்போன்ற நுண்ணிய துகள்கள்



படம் 3-7

1 எலெக்ட்ரானின் நிகழ்தகவு.

மிக வேகமாக ஓடும்போது அலையின் குணத்தையும் துகளின் குணத்தையும் ஒருங்கே கொண்டிருக்கின்றன என்ற பேருண்மை விளங்குகிறது. குவான்டம் இயந்திரவியல் (Quantum mechanics) கணக்குகள் எலெக்ட்ரானை உட்கருவின்

வெளியிடத்தில் கண்டுபிடிக்கும் நிகழ்திறத்தையும் உட்கருவி லிருந்து செல்லும் வெவ்வேறு தூரத்தையும் வைத்து வரைந்த வரைகோடு படத்தில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. இந்த வரை கோடு, எலெக்ட்ரானைக் கண்டுபிடிக்கும் நிகழ்திறம் a என்ற தூரத்தில் அதிகம், ஆனால் அதற்கு இருபக்கத்திலும் குறைவு என்பதைக் காட்டுகிறது. இந்த 'a' ஐ எலெக்ட்ரான் கூட்டின் ஆரமாகக் கொள்ளுகிறோம். இதிலிருந்து, எலெக்ட்ரானை, உட்கருவைச் சுற்றியிருக்கும் மின்னேற்ட மேகம் (Charge cloud) எனச் சொல்வது சாலப் பொருந்தும்.

வினாக்கள்

1. அணு அமைப்பைப் பற்றிய தற்கால நோக்கை விவரி.

ஒரு தனிமத்தின் அணு எண் 22, நிறை எண் 48 என்றால், அந்தத் தனிம அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் காட்டு.

2. எலெக்ட்ரான், புரோட்டான், நியூட்ரான் முதலியவை எப்படிக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன ? ரூதர்ஃபோர்டின் α - கதிர் அணுமோதல் சோதனையின் பயன் என்ன ?

3. ஆவர்த்தன அட்டவணையை விவரி.

4. மோஸ்லியையும் அணு எண்ணையும் பற்றி விரிவாகக் கூறு.

5. கிளர்ச்சி (Excited) அணு என்றால் என்ன ? ஓர் அணுவைக் கிளர்ச்சி நிலையில் கொண்டுவருவது எப்படி ? ஹைட்ரஜனில் ஒரு வெளி எலெக்ட்ரான்தான் இருக்கிறது. இருந்தும் அதன் நிறமாலையில் அநேகக் கோடுகள் இருப்பது ஏன் ?

6. புற-ஊதா நிறமாலையின் குவான்டம் ஏன் புறச்சிவப்பு நிறமாலையின் குவான்டத்தைவிடப் பெரியதாயிருக்கிறது ?

7. (a) ஹைட்ரஜன் அணு நிறமாலைக் கோடுகளின் அதிர்வெண்ணுக்கும் ஆற்றல் மட்டத்திற்கும் (Energy level) உள்ள உறவு என்ன ?

(b) போர் என்பவர் ஹைட்ரஜனின் வெளிவிடு நிறமாலையை எப்படி விளக்கினார் ?

8. மெண்டலீஃப் ஆவர்த்தன அட்டவணையின் குறைகள் என்ன? தற்கால அணு அமைப்பின் உதவியால் அக் குறைகளை எப்படி விளக்கலாம் ?

9. மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் கீழ்க் காண்பவற்றின் இடத்தைப் பற்றி விளக்குக:

(a) ஹைட்ரஜன்; (b) அருமண் தனிமங்கள்; (c) மந்த வாயுக்கள்; (d) இடைநிலைத் தனிமங்கள்.

10. 'அணு எடையைவிட அணு எண்ணே ஒரு தனிமத்தின் குணத்தை நிர்ணயிக்கவல்லது' என்ற கூற்றை மெய்ப்பித்துக் காட்டு.

4. ஆவர்த்தன அட்டவணையும் எலெக்ட்ரான்களின் சம்பந்தப்பட்ட அமைப்பும் (Periodic Table and Electronic Configuration)

அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பை நோக்குங்கால் ஒவ்வொரு பத்தியிலுமுள்ள (Group) தனிமங்கள் ஒத்த குணமுடையவையாய் இருப்பதற்குக் காரணம் அங்குள்ள தனிம அணுக்களில் எலெக்ட்ரான்கள் ஒத்த அமைப்பு உள்ளவையாக இருப்பதே என்பது தெரிகிறது. குவான்டம் கொள்கைப்படி (Quantum theory) ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரான் கூடும் 1 (K), 2 (L), 3 (M), 4 (N), 5 (O), 6 (P), 7 (Q) என்ற குவான்டம் எண்ணை (எழுத்தை)ப் பெயராகக் கொண்டிருக்கிறது என்பதை முன்பே அறிந்தோம். இவைகளைப் பெரிய குவான்டம் எண்கள் (Major quantum numbers) என்றும் கூறுவதுண்டு. ஒவ்வொரு பெரிய கூடும் பல துணைக்கூடுகளாக (Sub-shells) பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றது. ஒன்றுவது கூட்டுக்குத் துணைக்கூடு இல்லை; அதற்கே 1S என்று பெயர். இரண்டாவது கூட்டுக்கு இரண்டு துணைக்கூடுகள் உண்டு; அவைகளின் பெயர் 2S, 2P. மூன்றுவது கூட்டுக்கு மூன்று துணைக்கூடுகள் உண்டு; அவை 3S, 3P, 3d ஆகும். நான்காவது கூட்டுக்கு 4S, 4P, 4d, 4f என்ற துணைக்கூடுகள் உண்டு. ஐந்தாவது கூட்டுக்கு 5S, 5P, 5d, 5f என்ற துணைக்கூடுகள் உள. ஆறுவது கூட்டில் 6S, 6P, 6d, 6f என்ற துணைக்கூடுகளும், ஏழாவது கூட்டில் 7S என்ற துணைக்கூடும் உண்டு.

S துணைக்கூட்டின் மொத்தக் கொள் எலெக்ட்ரான்கள் இரண்டு. P துணைக்கூட்டில் ஆறும், d துணைக்கூட்டில் பத்தும், f துணைக் கூட்டில் பதினுன்கும் எலெக்ட்ரான் கொள் அளவாகும்.

1. மந்த வாயுக்களாகிய He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn என்பவைகளின் கடைசிக் கூட்டில் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் தாம் இருக்கும். அவைகளின் துணைக்கூட்டிலெல்லாம் (ஹீலியம் தவிர) ஒத்த அமைப்பில் கடைசியில் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதைக் கவனிக்கவும்.

		அணு எண்
He	$1S^2$	2
Ne	$1S^2$; $\underline{2S^2, 2P^6}$	10
Ar	$1S^2, 2S^2, 2P^6$; $\underline{3S^2, 3P^6}$	18
Kr	$1S^2, 2S^2, 2P^6; 3S^2, 3P^6, 3d^{10}$; $\underline{4S^2, 4P^6}$	36
Xe	$1S^2, 2S^2, 2P^6; 3S^2, 3P^6, 3d^{10}; 4S^2, 4P^6, 4d^{10}$; $\underline{5S^2, 5P^6}$	54
Rn	$1S^2, 2S^2, 2P^6; 3S^2, 3P^6, 3d^{10}; 4S^2, 4P^6, 4d^{10}, 4f^{14}$; $5S^2, 5P^6, 5d^{10}$; $\underline{6S^2, 6P^6}$	86

எல்லா வெளிக் கூடுகளிலும் ஹீலியத்தைத் தவிர மற்ற மந்த வாயுக்களில் எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பு Ns^2, Np^6 என்று இருப்பதைக் கவனிக்கலாம்.

2. முதலாவது பத்தியிலுள்ள (Group) H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr என்ற தனிமங்கள் யாவும் வெளியிலுள்ள துணைக்கூடான S-ல் ஓர் எலெக்ட்ரான் கொண்டிருப்பதைக் காணலாம். இவைகளைக் கார உலோகப் பத்தி என்று அழைக்கிறோம்.

3. Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra போன்ற தனிமங்கள் கடைசித் துணைக்கூட்டில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களே (Ns^2) உடையனவாய் உள்ளன. இவைகளைக் காரமண் உலோகங்கள் (Alkaline earth metals) என்று அழைக்கிறோம்.

தனிமம்	அணு எண்	எலெக்ட்ரான் உருவ அமைப்பு (Configuration)						
		K	L	M	N	O	P	Q
H	1	$1s^1$						
Li	3	$1s^2$	$2s^1$,					
Na	11	$1s^2$	$2s^2$, $2p^6$	$3s^1$,				
K	19	$1s^2$	$2s^2$, $2p^6$	$3s^2$, $3p^6$,	$4s^1$,			
Rb	37	$1s^2$	$2s^2$, $2p^6$	$3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$	$4s^2$, $4p^6$,	$5s^1$,		
Cs	55	$1s^2$	$2s^2$, $2p^6$	$3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$	$4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$,	$5s^2$, $5p^6$,	$6s^1$,	
Fr	87	$1s^2$	$2s^2$, $2p^6$	$3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$	$4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^{14}$	$5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$	$6s^2$, $6p^6$	$7s^1$

அட், 4 - 1

4. B, Al, Ga, In, Tl என்ற தனிமங்கள் கடைசித் துணைக் கூடுகளில் • nS^2, nP^1 என்ற எலெக்ட்ரான் அமைப்பை உடையவை. இவைகளுக்கு போரான் குடும்பம் எனப் பெயரிடப் பட்டிருக்கிறது.

5. C, Si, Ge, Sn, Pb என்ற தனிமங்கள் கடைசித் துணைக் கூட்டில் nS^2, nP^2 என்ற எலெக்ட்ரான் அமைப்பை உடையவை. இவைகளுக்குக் கார்பன் குடும்பம் எனப் பெயரிடப்பட்டிருக் கிறது.

6. நைட்ரஜன் குடும்பமாகிய N, P, As, Sb, Bi என்ற தனிமங்கள் nS^2, nP^3 என்ற எலெக்ட்ரான்கள் அமைப்பைக் கடைசித் துணைக்கூடுகளில் வைத்திருக்கின்றன.

7. ஆக்ஸிஜன் குடும்பத்திலுள்ள (Oxygen family) O,S, Se, Te, Po என்ற தனிமங்களின் கடைசி இரு துணைக்கூடுகளில் எலெக்ட்ரான்கள் அமைப்பு nS^2, nP^4 ஆகும்.

8. உப்பீனிக் குடும்பம் (Halogen family) என்ற தனிமங் களாகிய F, Cl, Br, I, At என்பவை கடைசி இரு துணைக் கூடுகளில் nS^2,nP^5 என்ற எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற்றிருக் கின்றன.

மேலே கொடுக்கப்பட்ட தனிமங்கள் முறையே பூஜ்யம் பத்தி, I A, II A, III A, IV A, V A, VI A, VII A என்ற துணைப் பத்திகளைச் சேர்ந்தவை. பூஜ்யப் பத்தியிலுள்ளவை மந்த வாயுக்கள்; மற்றவைகளுக்கு இயல்பு தனிமங்கள் (Normal elements) எனப் பெயர். இயல்பு தனிமங்களிலுள்ள S,P எலெக்ட்ரான்கள் இரசாயனச் சேர்க்கை மூலம் எலெக்ட் ரான்களை எடுத்துக்கொண்டோ அல்லது இழந்தோ nS^2, nP^6 என்ற நிலையான மந்த வாயு அமைப்பைப் பெறுகின்றன. மூன்ருவது வரிசையிலுள்ள Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl என்ற தனிமங்களுக்கு அடையாளத் தனிமங்கள் (Typical elements) எனப் பெயர். ஏனென்ருல், அவைகள் தாம் இருக்கும் பத்தியி லுள்ள தனிமங்களின் குணங்களை நன்கு பிரதிபலிக்கின்றன. எனவே, மேலே கூறியவைகளெல்லாம் A துணைப்பத்தியில் இருக்கும் தனிமங்கள் என்பதை அறிந்தோம்.

நவீன ஆவர்த்தன அட்டவணை

பத்தி →	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
வரிசை 1	H 1 வீரிய உலோகங்கள்				இடைநிலை உலோகங்கள்						Cu, Zn பத்தி		உலோகப் போலிகளும் அலோகங்களும					He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mh 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac⁺ 89															

லான்தனைடு தனிமங்கள் :	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Hc 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	
ஆக்டினைடு வரிசை :	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103	104

அட். 4-2

தனிம அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் உருவ அமைப்பு — எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் பங்கீடும்

தனிமம்	அணு எண்	K	L		M			N				O				P				Q
		1	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	75
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6																
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6														
K	19	2	2	6	2	6		1												
Ca	20	2	2	6	2	6		2												
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2	இடைநிலைத் தனிமங்கள்											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
V	23	2	2	6	2	6	3	2												
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												

அட். 4-3

தனிமம்	அணு எண்	K	L		M			N				O				P				Q
		1	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	75
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6											
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
In	49	2	8			18		2	6	10		2	1							
Sn	50	2	8			18		2	6	10		2	2							
Sb	51	2	8			18		2	6	10		2	3							
Te	52	2	8			18		2	6	10		2	4							
I	53	2	8			18		2	6	10		2	5							
Xe	54	2	8			18		2	6	10		2	6							
C	55	2	8			18		2	6	10		2	6			1				
Ba	56	2	8			18		2	6	10		2	6			2				
La	57	2	8			18		2	6	10		2	6	1		2				
Ce	58	2	8			18		2	6	10	2	2	6			2				
Pr	59	2	8			18		2	6	10	3	2	6			2				
Nd	60	2	8			18		2	6	10	4	2	6			2				
Pm	61	2	8			18		2	6	10	5	2	6			2				

அட். 4-3 (தொடர்ச்சி)

தனிமம்	அணு எண்	K	L	M	N				O				P				Q
		1	2s 2p	3s 3p 3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
Sm	62	2	8	18	2	6	10	6	2	6			2				
Eu	63	2	8	18	2	6	10	7	2	6			2				
Gd	64	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1		2				
Tb	65	2	8	18	2	6	10	9	2	6			2				
Dy	66	2	8	18	2	6	10	0	2	6			2				
Ho	67	2	8	18	2	6	10	11	2	6			2				
Er	68	2	8	18	2	6	10	12	2	6			2				
Tm	69	2	8	18	2	6	10	13	2	6			2				
Yb	70	2	8	18	2	6	10	14	2	6			2				
Lu	71	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1		2				
Hf	72	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2		2				
Ta	73	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3		2				
W	74	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4		2				
Re	75	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5		2				
Os	76	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir	77	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9						
Pt	78	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9		1				
Au	79	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		1				
Hg	80	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2				
Tl	81	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
Pb	82	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
Bi	83	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
Po	84	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
At	85	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
Rn	86	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
Fr	87	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
Ra	88	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
Ac	89	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
Th	90	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
Pa	91	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
U	92	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
Np	93	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2
Pu	94	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2

அட். 4-3 (தொடர்ச்சி)

தனிமம்	அணு எண்	K	L	M	N				O				P				Q
		1	2s 2p	3s 3p 3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
Am	95	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
Cm	96	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
Bk	97	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
Cf	98	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2
Es	99	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
Fm	100	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
Md	101	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
No	102	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
Lw	103	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

அட். 4 - 3 (தொடர்ச்சி)

இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transitional Elements)

இவைகளை d-பிளாக் தனிமங்கள் (d-block elements) என்றும் கூறுவதுண்டு. இவை I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII ஆகிய பத்திகளைச் சேர்ந்த தனிமங்களாகும். அணு எண்ணை ஏறுவரிசையில் எழுதும்போது இவைகளிலுள்ள எலெக்ட்ரான் கூடுகளில் (Electron shells) கடைசிக்கும் முந்திய (Penultimate) கூட்டிலுள்ள d-துணைக்கூட்டில் எலெக்ட்ரான்கள் சேர்க்கப் படுகின்றன. பெரும்பாலும் அவை d-துணைக்கூட்டிலிருந்து துவங்கி 10 எலெக்ட்ரான் உள்ள முற்றுப்பெற்ற கூடாக மாறுகின்றன. இதனால் இவைகள் யாவும் ஒத்த குணமுடையவையாகக் காணப்படுகின்றன.

1. இவைகள் உலோகங்கள், உலோகக் கலவைகள் உண்டு பண்ணக்கூடியவை. வெப்ப, மின் எளிதில் கடத்திகள்.

2. கொதிநிலை, உருகு நிலை அதிகம். d-துணைக்கூடு முற்றுப் பெற்ற Zn, Cd, Hg என்ற தனிமங்கள் குறைந்த கொதிநிலை, உருகுநிலை உடையவைாக இருக்கின்றன.

3. I A, II A பத்தித் தனிமங்களைவிடக் குறைந்த நேர்மின் (Electropositive) தன்மையுடையவை. இவைகளில் Pt, Au போன்ற மதிப்புள்ள உலோகங்களும் (Noble metals) இருக்கின்றன.

4. சேர்மங்கள் நிறமுடையவை. ஏனெனில், நிறமானது, எலெக்ட்ரானை ஓர் ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து (Energy level) மற்றோர் ஆற்றல் மட்டத்திற்கு மாற்றும் தன்மையையே சாரும். d-எலெக்ட்ரான்கள், அந்த d-துணைக்கூட்டுக்குள்ளேயே வீசு கதிர் ஆற்றலை எடுத்துக்கொண்டு, சற்று மாறுபட்ட ஆற்றல் மட்டத்தை அடையும் தன்மையுடையவை.

S, P எலெக்ட்ரான்கள் S, P துணைக்கூட்டுக்குள்ளேயே ஆற்றலை மாற்றிக்கொள்ள முடியாது; அதிக ஆற்றலைப் பெற்று வேறு கூட்டுக்குத்தான் பாயும்.

5. இவைகள் கிரியா ஊக்கிகள் (Catalysts).

6. இவைகளின் எலெக்ட்ரான் கூட்டில் சோடி சேராத (Unpaired) எலெக்ட்ரான்கள் பல உள்ளன. ஆகையால், இந்தத் தனிமங்கள் காந்தவிசைக் கோடுகளை (Magnetic lines of force) ஈர்க்க (Attract) வல்லவை. இவைகள் யாவும் பாராகாந்த முடையவை (Paramagnetic). இடைநிலைத் தனிமமான இரும்பு போன்ற தனிமங்களில் காந்தத்தை ஊட்டலாம்.

7. இவைகளில் பல, சம அந்தஸ்து சக வலுப்பிணைப்பு (Coordinate covalent) அணைவுச் சேர்மங்கள் (Complex compounds) தருகின்றன. துணைக்கூட்டிலுள்ள வெற்றிடமே இதற்குக் காரணம். இவைகள், பல சேர்ம உறுப்புகளால் (Radicals) தரப்பட்ட தனி எலெக்ட்ரான் சோடிகளுக்குச் (Lone electron pairs) இங்கு இடமளிக்கின்றன.

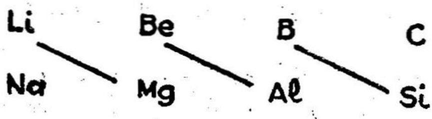
உள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Inner Transitional Elements)

இவைகள் f-பிளாக் தனிமங்கள் எனவும் கூறப்படுகின்றன. இவையே லான்தனைட் தொடர், ஆக்டினைட் தொடர் முதலியவற்றைச் சேர்ந்த அருமண் (Rare earth) தனிமங்கள். இவற்றில் அணு எண் ஏற ஏற எலெக்ட்ரான்கள் வெளிக்கூட்டினின்று மூன்றாவது உட்கூட்டிலுள்ள f-துணைக்கூட்டில்தான் போய்ச் சேருகின்றன. லான்தனைட் தொடரில் அணு எண் ஏறும்போது 5d, 6P துணைக்கூடுகள் ஆரம்பிக்கப்பட்டிருந்தும் பதிலாக 4f துணைக்கூட்டில்தான் எலெக்ட்ரான்கள் சேருகின்றன. ஆக்டினைட் தொடரில் 6d, 7P துணைக்கூடுகள் இருக்கும்போது 5f துணைக்கூட்டை எலெக்ட்ரான்கள் நிரப்புகின்றன. மிகவும் உள்ளே சென்று எலெக்ட்ரான்கள் சேருவதால் இந்தத்

தொடரில் உள்ள தனிமங்கள் ஒத்த இரசாயனக் குணமுடையவையாக உள்ளன. அணுக்களை வேதி முறையில் பிரிக்க முடியாது. அணு எண் அதிகமாவதால், எலெக்ட்ரான்களை உட்கரு வேகமாக இழுத்து, தனிமங்களின் கன அளவும் குறைகிறது. இதற்கு லான்தனைட் குறைவு (Lanthanide contraction) என்று பெயர்.

மூலைவிட்ட உறவு (Diagonal Relationship)

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் மூலைவிட்டமாக நகர்ந்தால் தனிமங்கள் சில ஒற்றுமைகளைக் காட்டுகின்றன. இது பத்தியில் காட்டப்படும் உறவைவிடச் சற்றுக் குறைந்த தன்மையதுதான் என்றாலும், சில தனிமங்களைப் பொறுத்த வரையில் இந்த உறவு குறிப்பிடும் வகையில் இருக்கிறது. இதைச் சேர்மங்களுக்கு இடையேயுள்ள எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் (electronegativity) முறையால் விளக்கலாம்.



இடமிருந்து வலம் வரிசையில் (Period) போகும்போது எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது. பத்தியில் கீழே போகும்போது எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் குறைகிறது. ஆகையால், லித்தியத்திலிருந்து ஓர் இடம் வலதுபுறம் தள்ளினால் பெரில்லியத்திற்கு வருகிறோம். இது லித்தியத்தைவிட அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலுடையது. பெரில்லியத்திலிருந்து ஓர் இடம் கீழே போனால் மெக்னீஷியத்திற்கு வருகிறோம். இது பெரில்லியத்தைவிடச் சற்று எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் குறைவாக உடையது. ஆகையால், லித்தியமும் மெக்னீஷியமும் ஒரே எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலுடையவையாக இருக்கின்றன. ஆகையால், இவை இரண்டும் சில இரசாயனக் குணங்களில் ஒத்திருக்கின்றன. இதற்குப் பொதுப் பெயர் மூலைவிட்ட உறவு என்பது.

சிறிய அணுக்கள் அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் உடையவை. உப்பீனிகளைப் போல் சற்றேறக்குறைய எலெக்ட்ரான் கூடுகளையும் (கடைசிக் கூடு தவிர) நிரப்பிவைத்திருக்கும் தனிமங்களுக்கும் எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் அதிகம்.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1 H 13·6																	2 He 24·6
3 Li 5·4	4 Be 9·3											5 B 8·3	6 C 11·3	7 N 14·5	8 O 13·6	9 F 17·4	10 Ne 21·6
11 Na 5·1	12 Mg 7·6											13 Al 6·0	14 Si 8·1	15 P 11·0	16 S 10·4	17 Cl 13·0	18 Ar 15·8
19 K 4·3	20 Ca 6·1	21 Sc 6.6	22 Ti 6·8	23 V 6·7	24 Cr 6·8	25 Mn 7·4	26 Fe 7·9	27 Co 7·9	28 Ni 7 6	29 Cu 7·7	30 Zn 9·4	31 Ga 6·0	32 Ge 8·1	33 As 10	34 Se 9·8	35 Br 11·8	36 Kr 14·0
37 Rb 4·2	38 Sr 5·7	39 Y 6·6	40 Zr 7·0	41 Nb 6·8	42 Mo 7·2	43 Tc —	44 Ru 7 5	45 Rh 7·7	46 Pd 8 3	4/ Ag 7 6	48 Cd 9·0	49 In 5·8	50 Sn 7·3	51 Sb 8·6	52 Te 9·0	53 I 10·4	54 Xe 12·1
55 Cs 3·9	56 Ba 5·2	57 71	72 Hf 5·5	73 Ta 6	74 W 8	75 Re 7·9	76 Os 8·7	77 Ir 9·2	78 Pt 9·0	79 Au 9·2	80 Hg 10·4	81 Tl 6·1	82 Pb 7·4	83 Bi 8	84 Po —	85 At —	86 Rn 10·7
87 Fr —	88 Ra 5 3	89 103															

அட். 4-4 தனிமங்களின் அயனியாக்கும் ஆற்றல்.

அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் (Ionisation Potential)

ஓர் அணுவிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை வெளியே எடுக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றலுக்கு அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் எனப் பெயர்.

$$X \longrightarrow X^{+} + e$$

இது மூன்று காரணங்களால் பாதிக்கப்படுகிறது.

1. ஆவர்த்தன அட்டவணையின் ஒவ்வொரு வரிசையிலும் அணு எண் அதிகமாக அதிகமாக, அதாவது, ஆவர்த்தன அட்டவணையில் இடமிருந்து வலம் போகப்போக அயனியாக்கும் அழுத்தம் அதிகமாகும். ஏனெனில், உட்கருவின் கவர்ச்சி அதிகமாகிறது.

2. எலெக்ட்ரான் கூட்டின் குவான்டம் எண் (n) அதிகமாக அதிகரிக்கும்பொழுது அயனியாக்கும் அழுத்தம் குறைகிறது. குறிப்பாக முடிவடைந்த கூட்டிற்கு இது பொருந்தும்.

3. பத்தியின் கீழே போகப்போக அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் குறைகிறது.

4. S - எலெக்ட்ரானைவிட P - எலெக்ட்ரானை வெளியில் இழுப்பது சுலபம். ஆகையால், அலுமினியம் அணுவின் அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் (6·0 ev) மெக்னீஷியத்தின் அயனியாக்கும் மின் அழுத்தத்தைவிடக் (7·6 ev) குறைவு.

மற்ற அம்சங்கள் ஒரே மாதிரி இருப்பின், P-எலெக்ட்ரானை விட d-எலெக்ட்ரானை வெளியில் இழுப்பது சுலபம்; d-எலெக்ட்ரானைவிட f-எலெக்ட்ரானை வெளியில் இழுப்பது சுலபம்.

5. ஒரு தனிமத்தின் இரண்டாவது, மூன்றுவது அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம், அதன் முதல் அயனியாக்கும் மின் அழுத்தத்தைவிட அதிகம்.

6. உலோகங்கள் பெரும்பாலானவற்றின் முதல் அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் 9·8 ev-க்குக் குறைவு. அலோகங்களில் அநேகமானவற்றுக்கு முதல் அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம் 10·5 ev-க்கு அதிகம். இவை இரண்டுக்கும் நடுவேயுள்ள அயனியாக்கும் மின் அழுத்தத்தை உடையவை போலி உலோகங்

களும் (Metalloids), மிகச் சில உலோகங்களும், அலோகங்களும் ஆகும்.

தனிமங்களின் ஆவர்த்தன அட்டவணைச் சுருக்கம்

மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன அட்டவணையை ஒப்புக் கொண்டபிறகு வேதியியலில் ஒரு புதிய சகாப்தம் துவங்கியது எனலாம். அதுவரையில் தனிமத்தின் பண்புகள் தனியானவை, மற்றத் தனிமங்களின் பண்புகளினும் முற்றிலும் வேறுபட்டவை என்றே கருதிவந்தனர். தற்கால வேதியியல் வளர்ச்சிக்கும் அணு அமைப்பு ஆராய்ச்சிக்கும் ஆவர்த்தன அட்டவணை பெரிதும் பயன்பட்டிருக்கிறது. மெண்டலீஃபுக்குப் பிறகு ஆவர்த்தன அட்டவணையில் பெரிய மாற்றம் எதுவும் ஏற்படவில்லை. மாற்றங்கள் யாவும் அட்டவணையை விரிவுபடுத்தலையும், புதிய தனிமங்களைச் சேர்த்தலையும் சார்ந்ததேயாகும். மெண்டலீஃபின் அட்டவணை அணு எடையின் அடிப்படையில் எழுந்ததாகும். ஆர்கான் - பொட்டாசியம், கோபால்ட் - நிக்கல், டெல்லூரியம் - ஐயோடின் போன்ற இரட்டைத் தனிமங்கள் அணு எடைக்குத் தகுந்த மாதிரி வைக்கப்படவில்லை. அணு எண்ணை மோஸ்லி (Moseley) கண்டுபிடித்த பிறகு இந்த முரண்பாடு சரியென உணரப்பட்டது. தனிமங்களின் பண்புகள், அதன் அணுக்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையையும் எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பையுமே சார்ந்தன என இப்போது ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. அணு எண், எலெக்ட்ரான்கள் எண்ணிக்கையைக் கொடுக்கிறது. தனிமங்களின் வேதியியல், பௌதிகப் பண்புகளை இவ் எலெக்ட்ரான்களே நிர்ணயிக்கின்றன. அணு எண்ணின் படி ஆவர்த்தன வகையீடு (Periodicity) ஏற்படுவதற்குக் காரணம், தனிம அணுக்களின் உள்ளமைப்பின் ஆற்றலுக்குத் தகுந்தாற்போல் குவான்டம் படிகள் நிரம்பியிருப்பதேயாகும். அவ்வாறாயின், அணு எடைக்குத் தகுந்தாற்போல் பெரும்பாலான தனிமப் பண்புகள் மாறுவதும் வகையீடு செய்வதும் ஏன் ? அணுவின் உட்கருவில் புரோட்டான்கள் சேர்க்கப்படச் சேர்க்கப்பட அதன் மின்சுமை ஏறுகிறது. ஆனால், உட்கருவை நிலைத்தன்மை அடையச் செய்ய மின்சுமையற்ற நியூட்ரான்களைச் சேர்க்க வேண்டும். நியூட்ரான்களின் அதிகரிப்பும் புரோட்டான்களின் அதிகரிப்பும் சேர்ந்து அணு எடையை அதிகரிக்கச் செய்கின்றன. ஆனால், எடையின் அதிகரிப்பு, உட்கருவின் மின்சுமையின் அதிகரிப்பைவிடத் தனிமத்திற்குத் தனிமம் அதிக வேகமாக உயருகிறது. இருப்பினும், அணு

எண்ணும் அணு எடையும் சற்றேறக்குறைய ஒரே மாதிரி யாகவே தனிமத்தின் பண்பினை வளர்க்கின்றன. ஒருசில தனிமங்களில், கனமான தனிம ஐசோடோப்புகளின் அதிக விகிதத்தால் அணு எடை மாறியிருப்பதாகத் தோன்றும்.

ஆவர்த்தன அட்டவணை என்பது தனிமங்களின் பண்பின் சீரான மாற்றத்தைக் காட்டுவதேயாகும். X-கதிர் நிறமாலை, அணுவிலுள்ள மொத்த எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. மற்றப் பௌதிக, வேதிப் பண்புகள் யாவும் எலெக்ட்ரான்கள் உட்கருவைச் சுற்றி எவ்வாறு அமைக்கப்பட்டிருக்கின்றனவோ அவ்வமைப்பைச் சார்ந்தவை யாகும். இம்மாதிரி எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்புக்குத் தகுந்த வாறு மாறும் பண்புகளாவன: அணுவின் கன அளவு, அணு வின் ஆரம், அயனியின் ஆரம், அயனியாக்கும் ஆற்றல் (**Ionisation potential**), எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சி, அயனி நகர்வு (**Ionic mobility**), அளவறி ஆக்ஸிஜன் ஏற்ற ஆற்றல் (**Standard oxidation potential**), உருகு நிலை, கொதிநிலை, நிறமாலை, காந்தப் பண்பு, இறுக்கும் தன்மை (**Compressibility**), பாராகர் கடினத் தன்மை, ஒளி விலகல் எண் முதலியன.

மெண்டலீஃபின் அட்டவணை, வேதியியல் முன்னேற்றத் துக்குப் பெரிதும் உதவியாக இருந்தும், அதன் வடிவத்தினுல் சில குறைகள் ஏற்பட்டன. அவைகள் அவ்வப்போது திருத்தப் பட்டன. முக்கியமான குறையாவது, அதில் அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் உள்ளமைப்புக் காட்டப்படவில்லை என்பதாகும். வடிவத்தில் தட்டையான அட்டவணையே பெரிதும் பயன் படுத்தப்படுகிறது. அதிலும் நெடுக்கை உருவமுள்ள (**Long form**) அட்டவணை எளிதில் மனத்தில் கொள்ளக்கூடியது. தனி மங்கள், சேர்மங்களின் பண்புகளை எளிதில் வெளிக்கொணர்ந்து காட்டுகிறது. தனிமங்களிடையேயுள்ள வேறுபாடுகளையும் ஒற்றுமைகளையும், மற்ற அட்டவணைகளைவிட, எளிதில் புரிந்து கொள்ள உதவுகிறது. இதில் இடைநிலைத் தனிமங்கள் தனியாகக் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன. இதை போர் (**Bohr**) அட்டவணை என்று குறிப்பிட்டாலும், போர் என்பவரால் இவ் அட்டவணை உருவாக்கப்படவில்லை. போரின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக்கு ஒப்பத் தனிமங்கள் இந்த அட்டவணையில் இடம்பெற்றிருக் கின்றன என்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும். இந்த அட்டவணையை ஒழுங்குபடுத்தியவர்களுள் முக்கியமானவர்கள் போர், பெரி, வெர்னர் (**1905**), ராங் (**1893**) ஆகியோராவர்.

வினாக்கள்

1. கீழே உள்ளவைகளை விளக்கு :

(a) பத்தி (Group) ; (b) அடையாளத் தனிமங்கள் (Typical elements) ; (c) துணைப்பத்தி (Sub-group); (d) வரிசை (Period) ; (e) அருமண் தனிமங்கள் (Rare earth elements).

2. எந்த வரிசையில் (Period) மிக அதிக அணுக் கன அளவுள்ள தனிமங்கள் இருக்கின்றன; (1) மிக அதிக அயனியாக்கும் மின் அழுத்தம்; (2) மிகக் குறைந்த அயனி யாக்கும் மின் அழுத்தம்.

3. கீழுள்ள தனிமங்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் அமைப்பை விவரி :

(a) கார உலோகங்கள் (Alkaline metals); (b) கார மண் உலோகங்கள் (Alkaline earth metals); (c) உப்பீனிகள் (Halogens) குடும்பம்.

4. தனிமங்களை எலெக்ட்ரான் அமைப்பின்படி பாகுபடுத்தி அவைகளின் குணங்களை விவரி.

5. அருமண் தனிமங்களும் (Rare earth elements) இடைநிலைத் தனிமங்களும் (Transitional elements) எப்படி ஆவர்த்தன அட்டவணையில் இடம்பெற்றுள்ளன? மெண்டலீஃபுக்குப் பிறகு அவைகளின் பழைய இடம் எவ்வாறு நியாயமானது என நிரூபிக்கப்பட்டது ?

5. கதிர் இயக்கம் — சுவடு அறியும் தனிமங்கள் — ஐசோடோப்புகள்

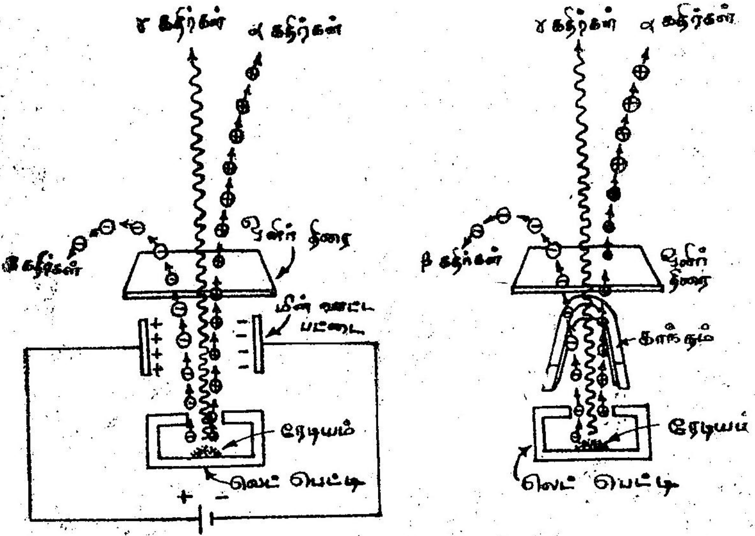
(Radioactivity—Tracer Elements—Isotopes)

1896ஆம் ஆண்டில், ஹென்றி பெக்யூரல் (Henri Becquerel) என்பவர், யூரேனியம் உப்புகளிலிருந்து சில வீசுகதிர்கள் (Radiation) கருப்புத் தாள்களில் மூடிவைக்கப்பட்டிருந்த ஒளிப் படத் தகடுகளில் (Photographic plates) மாறுதலை ஏற்படுத்து கின்றன என்பதைக் கண்டறிந்தார். யுரேனியத்தைப்போலவே ரேடியமும் வீசுகதிர்களைக் கொடுக்கின்றன. கதிர் இயக்கத்தைச் சாதாரணத் தனிமங்களிலும் செயற்கை முறையில் ஊட்டலாம் என்பதைக் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள். இதற்குச் செயற்கைக் கதிர் இயக்கம் (Artificial radioactivity) எனப் பெயர்.

கதிர் இயக்கப் பொருள்களை ஆராய்ந்துபார்த்ததில் மூன்று விதமான வீசுகதிர்கள் இயற்கைக் கதிர் இயக்கத்தினால் (Natural radioactivity) வெளிவருகின்றன எனத் தெரிகிறது. இவை α - கதிர்கள் (Alpha rays), β - கதிர்கள் (Beta rays), γ - கதிர்கள் (γ-rays) என அழைக்கப்படுகின்றன.

α-கதிர்கள்(Apha Rays): இவைகள் α-துகள்களால் ஆனவை. இவை இரட்டை மின்னேற்றமுள்ள ஹீலியத்தின் உட்கரு வாகும். இத் துகள்கள் ஹைட்ரஜன் அணுவைப்போல் நான்கு மடங்கு கனமுடையவை; புரோட்டானைப் (Proton) போல் இரு மடங்கு நேர் மின்னேட்டம் (Positive charge) உடையவை. கதிர் இயக்கத்தின்போது இவை மிக வேகமாக வருகின்றன. இவை களின் வேகம் $\frac{1}{10}$ ஒளி வேகம். மைகா, அலுமினியம் முதலிய பொருள்களின் மெல்லிய தகடுகள் வழியாக ஊடுருவிச் செல்ல

வல்லவை. சின்க் சல்ஃபைடு (Zinc sulphide) தடவிய பரப்பின் மேல் படும்போது அதனை ஒளிர்வு உடையதாகச் (Luminous) செய்கின்றன. வாயுவின் வழியாகச் செல்லும்போது அதனைச் சீக்கிரத்தில் அயனியாக்குகின்றன (Ionize). ஒளிப்படத் தகடுகளில் மாறுதலை ஏற்படுத்துகின்றன. காந்தப் புலமும் (Magnetic field) நிலை மின்புலமும் (Electrostatic field). இக் கதிர்களின் பாதையைச் சற்று விலகச் செய்கின்றன.



படம் 5 - 1

நிலை மின்புலத்திலும் காந்த மின்புலத்திலும் கதிர்களின் விலகல்.

β - கதிர்கள் (Beta Rays): இவைகள் எதிர் மின்னேட்டத் துகள்களைக் கொண்டவை. இவைகளின் வேகம் ஒளி வேகத்திற்கு ஒப்பாகும். சின்க் சல்ஃபைடு தடவிய பரப்பின்மேல் சிறிதே ஒளிவிளக்கம் செய்கிறது. இவைகளின் அயனியாக்கும் சக்தி மிகக் குறைவு. ஆனால், ஊடுருவிப் பாயும் சக்தியிலும், ஒளிப்படத் தகடுகளில் மாற்றம் வருவிக்கும் சக்தியிலும் α-கதிர்களைவிடச் சிறந்து விளங்குகின்றன. காந்தப் புலமும் நிலை மின்புலமும் இக்கதிர்களை α-கதிர்கள் விலகச் செய்யும் பாதைக்கு எதிர்த்திசையில் விலகச் செய்கின்றன.

γ - கதிர்கள் (Gamma Rays): இவை, X - கதிர்களையும் சாதாரணமாகக் காணும் ஒளிக்கதிர்களையும் ஒத்த மின்காந்த

அலைகள் (Electromagnetic waves). இவை சாதாரண ஒளியின் வேகத்தை உடையவை. சின்க் சல்ஃபைடு தடவிய பரப்பிலும் ஒளிப்படத் தகடுகளிலும் குறைவான மாற்றமே செய்கின்றன. அயனியாக்கும் ஆற்றலும் மிகக் குறைவு. ஆனால், ஊடுருவிப் பாயும் சக்தி மிகமிக அதிகம். காந்தப் புலமும் நிலை மின்புலமும் இக் கதிர்களை விலகச் செய்வதில்லை.

இயற்கைக் கதிர் இயக்கத்தின் காரணம்

அணுவின் உட்கரு (Nucleus) நியூட்ரானாலும் புரோட்டானாலும் உருவாக்கப்பட்டது. இவை இரண்டும் ஒரு குறிப்பிட்ட விகிதத்தில் இருப்பின் அணுக்கதிர் இயக்கத்தைக் கொடுக்கமுடியாது. குறிப்பிட்ட விகிதத்திற்கு அதிகமாகவோ குறைவாகவோ இருப்பின், அந்த அணு, இயற்கைக் கதிர் இயக்கம் செய்து நிலையான நியூட்ரான் - புரோட்டான் விகிதத்தை அடைகிறது. பிஸ்மத்துக்கு (Bi) அப்பால் உள்ள எல்லாத் தனிமங்களும் கதிர் இயக்கமுடையவையாக இருக்கின்றன.

நியூட்ரான் அதிகமாக இருந்தால் அணுக்கள் β-கதிர்களை வீசுகின்றன. இதனால் நியூட்ரான்கள் கீழ்க்காணுமாறு புரோட்டான்களாக மாறுகின்றன.

நியூட்ரான் $\longrightarrow$ புரோட்டான் + β—கதிர் (எலெக்ட்ரான்)
+ நியூட்ரினோ*

புரோட்டான்கள் அதிமாக இருந்தால் நிலையான விகிதத்தை அடைவதற்காக α-கதிர்கள் வெளிவிடப்படுகின்றன.

***குறிப்பு:** நியூட்ரினோ என்பது எலெக்ட்ரான் நிறை ($9{\cdot}11 \times 10^{-28}$ கிராம்) உடையது. ஆனால், மின்னோட்டம் இல்லாதது.

செயற்கை அல்லது தூண்டப்பட்ட கதிர் இயக்கம் (Artificial or Induced Radioactivity)

எஃப். ஜாலியோவும் (F. Joliot) அவரது மனைவியார் ஐரீனும் (Irene) சேர்ந்து அலுமினியத்தை α-துகள்களால் (அல்லது கதிர்களால்) மோதினார்கள்; கதிர் இயக்கமுள்ள பாஸ்பரஸ்

ஐசோடோப்பு கிடைத்தது. இந்தப் பாஸ்பரஸ், செயற்கைக் கதிர் இயக்கத்தைக் கீழ்க்காணுமாறு தருகிறது. α-துகள்களுக்குப் பதிலாக வேகமாக இயங்கும் நியூட்ரான், புரோட்டான், டியூட்ரான், γ-கதிர்கள் முதலியவைகளில் ஏதாவது ஒன்றைப் பயன்படுத்தி அநேகத் தனிமங்களின் அணுக்களை மோதிச் செயற்கைக் கதிர் இயக்க ஐசோடோப்புகளை உண்டு பண்ணியிருக்கிருர்கள். இம்மாதிரி முறையில் தூண்டப்பட்ட கதிர் இயக்க ஐசோடோப்புகளில் (Nuclides)

$$Na^{24}, Cl^{14}, P^{32}, H^{3}, S^{35}, N^{13}, Co^{60}$$

முதலியன முக்கியமானவை.

$$_{13}Al^{27} + {}_{2}He^{4} \longrightarrow {}_{15}p^{30} + {}_{0}n^{1} \text{ (Neutron)}$$

குறிப்பு : ஒவ்வொரு குறியீட்டிலும் இடதுபக்கக் கீழ் எண் அணு எண்; வலது பக்க மேல் எண் நிறை எண் (Mass number = Protons + Neutrons). தூண்டு கதிர் இயக்கப் பாஸ்பரஸ் ஐசோடோப்பு $_{15}P^{30} \longrightarrow {}_{14}Si^{30} + \beta^{+}$ (Positron). பாசிட்ரான் துகள்கள் எலெக்ட்ரான் எடையுள்ளவை; ஆனால், நேர் மின்னோட்டமுடையவை.

பத்தி இடப்பெயர்ச்சி விதி
(Group Displacement Law)

α-துகள்களும் β-துகள்களும் தனிம அணுக்களிலிருந்து வெளிவருவதால் புது மாதிரியான புதிய பத்திக்குரிய அணுக்கருக்கள் உருவாக்கப்படுகின்றன. ஒரு தனிமத்தை எடுத்துக் கொள்வோம். அதன் அணுக்கருவிலிருந்து ஓர் α-துகள், கதிர் இயக்கத்தினுல் வெளிவந்தால், வெளிவந்த பிறகு அணுவுக்கு மகள் - தனிமம் (Daughter - element) எனப் பெயர். எடுத்துக் கொண்ட தனிமத்தைக் காட்டிலும் மகள் - தனிமத்தின் அணு எடை 4 குறைவு; அணு எண் 2 குறைவு. இதனுல் மகள்-தனிமம், எடுத்துக்கொண்ட தனிமத்தின் பத்தியிலிருந்து 2 இடம் பின்னோக்கிய (இடதுபுறம் இருக்கும்) பத்திக்கு வரும்.

இதை கவனிக்க. 84 Ra A^{218} எடுத்துக்கொண்ட தனிமமானுல் 82 Ra B^{214} என்பது மகள் - தனிமமாகும்.

$\overline{III}$ A	$\overline{IV}$ A	$\overline{V}$ A	$\overline{VI}$ A	$\overline{VII}$
81	82	83	84	85 (அணு எண்)
	Ra B^{214} ←	−α	Ra A^{218}	
	−β ↘	Ra C^{214} −β →	Ra C'^{214}	

Ra B^{214} என்ற தனிமத்தை எடுத்துக்கொண்டு அதிலிருந்து ஒரு β-துகள் வெளிவருகிறது எனக் கொள்வோம். மகள் - தனிமம், எடுத்துக்கொண்ட தனிமத்தின் பத்தியிலிருந்து ஓர் இடம் வலப்பககமாக மாறி, Ra C^{214} என்ற (மேலே பார்க்க) தனி மத்தைக் கொடுக்கிறது. மேலும், ஒரு β-துகளை வெளிவிட்டால் மற்ருெரு மகள் - தனிமமான Ra C'^{214} ஆக மாறுகிறது. இது இருக்கும் பத்தி Ra C^{214} பத்தியின் அடுத்த வலதுபுறப் பத்தியாகும். இதிலிருந்து, β - துகள் வெளிவிட்டால் அணு எண் ஒன்ருகக் கூடுகிறது; ஆனுல், அணு எடையில் மாறுதலில்லை என்பதை அறிகிருேம்.

Ra A, RaC' என்பவை ஐசோடோப்புகள் (Isotopes)

Ra B, RaC, RaC' இவை மூன்றும் ஐசோபார்கள் (Isobars)

ஐசோபார்கள் என்பவை ஒத்த அணு நிறையுடையவை; ஆனுல், வெவ்வேறு தனிமங்கள் (அணு எண் வேறு).

மாதிரி

ஓர் ஐசோடோப்பின் அணு எடை 232; அணு எண் 90. எவ்வளவு α-துகள்களையும் β-துகள்களையும் வெளிவிட்டால் அணு எடை 208, அணு எண் 80 உள்ள ஐசோடோப்பாக அது மாறும்?

அணு எடையில் செய்யவேண்டிய மாற்றம் $232-208 = 24$

இதற்கு வேண்டிய α-துகள்கள் $\frac{24}{4} = 6$

(α-துகள் 4 அணு எடை உடையது)

6 α-துகள் வெளிவந்தபிறகு அதன் அணு எண்
$90 - 6 \times 2 = 78$

அணு எண்ணை உயர்த்த β-துகள்கள் வெளிவர வேண்டும் இரண்டு அணு எண்கள் (80—78) அதிகரிக்க 2 β-துகள்கள் வெளிவரவேண்டும்.

வெளிவிட்டது: α-துகள் — 6
β-துகள் — 2

கதிர் இயக்கச் சிதைவின் வேகம் (Rate of Radioactive Decay)

கதிர் இயக்கச் சிதைவு ஓர் அணுவிலேயே ஏற்படுகிறது; அது ஓர் அணுவையே சார்ந்தது. ஆகையால், அதை ஒற்றை மூலக்கூறு வினை (Unimolecular reaction) அல்லது முதல் வகை வினை (First order reaction) எனலாம். சாதாரண இரசாயன வினையைப்போல் அல்லாமல் வெப்ப அழுத்த நிலை மாற்றமோ, இரசாயனச் சேர்க்கையோ அதை ஒன்றும் செய்வதில்லை. அதன் திட்ட வேகம் (Specific rate) (k) கீழ்வருமாறு:

திட்ட வீதத்திற்கு மற்றொரு பெயர் வேக மாறிலி (Rate constant) என்பது.

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)$$

$$k = \frac{1}{t}\ \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

no என்பது முதலில் எடுத்துக்கொண்ட கதிர் இயக்க அணுக்களின் எண்ணிக்கை என்றும், nt என்பது 't' நேரத்தில் அவ்வணுக்களின் எண்ணிக்கை என்றும் வைத்துக் கொண்டால்,

$$nt = noe^{-kt}$$

$$kt = lu \frac{no}{nt} = 2{\cdot}303 \log \frac{no}{nt}$$

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{no}{nt}$$

மொத்த அணுக்களில் பாதி அணுக்கள் சிதைவதற்கான நேரம் $t\frac{1}{2}$ என்ருல்,

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t\frac{1}{2}} \log 2 = \frac{0{\cdot}693}{t\frac{1}{2}}$$

$t\frac{1}{2}$ என்பதற்கு அரைவாழ்வுக் காலம் (Half - life period) என்றுப் பெயரிட்டிருக்கிருர்கள்.

ஒற்றை மூலக்கூறு வினையின் வீதம் அணுவின் செறிவை (Concentration) யொத்து மாறும். பாதி அணுக்கள் சிதைந்த பிறகு பாதி அணுச்செறிவு மீதி இருக்கிறது. இதுவே பாதிக்கு மேல் அழிவு வீதத்தை நிர்ணயிக்க வல்லது. ஆகையால், இவ்வணுக்களில் மேலும் $\frac{1}{2}$ பாகம் அணுக்கள் சிதைவதற்கு அதே நேரமான $t\frac{1}{2}$ தான் பிடிக்கும். ஆகையால், எடுத்துக் கொண்ட அணுக்களில் மீதியிருப்பது $\frac{1}{4}$ பாகம்தான். இரண்டு அரைவாழ்வுக் காலத்திற்குப் பிறகு மீதி இருக்கும் அணுச் செறிவு $(\frac{1}{2})^2$. n - அரைவாழ்வு அலேநேரத்திற்குப் பிறகு மிஞ்சி யுள்ள அணுச்செறிவு $(\frac{1}{2})^n$ ஆகும். சராசரி வாழ்வுக் காலம் (λ) என்ற அலகு ஒன்றையும் பயன்படுத்துகிருர்கள்.

$$\lambda = \frac{1}{k} = \frac{t\frac{1}{2}}{0{\cdot}693} = 1{\cdot}44\ t\frac{1}{2}$$

மாதிரி :-

ஐயோடின் 128-ன் சிதைவு கெய்கர் எண்ணியால் (Geiger counter) அளக்கப்பட்ட விவரம் பின்வருமாறு. இதிலிருந்து, திட்டச் சிதைவு வேகம் (Specific decay rate), அரை வாழ்வு அலேவுக் காலம், சராசரி வாழ்வு முதலியவைகளைக் கணக்கிடு.

நேரம் நிமிடங்களில்	0	34	60	90
நிமிடத்திற்கு எண்ணிக்கைகள்	6982	2734	1249	580

$$t = 34\text{-ல் } k = \frac{2{\cdot}303}{34} \log \frac{6982}{2734} = 0{\cdot}0279$$

$$t = 60\text{-ல் } k = \frac{2{\cdot}303}{60} \log \frac{6982}{1249} = 0{\cdot}0290$$

$$t = 90\text{-ல் } k = \frac{2{\cdot}303}{90} \log \frac{6982}{580} = 0{\cdot}0280$$

$$\text{சராசரி } k = 0{\cdot}0283 \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} \text{ (அரைவாழ்வுக் காலம்)} = \frac{0{\cdot}693}{0{\cdot}0283} = 24{\cdot}4 \text{ நிமிடங்கள்}$$

$$\lambda \text{ (சராசரி வாழ்வு)} = \frac{1}{k} = \frac{1}{0{\cdot}0283} = 35{\cdot}2 \text{ நிமிடங்கள்}$$

அவோகாட்ரோ எண்ணைச் (Avogadro number) சிதைவின் திட்ட வீதத்திலிருந்து கணக்கிடலாம். அதைக் கீழ்க்காணும் மாதிரியில் காண்க. (ஒரு கிராம் அணு எடையிலுள்ள மொத்த அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கு அவோகாட்ரோ எண் எனப் பெயர்.)

மாதிரி

ஒரு கிராம் ரேடியம் $11{\cdot}6 \times 10^{17}$ α-துகள்களை ஒரு வருடத்தில் வெளிவிடுகிறது. ரேடியத்தின் அரைவாழ்வு அளவு நேரம் 1590 வருடம். ரேடியத்தின் அணு எடை 226. அவோகாட்ரோ எண் என்ன ?

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x) \qquad \text{முன்பே அறிந்தபடி,}$$

$$= k\,n_0 \qquad\qquad k = \frac{0{\cdot}693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0{\cdot}693}{1590}$$

n_0 — ஒரு கிராமிலுள்ள அணுக்கள்

$226\ n_0$—ஒரு கிராம் அணு எடையிலுள்ள (Gram atomic weight) அணுக்கள்

$$11{\cdot}6 \times 10^{17} = \frac{0{\cdot}693}{1590}\ n_0$$

$$n_0 = \frac{1590}{0{\cdot}693} \times 11{\cdot}6 \times 10^{-17}$$

N அல்லது அவோகாட்ரோ எண் $= 226\ n_0$

$$N = \frac{226 \times 1590}{0{\cdot}693} \times 11{\cdot}6 \times 10^{17} = 6 \times 10^{23}$$

கெய்கர் - நட்டல் விதி (Geiger - Nuttal Rule)

1911ஆம் ஆண்டில், கெய்கர், நட்டல் என்ற இரு விஞ்ஞானிகள், கதிர் இயக்கத் திட்ட வீதத்திற்கும் α-துகளின் நெடுக்கத்திற்கும் (Range) ஓர் உறவைக் கண்டுபிடித்தனர். α-துகள் நெடுக்கம் என்பது, அணுவிலிருந்து α-துகள், காற்றில் அயனியாக்கும் ஆற்றல் இருக்கும்வரை செல்லும் தூரமாகும். இதை r என்று வைத்துக்கொண்டால்,

$$\log k = b + c \log r$$

b-ம் c-ம் மாறிலிகள்

கதிர் இயக்க வீத மாறிலி (k) அதிகமானால் α-துகளின் நெடுக்கமும் அதிகமாகும் என்பது சமன்பாட்டிலிருந்து தெரிகிறது. அரைவாழ்வு அலேவு நேரம் குறைவாக இருந்தால் கதிர் இயக்க வீத மாறிலி (k) அதிகமாக இருக்கும்; அதாவது, நெடுக்கமும் அதிகமாகும்.

நெடுக்கமும் திசைவேகமும் (Velocity) கீழ்க்காணும் சமன்பாடு மூலம் உறவுகொண்டிருக்கின்றன.

$$r = \frac{V_0^{3}}{a} \qquad \text{a என்பது மாறிலி.}$$

க்யூரி அலகு (Curie Unit)

ஒரு விநாடியில் $3{\cdot}7 \times 10^{10}$ அணுக்கருச் சிதைவு ஏற்படக்கூடிய எடையுள்ள பொருளை ஒரு க்யூரி என்று கூறுகிறார்கள்.

மில்லிக்யூரி (Millicurie) என்பது $\frac{1}{1000}$ க்யூரியாகும்.

மாயாஜால எண்கள் (Majic Numbers)

2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 என்ற எண்ணிக்கையில் நியூட்ரான்கள் அல்லது புரோட்டான்கள் கொண்ட நியூக்ளியஸ்கள் நிலையான தன்மையுடையவாய்க் கருச்சிதைவு இல்லாமல் இருக்கின்றன. இந்த எண்களுக்கு மாயாஜால எண்கள் எனப் பெயர்.

கதிர் இயக்கத் தொடர்கள் (Radioactive Series)

கதிர் இயக்கத் தனிமங்கள் நிலையற்றவை. எப்போதும் தொடர்ந்து அனேகத் தனிமங்களைக் கொடுத்து மாற்றமடைந்து கொண்டேயிருக்கின்றன. இம்மாதிரித் தொடர்கள் மூன்று. அவைகளின் பெயர்கள்: (a) யுரேனியம் தொடர் (Uranium series), (b) தோரியம் தொடர் (Thorium series), (c) ஆக்டினியம் தொடர் (Actinium series). யுரேனியம் தொடர் பின்னால் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

மாதிரி

0·0007 க.மி.லி. ரேடான் வாயு 1 கி. ரேடியத்துடன் 0°C, 760 மி.மீ. இரச அழுத்தத்தில் சமநிலையில் (Equilibrium) இருக்கின்றது. ரேடானின் சிதைவு வேக மாறிலி $2{\cdot}097 \times 10^{-6}$ விநாடி$^{-1}$. ரேடியத்தின் சிதைவு வேக மாறிலி என்ன ?

$$\frac{-\,d\,(\text{ரேடான்})}{dt} = \frac{-\,d\,(\text{ரேடியம்})}{dt}$$

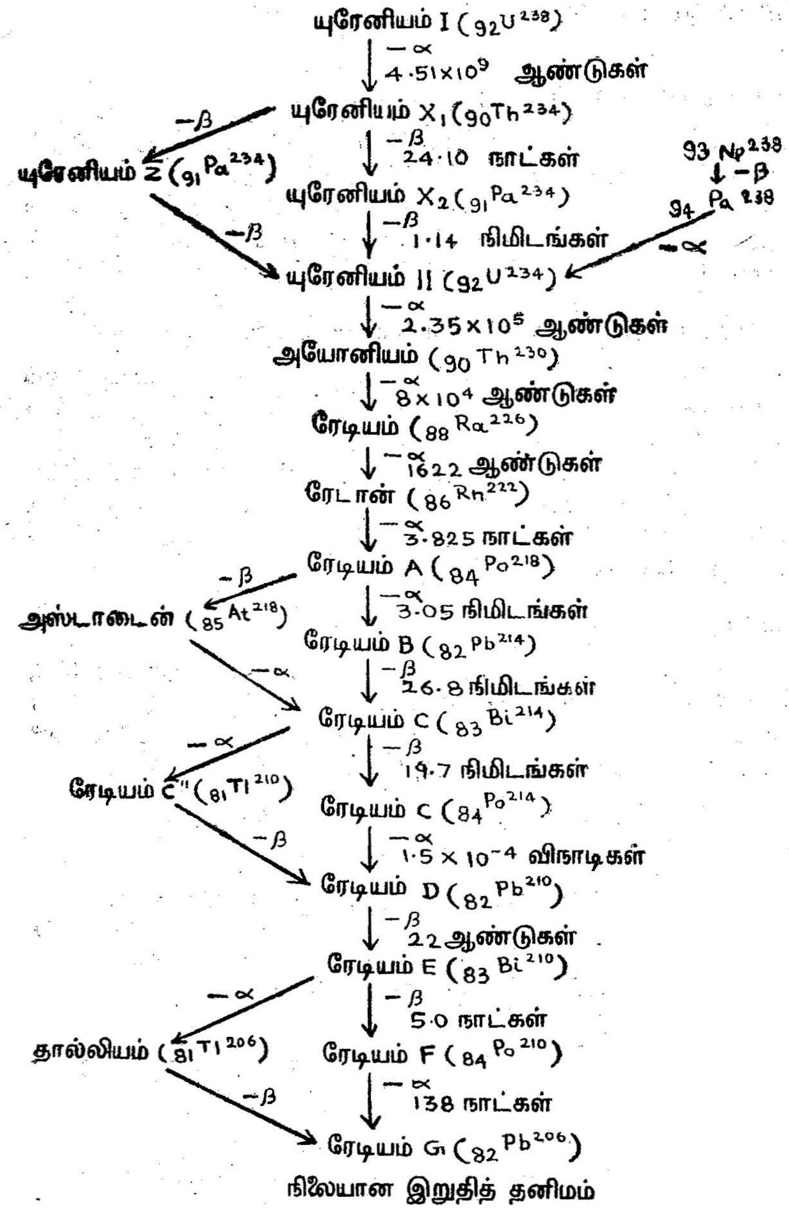
$${}^{k}Ra\ {}^{n}\mathbf{Ra} = {}^{k}Rn \cdot {}^{n}\mathbf{Rn} \quad n = \text{கிராம் மூலக்கூறெடை (மோல்)}$$

$$(1\ \text{கிராம் ரேடியம்} = \frac{1}{226}\ \text{மோல்})\quad {}^{k}\mathbf{Ra} = \frac{{}^{k}Rn \cdot {}^{n}Rn}{{}^{n}Ra}$$

$$= \frac{2{\cdot}097 \times 10^{-6} \times 3{\cdot}12 \times 10^{-8}}{\frac{1}{226}} = 1{\cdot}481 \times 10^{-11}\ \text{விநாடி}$$

$$\left[0{\cdot}7\ \text{மி.லி. தி.வெ.அ.-வில்}\ \frac{0{\cdot}0007}{22400} = 3{\cdot}12 \times 10^{-8}\ \text{மோல்}\right]$$

ரேடியத்தின் சிதைவு வேக மாறிலி $= 1{\cdot}481 \times 10^{-11}$



அட். 5.1, யுரேனியத்திலிருந்து ரேடியம்

தனிமத்தின் கருமாற்றம் (Transmutation of Elements)

அணுவின் கருவை வேகமாகப் போகும் சிறு துகள்களால் மோதி மாற்றலாம். முதலாவது கருமாற்றம் ரூதர்ஃபோர்டினல் 1919-ல் α-துகள்கள் துணை கொண்டு செய்யப்பட்டது. α-துகள்களை நைட்ரஜன் அணுவின்மேல் மோதினல் வேகமான புரோட்டான்களும் ஆக்சிஜன் ஐசோடோப்பும் வெளிவருகின்றன.

$$_{7}N^{14} + _{2}He^{4} \longrightarrow _{8}O^{17} + _{1}H^{1}$$

1932-ல் ஜெ. டி. கிராக்ராஃப்ட்டும் வால்ட்டனும் (J. D. Crockroft and Walton), லித்தியம் தனிமத்தை முடுக்கப்பட்ட (Accelerated) புரோட்டானல் மோதி ஹீலியத்தை விளைபொருளாகக் (Product) கண்டார்கள்.

$$_{3}Li^{7} + _{1}H^{1} \longrightarrow _{2}He^{4} + _{2}He^{4}$$

இதுவே செயற்கை எறிபொருளால் (Projectile) கிடைத்த முதலாவது கருமாற்றமாகும். 1941-ல் ஷெர் என்பவரும் பெயின் பிரிட்ஜ் என்பவரும் (R. Sherr and K. T. Bainbridge) சேர்ந்து இரச அணுவைச் செயற்கைப் புரோட்டான் எறிபொருளால் தாக்கித் தங்க அணுவைப் பெற்றுர்கள். ஆனல், இந்தத் தங்க அணு சீக்கிரமே கதிர் இயக்கத்தால் சிதைந்துவிட்டது.

$$_{80}Hg^{200} + _{1}H^{1} \longrightarrow _{79}Au^{197} + _{2}He^{4}$$

கருமாற்றத்தைக் கொண்டுவரப் புரோட்டான் துகள்கள், α-துகள்கள் முதலியவைகளுக்குப் பதிலாக டியூட்ரான் (Deutron) அல்லது நியூட்ரான் (Neutron) எறிபொருள்களையும் பயன்படுத்தியிருக்கிறுர்கள். இவைகளுள் சிறந்த எறிபொருள் நியூட்ரானுகும்; ஏனெனில், அதில் மின்னேட்டமில்லை; நடுநிலையுடையது. ஆகையால், நேர் மின்னேற்றமுள்ள அணுக்கருவை நேராகச் சென்று விலகாமல் மோதும் வாய்ப்பையுடையது.

$$_{3}Li^{6} + _{0}n^{1} \longrightarrow _{1}H^{3} + 2\,He^{4}$$

$$_{19}K^{39} + _{0}n^{1} \longrightarrow _{19}K^{38} + 2\,_{0}n^{1}$$

γ - கதிர்களும் கருவில் மோதிக் கருமாற்றத்தை அளிக்கின்றன. உதாரணமாக,

$$_{4}Be^{9} + \gamma \longrightarrow {}_{4}Be^{8} + {}_{0}n^{1}$$

மேலே கூறியுள்ள கருமாற்றங்களினுல் கிடைக்கும் விளை பொருள்கள், புளூட்டோனியத்தைத் (Plutonium) தவிர யாவும் குறைந்த அளவிலே இருப்பதால், அவைகளைச் சாதாரண அளவறி பகுப்பு (Quantitative analysis) முறையால் கண்டறிவது கடினம். எனவே, இவைகளை வில்சன் மேகக் கலம் (Wilson cloud chamber) அல்லது கெய்கர் - முல்லர் எண்ணி (Geiger - Muller counter) மூலம் கண்டறிகிருர்கள். இக் கருவிகளில் குறிப்பிட்ட நேரத்தில் எவ்வளவு துகள்கள் குறிப்பிட்ட பரப்பு மூலம் செல்லுகின்றன என்பதைக் கணக்கிட்டுப் பிறகு மொத்த அளவைக் கண்டுபிடிக்கிருர்கள்.

கருமாற்றத்திற்கு ஏதுவான வேகமாகச் செல்லும் எறி பொருள்களை சைக்ளட்ரான் (Cyclotron) அல்லது சின்க்ரோ டிரான் (Synchrotron) அல்லது பீடாட்ரான் (Betatron) என்ற கருவியின் வாயிலாக அதிகத் திசை வேகமுள்ளதாகச் செய்கிருர்கள். இக் கருவியில் மின்னேற்றத் துகள்களாகிய α - துகள்கள், எலெக்ட்ரான்கள், புரோட்டான்கள், டியூட்ரான்கள் என்பவைகளில் ஒன்றைக் குறுக்கும் நெடுக்கும் செல்லும் காந்த மின்புலன்களால் அரைவட்டப் பாதையில் செலுத்தி, பிறகு புலன்களை எதிர்த் திசையில் மாற்றி, துகள்களை முழு வட்டத்தையும் கடக்கச் செய்கிருர்கள். இதனுல் வேகமாக்கப் பட்ட துகள்கள் விஞடிக்கு 100,000 மைல்களுக்குமேல் வேகமாகச் செல்லக்கூடியவையாக மாறுகின்றன. 10^{-8} விஞடியில் இலட்சக் கணக்கான இத்தகைய துகள்கள் இக் கருவியிலிருந்து வெளிவருகின்றன. இம் மாதிரியான முடுக்கப்பட்ட துகள்களால் மோதப்பட்டுக் கருமாற்றம் அடைந்த சில தனிமங்களின் சமன்பாடுகள் பின்னுல் கொடுக்கப்பட்டிருகின்றன. ஜீ.டி. ஸீபர்க்கும் (G. T. Seaberg) அவரது துணை விஞ்ஞானிகளும், யுரேனியத்தைச் செயற்கை முறையால் கருமாற்றம் செய்து, யுரேனியத்தைவிட அதிக அணு எண் உள்ள பல தனிமங்களை உண்டுபண்ணினர். இவை களுக்கு யுரேனியத்துக்கு அப்பாலுள்ள தனிமங்கள் (Transuranic elements) எனப் பெயர். இவைகள் யாவும் இரசாயனக் குணங்களில் யுரேனியத்துக்கு ஒப்பானவை. இவைகளில் சில அதிக அளவில் தயார்செய்யப்பட்டு, அவைகளின் இரசாயனக் குணங்களும் நன்கு சோதிக்கப்பட்டுள்ளன.

$$_{92}U^{238} + {}_{1}H^{2} \longrightarrow {}_{92}U^{239} + {}_{1}H^{1}$$

$$_{92}U^{239} \longrightarrow {}_{93}Np^{239} + e^-$$

$$_{93}Np^{239} \longrightarrow {}_{94}Pu^{239} + e^-$$

இம்மாதிரிக் கிடைத்த புளூட்டோனியத்தை (Pu) முதல் அணுக்குண்டில் பயன்படுத்தினர்.

$$_{92}U^{238} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_{94}Pu^{241} + {}_0n^1$$

$$_{94}Pu^{241} \longrightarrow {}_{95}Am^{241} + e^-$$

நெப்டூனியம் (Neptunium) (93), புளூட்டோனியம் (Plutonium) (94), அமெரியம் (Amerium) (95), க்யூரியம் (Curium) (96), பெர்க்கிலியம் (Berkelium) (97), கலிஃபோர்னியம் (Californium) (98), ஐன்ஸ்டைனியம் (Einsteinium) (99), ஃபெர்மியம் (Fermium) (100), மெண்டலீஃபியம் (Mendeleefium) (101), நோபிலியம் (Nobilium) (102), லாரென்சியம் (Laurencium) (103) முதலியன யுரேனியத்துக்கப்பாலுள்ள தனிமங்கள். 104 அணு எண் உள்ள தனிமமும் சமீபத்தில் கிடைத்திருக்கிறது.

அணுக்கருப் பிளவு (Atomic Fission)
அணுக்கரு ஆற்றல் (Nuclear Energy)

1905ஆம் ஆண்டில், ஐன்ஸ்டீன் என்ற விஞ்ஞானி, நிறை-ஆற்றல் (Mass - energy) சம்பந்தமான விதியை உலகுக்கு அளித்தார். பொருள்களின் நிறையைச் சக்தியாக மாற்றுவதும், சக்தியை நிறையாக மாற்றுவதும் இதன்படி சாத்தியமாகும். $E = mc^2$ என்ற சமன்பாட்டிற்கு இணங்க இம் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. E என்பது சக்தி அல்லது ஆற்றல்; c என்பது ஒளியின் வேகம்; m என்பது பொருளின் நிறை. ஒளியின் வேகம் விநாடிக்கு 3×10^{10} செ.மீ. ஆதலால் சிறிய நிறையும் மிக அதிக சக்தியாக மாறுகிறது. இதை 1938ஆம் ஆண்டில் ஹான் என்பவரும் மயிட்னர் என்பவரும் நிரூபித்துக் காட்டினர். யுரேனியம் 235 ஐசோடோப்பு நியூட்ரானால் தாக்கப்பட்டு பேரியமும் கிரிப்டானும் வெளிவருகின்றன; இவைகளுடன் இரண்டு, மூன்று நியூட்ரான்களும் வெளிவருகின்றன. இக் கரு மாற்றத்தில் சிறிது நிறை இழந்து காணப்படுகிறது. இதுவே ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாட்டின்படி அதிக ஆற்றலாக மாறி விடுகிறது. இதைப் பயன்படுத்தித்தான் முதலில் அணுக்குண்டு செய்யப்பட்டது.

$$_{92}U^{235} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{56}Ba^{141} + {}_{36}Kr^{92} + 2 \text{ to } 3\,{}_0n^1 + 200 \text{ M.e.v.}$$

சாதாரண இரசாயன வினையின்போதும் மிகமிகச் சிறிய அளவில் நிறைமாற்றம் ஏற்படுகிறது. உதாரணமாக, கார்பன், காற்றில் எரியும்போது வெப்பத்தைத் தருகிறது. எரிந்ததால் உண்டான விளைபொருள்களின் நிறையும் எடுத்துக்கொண்ட பொருள்களின் நிறையும் சரியாக இருப்பதுபோல் தோன்றுகின்றன. இது உண்மை அல்ல. நமது கருவிகளாலும் தராசினாலும் அந்த மிகச் சிறிய நிறைக்குறைவைக் கண்டுபிடிக்க முடியவில்லை. இந்த நிறைக்குறைவே வெளிவந்த வெப்பத்திற்குக் காரணம் ஆகும்.

ஓர் அணுவின் நிறை அலகு (Atomic mass unit—a.m.u.)

$$= 1{\cdot}661 \times 10^{-24} \text{ கிராம்} \equiv 931{\cdot}44 \text{ M.e.v.}$$

$$1 \text{ M.e.v.} = 10^{6}\text{ev.} \quad 1 \text{ ev (Electron volt)} = 1{\cdot}6018 \times 10^{-12}\text{erg.} = 3{\cdot}83 \times 10^{-20}\text{cal.}$$

அணுக்குண்டு

யுரேனியம் (235) அணுக்கரு நியூட்ரானால் பிளக்கப்படும்போது வேகமாகச் செல்லும் மூன்று நியூட்ரான்கள் வெளிவிடப்படுகின்றன என்பதை மேலே கண்டோம். ஒவ்வொரு நியூட்ரானும் மற்றொரு யூரேனியம் அணுக்கருவைப் பிளக்கிறது. அப்போது ஒவ்வோர் அணுப்பிளப்புக்கும் மூன்று நியூட்ரான்களும் ஆற்றலும் வெளிவருகின்றன. $\frac{1}{10^6}$ விநாடியில் 10^{24} அணுக்கருப் பிளவுகள் ஏற்படுகின்றன. இம்மாதிரி வினைக்குச் சங்கிலித் தொடர் வினை (Chain reaction) என்று பெயர். இதனால் விநாடியின் சிறு பகுதியிலேயே பிரமிக்கத்தக்க அதிக ஆற்றல் வெளிவருகிறது.

இயற்கையில் கிடைக்கும் யுரேனியத்தில் U^{235} மாத்திரமே அணுக்கருப் பிளவைக் கொடுக்கும்; மற்ற இரு யுரேனியம் ஐசோடோப்புகளும் (U^{238}, U^{234}) கொடுக்கமாட்டா. U^{235} மொத்த யுரேனியத்தில் 0·7 சதவிகிதமே உள்ளது. இதை மற்ற யுரேனியத்திலிருந்து பிரித்தெடுக்க யுரேனியத்தை ஹெக்சாஃபுளூரைடாக (Hexafluoride) மாற்றி விரவல் (Diffusion) முறையால் பிரிக்கிறார்கள்.

அணுக்குண்டாகச் செய்வதற்கு ஒரு மாறுநிலை அளவு (Critical size) உண்டு. இதற்குக் குறைந்த அளவில் யுரேனியத்திலிருந்து வெளிவரும் நியூட்ரான்கள் சங்கிலித் தொடர் வினை புரியாமல் வெளிவந்துவிடுகின்றன. ஆகையால், மாறுநிலை அளவுக்கும் அதிகமான அளவில் யுரேனியம் இருந்தால்தான் சங்கிலித் தொடர் வினை புரிந்து அணுக்குண்டு வெடிக்கும். அப்பொழுது அது (100 இலட்சம்)°C வெப்பநிலையைக் கொடுக்கிறது. குண்டிலுள்ள எல்லாப் பொருள்களும் இந்த வெப்பநிலையில் ஆவியாக மாறிவிடும். அணுப்பிளப்பாலும் வெளிவரும் நியூட்ரான், γ - கதிர்களாலும் அநேகக் கதிர் இயக்க ஐசோடோப்புகள் காற்றிலேயும் வெளியிலும் உருவாகி, காற்றிலிருக்கும் தூசியுடன் பறந்து பல மைல்கள் சென்று, மழையுடன் பூமிக்கு வருகின்றன. இதனைக் கதிர் இயக்கத் தாக்குதல் (Radio-active fall-out) எனக் குறிப்பிடுகிறார்கள்.

1945 ஆகஸ்டு மாதத்தில் ஜப்பானில் ஹிரோஷிமாவில் போடப்பட்ட அணுக்குண்டு U^{235} குண்டு எனக் கருதப்படுகிறது.

குறிப்பு : அணுக்குண்டு செய்யும்போது, மாறுநிலை அளவுக்குக் குறைவாகவே யுரேனியத்தை இரண்டு, மூன்று துண்டுகளாகச் செய்து, ஒன்றுக்கொன்று இடையில் காட்மியம் (Cadmium) தகடுகளைக் கொடுத்திருக்கிறார்கள். குண்டு வெடிப்பதற்குமுன் இந்தக் காட்மியம் தகடுகளை உருவி எடுத்துவிடுகிறார்கள். அதனுடன் எல்லா யுரேனியத் துண்டுகளையும் வினாடியில் இறுக்கி ஒன்றுசேர்த்துவிடுகிறார்கள். இதை வேறொரு சாதாரண அதிர் வெடியால் (Explosion) செய்கிறார்கள். இப்பொழுது யுரேனியத்தின் அளவு மாறுநிலை அளவைத் தாண்டிவிடுகிறது. சங்கிலித் தொடர் வினையால் அணுக்குண்டு வெடிக்கிறது.

U^{235} கிடைப்பதற்கு அரிதாக இருப்பதால் புளூட்டோனியம் $_{94}Pu^{239}$ அணுக்குண்டைச் செய்தார்கள். இதை எளிதாகக் கதிர் இயக்க முறையால் யுரேனியம் 238 (U^{238})-லிருந்து தயாரிக்கலாம்.

$$_{92}U^{238} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{92}U^{239} \longrightarrow {}_{93}NP^{239} + \beta^-$$

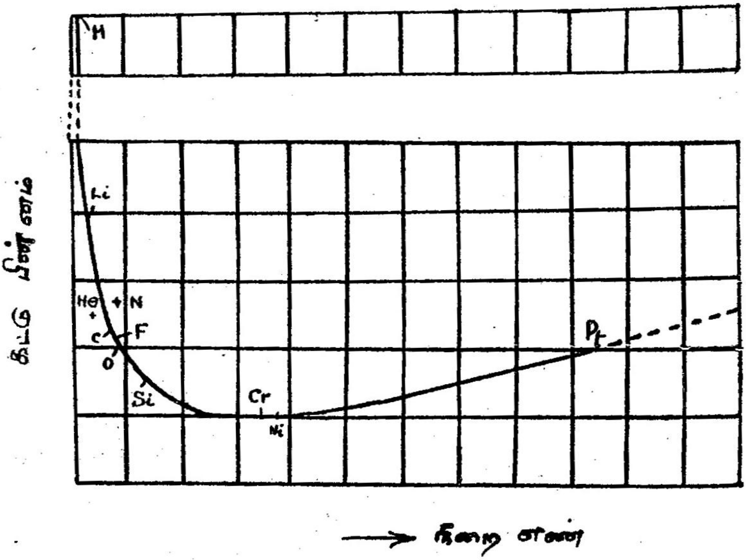
$$_{93}NP^{239} \longrightarrow {}_{94}Pu^{239} + \beta^-$$

ஹைட்ரஜன் குண்டும் அணுக்கருச் சேர்க்கையும் (Hydrogen Bomb and Fusion of Nuclei)

கட்டுப் பின்னம் (Packing Fraction): அநேக நியூக்லைடுகளின் (Nucleids) அணு எடைகளைப் பரிசோதித்தோமானால் அவைகளில் சில நிறை எண்ணைவிடக் (Mass number) குறைவாகவும், சில நிறை எண்ணைவிட அதிகமாகவும் இருக்கின்றன. நிறை எண் என்பது அணுக்கருவில் உள்ள புரோட்டான் நம்பரையும் நியூட்ரான் நம்பரையும் கூட்டிய எண்ணாகும்.

$$\text{கட்டுப் பின்னம்} = \frac{\text{ஐசோடோப்பு அணு எடை} - \text{நிறை எண்}}{\text{நிறை எண்}} \times 10^4$$

கட்டுப் பின்னம் என்பது சராசரி ஒரு நிறை அலகுக்கு நிறை ஏற்பு அல்லது இழப்பு எவ்வளவு என்பதைக் காட்டுகிறது. ஃபுளோரினின் கட்டுப் பின்னம் பூஜ்யம். ஃபுளோரினுக்கும் பிளாட்டினத்திற்கும் இடையேயுள்ள தனிமங்களின் கட்டுப் பின்னம் பூஜ்யத்திற்குக்கீழ் எதிராக (Negative) இருக்கிறது; மற்றவை பூஜ்யத்திற்கும் அதிகமாக (Positive) உள்ளன. அதிகமாக இருந்தால் (Positive) பொதுவாக அந்த



படம் 5-2

கூட்டுப் பின்னத்திற்கும் நிறை எண்ணுக்கும் உள்ள உறவு

ஐசோடோப்பு நிலையான தன்மையது அல்ல எனக் கொள்ளலாம். பூஜ்யத்திற்குக்கீழே எதிர்மறையாக (Negative) இருந்தால் அனேகமாக நியூக்லேடின் பொதுவான நிலையான தன்மையைக் காட்டுகிறது. உதாரணமாக ஹீலியத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். அதில் இரு புரோட்டான்களும் இரு நியூட்ரான்களும் இருக்கின்றன. ஹீலியத்தின் அணு எடை 4·0017 (a.m.u.) அணு நிறை அளவு.

$$2 \text{ புரோட்டான்} = 2 \times 1{\cdot}0078 = 2{\cdot}0156 \text{ a.m.u.}$$

$$2 \text{ நியூட்ரான்} = 2 \times 1{\cdot}0087 = 2{\cdot}0174 \text{ a.m.u.}$$

$$4{\cdot}0330 \text{ a.m.u.}$$

ஹீலியம் தோன்றலால் நிறை இழப்பு (Mass defect) 4·0330—4·0017 = 0·0313 a.m.u. இந்த நிறை இழப்பு, புரோட்டானும் நியூட்ரானும் சேரும்போது ஆற்றலாக மாறியிருக்க வேண்டும். இதற்கு இணைப்பாற்றல் (Binding energy) எனப் பெயர். 0·0313 a.m.u. என்பது 0·0313 × 931 M.e.v.-க்கு (ஓர் அணுவுக்கு)ச் சமம். இது ஒரு ஹீலியம் கிராம் அணுவுக்கு $6{\cdot}7 \times 10^{11}$ கலோரிக்குச் சமம். இம்மாதிரி ஹைட்ரஜன் ஐசோடோப்புகள் சேரும்போது வெளிவரும் இணைப்பாற்றலைப் பயன்படுத்தியே ஹைட்ரஜன் குண்டை உருவாக்கியுள்ளனர். அணுகருச் சேர்க்கை மிக அதிக வெப்பநிலையிலேதான் [சுமார் (1 கோடி)° C-க்குமேல்தான்] முடியும். ஆகையால், ஓர் அணுக்குண்டினால் உண்டாகும் வெப்பத்தைப் பயன்படுத்தியே இச் சேர்க்கையை முடிக்கிறார்கள். கதிரவனின் ஆற்றல் இம்மாதிரியான ஹைட்ரஜன் கருச்சேர்க்கை முறையிலேதான் நடக்கிறது என விஞ்ஞானிகள் கூறுகின்றார்கள். ஆகையால், கதிரவனின் நிறை குறைந்துகொண்டே வரவேண்டும்.

ஒரு டன் ஹைட்ரஜனை ஹீலியமாக மாற்றினால் நிறை இழப்பு சுமார் 16 பவுண்டு ஆகும். இதனால் கொடுக்கக்கூடிய வெப்ப ஆற்றல் 2 கோடி டன் நிலக்கரியை எரித்த வெப்பத்திற்குச் சமமாகும். ஹைட்ரஜன் குண்டில் அணுக்குண்டைப் போல் மாறுநிலை அளவு (Critical size) கிடையாது. எந்த எடையில் வேண்டுமோ அந்த எடையில் செய்யலாம்.

$${}_1H^2 + {}_1H^3 \longrightarrow {}_2He^4 + {}_0n^1$$

$${}_1H^3 + {}_1H^3 \longrightarrow {}_2He^4 + 2\,{}_0n^1$$

இரண்டு டியூடீரியம் ($_1H^2$) அணுக்கருவைச் சேர்த்து ஒரு ஹீலியம் அணு உண்டானாலும் வெப்ப ஆற்றல் வெளிவருகிறது. இச் சேர்க்கை அதிக வெப்பத்தில் மிகச் சீக்கிரமாகவே முடிவதால் இதையே ஹைட்ரஜன் குண்டில் பயன்படுத்துகிருர்கள் என்று நினைப்பவர்களும் உண்டு.

அணு உலை (Nuclear Reactor)

அணுவின் பிளவால் உண்டாகும் ஆற்றலைப் பயன்படுத்தக் கூடிய நிலைக்குக் கொண்டுவருவதற்கு அணு உலையையே பயன்படுத்துகிருர்கள். இரண்டாவதாக, இதில் உற்பத்தியாகும் நியூட்ரானைக் கொண்டு கருமாற்றத்தையும் செயல்படுத்துகிருர்கள்.

அணுப் பிளவினால் நியூட்ரான் துகள்களை வெளிவிட்டுக் கொண்டிருக்கும் பொருளை அணு உலையின் உள்ளகம் (Core) அல்லது எரிமம் (fuel) என்று அழைக்கிருர்கள். இது யுரேனியம் 235 அல்லது புளுட்டோனியம் ஆகும். வெளிவரும் நியூட்ரானின் வேகம் குறைவாக இருந்தால்தான் அதனைக் கருமாற்றத்திற்கு நன்கு பயன்படுத்தலாம். வேகத்தைக் குறைப்பதற்கு கிராஃபைட் கட்டைகளையாவது, கன நீரையாவது (Heavy water) எரிமத்தைச் சுற்றிலும் வைக்கிருர்கள். கிராஃபைட் தண்டைத் தணிப்பானகக் (Moderator) கொண்ட அணு உலையை அணு அடுக்கு (Atomic pile) என்றும், கன நீரைத் தணிப்பானகக் கொண்ட அணு உலையை நீச்சல் குள அணு உலை (Swimming pool reactor) என்றும் அழைக்கிருர்கள். அணு உலையில் வெப்பநிலை, வேண்டுவதைவிட அதிகமானல், காட்மியம் எஃகு (Cadmium steel) தண்டை உள்ளே தள்ளுகிருர்கள். இதற்குக் கட்டுப்படுத்தும் தண்டு (Control rod) என்று பெயர். காட்மியம் ஒரு நியூட்ரான் உறிஞ்சி. வெளிவிடும் வெப்பத்தை உருகு நிலையிலுள்ள சோடியம் - பொட்டாசியம் உலோகக் கலவையால் குளிர வைக்கிருர்கள். இக் கலவைக்குக் குளிர்ச்சியாக்கி (Coolant) எனப் பெயர். இதனை வெளியே எடுத்து இதிலுள்ள வெப்பத்தைத் தக்க முறையில் பயன்படுத்தலாம்.

யுரேனியத்தை (238) அணுக்குண்டிற்கு வேண்டிய புளுட்டோனியமாக மாற்றவும் அணு உலையே பயன்படுகிறது. இயற்கையில் அகப்படும் யுரேனியத்தை மற்ற உலோகங்களிலிருந்து பிரித்தெடுத்து, அதனுடைய ஐசோடோப்புகளைப்

பிரிக்காமல் தண்டுகளாக (rods) மாற்றி, அணு உலையில் செருகுகிறார்கள். மெதுவாகச் செல்லும் நியூட்ரான்களே அணு மாற்றத்தில் ஈடுபடுவதால், தகுந்த தணிப்பானின் உதவியால் நியூட்ரான்கள் வேகத்தைக் குறைத்து, U^{238}-உடன் வினைபுரியச் செய்கிறார்கள். இதனால் புளூட்டோனியம் உண்டாகிறது.

இம்மாதிரியான அணு உலைகள் இந்தியாவில் பம்பாயிலும், உலகத்தின் பல பாகங்களிலும் உள்ளன. முதல் அணு உலை இத்தாலிய விஞ்ஞானியாகிய ஃபெர்மியால் (Fermi) 1942ஆம் ஆண்டில் உருவாக்கப்பட்டது.

சுவடு அறியும் தனிமங்கள் (Tracer Elements)

கதிர் இயக்கமுள்ள பொருள்களை மிகச் சுலபமாகச் சுவடு அறியலாம். ஏனென்றால், அவை கெய்கர் - முல்லர் எண்ணியிலாவது, எலெக்ட்ராஸ்கோப் பிலாவது (Electroscope) தமக்குரிய விளைவைத் தருகின்றன. அநேகத் தனிமங்கள் ஐசோடோப்புகளின் கலவைகள். கலவையிலுள்ள ஐசோடோப்பின் விகிதம் பௌதிக-இரசாயன மாற்றங்களினாலோ, பிராணி-தாவர மாற்றங்களினாலோ மாறுவதில்லை. ஆகையால், குறிப்பிட்ட அளவு கதிரியக்கத் தனிமத்தைச் சாதாரணக் கதிர் இயக்கமில்லாத தனிமத்துடன் சேர்த்துவிட்டால் அவை இரண்டுக்கும் உள்ள விகிதம் மறுபடியும் மாறாது. மேலும், அந்தத் தனிமம் எங்குச் சென்றாலும் மேலே சொன்ன கருவிகளால் கண்டுபிடித்துவிடலாம்; மேலும், அந்த இடத்தில் தனிமத்தின் அளவையும் அறியலாம். இம்மாதிரிப் பயன்படும் கதிர் இயக்கத் தனிமத்தின் அரை வாழ்வு, நாள்கள் கணக்கிலே இருப்பது நலம். பயன்படுத்தப்படும் முக்கிய ஐசோடோப்புகளாவன: ${}_{6}C^{14}$, ${}_{53}I^{131}$, ${}_{15}P^{32}$, S^{35}, Co^{60}, Ca^{45}, Ba^{133}. ${}_{6}C^{14}$-க்கு மாத்திரம் 5760 ஆண்டுகள் அரைவாழ்வு (Half-life) உள்ளது.

${}_{53}I^{131}$——8 நாள்கள் அரைவாழ்வு (β - கதிர் தருகிறது)

${}_{15}P^{32}$——14·3 நாள்கள் அரைவாழ்வு (β - கதிர் கொடுக்கிறது)

S^{35} —— 87·1 நாள்கள் அரைவாழ்வு (β - கதிர் தரவல்லது)

Co^{60} —— 5·25 ஆண்டுகள் அரைவாழ்வு (β - கதிர், γ - கதிர்கள் தருகிறது.

Ca^{45} —— 152 நாள்கள் அரைவாழ்வு (β - கதிர் தருகிறது)

Ba^{133} ——7·5 ஆண்டுகள் அரைவாழ்வு (γ-கதிர் கொடுக்கிறது)

இவைகளின் பயன்கள்

பொருள்களின் வயதைக் குறித்தல் (Dating or Atomic Calendar)

சில யுரேனியப் பாறைகளில், U^{238}-க்கும் ஹீலியத்திற்குமுள்ள விகிதாசாரத்திலிருந்து நிலப்பரப்பின் வயதைக் கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள். இதன்படி நமது பூமியின் வயது 3×10^9 ஆண்டுகளாகும். C^{14}-க்கும் C^{12}-க்கும் உள்ள விகிதம் உயிருள்ள தாவர, பிராணிப் பொருள்களில் மாறுவது இல்லை; இறந்த பிராணிகளிலும் உயிரற்ற தாவரங்களிலும் மாறுகிறது. கதிர் இயக்கத்தால் C^{14}-னுடைய அளவு குறைந்துவிடுகிறது. ஆகாயத்திலுள்ள நைட்ரஜன் γ - கதிரால் அணு மாற்றமடைந்து C^{14}ஐத் தருகிறது. இது, பரிமாற்றத்தினால் (Exchange) உயிருள்ள பிராணிகளுள்ளும் உயிருள்ள தாவரத்தினுள்ளும் நுழைகிறது.

மாதிரி

ஒரு மரக்கட்டையைப் பூமியினடியிலிருந்து எடுத்துப் பகுத்துப் பார்த்ததில் இப்பொழுது உயிருடன் இருக்கும் மரத்திலுள்ள C14 விகிதத்தில் 25%தான் இருந்தது எனில், அக் கட்டை எப்போது புதைக்கப்பட்டது?

முதலில் அரைவாழ்விலிருந்து kஐக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும்.

$$k = \frac{\log 2}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 5760 \text{ ஆண்டுகள்}$$

$$k = \frac{\log 2}{5760} = 1{\cdot}203 \times 10^{-4} \text{ வருடம்}^{-1}$$

இந்த kஐப் பயன்படுத்தி tஐக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும்.

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{Co}{Cr} = \frac{2{\cdot}303}{t} \log \frac{100}{25}$$

$$t = \frac{2{\cdot}303}{k} \log 4 = \frac{2{\cdot}303}{1{\cdot}203 \times 10^{-4}} \log 4 = 11{,}540$$

ஆண்டுகள்

2. மருத்துவப் பயன்கள் (Medical Uses)

கோபால்ட் 60 - லிருந்து வரும் γ வீசுகதிர்களை ரேடியத்திற்குப் பதிலாகப் புற்றுநோயைக் குணப்படுத்தப் பயன்படுத்துகிறார்கள். X-கதிர்ப் படங்களுக்குப் பதிலாக இந்த γ-கதிர்ப் படங்களைப் பயன்படுத்தலாம். இரத்த ஓட்டத்தைச் சோதனை செய்ய சோடியம் - 24ஐப் பயன்படுத்தலாம். தைராய்டு சுரப்பியிலுள்ள குறையைக் கண்டறிய ஐயோடின் - 131ஐப் பயன்படுத்துகிறார்கள். கதிர் இயக்க ஐயோடினையும் ஆர்சனிக்கையும் பயன்படுத்தி மூளைக்கட்டிகளின் இடத்தைக் கண்டறிந்து இரண சிகிச்சை செய்கிறார்கள். γ-கதிர்கள் பாக்டீரியாவை அழிப்பதால் உணவுப் பொருள்களைப் பாதுகாக்க இக்கதிர்களைப் பயன்படுத்தலாம்.

நாம் உட்கொள்ளும் ஆகாரம், உணவுப் பாதையிலிருந்து எப்படி இரத்தத்தில் கலந்து, தேகத்தின் பல பாகங்களுக்குச் செல்லுகிறது என்பதை P^{32} ஐசோடோப்பைப் பயன்படுத்திக் கண்டறிந்துள்ளனர். தாவரங்களின் ஒளிச்சேர்க்கையின் போது (Photosynthesis) வெளிவரும் ஆக்ஸிஜன், நீரிலிருந்து வந்ததா அல்லது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடிலிருந்து வந்ததா என்பதைக் கதிர் இயக்க ஆக்ஸிஜன் துணைகொண்டு சோதித்து, ஆக்ஸிஜன், நீரிலிருந்துதான் வந்துள்ளது என்பதை நிரூபித்துக் காட்டியுள்ளார்கள்.

3. கரைதிறன் (Solubility)

பேரியம் சல்ஃபேட் போன்ற அரிதில் கரையும் பொருள்களின் கரைதிறனை இம்முறையால் சுலபமாகக் கண்டறியலாம். குறிப்பிட்ட எடையுள்ள சாதாரண பேரியத்தை மிகச் சிறிய அளவு கதிர் இயக்க பேரியத்துடன் கலந்து பேரியம் சல்ஃபேட்டாக மாற்றிக்கொள்ள வேண்டும். பிறகு இந்த சல்ஃபேட்டை நீரில் கரைத்து, அதன் பூரிதக் கரைசலைக் (Saturated solution) குறிப்பிட்ட அளவு எடுத்துக்கொண்டு, காய்ச்சி நீரைப் போக்கி, அதன் கதிர் இயக்கத்தைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். இதிலிருந்து, எடுத்துக்கொண்ட பூரிதக் கரைசலிலுள்ள பேரியம் சல்ஃபேட் எடையைக் கண்டறியலாம்.

4. வினை வழிமுறை (Reaction Mechanism)

(a) எஸ்டரை (Ester) நீரால் பகுத்தால் (Hydrolysis) நீரிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் எங்குச் சென்று அடைகிறது என்பதைக்

காணக் கன ஆக்ஸிஜன் கொண்ட நீரால் எஸ்டரை நீர்ப்பகுப்புச் செய்தார்கள். நீர்ப்பகுப்பின் காரணமாக உண்டான அமிலத்தில் கன ஆக்ஸிஜன் இருப்பதைக் கதிர் இயக்கத்தினால் கண்டறிந்தார்கள். இதிலிருந்து, வினை வழிமுறை கீழ்வருமாறு இருத்தல் வேண்டும் :

$$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OR + H-\overset{*}{O}H \longrightarrow R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{O}H + ROH$$

$\overset{*}{O}$—கனக் கதிர் இயக்க ஆக்ஸிஜன்

(b) ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலம் குளோரைட்டை ஆக்ஸிஜன் ஏற்றம் செய்து குளோரேட்டாக மாற்றுகிறது. இதில் ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்திலிருந்து ஆக்ஸிஜன் மாத்திரமே குளோரைட்டுடன் சேருகிறது என்பதை விளக்க Cl^{38} உள்ள ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலத்தை எடுத்துக்கொண்டு கீழ்க்காணுமாறு வினைபுரிந்தார்கள். இதில் கதிர் இயக்கக் குளோரின், குளோரேட்டுடன் இல்லாமல் வெளிவிடப்பட்ட ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் இருப்பது நிரூபிக்கப்பட்டது. இதிலிருந்து, ஆக்ஸிஜன் மட்டுமே குளோரைட்டுடன் சேருகிறது என்பதை அறியலாம்.

$$H\overset{*}{Cl}O + NaClO_2 \longrightarrow NaClO_3 + H\overset{*}{Cl}$$

(c) **வால்டன் சுழிமாற்றம்** (Walden Inversion): இதன் வழிமுறையைக் கதிர் இயக்க C^{14}ஐப் பயன்படுத்திக் கண்டிருக்கிறார்கள்.

5. சேர்மங்களைக் கண்டுபிடித்தல் (Discovery of Compounds)

காரீயமும் (Lead) பிஸ்மத்தும் (bismuth) ஹைட்ரைடு சேர்மங்கள் தரவல்லவை என்பது இம் முறையால் முதன் முதலாகக் கண்டறியப்பட்டது. மெக்னீஷிய உலோகத் தூளுடன் கதிர் இயக்க பிஸ்மத்தைக் கலந்தார்கள். இக் கலவையுடன் நீர்த்த அமிலத்தைச் சேர்த்தார்கள். வெளிவந்த வாயு கதிர் இயக்கமுள்ளதாக இருந்தது. அமிலத்தில் கதிர் இயக்கத் தனிமங்கள் இல்லை. ஆகையால், இந்த வாயு பிஸ்மத்தினுடையது; ஆகையால், இது பிஸ்மத் ஹைட்ரைடு ஆவியினுடையதாக இருக்க வேண்டும்.

$$3\,Mg + 6\,HCl \longrightarrow 3\,MGCl_2 + 6\,H$$

$$2\overset{*}{Bi} + 6\,H \longrightarrow 2\overset{*}{Bi}H_3$$

ஐசோடோப்புகள் (Isotopes)

குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அணுக்கள் அணு நிறையில் (Atomic mass) மாறுபட்டு அணு எண்ணில் (Atomic number) மாறுபடாமலிருந்தால், அந்த அணுக்களுக்கு ஐசோடோப்புகள் என்று பெயர்.

ஐசோடோப்புகளில் அணு எண் மாறுமலிருப்பதால் அவைகளின் அணுக்களில் ஒரே அளவு புரோட்டான்களும் எலெக்ட்ரான்களும் இருக்கும். ஒரு தனிமத்தின் குணம் அதன் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களைப் பொறுத்தது என முன்பு படித்தோம். ஐசோடோப்புகளில் எலெக்ட்ரான்கள் ஒரே மாதிரியாய் இருப்பதால் அவைகள் ஒத்த இரசாயனக் குணம் உள்ளவையாக இருக்கும். அணு நிறை மாறியிருக்கக் காரணம் அவைகளில் வெவ்வேறு எண்ணிக்கையில் நியூட்ரான்கள் இருப்பதுதான். ஐசோடோப்பு என்ற பெயரை முதலில் இட்டவர் சாடி (Soddy) என்பவராவர்.

குளோரினில் இரண்டு ஐசோடோப்புகள் இருக்கின்றன. (உ-ம்): $_{17}Cl^{35}$-ம் $_{17}Cl^{37}$-ம். Cl^{37} அணுக்கருவில் 17 புரோட்டான்களும் 18 நியூட்ரான்களும் இருக்கின்றன. Cl^{37} அணுக்கருவில் 17 புரோட்டான்களும் 20 நியூட்ரான்களும் உள்ளன. சாதாரணக் குளோரினில் 75·4% இலேசான ஐசோடோப்பும், 24·6% கனமான ஐசோடோப்பும் இருப்பதால், அதன் அணு எடை 35·457 என்று உள்ளது.

ஐசோடோப்புகளைக் கண்டுபிடிக்கும் முறை

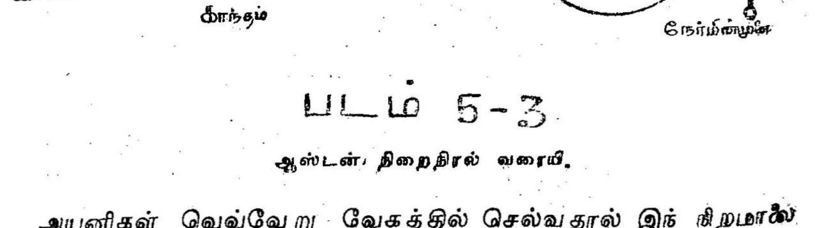
1912ஆம் ஆண்டில், தாம்சன் என்ற விஞ்ஞானி, எதிர் மின்வாய்க் கதிர்க் குழாயில் (Cathode ray tube) எதிர் மின்வாயின் துவாரம் வழியாக நேர் மின் அயனிகளை (Positive rays) வெளிக்கொண்டுவந்து, இணைந்த காந்தப் புலம் (Parallel magnetic field) வழியாகவும் இணைந்த மின்புலம் (Parallel electric field) வழியாகவும் செலுத்தி, ஓர் ஒளிப்படத்தில் விழச்செய்தார். இப்படத்தை ஆராய்ந்ததில் அதில் பரவளையக் (Parabola) கோடுகள்

இருப்பதைக் கண்டார். ஒவ்வொரு பரவளையக் கோடும் ஒரு நிறை மின்னேற்ற (Mass charge) விகிதத்தைக் காட்டியது. நியான் வாயுவை இம்மாதிரிச் சோதனைக்கு உள்ளிட்டதில் இரண்டு பரவளையக் கோடுகள் கிடைத்தன. ஒன்று நியான் -20 ஐசோடோப்பையும், மற்றொன்று நியான்-22 ஐசோடோப்பையும் குறித்தன. இந்த முறைக்குத் தாம்சன் பரவளைய முறை எனப் பெயர்.

நிறை-நிரல் வரையி (Mass spectrograph)

மேலே கூறியநேர் மின்னேற்றக் கதிர்ப் பாகுபாட்டில் தாம்சனுடன் ஒத்துழைத்த எஃப். டபிள்யூ. ஆஸ்டன் (F. W. Aston) என்பவர் நிறை நிரல் வரையி என்ற கருவியைச் செய்தார். அது மேலே கூறிய தாம்சன் கருவியைவிடப் பத்து மடங்கு ஆற்றல் பெற்றது.

எதிர் மின்வாய்க் கதிர்க் குழாயில் எதிர் மின்வாயில் உள்ள துளை வழியாக வெளிவரும் நேர் மின்கதிர்கள் (Positive rays), படத்தில் காட்டியுள்ளபடி, S_1 S_2 என்ற இரண்டு இணைந்த குறுகிய வெட்டுத்துளை (Slit) வழியாக வேளிக்கொண்டுவரப்பட்டு, P_1 P_2 என்ற தட்டுக்கிடையே மின்புலத்தைச் செலுத்தி, அதன் உதவியால் நேர் மின்கதிரிலிருந்து ஒரு மின் நிறமாலையை (Electric spectrum) விளைவிக்கிறது. நேர் மின் கதிரிலுள்ள

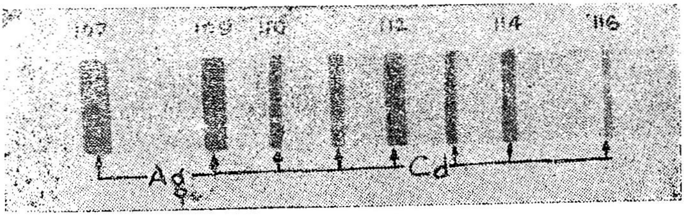


படம் 5-3

ஆஸ்டன் நிறைநிரல் வரையி.

அயனிகள் வெவ்வேறு வேகத்தில் செல்வதால் இந் நிறமாலை கிடைக்கிறது. இவைகளில் பொறுக்கிய சில கதிர்களை இடைத்திரை (Diaphragm) D வழியாக M என்ற சக்தி வாய்ந்த காந்தப் புலத்தில் நுழைக்கிறார்கள். இந்தக் காந்தப் புலம் P_1 P_2 மின்புலத்திற்குச் செங்கோணத்தில் (Right angle) இருக்கிறது.

வேகமாகச் செல்லும் அயனிகள் அதிகமாக விலகியும், மெதுவாகச் செல்லும் அயனிகள் குறைந்து விலகியும் செல்கின்றன. காந்தப் புலனைப் பயன்படுத்தக் கதிர்களை மேல் நோக்கி நன்றாக வளைத்து ஓர் ஒளிப்படத்தில் விழச்செய்கிறார்கள். ஒளிப்படத்தை ஆய்ந்தால் பல கோடுகள் காணப்படுகின்றன. ஒளிப்படத்தில் மின்சுமைக்கும் நிறைக்குமுள்ள விகித அளவுக் கோடுகள் வரையப்பட்டுள்ளன. ஆகையால், இந் நிறை நிரல் வரையியினால் ஏற்பட்ட கோட்டில் நிறையை உடனே கணக்கிடலாம். அக் கோட்டின் செறிவிலிருந்து (Intensity) ஒவ்வோர் ஐசோடோப்பின் அளவையும் கணக்கிடலாம். சில்வர், காட்மியம் இவைகளின் ஐசோடோப்புகளைக் காட்டும் ஓர் ஒளிப்படம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 5-4

சில்வர், காட்மியம் ஐசோடோப்புகளைக் காட்டும் நிறைநிரல்.

இது வரையில் சுமார் 1000-க்கு மேலான இயற்கை ஐசோடோப்புகளும் செயற்கை ஐசோடோப்புகளும் கண்டுபிடித்துள்ளார்கள். இவைகளில் 320 இயற்கையில் கிடைக்கின்றன. அவற்றில் சற்றேறக்குறைய 280 மாறாத நிலையிலும், எஞ்சியுள்ள 40 கதிர் இயக்கமுள்ள நிலையிலும் இருக்கின்றன. ஐசோடோப்புகளின் நிறையெல்லாம் சற்றேறக் குறைய முழு எண்ணிலேயே உள்ளது.

ஐசோடோப்பும் அணு எடையும்

1. இரசாயன முறையில் கண்டறிந்த அணு எடை சரியா என்பதை ஐசோடோப்புகளால் அறியலாம். இரண்டோ அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஐசோடோப்புகளைக் கொண்ட தனிமங்களில் அணு எடை, ஐசோடோப்புகளின் எடைகளின் சராசரியாகும். நிறை நிரல் வரையியிலிருந்து ஒவ்வோர்

தனிமங்களின் நிலையான ஐசோடோப்புகளின் நிறை எண்கள்

தனிமம்	அணு எண்	கிடைக்கும் அளவு வரிசையில் நிறை எண்கள்
H	1	1, 2
He	2	4, 3
Li	3	7, 6
Be	4	9
B	5	11, 10
C	6	12, 13
N	7	14, 15
O	8	16, 18, 17
F	9	19
Ne	10	20, 22, 21
Na	11	23
Mg	12	24, 25, 26
Al	13	27
Si	14	28, 29, 30
P	15	31
S	16	32, 34, 33
Cl	17	35, 37
Ar	18	40, 36, 38
K	19	39, 41, 40
Ca	20	40, 44, 42, 43, 48, 46
Sc	21	45
Ti	22	48, 46, 47, 50, 49

அட். 5-2

தனிமம்	அணு எண்	கிடைக்கும் அளவு வரிசையில் நிறை எண்கள்
V	23	51, 50
Cr	24	52, 53, 50, 54
Mn	25	55
Fe	26	56, 54, 57, 58
Co	27	59
Ni	28	58, 60, 62, 61, 64
Cu	29	63, 65
Zn	30	64, 66, 68, 67, 70
Ga	31	69, 71
Ge	32	74, 72, 70, 73, 76
As	33	75
Se	34	80, 78, 76, 82, 77, 74
Br	35	79, 81
K	36	84, 86, 82, 83, 80, 78
Rb	37	85, 87
Sr	38	88, 86, 87, 84
Y	39	89
Zr	40	90, 92, 94, 91, 96
Nb	41	93
Mo	42	98, 96, 95, 92, 97, 94, 100
Tc	43	இல்லை
Ru	44	102, 104, 101, 88, 100, 96, 98
Rh	45	103

அட். 5 - 2 (தொடர்ச்சி)

தனிமம்	அணு எண்	கிடைக்கும் அளவு வரிசையில் நிறை எண்கள்
Pd	46	106, 108, 105, 110, 104, 102
Ag	47	107, 109,
Cd	48	114, 112, 110, 111, 113, 116, 106, 108
Ir	49	115, 113
Sn	50	120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 112, 114, 115
Sb	51	121, 123
Te	52	130, 128, 126, 125, 124, 122, 123, 120
I	53	127
Xe	54	129, 132, 131, 134, 136, 130, 128, 126, 124
Cs	55	133
Ba	56	138, 137, 136, 135, 134, 130, 132
La	57	139
Ce	58	140, 142, 138, 136
Pr	59	141
Nd	60	142, 144, 146, 143, 145, 148, 150
Pm	61	இல்லை
Sm	62	152, 154, 147, 149, 148, 150, 144
Eu	63	151, 153
Gd	64	158, 160, 156, 157, 155, 154, 152
Tb	65	159
Dy	66	164, 162, 163, 161, 160, 158, 156
Ho	67	165

அட். 5 - 2

தனிமம்	அணு எண்	கிடைக்கும் அளவு வரிசையில் நிறை எண்கள்
Er	68	166, 168, 167, 170, 164, 162
Tm	69	169
Tb	70	174, 172, 173, 171, 176, 170, 168
Lu	71	175, 176
Hf	72	180, 178, 177, 179, 176, 174
Ta	73	181
W	74	184, 186, 182, 183, 180
Re	75	187, 185
Os	76	192, 190, 189, 186, 187, 184
Ir	77	193, 191
Pt	78	195, 194, 196, 195, 192
Au	79	197
Hg	80	202, 200, 199, 201, 198, 204, 196
Tl	81	205, 203
Pb	82	208, 206, 207, 204
Bi	83	209
Th	90	232
U	92	238, 235

அட். 5 - 2

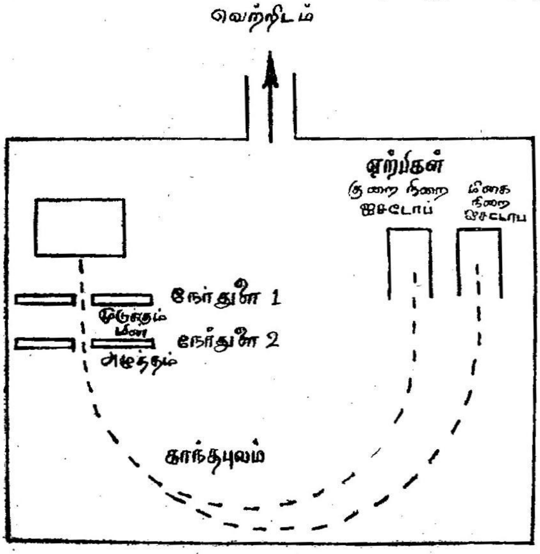
ஐசோடோப்பின் நிறையையும் அவைகளின் பங்கு விகிதத்தையும் (Proportion) கண்டறியலாம். இதையும் கட்டுப்பின்னத்தையும் (Packing fraction) வைத்துக்கொண்டு சரியான அணு எடையைக் கணக்கிடலாம். இந்த அணு எடையும் இரசாயன முறையில் கிடைத்த அணு எடையும் ஒன்றாக இருப்பதை அநேகத் தனிமங்களில் பார்க்கலாம்.

2. பொட்டாசியத்தின் அணு எடை ஆர்கானைவிடக் குறைவாக இருப்பினும் அதற்குப் பிறகே ஆவர்த்தன அட்டவணையில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. ஏனெனில், அதன் அணு எண் ஆர்கானின் எண்ணைவிட ஒன்று பெரியது. ஆர்கானில் A^{40}, A^{38}, A^{36} என்ற மூன்று ஐசோடோப்புகள் உள: பொட்டாசியத்தில் K^{41}, K^{40}, K^{39} என்ற மூன்று ஐசோடோப்புகள் உள்ளன. இருப்பினும் ஆர்கானில் A^{40} 99·6 சதவிகிதம் இருப்பதாலும், பொட்டாசியத்தில் K^{39} 93·08 சதவிகிதம் இருப்பதாலும், பொட்டாசியத்தின் அணு எடை குறைவாகக் காணப்படுகிறது; ஆர்கானின் அணு எடை அதிகமாயும் உள்ளது என்ற உண்மையை ஐசோடோப்புகள் இயலின் உதவியால் விளக்கலாம்.

ஐசோடோப்புகளைப் பிரிப்பது எப்படி?

நேர் மின்கதிர் முறை (Positive Ray Method)

நேர் மின்னேட்டமுள்ள தனிமத்தின் அணுக்களை நிறை நிரல் வரையியின் உதவியால் நிறைக்குத் தகுந்தவாறு



படம் 5-5

ஐசோடோப்புகளைப் பிரிக்க மின்காந்த முறை.

பிரிக்கலாம். லித்தியத்தின் ஐசோடோப்புகளைப் பிரிக்க 1934ஆம் ஆண்டில் ஆலிபான்ட் இம்முறையைக் கண்டார். இம்மாதிரியே பொட்டாசியத்தின் ஐசோடோப்புகளும் பிரிக்கப்பட்டன. இம் முறையால் ஐசோடோப்புகளை முற்றிலும் பிரிக்கலாம். ஆனால், சிறிய அளவில்தான் முடியும்; அதிக இடர்களும் உண்டு.

பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையும் ஆவியாக்கும் முறையும் (Fractional Distillation and Evaporation Method)

இரண்டு ஐசோடோப்புகள் கொண்ட ஒரு திரவத்தை ஆவியாக்கினால், முதலில் இலேசான ஐசோடோப்பு, திரவத்திலிருந்து வெளிவரும். இவைகளை நீக்கிவிட்டால் திரவத்தில் கனமான ஐசோடோப்பின் எண்ணிக்கை அதிகமாகும். ஆவியைக் குளிரவைத்தால் அதில் இலேசான ஐசோடோப்புகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாய் இருக்கும். பிரான்ஸ்டெட்டும் (Bronsted) ஹெவிசியும் (Hevesy) இரசத்தின் (Mercury) ஐசோடோப்புகளை இம் முறையில் பிரித்தார்கள்.

யூரே (Urey) என்பவர், நான்கு லிட்டர் திரவ ஹைட்ரஜனை ஆவியாக்கி 1 க.செ.மீ.-க்குக் கொண்டுவந்து பார்த்ததில், அதில் டியூடிரியம் (Deuterium) என்ற ஹைட்ரஜனின் கன ஐசோடோப்பு அதிகம் இருப்பதைக் கண்டார். திரவ அமோனியாவைக் காய்ச்சி வடித்துப் பார்த்ததில், அதேபோல் ஆவியாக மாறாத பகுதியில் N^{15} ஐசோடோப்புள்ள அமோனியா அதிகமாக இருப்பதைக் கண்டார்கள்.

பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் பகுப்பது மூலக்கூறின் எடையைப் பொறுத்தது. மூலக்கூறு எடை குறைவாக இருக்கும் பொருள் முதலில் ஆவியாகிறது. ஆகையால், ஆவியாகாமல் விடப்பட்ட பொருளின் மூலக்கூறு எடை அதிகம். அதிலிருந்து கனமுள்ள ஐசோடோப்புகள் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன.

3. மின்பகுப்பு முறை (Electrolytic Method)

1932ஆம் ஆண்டில். யூரே, நீரிலிருந்து கன ஹைட்ரஜனைப் பிரித்தெடுக்க இம் முறையைக் கையாண்டார். நீரில் டியூடீரியம் என்ற கன ஹைட்ரஜன் கன நீராக D_2O மிகச் சிறிய அளவில் காணப்படுகிறது. நீரின் வழியே மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால்,

முதலில் H_2O, மின்பகுப்பினால் ஹைட்ரஜன் ஆகவும் ஆக்ஸிஜனாகவும் பிரிந்துவிடுகிறது. D_2O பின்னால் விடப்பட்டுப் பகுக்கப்படாமல் உள்ளது. ஜி. என். லூயி, 20 லிட்டர் நீரை மின்பகுத்து 0·5 க.செ.மீ. நீராகக் கொணர்ந்தார். இந் நீரில் 70% கன ஹைட்ரஜன் இருந்தது. இம்முறையால் அதிக அளவில் கனநீர் உற்பத்தி செய்யப்படுகிறது. கனநீர் அணு உலையில் தணிப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கனநீரை, சோடியத்துடன் வினைபுரியச் செய்து கன ஹைட்ரஜனை அடையலாம்.

$$2\,D_2O + 2\,Na \longrightarrow 2\,NaOD + D_2$$

இம் மின்பகுப்பு முறையை ஹைட்ரஜனையும் கன ஹைட்ரஜனையும் பிரிக்கவே பயன்படுத்த முடியும். ஏனென்றால், இங்குதான் கன ஹைட்ரஜன் ஐசோடோப்பு ஹைட்ரஜன் ஐசோடோப்பைவிட இருமடங்கு எடையுள்ளதாக உள்ளது.

4. **இரசாயன முறை** (Chemical Method)

ஐசோடோப்புகளின் பூஜ்யப் புள்ளி (Zero point energy) ஒரே மாதிரியாக இல்லை என்று குவான்டம் இயக்கவியல் (Quantum mechanics) வலியுறுத்துகிறது. ஆகையால், முன்பு எண்ணியிருந்ததுபோல் ஐசோடோப்புகள் யாவும் ஒரே மாதிரி இரசாயனக் குணங்கள் உடையவையாக இருக்கமுடியாது. ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் சாதாரண நீரும் கனநீரும் உள்ள கலவையின் வழியாகச் செலுத்தினால், சிறிது நேரம் கழிந்து, வாயு நிலைமையில் (Gas phase) கன ஹைட்ரஜன், திரவ நிலைமையில் (Liquid phase) இருப்பதைவிட மும்மடங்கு அதிகமாக இருப்பது தெரிகிறது.

$$H_2 + D_2O \longrightarrow H_2O + D_2$$

இதிலிருந்து, இரண்டு ஐசோடோப்புகளும் நீருடன் பரிமாறும்போது (Exchange) வெவ்வேறு வேக விகிதத்தில் வினைபுரிகின்றன என்று தெரியவருகிறது. இப் பரிமாற்றம் சாதாரண வெப்பநிலையில் மிக மெதுவாகவே நடைபெறுகிறது. ஆனால், பரிமாற்ற வினை, வினைவேக மாற்றியினால் (Catalyst) வேகமாக்கப்படலாம் என்று விஞ்ஞானிகள் அறிந்துள்ளார்கள். இம்முறையில் வெற்றியடைந்தால் இது மின்பகுப்பு முறையைவிடச் சிறந்ததாக விளங்கும்.

5 விரவல் முறை (Diffusion Method)

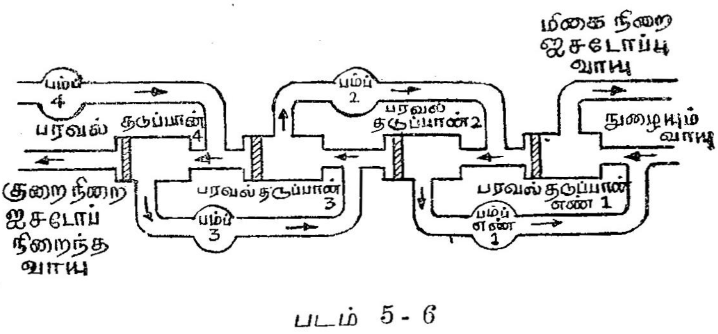
இம் முறை இலேசான ஐசோடோப்புகளைப் பிரிப்பதில்தான் பெரிதும் பயனுள்ளதாக இருக்கிறது. ஆர்கான் ஐசோடோப்புகளும் புரோமின் ஐசோடோப்புகளும் இம் முறையால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. யுரேனியம் கனமுள்ள தனிமமாக இருந்தாலும், அதை யுரேனியம் ஹெக்சாஃபுளோரைடாக (Uranium hexafluoride) மாற்றி (கொதிநிலை 56°), பிறகு இம் முறையால பிரித்து, U^{238}-ம் U^{235}-ம் தனித் தனியே கிடைக்கப் பெற்றனர்.

கிரஹாம் விரவல் விதிப்படி, குறிப்பிட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் வாயுக்களின் விரவல் வேகம், அவைகளின் அடர்த்திகளின் வர்க்கமூலத்தின் எதிர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.

ஹைட்ரஜனையும் டியூடிரியத்தையும் எடுத்துக்கொண்டால், அவைகளின் மூலக்கூறுகளின் விரவல் வேகத்தைக் கீழ்க்காணுமாறு கணக்கிடலாம் :

$$\frac{r\ (H_2)}{r\ (D_2)} = \sqrt{\frac{4}{2}} = 1{\cdot}414$$

அதாவது, ஹைட்ரஜன் டியூடிரியத்தைவிட 1·414 மடங்கு வேகமாக விரவல் செய்கிறது. ஹெர்ட்ஸ் என்பவர், வாயுக்கள் விரவல் செய்யும்போது, நுண்துளை மலிந்த தகடுகளை (Porous plates) வழியில் வைத்து, இம் முறையை மேலும் பயனுள்ளதாக ஆக்கினர். Ne^{20}-ம் Ne^{22}-ம் இம்முறையில் பிரிக்கப்பட்டன. படத்தைக் காண்க.



படம் 5 - 6

ஐசோடோப்புகளைப் பிரிக்க ஹெர்ட்ஸ் படிப்படி முறை.

6. வெப்ப விரவல் முறை (Thermal Diffusion Method)

வெவ்வேறு அடர்த்தியுள்ள வாயுக்களின் கலவையை எடுத்துக்கொண்டு, இரு முனைகளும் வெவ்வேறு வெப்ப நிலையிலுள்ள மூடிய பாத்திரத்தினுள் செலுத்தினால், கனமான வாயு குளிர்ச்சிப் பகுதியிலும் இலேசான வாயு வெப்பப் பகுதியிலும் தங்குகின்றன. இம் முறையில் 1 செ.மீ. விட்டமும் 3 மீட்டர் நீளமுமுள்ள ஒரு குழாயைப் பயன்படுத்துகின்றனர். அதன் நடுவே ஒரு பிளாட்டினக் கம்பியை வைத்து, அதை மின் முறையால் வெப்பப்படுத்தி, 600°C வெப்பநிலைக்கு உயர்த்த வேண்டும். குழாயின் வெளிப்பக்கத்தைத் தண்ணீரால் குளிர வைக்கவேண்டும். கனமுள்ள ஐசோடோப்பு சலன முறையால் (Convection method) கீழே வந்துவிடும். அதுபோலவே இலேசான ஐசோடோப்பு சலன முறையால் மேலே போய் ஒரு கண்ணாடிச் சாடியில் சேர்ந்துவிடும்.

இம் முறையில் குளோரின் ஐசோடோப்புகளும், நியான் ஐசோடோப்புகளும், ஆக்சிஜன் ஐசோடோப்புகளும், நைட்ரஜன் ஐசோடோப்புகளும், கந்தக ஐசோடோப்புகளும் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. அதிக வெப்பநிலையால் பாதிக்கப்படும் பொருள்களை இம் முறையால் பிரிக்க முடியாது. யுரேனியத்தை யுரேனியம் ஃபுளூரைடாக (UF_6) மாற்றிப் பிறகு இம் முறையால் U^{235}ஐயும் U^{238}ஐயும் பிரித்திருக்கிறார்கள்.

வினாக்கள்

1. மெண்டலீஃபால் ஏற்படுத்தப்பட்ட பழைய ஆவர்த்தன அட்டவணைக்கும் புதிய அட்டவணைக்குமுள்ள வேறுபாடுகள் யாவை ?

2. தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகள் என்றால் என்ன ? அவைகளைக் கண்டுபிடிப்பது எப்படி ? அவைகளின் கண்டு பிடிப்பு வேதியியல் விருத்திக்கு அடிகோலியது என்பதைக் காட்டு.

3. ஐசோடோப்புகளைப் பிரிக்கும் முறைகளை விவரி.

4. (a) கட்டுப் பின்னம் என்பது பற்றிச் சிறு குறிப்பு எழுது ?

(b) கட்டுப் பின்னத்துக்கும் பிணைப்பு ஆற்றலுக்குமுள்ள சம்பந்தம் என்ன ?

5. ஆஸ்டனின் நிறைநிரல் வரையியை விவரி. அதன் செய்முறைப் பயன் என்ன?

6. புரோட்டான்கள், எலெக்ட்ரான்கள், நியூட்ரான்கள் இவைகளைப் பற்றிக் குறிப்பு எழுதுக. அணு எண்ணிற்கும், அணு எடைக்கும், இணைதிறனுக்கும் உள்ள சம்பந்தம் என்ன? மற்றுமுள்ள அணுத்துகள்களையும் விவரி.

7. கதிர் இயக்கம் என்றால் என்ன? அது எப்படிக் கண்டு பிடிக்கப்பட்டது? கதிர் இயக்க விதிகளை விவரி.

8. கதிர் இயக்க ஐசோடோப்புகளின் பயன் என்ன? சுவடு அறியும் தனிமங்கள் எவ்வாறு உற்பத்தி செய்யப்படுகின்றன ?

9. அணு உலை என்றால் என்ன ? அதன் முக்கியத்துவம் என்ன? அதன் பயன் என்ன ?

10. சிறு குறிப்பு எழுதுக: (1) அணுக்குண்டு; (2) ஹைட்ரஜன் குண்டு; (3) யுரேனியத்துக்கு அப்பாலுள்ள தனிமங்கள்.

11. தனிமத்தின் செயற்கைக் கருமாற்றத்தை விவரி.

12. குறிப்பு எழுதுக: (1) கதிர் இயக்கச் சிதைவின் விதம்; (2) அரைவாழ்வு அலைவு நேரம்; (3) கெய்கர்-நட்டல் விதி.

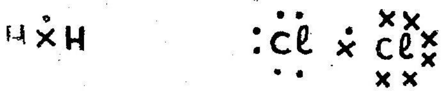
6. பௌதிகக் குணங்களும் வேதி உள்ளமைப்பும்

(Physical Properties in Relation to Chemical Structure)

இருமுனைத் திருப்புதிறன் (Dipole Moment) — I

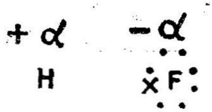
சம வலுப்பிணைப்பு (Covalent bond) என்பது இரண்டு அணுக்கள் தங்களுக்கிடையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்துகொள்வதால் உண்டான பிணைப்பாகும். இப் பங்கீட்டில் இரண்டு அணுக்களும் எலெக்ட்ரான்களைச் சமமாகப் பங்கிட்டுக் கொண்டால் அந்த இணைப்பை மின்முனையற்ற (Non-polar) பிணைப்பு என்கிறோம்.

(உ-ம்): ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு (Hydrogen molecule); குளோரின் மூலக்கூறு (Chlorine molecule).



ஹைட்ரஜன் ஃபுளோரைடு மூலக்கூறை (HF) எடுத்துக் கொண்டால், சம வலுப்பிணைப்பாக இருந்தாலும், எலெக்ட்ரான் இரட்டை (Pair), ஹைட்ரஜனுக்கும் ஃபுளோரினுக்கும் நடுவே சமமாகப் பங்கிடப்படவில்லை. ஃபுளோரின் அணுவுக்கு அணிமையில் எலெக்ட்ரான் இரட்டை இழுக்கப்பட்டுள்ளது. ஹைட்ரஜன் அணு சற்று விலகி உள்ளது. ஆகையால், மூலக்கூறின் ஹைட்ரஜன் முனை நேர்மின் (Positive) குணம் உள்ளதாகக் காணப்படுகிறது. இந்தப் பிணைப்புக்கு மின்

முனைப் (Polar) பிணைப்பு என்று பெயர். கீழே காட்டியுள்ளபடி (+ α, — α) இரண்டு மின்சுமைகள் மூலக்கூறின் இருபகுதிகளிலும் இருக்கின்றன.



இம் மின்சுமையின் (Charge) அளவை இருமுனைத் திருப்பு திறன் (μ) ஆகும்; இதன் அலகு டிபை அலகு (Debye unit) ஆகும்.

$$\mu = ed$$

இருமுனைத் திருப்புதிறன் (μ) = எலெக்ட்ரான் மின்சுமை × இடைத்தூரம்

இடைத்தூரம் 10^{-8} செ.மீ. அளவிலும் மின்சுமை 10^{-10} நிலைமின் அலகிலும் (Electrostatic unit) அளக்கப்படுவதால், ஒரு டிபை (D) என்பது 10^{-18} நிலைமின் அலகுக்குச் சமம்.

எலெக்ட்ரான் சுமை ஃபுளோரினிடம் உள்ளது என்பதைக் காட்ட H ⟶ F என்ற மூலக்கூறு வாய்பாட்டை (Formula) எழுதலாம். இரண்டுக்கு மேற்பட்ட அணுக்களுடைய மூலக்கூறாக இருந்து, அதனுள் பல மின்முனைப் பிணைப்புகள் இருந்தால், அவைகளெல்லாம் வெக்டார் முறையால் ஒருங்கு சேர்க்கப்படுகின்றன. சில முக்கியப் பொருள்களின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

இருமுனைத் திருப்புதிறனை நேராக அளக்க முடியாது. முதலில் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியை (Dielectric constant-E) கண்டுபிடித்துப் பிறகு மசோட்டி-கிளாசியஸ் (O.F. Mosotti and R. Clausius) சமன்பாட்டில் புகுத்தித்தான் பிறகு μ கிடைக்கப்பெறலாம். மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலியைக் (E) கண்டுபிடிக்கப் பொருளை இரண்டு இணைத்தட்டுகளுக்கு (Parallel plates) நடுவில் வைத்து அவ்விரு தட்டுகளையும் குறிப்பிட்ட மின் அழுத்தத்திற்கு (Electrical potential) உட்படுத்துகிறார்கள். தகட்டுக்கு நடுவில் ஏற்படும் மின்புலம் பொருளின் மூலக்கூறு உள்ளமைப்புக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. இப் புலத்தை அளந்து Eஐக் கணக்கிடுகிறார்கள்.

சில அடையாளப் பொருள்களின் இருமுனைத் திறப்புதிறன்

மூலக்கூறு	μ
H_2, N_2, Cl_2, Br_2	0
Co_2, CS_2, $SnCl_4$	0
HCl	1·03D
HBr	0·78
HI	0·38
H_2O	1·84
H_2S	1·10
CO	0·10
NH_3	1·46
SO_2	1·60
PH_3	0·56
H_2O_2	2·1
CH_4, C_2H_6, C_2H_4	0
C_2H_2, CCl_4, C_6H_6	0
CH_3Cl	1·86D
CH_3Br	1·78
$C_2H_5NH_2$	1·3
CH_3COOH	1·4
p - பாரா - டை - குளோரோபென்சின்	0
m - ,, ,, ,,	1·48
o - ,, ,, ,,	2·25

அட். 6 - 1

மசோட்டி-கிளாசியஸ் சமன்பாடு (Mosotti-Clausius Equation)

மேலே குறிப்பிட்டுள்ளபடி மூலக்கூறுகளை இரண்டு மின்னேற்றமுள்ள இணைத்தகடுகளுக்கு நடுவில் வைத்தால், மூலக்கூறுகளுள் இருக்கும் மின்முனைகள் தளவிளைவுக்கு (Polarisation) உட்பட்டு உருக்குலைவைக் கொடுக்கிறது. முன்னமேயே முனை மூலக்கூறுகளாக (Polar molecules) இருந்தவை மேலும் மாற்றமடைகின்றன. நடுநிலையாக (Neutral) இருந்த மூலக்கூறுகள் அவைகளின் நேர்மின் மையமும் எதிர் மின் மையமும் மின்புலத்தால் வேறுபாடு அடைந்து முனை மூலக்கூறுகள்போல் நடந்துகொள்ளுகின்றன. இதற்கு உருக்குலைந்த தளவிளைவு (Distortion polarisation) என்றும், முதலாவதாகக் கூறியதற்கு முகப்புநிலைத் தளவிளைவு (Orientation polarisation) என்றும் பெயரிட்டிருக்கிறார்கள். இவை இரண்டு தளவிளைவுகளுக்கும் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலிக்கும் உள்ள சம்பந்தம் கீழேயுள்ள மசோட்டி - கிளாசியஸ் சமன் பாட்டில் தெளிவாக்கப்பட்டுள்ளது.

$$\frac{M}{D} \times \frac{E-1}{E+2} = \text{மொத்தத் தளவிளைவு (P)}$$

$$= \text{உருக்குலைந்த தளவிளைவு } (P_D)$$

$$+ \text{ முகப்புநிலைத் தளவிளைவு } (P_O)$$

$$P_D = \frac{4}{3} \pi N \alpha = \text{மூலக்கூறு விலக்கம் (Molecular refraction)}$$

N — அவோகாட்ரோ எண்

M — மூலக்கூறெடை

α — அணு மூலக்கூறு உருக்குலைவு

D — அடர்த்தி எண்

$$P_O = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT}$$

E — மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி

μ — இருமுனைத் திருப்புதிறன்

k — போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி

T — தனி வெப்பநிலை (Absolute temperature)

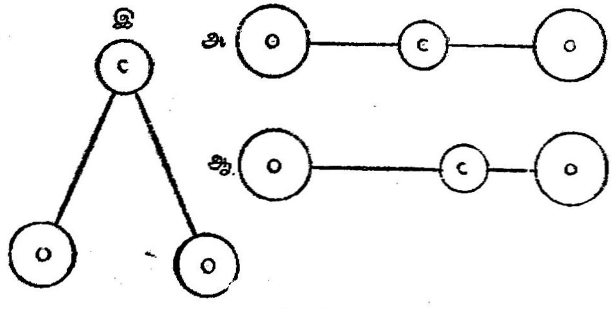
$\frac{M}{D} \times \frac{E_1 - 1}{E + 2}$ - என்பதை அளந்துகொண்டால் மொத்தத் தளவிளைவு தெரிந்துவிடும். இதிலிருந்து P_D-யைக் கழித்து P_O-வை அடையவேண்டும். P_O-க்கு மேலே கொடுத்துள்ள சமன்பாட்டின்படி பதிலிகளை வைத்து μ-வைக் கணக்கிடல் வேண்டும். (மூலக்கூறு விலக்கத்தை ஒளிவிலகல் எண்ணி லிருந்து கண்டறியலாம். இது P_D-க்குச் சற்றேறக்குறைய சமம்.) மூலக்கூறுகளின் μ-வைக் கண்டுபிடித்தபிறகு அவைகளி லுள்ள பிரிவுகளுக்கும் μ-வைக் கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள்.

$\frac{1}{T}$ -யையும் மொத்தத் தளவிளைவையும் வைத்துக்கொண்டு ஒரு வரைகோடு வரைந்தால், அவ் வரைகோட்டில் $\frac{1}{T}$ பூஜ்யமாக இருக்கும்போது மொத்தத் தளவிளைவு (P) என்னவாக இருக்கிறதோ அதை P_D என்று கொள்ளலாம். ஏனென்றால், P_D வெப்பநிலைக்குத் தக்கவாறு மாருதது. பிறகு இதை P-லிருந்து கழித்து P_O-வைப் பெறலாம். மேலே கூறிய இருமுறையில் ஒன்றைப் பின்பற்றி P_D-யைப் பெற்றுக்கொள்ளவேண்டும். பிறகுதான் P_O-வைக் கணக்கிடலாம்.

பயன்கள்

1. கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு

கார்பன் - டை - ஆக்ஸைடு மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பை அதனுடைய இருமுனைத் திருப்புதிறனிலிருந்து அறியலாம்.



படம் 6 - 1

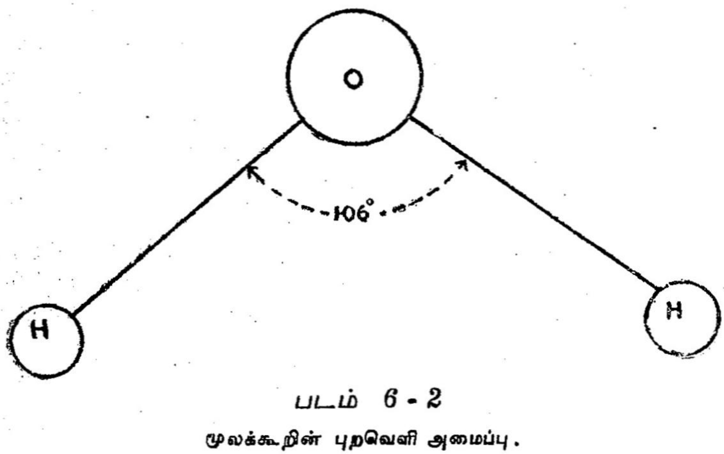
கார்பன்-டை-ஆக்சைடு மூலக்கூறின் சாத்தியமான 3 புறவெளி அமைப்புகள்.

அதன் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பூஜ்யம். ஆகையால், அது ஒரு சமச்சீரான (Symmetric) நெடுக்கை (Linear) உள்ளமைப்புக் கொண்டதாக இருக்கவேண்டும். இதுபோலவே நைட்ரஸ் ஆக்சைடும் (H_2O), கார்பன் - டை - சல்ஃபைடும், மர்குரிக் குளோரைடும் பூஜ்ய இருமுனைத் திருப்பு திறன் கொண்டவையாக இருக்கின்றன. ஆகையால், அவைகளின் உள்ளமைப்பும் சமச்சீரான நெடுக்கை யுள்ளது எனவே கொள்ளவேண்டும்.

மேலே கொடுத்த மூன்று உள்ளமைப்பில் (Structure) ஒன்றுக்குத்தான் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பூஜ்யமாக இருக்க முடியும். இரண்டாவது நிலையற்றது. மூன்றுவது முக்கோண வடிவமாக உள்ளதால் இருமுனைத் திருப்புதிறன் உண்டு. ஆகையால், முதலாவது உள்ளமைப்பே கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடுக்குப் பொருந்தும்.

2. நீர்

இதனுடைய இருமுனைத் திருப்புதிறன் 1·84 D. கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடுக்கு எழுதப்பட்ட மூன்று உள்ளமைப்பு களையும் இதற்கும் எழுதலாம். இருமுனைத் திருப்புதிறன் உள்ள மூலக்கூருக இருப்பதால் மூன்றுவது உள்ளமைப்பே



படம் 6 - 2

மூலக்கூறின் புறவெளி அமைப்பு.

இதற்குப் பொருந்தும். இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு நடுவில் இருக்கும் கோணத்தை 106° என்று கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள்.

சல்ஃபர்-டை-ஆக்சைடும் (SO_2) இதுபோன்ற அமைப்பைக் கொண்டது. அதன் $\mu = 1.7$ D.

3. அமோனியா

அமோனியா மூலக்கூறிலுள்ள நைட்ரஜன் அணுக்களும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே தளத்தில் வைக்கப்பட்டு, நைட்ரஜன் அணு நடுவிலும் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் மூன்றும் அதை மையமாகக் கொண்டு சமகோணத்திலும் சமதூரத்திலும் வைக்கப்பட்டிருந்தால், இருமுனைத் திருப்புதிறன் இருக்கமுடியாது. ஆனால், அமோனியாவின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 1·46 D எனக் கணக்கிடப்பட்டிருக்கிறது. அது ஒரு டெட்ரஹீட்ரன் (Tetrahedron) உள்ளமைப்பைக் குறிக்கிறது. மூன்று ஹைட்ரஜனும் ஒரே தளத்திலும், நைட்ரஜன் மாத்திரம் டெட்ரஹீட்ரனின் மேல் உச்சியிலும் இருப்பதாகப் புறச்சிவப்பு நிரலிலிருந்து (Infrared spectrum) தெரியவருகிறது. ஆகையால், டெட்ரஹீட்ரன் உள்ளமைப்பே சரியெனக் கொள்ள வேண்டும். இதுபோல் உள்ளமைப்பைக் கொண்ட ஆன்டிமோனி டிரைகுளோரைடு, ஆர்சனிக் டிரைகுளோரைடு, பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடுகளின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் கீழ்வருமாறு :

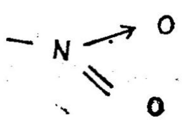
$SbCl_3$ — 3·75 D

$AsCl_3$ — 2·15 D

PCl_3 — 0·9 D

4. நைட்ரோ பிரிவு (Nitro Group)

பாரா-டை-நைட்ரோபென்சீன் (Para-di-nitrobenzene) என்ற சேர்மத்தின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பூஜ்யம். இதன் இரண்டு பாரா இடங்களிலும் இரு நைட்ரோ பிரிவுகள்



($-NO_2$) இருக்கின்றன. இப் பிரிவின் உள்ளமைப்புப் பின் காணுமாறு இருந்தால் அது முனை மூலக்கூறைத்தான் (Polar

molecule) கொடுத்திருக்க முடியும். முனை மூலக்கூறுகள் இருமுனைத் திருப்புதிறனை உடையன. ஆகையால், அந்தச் சேர்மத்தில் மின்முனைக் (Polar) குணமில்லை என்பது தெளிவாகிறது. இதனின்று, நைட்ரோ பிரிவின் உள்ளமைப்பு மேலே குறிப்பிட்டதுபோல் இல்லை என்றும், அது ஓர் உடனிசைவு (Resonance) உள்ளமைப்புக் கொண்டதாகத் தான் இருக்கவேண்டும் என்றும் முடிவுக்கு வரவேண்டியிருக்கிறது.

5. கார்பன் மானாக்சைடு (CO)

கார்பன் மானாக்சைடு மூலக்கூறின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 0·12 D. ஆனால், ஆல்டிஹைடிலும் கீட்டோனிலுமுள்ள —CO பிரிவின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 2·7 D. இதிலிருந்து —CO பிரிவின் உள்ளமைப்பிற்கும் கார்பன் மானாக்சைடின் உள்ளமைப்பிற்கும் வேறுபாடு உண்டெனத் தெளிவாகிறது. ஆல்டிஹைடிலும் கீட்டோனிலும் உள்ள — CO பிரிவில் C-முனை நேர் மின்சுமையுள்ளதாகவும் O-முனை எதிர் மின்சுமையுள்ளதாகவும் இருக்கின்றன. ஏனென்றால், கார்பனையும் ஆக்சிஜனையும் இணைத்திருக்கும் எலக்ட்ரான் இரட்டை ஆக்சிஜனை நோக்கி இழுக்கப்பட்டுள்ளது. அதனால் —CO பிரிவில் ஆக்சிஜன் முனை எதிர் மின்சுமையுள்ளதாக உள்ளது. கார்பன் மானாக்சைடின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் குறைவாக இருப்பதால் அதிலுள்ள பிணைப்பின் எலெக்ட்ரான்கள் சில கார்பனுக்கு மாற்றப்பட்டிருக்க வேண்டும். ஆகையால், கீழேயுள்ள உள்ளமைப்பு வாய்பாடு (Structural formula) சரியெனக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது.

$$\mathrm{C} \overset{=}{\longleftarrow} \mathrm{O}$$

இது போலவே நைட்ரிக் ஆக்சைடிலும் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி மூலக்கூறு எல்லாப் பகுதியிலும் சமமாகப் பரப்பப் பட்டிருப்பதால் அதன் இருமுனைத் திருப்புதிறனும் மிகக் குறைவாகவே உள்ளது ($M = 0{\cdot}1$ D). பாலிங் (Pauling) கூற்றுப்படி அதன் உள்ளமைப்பு வாய்பாடு

$$:\mathrm{N} \overset{\cdot\cdot\cdot}{\equiv} \mathrm{O}:$$

6. வடிவ ஐஸோமெரிசம் அல்லது சிஸ்டிரான்ஸ் சேர்மங்கள் (Geometrical Isomerism or Cistrans Compounds)

கொடுக்கப்பட்ட சேர்மம் சிஸ் வகையைச் சேர்ந்ததா அல்லது டிரான்ஸ் வகையைச் சேர்ந்ததா என்பதை இருமுனைத் திருப்புதிறனால் கண்டறியலாம். அதுபோலவே கொடுக்கப் பட்டது சின்-ஆக்சைமா, ஆன்டி-ஆக்சைமா என்பதையும் கண்டறியலாம். சிஸ் சேர்மங்களும் சின் சேர்மங்களும் மின் முனைப் பிரிவுகளை (Polar groups) மூலக்கூறின் ஒரு பக்கத்தில் உடையனவாக இருப்பதால் மூலக்கூறின் இருமுனைத் திருப்பு திறன் அதிகம். டிரான்ஸ், ஆன்டி சேர்மங்களில் மின்முனைப் பிரிவுகள் மூலக்கூறின் இருபக்கத்திலும் இருக்கின்றன. ஆத லால், மின் அடர்த்தி மூலக்கூறினுள் சமன்பட்டு இருமுனைத் திருப்புதிறன் மிகக் குறைவாக உள்ளது.

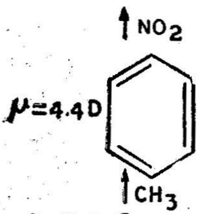
H — C — Cl	H — C — Cl
‖	‖
H — C — Cl	Cl — C — H
$\mu = 1{\cdot}75$ D	$\mu = 0$
சிஸ் டைகுளோரோ எதிலீன்	டிரான்ஸ் டைகுளோரோ எதிலீன்

7. அங்ககச் சேர்மங்கள் (Organic Compounds)

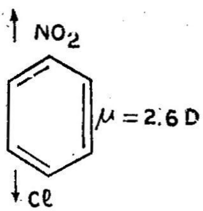
அங்ககச் சேர்மங்களின் படிவரிசையில் (Homologous series) மேலே போகப்போக இருமுனைத் திருப்புதிறனில் மாறுதலில்லை. இதிலிருந்து, இருமுனைத் திருப்புதிறன் மூலக் கூறைச் சார்ந்தது அல்ல என்பதும், அதிலுள்ள மின்முனைப் பிரிவுகளையும் இணைப்பையுமே சார்ந்தது என்பதும் தெரிகிறது. மேலும், இருமுனைத் திருப்புதிறன் ஒரு திசை அளவாக (Directional quantity) இருப்பதால், சேர்மங்களிலும் மின் முனைப் பிரிவுகளைக் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்வதோடல்லாமல் அவைகள் எந்தத் திசையில் செயல்படுகின்றன என்பதையும் தெரிந்துகொள்ளவேண்டும். பிறகு வெக்டார் (Vector) முறையில் ஒருங்குசேர்த்தால், நேராகச் சோதனை வாயிலாகக் கணக்கிட்ட இருமுனைத் திருப்புதிறனும், மின்முனைப் பிரிவுகள் μ-லிருந்து கிடைத்த மொத்த இருமுனைத் திருப்புதிறனும் ஒன்றாக இருக்கும்.

பென்சீனின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பூஜ்யம். நைட்ரோ பென்சீனின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 3 9 D. டாலுவினின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 0·4 D. குளோரோபென்சீனின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் 1·5 D.

பாரா - நைட்ரோ - டாலுவினின் $\mu = 4{\cdot}4$ D. இதிலிருந்து, நைட்ரோ பிரிவும் மிதைல் பிரிவும (Methyl group) சேர்மத்தின் ஒரே திசையில் மின்சுமையைக் காட்டுகிறது எனத் தெரிகிறது. பாரா-குளோரோ-நைட்ரோ-பென்சீனின் $\mu = 2{\cdot}6$ D தான். இதில் நைட்ரோ பிரிவும் குளோரின் பிரிவும் எதிர்த்திசையில் மின்சுமையைக் காட்டுவதால் இரு பிரிவுகளின் வித்தியாசமே $(3{\cdot}9 - 1{\cdot}5 = 2{\cdot}4)$ சேர்மத்தின் இருமுனைத் திருப்புதிறனாக இருக்கிறது.



p நைட்ரோடாலுவின்



p குளோரா நைட்ரோ பென்சீன

ஆனால், ஆர்த்தோ (Ortho), மெட்டா (Meta) சேர்மங்களை எடுத்துக்கொண்டால் ஆர்த்தோ இடங்களிலுள்ள இரண்டு உறுப்புகளின் (Radicals) இடைக்கோணம் 60° என்றும், மெட்டா இடங்களிலுள்ள இரண்டு உறுப்புகளின் இடைக்கோணம் 120° என்றும் (பாரா இடங்களிலுள்ள இரண்டு உறுப்புகளின் இடைக்கோணம் 180°) எடுத்துக்கொண்டு, $\mu = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos\theta}$ என்ற சமன்பாட்டில் ஈடு (Substitute) செய்து, மொத்த இருமுனைத் திருப்புதிறன் சரியாக இருக்கிறதா என்று பார்க்க வேண்டும். m_1, m_2 என்பவை பிரிவுகளின் (Groups) இருமுனைத் திருப்புதிறன்களாகும். அவைகளின் +, — அறிகுறிகளையும் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். (உ-ம்) : நைட்ரோ பிரிவின் அறிகுறி — Ve ஆகும்.

மூலக்கூறு விலக்கம் (Molecular Refraction)

ஓர் ஊடகத்தின் ஒளிவிலகல் எண் (Refractive index) என்பது, ஒளி வெற்றிடத்தின் (Vacuum) வழியே செல்லும் வேகத்திற்கும் அவ்வூடகத்தின் வழியாகச் செல்லும் வேகத்திற்குமுள்ள விகிதம் (Ratio) ஆகும். ஒளிவிலகல் எண் வெப்பநிலைக்குத் தக்கவாறும் ஒளியின் அலைநீளத்திற்கு ஏற்பவும் மாறும். எச்.ஏ. லாரேன்ட்ஸ் (H. A. Lorentz) என்பவரும் எல். ஏ. லாரென்ஸ் (L. A. Lorenz) என்பவரும், 1880ஆம் ஆண்டில், அடர்த்திக்கும் ஒளிவிலகல் எண்ணிற்கும் உள்ள சம்பந்தத்தை ஒரு சமன்பாட்டின் வழியாக உணர்த்தினர். அவர்களது சமன்பாடு கீழ் வருமாறு :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\delta} = \text{மாறிலி } R \text{ (எல்லா வெப்ப நிலையிலும்)}$$

n என்பது ஒளி விலகல் எண் ; δ என்பது பொருளின் அடர்த்தி ; R என்பது ஒளிவிலகல் தன்மை (Refractivity). சமன்பாட்டை மூலக்கூறு எடை M-ஆல் பெருக்கினல் R_M என்ற மூலக்கூறு விலக்கம் கிடைக்கிறது. $\frac{M}{\delta} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2} = R_M$. இது பொருளின் எலெக்ட்ரான் தளவிளைவுக்குச் (Electron polarisation) சமம். உருக்குலைந்த தளவிளைவு P_D என்பது எலெக்ட்ரான் தளவிளைவும் அணுத் தளவிளைவும் சேர்ந்த மொத்தமாகும். அணுவின் தளவிளைவு புறக்கணிக்கக்கூடிய அளவில் மிகச் சிறிய மதிப்புடையதாகையால் R_M, P_D-க்குச் சமமென எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

ஒளிவிலகல் தன்மை ஒளிஅலையின் நீளத்தைப் பொறுத்தது. ஒளி அலையின் நீளம் எல்லையற்றதாக (Infinite) இருக்கும்போது மூலக்கூறு விலக்கம் மூலக்கூறின் உண்மைக் கன அளவுக்குச் சமமாகிறது. $\frac{M}{\delta}$ என்பது வெளிப்படை (Apparent) மூலக்கூறு கன அளவேயாகும். மிகமிக நீளமான அலைநீளத்தைப் பயன்படுத்தி விலகல் எண்ணைக் கண்டுபிடிக்கமுடியாது. ஆகையால், சாதாரண சோடியம் D-கோட்டைக் குறிப்பு அலைநீளமாக எடுத்துக்கொண்டு 'மூலக்கூறு விலக்கம்' கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது.

மூலக்கூறு விலக்கம், மூலக்கூறின் சேர்ப்பு - அமைப்புக் (Additive-constitutive) குணங்களைப் பற்றி அறிந்துகொள்ள உதவுகிறது. ஒவ்வோர் அணுவிற்கும் ஒவ்வொரு பிரிவுக்கும் முறையே குறிப்பிட்ட அணு விலக்கமும் பிரிவு விலக்கமும் உண்டு. இதனுடன் அவைகள் மூலக்கூறில் எப்படி அமைக்கப் பட்டிருக்கின்றனவோ அதற்குத் தகுந்தவாறு மூலக்கூறு விலக்கமும் மாறுகிறது. அணு விலக்கமும், பிரிவு விலக்கமும், அமைப்பு விலக்கமும் இவையெல்லாம் சேர்ந்ததே மூலக்கூறு விலக்கமாகும். உதாரணமாக, அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களின் ஒரு படிவரிசையை (Homologous series) எடுத்துக்கொண்டால், ஒரு சேர்மத்திற்கும் அதன் அடுத்த சேர்மத்துக்குமுள்ள வித்தியாசம் ஒரு—CH_2 பிரிவு ஆகும். மூலக்கூறு விலக்கத்தை நோக்குங்கால், அது மாதிரியே படிவரிசையில் இரண்டு அடுத் தடுத்த சேர்மங்களின் வித்தியாசம் 4·618 என்று ஒரே மாதிரியாக இருக்கக் காண்கின்றோம்.

ஆல்கஹாலின் மூலக்கூறு விலக்கம்

ஆல்கஹால்	R_M D - கோடு	வித்தியாசம்
CH_3OH	8·2	
C_2H_5OH	12·8	4·6
C_3H_7OH	17·5	4·7
C_4H_9OH	22·1	4·6

அணு விலக்கம் (Atomic refraction) **கணக்கிடுதல்**

பென்டேனை C_5H_{12} எடுத்துக்கொண்டால் அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் 25·290 க.செ.மீ./மோல். ஒரு CH_2 பிரிவுக்குச் சராசரி பிரிவு விலக்கம் 4·618 என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. ஆகையால், ஐந்து பிரிவுக்கு மூலக்கூறு விலக்கம் $5 \times CH_2 = 23·090$. இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு $C_5H_{12} - C_5H_{10} = 2\,H =$ $25·290 - 23·090 = 2·200$. ஆகையால், ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் விலக்கம் $\frac{2·2}{2} = 1·1$ க.செ.மீ. அணு.

மேலே சொன்ன முறையிலே உள்ளமைப்புக்கான விலக்கத்தையும் கணக்கிடலாம். இவ்வாறு கணக்கிட்ட அளவைகள் :

அணு	R_Mக.செ.மீ.ல் (D-கோடு)	அணு	R_Mக.செ.மீ.-ல் (D-கோடு)
C	2·418	Cl	5·844
H	1·100	Br	8·741
O (ஆல்கஹால்)	1·526	I	13·954
O (CO-பிரிவு)	2·210	>C = C<	1·730
6 - கார்பன் வளையம்	— 0·15	—C ≡ C—	1·977
5 - கார்பன் வளையம்	— 0·19		

1. ஒளி மிகைப்பு (Optical Exaltation)

இரட்டை இணைப்புகள் ஒரு மூலக்கூறில் ஒன்றுக்கு மேலாக இருப்பின் அவை சேர்மத்தில் எவ்வாறு வைக்கப்பட்டிருக்கின்றனவோ அதற்குத் தக்கவாறு மூலக்கூறு விலக்கம் மாறுகிறது. இரட்டை இணைப்பு ஒன்றுவிட்டு ஒன்ருக இருப்பதற்கு — C = C — C = C— கான்ஜுகேட்டட் இரட்டை இணைப்பு **(Conjugated double bonds)** என்று பெயரிட்டு அழைக்கிருர்கள். இம்மாதிரி கான்ஜுகேட்டட் இரட்டை இணைப்புச் சேர்மங்களின் மூலக்கூறு விளக்கம் அட்டவணையிலிருந்து எதிர்பார்ப்பதைவிட எப்போதும் சற்று அதிகமாகவே உள்ளது. இதற்கு ஒளி மிகைப்பு எனப் பெயர். α-டர்பீன், β-டர்பீன் என்று இரண்டுவகையில் டர்பீன் என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இரண்டிலும் ஒரே அணுக்கள்; ஒரே இரட்டை இணைப்புகள். எனினும், α-சேர்மம் ஒளி மிகைப்பைக் காட்டுவதால் அதில் ஒரு கான்ஜுகேட்டட் இரட்டை இணைப்பு உள்ளது என்றும், β-சேர்மம் இரட்டை இணைப்புகளைப் பெற்றிருந்தும் அவ்வாறு கான்ஜுகேட்டடாக இல்லை என்றும் கண்டறிய மூலக்கூறு விலக்கம் உதவுகிறது.

2. அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டரின் உள்ளமைப்பு

அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டர் (Acetoacetic ester) இரண்டு அமைப்பு உடையதாக இருக்கிறது. இதற்குக் கீட்டோ - ஈனல் இயங்கு சமநிலை (Keto-enol tautomerism) எனப் பெயர். அறை

வெப்பநிலையில் கிடைக்கும் எஸ்டர், கீட்டோ அமைப்பிலிருக்கிறதா, ஈனல் அமைப்பிலிருக்கிறதா என்று கண்டறிய, அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் சோதனை மூலம் ஒளிவிலகல் எண்ணிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டது. அது 32 க.செ.மீ. இருக்கிறது. அட்டவணையில் கொடுத்த அணு அமைப்பு விலக்கத்திலிருந்து கூட்டிக் கணக்கிட்டால், கீட்டோ அமைப்புக்கு 31·57-ம் ஈனல் அமைப்புக்கு (ஈனல் அமைப்புக்கு ஒளி மிகைப்பு உண்டு) 34·42 க.செ.மீ.-ம் ஆகும். ஆகையால், அறை வெப்பநிலையில் கிடைக்கும் எஸ்டர் பெரும்பாலும் கீட்டோ அமைப்பிலேயே கிடைக்கிறது என்று தெரிகிறது.

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-O\,Et$$

கீடோ அமைப்பு
அசெடோ அசெடிக் எஸ்டர்

$$CH_3-C(OH)=CH-\overset{O}{\overset{/\!/}{C}}-O\,Et$$

ஈனல் அமைப்பு

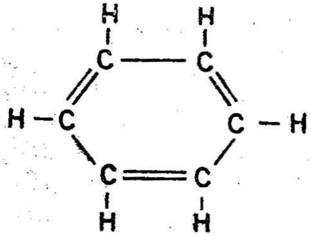
3. பென்சீனின் உள்ளமைப்பு

பென்சீனின் உள்ளமைப்பு வளையமும் மூன்று இரட்டை இணைப்புகள் உடையது. இதைக் கீழ்க்கொடுக்கப்பட்டுள்ள மாதிரியிலிருந்து நிரூபிக்கலாம்.

பென்சீனின் மூலக்கூறு விலக்கம், சோதனை வாயிலாக 26·00 க.செ.மீ./மோல். அதன் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அமைப்புச் சரியா என்று கண்டுபிடிக்கலாம்.

6C (அட்டவணையிலிருந்து)	=	14·51
6H (அட்டவணையிலிருந்து)	=	6·60
3 இரட்டை இணைப்பு	=	5·19
6 கார்பன் வளையம்	=	−0·15
		26·15

இதிலிருந்து, கொடுக்கப்பட்ட அமைப்புச் சரி. ஏனெனில், சோதனை மதிப்பும், அட்டவணையிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டுள்ள மதிப்பும் ஏறக்குறைய ஒன்றேயாகும்.



4. ஹைட்ரஜன்குளோரைடு வாயுவில் குளோரின் அமைப்பு

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஒரு சம வலுப்பிணைப்பு (Covalent) மூலக்கூறு அல்லது மின் இணைப்பு மூலக்கூறு என்று கண்டறியலாம். இதில் உள்ள குளோரினின் அணுவிலக்கம் 5·84 க.செ.மீ.; அதேபோல் மிதைல் குளோரைடில் குளோரினின் அணு விலக்கம் 6·60 க.செ.மீ.; குளோரின் அயனியாக இருந்தால் அதன் விலக்கம் 9·0 க.செ.மீ. ஆக இருக்கவேண்டும் என்று கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள். இதிலிருந்து, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு, மிதைல் குளோரைடைப்போல் ஒரு சம வலுப்பிணைப்புச் சேர்மம்தான் என்பது உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

மாதிரி

அசெட்டிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு விலகலை, அதன் விலகல் எண் 1·37, அடர்த்தி 1·046 கி./க.செ.மீ.—இவைகளிலிருந்து கணக்கிடுக.

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\delta} = \frac{(1{\cdot}371)^2 - 1}{(1{\cdot}371)^2 + 2} \times \frac{60}{1{\cdot}046}$$

$$= \frac{1{\cdot}878 - 1}{1{\cdot}878 + 2} \times \frac{60}{1{\cdot}046} = 12{\cdot}98 \text{ க.செ.மீ./மோல்}$$

மூலக்கூறு நிறமாலை (Molecular Spectrum)

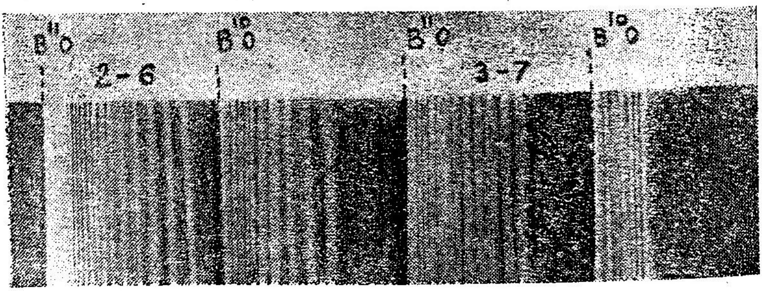
அணு நிறமாலை அநேகக் கோடுகள் கொண்டதாக இருக்கும். மூலக்கூறு நிறமாலை பல பட்டைகள் (Bands) கொண்ட நிறமாலையாக இருக்கும். ஆகையால், இதற்குப் பட்டை நிறமாலை என்ற மற்றொரு பெயருண்டு. மூலக்கூறு நிறமாலை மூன்று வகைப்படும். இனி அவற்றைக் காண்போம்.

(1) புற-ஊதாப் பகுதியிலும் (Ultraviolet) கட்புலன் (Visible) பகுதியிலும் காணப்படும் எலெக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலை. (2) அண்மைப் புறச்சிவப்புப் பகுதியில் (Near infrared) காணப்படும் அலைவு - சுழல் (Vibration - rotation) நிறமாலை. (3) தூரப் புறச்சிவப்புப் பகுதியில் காணப்படும் சுழல் நிறமாலை. இவைகள் யாவற்றையுமே உட்கவர் நிறமாலையாகத்தான் (Absorption spectrum) சோதனை செய்வது வழக்கம். ஏனென்றால், அவைகளை வெளிவிடு நிறமாலைகளைவிடச் (Emission spectra) சுலபமாகப் பரிசோதிக்கலாம்; குறைந்த வெப்ப நிலையிலும் பரிசோதிக்கலாம்.

இந் நிறமாலையைப் பட்டை நிறமாலை என்று பெயரிட்டு அழைப்பினும் ஒவ்வொரு பட்டையும் நெருங்கிய பல கோடுகளால் ஆனவை. பட்டை நிறமாலைகளைப் பகுப்பாய்ந்து (Analyse) மூலக்கூறுகளின் உள்ளமைப்பை நன்கு தெரிந்து கொள்ளலாம். அங்கக மூலக்கூறுகளைச் சோதனைச்சாலைகளில் தொகுக்கும்போதும் (Synthesis) வினைபுரியும்போதும் செயல் புரி பிரிவுகள் (Functional groups) என்னென்ன இருக்கின்றன, எவை எவை இல்லை என்பதனைக் கைரேகைப் புறச்சிவப்பு உட்கவர் பட்டைகளிலிருந்து (Fingerprint infrared absorption band) அறியலாம். எந்தெந்தச் செயல்புரி பிரிவுக்கு எந்த ஒளி அலைநீளத்தில் உட்கவர் நிறமாலைக் கோடு கிடைக்கும் என்பதை முன்னதாக அவ்விதச் சேர்மங்களிலிருந்து ஒளிப்படம் எடுத்து வைத்திருக்கிறார்கள். இதை ஒப்பிட்டுப்பார்த்து அந்தச் செயல்புரி பிரிவு உள்ளதா, இல்லையா எனக் கூறுவதற்குக் கைரேகை முறை எனப் பெயர். இதனோடெல்லாமல் வெப்ப எண் (Specific heat), ஐசோடோப்புகள், மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள தூரம் முதலிவைகளையும் இந் நிறமாலையிலிருந்து அறியலாம்.

ஒளியானது பல அலைநீளங்களைக் (X) கொண்டது. அதன் வேகம் (C) ஒரே அளவாகத்தான் இருக்கும். $C = \lambda\gamma$ என்ற சமன்பாட்டில் γ என்பது அதிர்வு எண்ணைக் (Frequency) காட்டுகிறது. ஒளி, குவான்டம் சித்தாந்தத்தின்படி, பல ஃபோட்டான்களாகச் (Photons) செல்கிறது என்று வைத்துக் கொண்டால், ஒரு ஃபோட்டானின் ஆற்றல் $E = h\gamma$. h என்பது பிளான்க் மாறிலி $= 6{\cdot}6 \times 10^{-27}$ எர்க் - வினாடி. அதிர்வெண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க (அலைநீளம் குறையக் குறைய) ஃபோட்டானின் ஆற்றலும் மேலேயுள்ள சமன்பாட்டின்படி

அதிகமாகும். வெவ்வேறு ஆற்றல் உள்ளவையாக அதிர் வெண்ணின்படி ஒளியைப் பிரித்திருப்பதற்கு நிறமாலை எனப் பெயர். (1) மிகவும் குறைந்த ஆற்றலுடைய தூரப் புறச்சிவப்பு நிறமாலை. இந்த ஆற்றல் மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களைச் சுழற்றப்போதுமானது. (2) அண்மைப் புறச்சிவப்பு நிறமாலை. (1) ஐவிடச் சற்று அதிக ஆற்றல் உடையது. இது அணுக்களைச் சுழற்றுவதோடல்லாமல், அணுக்களுக்கு இடையிலுள்ள தூரத்தையும் மாறச்செய்து, அலைவுகளை (அதிர்வை) உண்டாக்குகின்றது. (3) கட்புலன் பகுதியிலும் புற-ஊதாப் பகுதியிலும் உள்ள ஃபோடான்கள் அதிக ஆற்றல் வாய்ந்தவை. அவைகளை மூலக்கூறுகள் உட்கவர்ந்தால் அணுக்களைச் சுழல்விக்கின்றன; அணுக்களுக்கு இடையில் அலைவுகளை ஏற்படுத்துகின்றன; அணுவில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களையும் இடப்பெயர்ச்சி செய்கின்றன. இம் மூன்றையும் ஒரே சமயத்தில் செய்யக்கூடிய அத்துணை ஆற்றல் பெற்றவை. இம் மூன்று செய்கையும் ஒரே சமயத்தில் நேரினும் இதுவே பகுப்பாய்வுக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. ஏனென்றால், கட்புலன் பகுதியில் நிறமாலை இருப்பதால் பார்ப்பதற்கும் ஒளிப்படம் எடுப்பதற்கும் சுலபமானது. அவ்வாறு எடுக்கப்பட்ட ஒரு படம் கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளது.



படம் 6-3

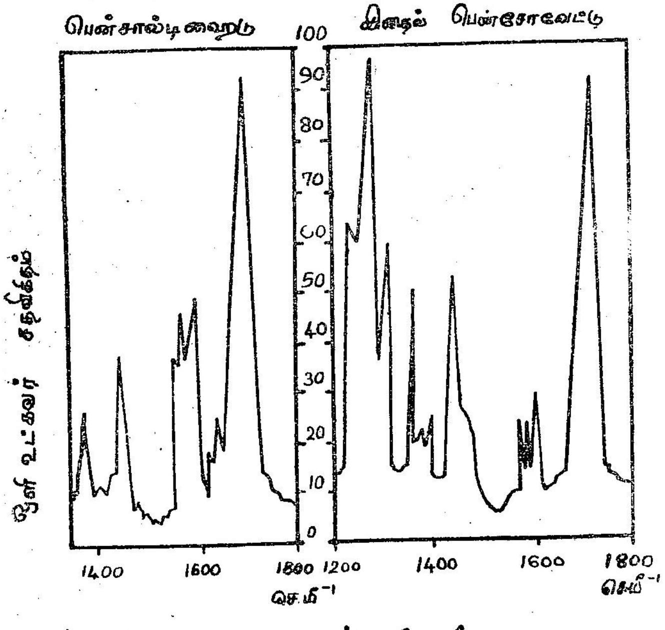
மூலக்கூறின் பட்டை நிரல்.

பயன்கள்

(1) **பிணைப்பின் பிரிவு ஆற்றல்** (Dissociation Energy): ஐயோடின் மூலக்கூறு அணுவாகப் பிரிவதற்கு வேண்டிய ஆற்றலை உள்ளெடுத்துக்கொண்டு பிரிகிறது. இதற்குப் பிணைப்புப் பிரிவு ஆற்றல் (Dissociation energy) எனப் பெயர்.

ஐயோடினின் பட்டை நிறமாலையில் ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளத்திற்குப் பிறகு பட்டைக்குப் பதிலாக ஒரே கருப்பாகத் தொடர் நிறமாலை (Continuous spectrum) கிடைக்கிறது. இந்தக் குறிப்பிட்ட அலைநீளத்துக்குக் குவி-எல்லை (Convergence limit) எனப் பெயர். இந்தக் குவி-எல்லையின் அதிர்வெண் γ என்றால் Nhγ எர்க் என்பது பிணைப்புப் பிரிவு ஆற்றலைக் குறிக்கிறது. N அவோகாட்ரோ எண்; h பிளான்க் மாறிலி.

(2) **உள்ளமைப்பைக் கண்டறிதல்:** சேர்மத்திலுள்ள, குறிப்பாக அங்ககச் சேர்மத்திலுள்ள ஒவ்வொரு பகுதியும் ஒரு விதமான உட்கவர் அதிர்வெண்ணை நிறமாலையில் காட்டுகிறது. (கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வரைபடத்தில் $\frac{1}{\lambda}$ என்பது அலை எண் என்று கூறப்பட்டு செ.மீ.$^{-1}$ அலகில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.) பென்சால்டிஹைடிலும் (Benzaldehyde) ஈதைல் பென்சோவேட்டிலும் (Ethyl benzoate) 1700 செ.மீ.$^{-1}$



படம் 6-4

புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையின் பகுதி

பகுதியில் ஒரு சிகரம் உள்ளது. இது இரண்டு சேர்மங்களிலும் >C = O கார்பனேல் பிரிவு இருப்பதைக் காட்டுகிறது. 1270 செ.மீ.[1] - லிருக்கும் சிகரம் C—O—C பிரிவு இரண்டிலும் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. இம்மாதிரியே இந்தப் பிரிவுகள் எந்தச் சேர்மத்தில் இருந்தாலும் மேலே குறிப்பிட்ட அலை எண்ணில் புறச்சிவப்பு நிறமாலை காட்டுகிறது. மேலும், அந் நிறமாலையின் உட்கவர் செறிவிலிருந்து (Absorption intensity) சேர்மத்தின் அடர்வையும் (Concentration) கண்டறியலாம்.

(3) அணுக்களின் இடைத்தூரத்தையும் ஐசோடோப்புகளையும் அறிதல்: சுழல் நிறமாலையின் உட்கவர் அதிர்வெண்

$$\gamma = \frac{h\,J}{4\pi^2 I}$$

J — சுழல் குவான்டம் எண்

I — மூலக்கூறின் நிலைமத் திருப்புதிறன் (Moment of inertia)

h — பிளான்க் மாறிலி $6{\cdot}625 \times 10^{-27}$ எர்க்-விநாடி

$$I = \frac{ma\,mb}{ma + mb}\,r^2$$ ma, mb—அணுக்களின் நிறைகள்

r — அணுக்களின் இடைத்தூரம்

இம் முறையிலிருந்து—C≡C—இடைத்தூரம் $1{\cdot}2\times 10^{-8}$ செ.மீ. என்றும், C=C இடைத்தூரம் $1{\cdot}33 \times 10^{-8}$ செ.மீ. என்றும், C—C இடைத்தூரம் $1{\cdot}54\times 10^{-8}$ செ.மீ. என்றும் கண்டறிந்திருக்கிறார்கள்.

(4) பிணைப்பின் வலுவுகளைக் (f) கண்டறிதல்: மூலக்கூறின் அலைவு-சுழல் நிறமாலையின் அதிர்வெண்ணை (γ) வைத்துக் கொண்டு, கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள சமன்பாட்டிலிருந்து, பிணைப்பின் வலு மாறிலியைக் கண்டறியலாம்.

$$2\pi\gamma = \left(\frac{f}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$ μ என்பது மூலக்கூறின் சுருக்க நிறை (Reduced mass)

இது பிணைப்பின் வலுவைக் காட்டுகிறது. ஹைட்ரஜன் ஃபுளோரைடின் (f) மதிப்பு ஹைட்ரஜன் ஐயோடைடின் (f) மதிப்பைவிட மும்மடங்கு அதிகமாயுள்ளது. ஆகையால், ஹைட்ரஜன் ஐயோடைடு சுலபமாகப் பிணைப்புப் பிரிவைக் (Dissociation) கொடுக்கிறது. HF பிணைப்பு மிக வலுவாக இருக்கிறது.

(5) ஃபுளாராகுளுசினலில் (Phloroglucinol) — OH பிரிவு இருக்கிறது என்பதும், ஈதைல் அசெட்டோ-அசெட்டேட்டில் இயங்கு சமநிலை (Tautomerism) உண்டு என்பதும் உட்கவர் பட்டை நிறமாலையிலிருந்து தெரியவருகிறது.

இராமன் நிறமாலை (Raman Spectrum)

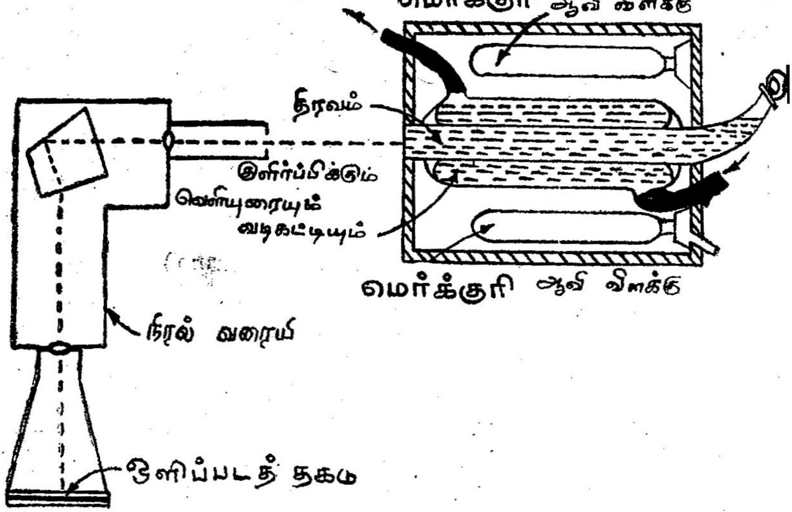
இதுவும் ஒரு மூலக்கூறு நிறமாலைதான். ஆனால், இது ஒளிச் சிதறலால் ஏற்படும் நிறமாலை. ஒளி ஒரு சமச்சீரற்ற (Heterogeneous) ஊடகத்தின் வழியே செல்லும்போது ஃபோட்டான்கள் ஒளியைப் பல பக்கங்களிலும் சிதற அடிக்கின்றன. இதற்கு ராலே சிதறல் (Raleigh's scattering) எனப் பெயர். 1928-ல், இராமன் என்ற இந்திய விஞ்ஞானி, இம்மாதிரி சிதறிய ஒளியில், படுகதிரில் (Incident ray) இல்லாத சில வலுவற்ற வீசுகதிரைக் கண்டறிந்தார். படுகதிரில் உள்ள சில ஃபோட்டான்கள் மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்வதற்காகத் தம் ஆற்றலை இழக்கின்றன. இதனால் சிதறல் கதிரில் அதிர்வெண் குறைந்துவிடுகிறது. இதற்கு ஸ்டோக் கோடு (Stoke's line) எனப் பெயர். சில மூலக்கூறுகள் தம் சுய ஆற்றலின் சிறு பகுதியைப் படுகதிருடன் சேர்த்து வெளியில் சிதறவிடுகின்றன. இதனால் வெளிவரும் சிதறலின் அதிர்வெண் அதிகரிக்கிறது. இதற்கு ஆன்டிஸ்டோக் கோடு (Antistoke line) எனப் பெயர். படுகதிரின் அதிர்வெண்ணுக்கும் சிதறுகதிரின் அதிர்வெண்ணுக்கும் உள்ள வித்தியாசம γ - இராமன் என்று அழைக்கப்படுகிறது.

γ படுகதிர் $-$ γ சிதறு கதிர் $= \Delta\ \gamma$-இராமன்

Δ என்பது வித்தியாசத்தைக் காட்டும் குறி

இராமன் நிறமாலைக்கு வசதியான, சக்தி வாய்ந்த எந்த ஒளி மூலத்தையும் (Source) பயன்படுத்தலாம். $\Delta\ \gamma$, மூலக்கூறு நிறமாலையிலுள்ள அலைவு-சுழல் நிறமாலைக்கு ஒப்பானது; மூலக்

கூறு அலைவு - சுழல் நிறமாலையைவிடச் சுலபமாகக் கிடைக்கக் கூடியது. ஏனென்றால், இதில் எந்தச் சக்தி வாய்ந்த ஒளியையும் படுகதிராகப் பயன்படுத்தலாம்.



படம் 6·5

இராமன் நிறமாலைக் கருவி.

$C \equiv H$ பிணைப்பின் இராமன் அதிர்வெண், $-C \equiv N$ பிணைப்பின் இராமன் அதிர்வெண்ணுக்குச் சமமாக இருப்பதால், இரண்டின் உள்ளமைப்பிலுள்ள ஒற்றுமையை வெளிப்படுத்துகிறது. இதனால் நைட்ரைலின் உள்ளமைப்புச் சரிவர அறியப்பட்டது.

அங்ககச் சேர்மங்களின் நைட்ரோ $(-NO_2)$ பிரிவும் அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் ஒரே மாதிரி இராமன் அதிர்வெண் கொடுப்பதால், அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் $-NO_2$ பிரிவு இருக்கிறது என்பதை அது காட்டுகிறது. நீரைவிட்டு அமிலத்தை நீர்க்கச் செய்தால், இந்தச் சிதறல் மறைந்து, நைட்ரேட் $(-NO_3)$ பிரிவின் இராமன் அதிர்வெண் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து, அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பு $OH-No_2$ என்றும், நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பு $H-NO_3$ என்றும் தெரியவருகிறது.

ஐசோடோப்புகள் இராமன் கோடுகள் கொடுக்கும்போது இரட்டைக் கோடுகளாக விளங்குகின்றன. இதிலிருந்து, ஐசோடோப்புகள் இருக்கின்றனவா என்பதை அறியலாம்.

இராமன் அதிர்வெண்ணும் மூலக்கூறின் அதிர்வும் (Raman Frequency and Molecular Vibration)

$\Delta\gamma$ (இராமன் அலை எண்) 500-லிருந்து 5000 செ.மீ.$^{-1}$ வரை மாற்றமடைகிறது. $\left(\frac{1}{\text{அலைநீளம்}} = \frac{\text{அலை எண்}}{\text{(Wave number)}}\right)$. இந்த மதிப்பு, புறச்சிவப்பில் ஏற்படும் அணு அதிர்வு நிறமாலையின் (Vibration spectrum) அலை எண்ணின் மதிப்புக்குச் சமம். குறைந்தபட்ச இராமன் அதிர்வெண்ணும் அந்த மூலக்கூறின் சமநிலை அதிர் வெண்ணும் (Equilibrium frequency) ஒன்றாக இருக்கும். கார்பன்-டை-ஆக்சைடையும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடையும் எடுத்துக்கொண்டு, இராமன் அலைநீளத்தையும புறச்சிவப்பு நிற மாலையின் அதிர்வு அலைநீளத்தையும் ஒப்பிடலாம்.

கார்பன்-டை-ஆக்சைடு

இராமன் அலைநீளம்	புறச்சிவப்பு அலைநீளம்
4·64 μ	4·52—4·67 μ
2·33 μ	2·35—2·48 μ
1·57 μ	1·57 μ

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு

இராமன அலைநீளம்	புறச்சிவப்பு அலைநீளம்
3·46 μ	3·48 μ
1·77 μ	1·76 μ
1·205 μ	1·19 μ

ஹோமோபோலார் (Homopolar) மூலக்கூறுகள் அதிர்வு நிறமாலையைத் (Vibration spectrum) தனியாகக் கொடுக்க முடியாது. இதை, எலெக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலையிருந்துதான் கிடைக்கப்பெறலாம். ஆனால், இராமன் நிறமாலையை ஹோமோ போலார் மூலக்கூறுகள் நேராகவே கொடுககின்றன. இதனால் இராமன் நிறமாலையின் முக்கியத்துவம் அதிகம் எனத் தெரிகிறது.

ஹோமோபோலார் மூலக்கூறுகள்	இராமன் அலை எண்	பட்டை நிறமாலையிலிருந்து சமநிலை அதிர்வு அலை எண்
ஆக்சிஜன்	1551—1554	1554
நைட்ரஜன்	2322—2335	2331
ஹைட்ரஜன்	4149	4159

குறிப்பு : இந்த மூலக்கூறுகள் திரவநிலையிலிருந்தாலும் வாயு நிலையிலிருந்தாலும் இதே மதிப்பைக் கொடுக்கின்றன.

இராமன் அலை எண்ணும் மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரலும் (Raman Wave Number and Molecular Rotation Spectrum)

பொருளின் மூலக்கூறுகளின் அதிர்வுக்கும் இராமன் விளைவுக்கும் உள்ள உறவை மேலே கண்டோம். இதற்குச் சில விதிவிலக்குகள் உண்டு. சில சமயங்களில் இராமன் விளைவுக்கும் மூலக்கூறின் அணுச்சுழற்சிக்கும் உறவு ஏற்படுகிறது. இராமன் சிதறலின் அலை எண்ணுக்கும் படுகதிரின் அலை எண்ணுக்கும் உள்ள வேறுபாடு, எலெக்ட்ரான் நிரலிலுள்ள சில சுழற்சி அலை எண்ணுக்குச் சமமாக இருக்கிறது. இந்தச் சுழற்சி அலைகளின்

ஹைட்ரஜனின் இராமன் விளைவு

படுகதிர் அணு எண்	சிதறல் அலை எண்	இராமன் அலை எண்	பட்டை நிறமாலையிலிருந்து சுழற்சி நிரலின் அலை எண்
22938	22584	354	347
22938	22350	588	578

J வேறுபாடு இரண்டாக உள்ளது. அதாவது, முறையே J=0-லிருந்து J=2-க்குச் சுழற்சி மாற்றம் ஏற்படும்போதும், J=1-லிருந்து J=3-க்கு மேற்படி மாற்றம் ஏற்படும்போதுமாகும். இம்மாதிரிச் சுழற்சி மாறுபாடு ஏற்படும்போது அதிர்வு ஏற்படாமலிருக்கிறது. இராமன் விளைவில் சுழற்சிக் குவான்டம் எண்ணின் மாறுபாடு இரண்டு. ஆனால், சாதாரணச் சுழற்சி நிரல், அதிர்வு நிரல், எலெட்ரான் நிரல் முதலியவைகளில் J-ன் மாற்றம் ஒன்றுதான். இராமன் சுழற்சி நிரல் கோடுகளிலிருந்து மூலக்கூறின் நிலைத் திருப்புதிறனைக் (Moment of inertia) கணக்கிடலாம். நிரல் கோடுகளின் இடைத்தூரம் இரு மடங்கு

இருப்பதால் (J இரண்டு அலகுகள் மாறுவதால்), தெளிவாகத் தெரிகிறது.

ஆக்சிஜன் மூலக்கூறில் உட்கருச் சுழற்சி (Nuclear spin) இல்லாததாலும், அது ஒரு சீர்மையுள்ள மூலக்கூறுதலாலும் ஒன்றைவிட்டு ஒன்று இராமன் கோடு மறைந்து காணப்படுகிறது. நைரட்ஜனில் உட்கருவின் சுழற்சி இருப்பதால், அது, இராமன் நிரலின் ஒன்றுவிட்ட ஒரு கோட்டை வீரியமுள்ளதாகவும் வீரியமற்றதாகவும் காட்டுகிறது.

இராமன் நிரலுக்கும் எலெக்ட்ரான் பட்டை நிரலுக்கும் (Band spectrum) உள்ள முக்கியமான வேறுபாடு, இராமன் விளைவில் சுழற்சி ஏற்படும்பொழுது அதிர்வு ஏற்படாததேயாகும். அதிர்வு ஏற்படும்பொழுதும் மூலக்கூறினுள் அணுச்சுழற்சி இராது.

இராமன் விளைவை ஏற்படுத்தக் குறிப்பிட்ட அலைநீளமுள்ள ஒளியைத்தான் பயன்படுத்தவேண்டும என்பதில்லை. ஏதாவது வசதியான ஓர் ஒளியைப் பயன்படுத்தலாம். இராமன் அலை எண், பயன்படுத்தப்படும் ஒளியின் அலை எண்ணைச் சார்ந்தது அல்ல. சிதறப்பட்ட ஒளி சாதாரண ஒளிப்படத் தகட்டில் விளைவு ஏற்படுத்தக்கூடியதாக இருப்பதால் இத் தகட்டைப் பயன்படுத்தியே சோதனை செய்யலாம். புறச்சிவப்பு அதிர்வு நிரலில் ஒளிப்படம் தேவைப்பட்டால் அதற்காக மிக விலையுயர்ந்த ஒளிப்படத் தகடு தேவைப்படுகிறது. இக் காரணங்களால், இராமன் விளைவையே, பட்டை நிரலிலுள்ள அதிர்வு நிரலுக்குப் பதிலாக மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பை அறியப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

இராமன் விளைவும் மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பும் (Raman Effect and Molecular Structure)

C—H பிணைப்பின் அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்கள் யாவும் 2930 செ.மீ.$^{-1}$ சமீபத்தில் இராமன் விளைவில் இராமன் அலை எண்ணைத் தருகின்றன. C—C பிணைப்புக்காக அலை எண் 997 செ.மீ.$^{-1}$ ஆக உள்ளது. C—C பிணைப்புக்காக 1590 செ.மீ.$^{-1}$ அருகில் ஓர் இராமன் விளைவு அலை எண் தோன்றுகிறது. எதிலீனில் 1620 செ.மீ.$^{-1}$ அலை எண்ணில் இராமன் கோடு உண்டு. இதிலிருந்து, இரட்டைப் பிணைப்பின் இராமன் விளைவு அலை எண் 1590 செ.மீ.$^{-1}$ என்று உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

மும்மைப் பிணைப்புள்ள அசெட்டிலீனில் இராமன் விளைவு அலை எண் 1960 செ.மீ.$^{-1}$ ஆகும். பிணைப்பின் எண்ணிகை அதிகமாக அதிகமாக இராமன் விளைவின் அதிர்வெண்ணும் அதிகமாகிறது.

C=O தொகுதியின் இராமன் அலை எண் 1640-லிருந்து 1780 செ.மீ.$^{-1}$ வரையில் மாறுகிறது. CN தொகுதி 2200 செ.மீ.$^{-1}$ மதிப்புள்ள இராமன் அலை எண்ணைக் கொடுப்பதால், நைட்ரைல் தொகுதியின் உள்ளமைப்பில் மும்மைப் பிணைப்பு (—C≡N) இருக்கவேண்டும். கார்பன் மாேனாக்சைடின் இராமன் விளைவு அலை எண் 2155 செ.மீ.$^{-1}$ ஆக இருப்பதால அதிலும் ஒரு மும்மைப் பிணைப்பே இருக்கவேண்டும். இதைப்போலவே ஐசோசயனைடு தொகுதியும் 2161 செ.மீ.$^{-1}$-லிருந்து 2146 செ.மீ.$^{-1}$ வரையில் இராமன் விளைவு அலை எண்ணைக் கொடுப்பதால், அதன் உள்ளமைப்பு—$N^{+}\equiv C^{-}$ என்று ஒப்புக்கொள்ளப் பட்டது சரியெனத் தோன்றுகிறது. இருமுனைத் திருப்புதிறன் சோதனையிலும் பாராகர் சோதனையிலும் இவ்வமைப்பே ஐசோசயனைடின் சரியான அமைப்பு என நிரூபிக்கப்பட்டது.

காந்தக் குணங்கள் (Magnetic Properties)

டயாகாந்தமும் பாராகாந்தமும் (Diamagnetism and Paramagnetism)

இயங்கும் எலெக்ட்ரான் (Electron in motion) ஒரு சிறிய காந்தத்தைப்போல் உள்ளது. அதற்குக் காந்தத் திருப்பு திறன் (Magnetic moment) உண்டு. ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் இரட்டைப்படையிலிருந்து இரட்டையாகச் சேர்ந்து இருந்தால் நிலையான காந்தத் திருப்புதிறனைக் கொடுப்பதில்லை. அம்மாதிரி மூலக்கூறுக்கு **டயாகாந்த மூலக்கூறு** எனப் பெயர். அதைக் காந்தம் எதிர்த்துத் தள்ளிவிடும். மூலக்கூறில் சோடி சேராமல் ஒற்றைப்படையில் எலெக்ட்ரான்கள் இருந்தால் அம்மாதிரி மூலக்கூறுக்குக் காந்தத் திருப்புதிறன் உண்டு. காந்தம் அதை ஈர்க்கும். அதைப் **பாராகாந்தப் பொருள்** என்று அழைக்கிறார்கள்.

ஒரு டயாகாந்தப் பொருளோ, பாராகாந்தப் பொருளோ எவ்வளவு வலிமையுடன் முறையே தள்ளப்படுகிறது அல்லது இயக்கப்படுகிறது என்பதைக் காந்த ஏற்புத்திறன் (Magnetic susceptibility) என்ற அலகினால் அளந்தறியலாம்.

$$x \text{ (காந்த ஏற்புத்திறன்)} = \frac{IM}{dH}$$

M—மூலக்கூறெடை, I—காந்த ஏற்பின் ஊக்கம் (Intensity)

d—பொருளின் அடர்த்தி, H—காந்தப் புலத்தின் அளவு

ஆச்சிஜனையும் கந்தகத்தையும் தவிர மற்றெல்லா அலோகங்களும், HCl, NH_3 போன்ற சேர்மங்களும் டயா காந்தப் பொருள்கள். உலோகங்களும், NO, NO_2, ClO_2, O_2, S_2 போன்ற மூலக்கூறுகளும் தனி உறுப்புகளும் (Free radicals) பாராகாந்தப் பொருள்கள்.

ஹைபோஃபாஸ்பேட்டுகள் டயாகாந்தப் பொருள்களாக இருப்பதால் அவைகளின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $H_4P_2O_6$ என்ற அமிலத்தின் அடிப்படையில்தான் இருக்கவேண்டும்; H_2PO_3 என்ற அடிப்படையில் இருக்க முடியாது. H_2PO_3-ல் ஒற்றைப் படையில் எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் அது பாராகாந்தப் பொருளைத்தான் கொடுக்க முடியும்.

காந்த ஏற்புத்திறன், மூலக்கூறு விலக்கத்தைப்போல், ஒரு சேர்ப்பு - அமைப்புக் குணமாகும். மூலக்கூறு ஏற்புத்திறனை அணு ஏற்புத்திறனிலிருந்து கணக்கிடலாம். உதாரணமாக, மிதைல் அசிடேட்டின் (Methyl acetate) மூலக்கூறு காந்த ஏற்புத்திறன், அதன் அணுத்திறன்களிலிருந்து கிடைத்ததாகும்: $-43{\cdot}1\times10^{-6}$ C.G.S. அலகு. நேராக மூலக்கூறைச் சோதனை செய்து கண்டுபிடித்த காந்த ஏற்புத்திறன்—$43{\cdot}6\times10^{-6}$ C.G.S. அலகாகும். டயாகாந்தத்தின் ஏற்புத்திறனை எதிர்மறையிலும் (Negative), பாராகாந்தத்தின் ஏற்புத்திறனை நேர்மறையிலும் (Positive) எழுதுவது வழக்கம்.

மூலக்கூறு நிறமாலையும் டயாகாந்தமும் (Molecular Spectrum and Diamagnetism)

டயாகாந்தம் சுழல் நிறமாலையை எவ்வாறு பாதிக்கிறது என்பதை இப்போது அறியலாம்.

சுழல் நிறமாலை அதிர்வெண் $\gamma = \frac{hJ}{\pi^2 I}$. J என்பது பூஜ்யம் அல்லது முழு எண்ணாகத்தான் இருக்கும். டயாகாந்த மூலப் பொருளுக்கு அது பெரும்பாலும் பூஜ்யமாக இருக்க வேண்டும்

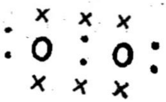
என்பது பொதுவாக ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டதாகும். மொத்தச் சுழற்சியின் (Spin) விளைவு பூஜ்யமாக இருந்தால்தான் இது பொருந்தும். சில சமயங்களில் டயாகாந்த மூலக்கூறிலுள்ள அணு உட்கருவின் கோண உந்தமும் (Angular momentum) எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சிக் கோண உந்தமும் சேர்ந்து சுழல் நிறமாலையை மாற்றிவிடுகின்றன. அதனுல் J-ன் மதிப்புப் பூஜ்யத்துக்குப் பதிலாகப் பின்ன மதிப்பைப் பெறுகிறது. இதனுல் ஒவ்வொரு சுழல் மட்டத்திற்கும் நான்கு கீழ்ச்சுழல் மட்டங்கள் (Sub-levels) உண்டாகின்றன. ஆகையால், நிறமாலையின் கோடுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கின்றன. NO சேர்மத்திற்கு இம்மாதிரிச் சுழல் நிறமாலை உண்டு. ஆக்சிஜன் சுழல் நிறமாலையில் இம்மாதிரி நான்கு கீழ்மட்டச் சுழல் நிறமாலை சரிவரத் தெரிவதில்லை. அமோனியாவும் இம்மாதிரிக் கோடுகள் கொடுப்பதுண்டு.

மேலும், ஓர் ஈரணு மூலக்கூறு இரண்டு அணுக்களும் ஒரே மாதிரியாக இருந்து, அவைகளின் உட்கருவில் சுழற்சி இல்லாவிடின், ஒன்றைவிட்டு ஒன்று சுழலும் நிறமாலை அங்கே காணப்படுவதுண்டு.

(உ-ம்): $^{16}O^{16}O$ மூலக்கூறு; இதில் மற்றச் சுழல் நிறமாலைக் கோடுகள் காணப்படுவதில்லை.

இருமுனைத் திருப்புதிறனில்லாத (J=O) மூலக்கூறுகள் (H_2, N_2, O_2) சாதாரணமாகச் சுழல் நிறமாலை தருவதில்லை. இருப்பினும், அவைகள் தம் வெவ்வேறு கோண உந்தத்திஞல் மேற்கூறியவாறு பல கோடுகளுள்ள (Multiplicity of lines) சுழல் நிறமாலையைக் கொடுக்கின்றன.

ஆக்சிஜன் மூலக்கூறில் வெளி எலெக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கை (12) இரட்டைப்படையில் இருந்தும் அது டயாகாந்தமாக இருக்கவில்லை. இதன் சுழல்-அலைவு நிறமாலையிலிருந்து இதில் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கவேண்டுமெனத் தோன்றுகிறது. பாலின்ங் (Pawling) என்பவருடைய பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வாய்பாடு இதை நிரூபிக்கிறது. இதில் மூவெலெக்ட்ரான் பிணைப்பு இரண்டும் ஈரெலெக்ட்ரான் பிணைப்பு ஒன்றும் உள. மூவெலெக்ட்ரான் பிணைப்பு ஓர் அரைப் பிணைப்புக்குச் சமம். ஆகையால், மொத்தப் பிணைப்பு இரண்டாகும்.



இந்த வாய்பாடு அது ஏன் டயாகாந்தமாக இருக்கவில்லை என்பதையும் நிரூபிக்கிறது.

வினாக்கள்

1. மூலக்கூறு விலக்கம் என்றால் என்ன? அதிலிருந்து எவ்வாறு மூலக்கூறின் அமைப்பை ஒருவாறு அறியலாம்?

2. இருமுனைத் திருப்புதிறன் என்றால் என்ன? அது எவ்வாறு மூலக்கூறின் உள்ளமைப்பைக் கண்டுபிடிக்க உதவுகிறது?

3. குறிப்பு எழுதுக: (a) இராமன் விளைவு (Raman Effect); (b) ஒளி மிகைப்பு (Optical exaltation); (c) தளவிளைவு (Polarisation).

4. மூலக்கூறு விலக்கம் எவ்வாறு ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் உள்ளமைப்பையும் அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டரின் உள்ளமைப்பையும் தெளிவாக்குகிறது?

5. மூலக்கூறு நிறமாலையின் பயன்களில் நான்கினை விளக்கு.

6. குறிப்பு எழுதுக:

   (a) டயாகாந்தமும் சுழல் நிறமாலையும்;

   (b) காந்த ஏற்புத்திறன்;

   (c) பிணைப்பின் வலுவும் மூலக்கூறு நிறமாலையும்.

7. மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் கவர்ச்சி (Attraction Between Molecules)

வான் டர் வால்ஸ்-லண்டன் விசை (Van der Waals and London Force)

மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள விசையானது ஈர்ப்புத் (Attraction) தன்மையும் எதிர்த்துத் தள்ளும் (Repulsion) தன்மையும் உடையது. மூலக்கூறுகளில் எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் இவ் விசை நிலைமின் (Electrostatic) தன்மையதாக இருக்கும். விசையின் நிலையாற்றல் (Potential energy)

$$U = \frac{-A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

A, B — மாறிலிகள்

r— இரு மூலக்கூறுகளினிடையிலுள்ள தூரம்

$-\frac{A}{r^6}$ என்பது ஈர்க்கும் விசையையும், $\frac{B}{r^{12}}$ என்பது எதிர்த்துத் தள்ளும் விசையையும் காட்டுகின்றன. 'r' அதிகரித்தால் இரண்டாவது உறுப்பு முதலாவதைவிடக் குறையும். அதாவது, ஈர்ப்பு விசை நிலைக்கும்; 'r' குறையக் குறையத் தள்ளு விசை அதிகரிக்கும்.

வான் டர் வால்ஸ் சமன்பாட்டிலுள்ள 'a' ஈர்ப்புத் தன்மையையும், 'b' ஈர்ப்புத் தன்மை, எதிர்த்துத் தளளும் தன்மை இவை இரண்டையும் காட்டுகின்றன.

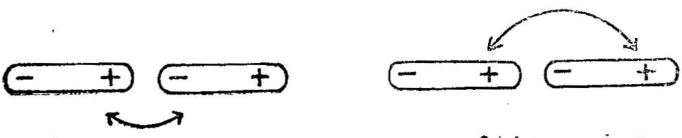
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

வான் டர் வால்ஸ் சமன்பாடு ஒரு மோலுக்குப் பொருந்தும். இவைகளின் மதிப்பும் சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த மூலக் கூறுகளுக்கிடையே உள்ள விசையின் மதிப்பும் ஒன்றாக இருப்பதாகக் கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள்.

மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை மூன்று விதக் காரணங்களால் உண்டாகிறது. முதலாவது காரணம் முகப்புநிலை விளைவு (Orientation effect); இரண்டாவது காரணம் தூண்டு விளைவு (Inductive effect); மூன்றாவது காரணம் பிரிகை விளைவு (Dispersion effect).

முகப்புநிலை விளைவு என்பது இருமுனைத் திருப்புதிறன் (Dipole moment) கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இருக்கும் கவர்ச்சியாகும். வெப்பநிலை அதிகமாக அதிகமாக இது குறைகிறது. அனேக இருமுனைத் திருப்புதிறனுள்ள மூலக்கூறுகள் ஒன்றாக இருந்தால் ஈர்க்கும் முகப்புநிலையும் எதிர்த்துத் தள்ளும் முகப்புநிலையும் சமமாக இயங்க வேண்டும். ஆற்றலை மாத்திரம் நோக்குமிடத்து ஈர்க்கும் முகப்புநிலையின் ஆற்றல் குறைவு. எந்த அமைப்பும் குறைந்த ஆற்றலுள்ள நிலைமையிலேயேதான் இருக்க விழையும். ஆகையால், ஈர்க்கும் முகப்புநிலையே அதிகமாக இருக்க வேண்டும்.

தூண்டு விளைவு ஏற்படுவதைக் கீழ்க்காணுமாறு விளக்கலாம். இதுவும் இருமுனைத் திருப்புதிறனுள்ள மூலக்கூறுகளுக்கே பொருந்தும்.

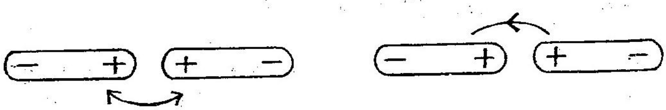


கவர்ச்சி

எதிர்த்து தள்ளு

கவர்ச்சி முகப்புநிலையின் உதவியால் ஒரு மூலக்கூறின் நேர் மின்சுமையும், மற்றொரு மூலக்கூறின் எதிர் மின்சுமையும் நெருங்கிவருகின்றன. இது நடக்கும்பொழுதே இரண்டாவது மூலக்கூறின் நேர் மின்மையம், முதல் மூலக்கூறின் நேர் மின்

சுமையால் எதிர்த்துத் தள்ளப்படுகிறது. இதனால் இரண்டாம் மூலக்கூறினுள் இருக்கும் இரண்டு மின்சுமை மையத்திற்கு மிடையேயுள்ள தூரம் அதிகரிக்கிறது இடைத்தூரம் அதிகரித்தால் இருமுனைத் திருப்புதிறனும் அதிகரிக்கும் ($\mu = ed$). இதிலிருந்து, ஒரு மூலக்கூறின் அணிமையால் இரண்டாவது மூலக்-



எதிர்த்துத் தள்ளுதல் கவர்ச்சி

கூறின் திப்புதிறன் அதிகமாக்கப்படுவதை அறிகிறோம். மேலே உள்ள எதிர்த்துத் தள்ளும் முகப்புநிலையில் முதலாவது மூலக்கூறின் நேர் மின்சுமை இரண்டாவது மூலக்கூறின் நேர் மின்சுமையை எதிர்த்து உள்ளுக்குத் தள்ளுகிறது. அதே நேரத்தில் இரண்டாவது மூலக்கூறின் எதிர் மின்மையத்தைக் கவர்ந்து உள்ளே இழுக்கிறது. ஆகையால், இரண்டு மின் சுமைக்குமிடையேயுள்ள தூரம் இரண்டாவது மூலக்கூறில் குறைகிறது. இதனால் இருமுனைத் திருப்புதிறனும் குறைகிறது.

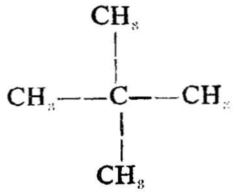
இவ்விரண்டு,வினைகளையும் நோக்கின் மொத்தத்தில் கவர்ச்சி வினைவே அதிகரிக்கிறது. இவ்விளைவுக்குத் தூண்டு விளைவு அல்லது தளவிளைவு (Polarisation effect) எனப் பெயர்.

எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறுகள் முனையற்றவையாக (Non-polars) இருப்பின் அவைகளில் முகப்புநிலை விளைவாலும் தூண்டு விளைவாலும் கவர்ச்சி இராது. ஆனால், பிரிகை விளைவால் கவர்ச்சித் தன்மை உண்டாகும். இதை முதலில் விளக்கியவர் லண்டன் (1930ஆம் ஆண்டு) என்ற விஞ்ஞானியாவார். எல்லா மூலக்கூறுகளிலும் எலெக்ட்ரான்களும் அணுவின் உட்கருக்களும் எப்போதும் அதிர்வைக் கொடுத்துக்கொண்டிருக்கின்றன. இந்த அதிர்வால் (Vibration) நேர் மின்சுமையும் எதிர் மின்சுமையும் முனையற்ற மூலக்கூறுகளிலும்கூடத் தோன்றிமறைகின்றன. இம் மின்சுமைகள் தோன்றும்பொழுது தற்காலிகமாக இரு மின் முனைகள் (Dipoles) தோன்றித் தற்காலிக முகப்புநிலை விளைவையும் தூண்டு விளைவையும் தருகின்றன. இதனால் நிலையான ஈர்க்கும் தன்மை உண்டாகிவிடுகிறது. இம்மாதிரி உண்டாகும் கவர்ச்சி விசைக்குப் பிரிகை விளைவு எனப் பெயர். இதை வான் டர் வால்ஸ்-லண்டன் விசை என்றும் கூறுவதுண்டு.

சில சமச்சீரற்ற (Unsymmetric) மூலக்கூறுகளில் கவர்ச்சி விசை இருக்கின்றது. இது நான்முனைகளால் (Quadrupoles) ஏற்படுகின்றது. நான்முனையுள்ள மூலக்கூறுகளின் கொதிநிலையும் அதிகம். நான்முனையுடன் மேலே கூறப்பட்ட வான் டர் வால்ஸ்-லண்டன் விசையும் எல்லா மூலக்கூறுகளிலும், குறிப்பாக முனையற்ற மூலக்கூறுகள் யாவற்றிலும் உண்டு என்பதையும் அறியவேண்டும். n-பென்டேன் ஒரு சமச்சீரற்ற மூலக்கூறு. நியோபென்டேன் ஒரு சமச்சீருள்ள மூலக்கூறு. முதலாவது மூலக்கூறு அதிகக் கொதிநிலையுள்ளதாக இருக்கிறது. அதில் நான்முனைகள் உண்டு.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

n - பென்டேன்



நியோபென்டேன்

மூலக்கூறு இணைக்கம் (Association of Molecules)

மூலக்கூறு இணைக்கத்தைக் கீழ்க்காணும் முறையால் சோதித்தறியலாம் ;

(a) சவ்வூடு பரவலின் அழுத்தத்தில் (Osmotic pressure) மாற்றம் அல்லது ஆவி அழுத்தத்தில் மாற்றம் அல்லது கொதிநிலை மாற்றம்.

(b) பகுத்தல் குணகம் (Partition coefficient) சோதனைகள்.

(c) ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பத்தைப் பற்றிய டிரௌடன் விதி.

(d) ராம்சே-ஷீல்டு சமன்பாடு.

(e) பாராகர்.

கொதிநிலை மாற்றம்

ஒரு திரவத்தின் ஆவி அழுத்தம் அதன் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. ஒரு திரவம் எந்த வெப்பநிலையில் அதன் பூரித ஆவி அழுத்தத்தை வாயுமண்டல அழுத்தத்திற்குச் சமமாக்கிக்

கொள்ளுகிறதோ அந்த வெப்பநிலையைத் திரவத்தின் கொதிநிலை என்று கொள்ளுகிறோம். சம வலுப்பிணைப்புள்ள சேர்மங்களின் கொதிநிலை, மின் வலுப்பிணைப்புச் சேர்மங்களின் கொதி நிலையைவிடக் குறைந்ததாகும். இருமுனைத் திருப்புதிறனுள்ள தொகுதியை (Group) ஒரு சேர்மத்தில் நுழையவிட்டால் அதன் கொதிநிலை அதிகரிக்கிறது. சிஸ் சேர்மத்தையும் டிரான்ஸ் சேர்மத்தையும் எடுத்துக்கொண்டால், சிஸ் சேர்மத் தின் கொதிநிலை அதிகமாக இருக்கும். மூலக்கூறு இணக்கத்தை யுடைய சேர்மங்களின் கொதிநிலை எப்பொழுதும் சாதாரண மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட சேர்மங்களின் கொதிநிலையைவிட அதிகமாக இருக்கும். HF, HCl, HBr, HI இவைகளை எடுத்துக் கொள்வோம். மூலக்கூறு எடை அதிகமாக அதிகமாகக் கொதி நிலை அதிகமாக வேண்டும். ஆனால், HF மாத்திரம் மூலக்கூறு எடைகுறைவாக இருந்தும் மற்றவைகளைவிட அதிகக் கொதிநிலை யுடையதாக இருக்கிறது. இதற்குக் காரணம் அது மூலக்கூறுகள் இணக்கமுள்ள சேர்மம் என்பதுதான். (கொதிநிலைகள்: HF= +19°C; HCl = −85°C; HBr = −69°C; HI = −35°C.) ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு அறை வெப்பநிலையில் ஆவியாக இருக்கும்பொழுது நீர்மாத்திரம் திரவமாக இருக்கிறது. சல்ஃபர், மெண்டலீஃபின் ஆவர்த்தன அட்டவணையின் பகுதியில், இரண்டாவது தனிமம்; ஆனால், ஆக்ஸிஜன் முதலாவது தனிமம். அணு எடையும் சல்ஃப ருக்கு அதிகம். இருப்பினும், நீர் திரவமாக இருக்கிறது. நீரின் குணத்திற்கு முக்கியக் காரணம் அதன் மூலக்கூறுகளின் இணக் கம்தான். இம்மாதிரியே அசெட்டிக் அமிலத்தின் கொதிநிலை அதிகமாக இருப்பதன் காரணம், அதன் மூலக்கூறுகள் இருபடி (Dimer) இணக்கமாக இருப்பதே $(CH_3\ COOH)_2$. இம் மூலக்கூறுகளிலுள்ள ஹைட்ரஜன் இணைப்பே இவ்விணக் கத்தைக் கொடுக்கிறது. (பாராகரைப் பார்க்கவும்.)

ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் (Latent Heat of Vapourization)

வாயுக்களில் மூலக்கூறுகளின் இடைத்தூரம் அதிகம்; திர வங்களில இடைத்தூரம் குறைவு. ஆனால், இயக்கக் கொள்கை யின்படி (Kenetic theory) மூலக்கூறுகள் எப்போதும் இயங்கிக் கொண்டேயிருக்கின்றன. திரவங்களில் இடைத்தூரம் குறை வாக இருப்பதால் அவைகளுக்கிடையே கவர்ச்சி அதிகம். மூலக் கூறுகள் மோதிக்கொள்ளும்பொழுது ஒன்றின் ஆற்றலை மற் றொன்று பெற்றுக்கொள்ள வாய்ப்பு இருக்கிறது. இதனால் சில மூலக்கூறுகள் ஆற்றலை இழக்கவும் செய்கின்றன. சராசரி ஆற் றலைவிட அதிக ஆற்றலைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள் திரவத்தி

னின்று விடுபட்டுத் திரவத்தின் பரப்பிற்குமேல் ஆவியாகப் போய்விடுகின்றன. அதிக ஆற்றலுள்ள மூலக்கூறுகளை இவ்வாறு இழந்ததால் திரவம் ஆற்றல் குறைந்ததாகிவிடுகிறது. பழைய ஆற்றலைப் பெறுவதற்குத் திரவத்திற்கு வெளியிலிருந்து வெப்பத்தை ஊட்ட வேண்டும். ஒரு கிராம் திரவம் ஆவியாக மாறுவதற்கு வேண்டிய ஆற்றலை ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் (Latent heat of vapourization—l) என்று கூறுகிறோம். ஒரு கிராம் மோல் திரவம் ஆவியாவதற்கு வேண்டிய வெப்பத்தை மோலார் ஆவி உள்ளுறை வெப்பம் (Molar latent heat of vapourization—L) என்று அழைக்கிறோம். L=ml. m என்பது மூலக்கூறு எடை.

டிரௌடன் என்ற விஞ்ஞானி, 1884-ல், அவரது 21ஆவது வயதில், ஒரு விதியைக் கண்டுபிடித்தார். இதற்கு டிரௌடன் விதி (Drowden Law) எனப் பெயர்.

$$\frac{L}{T} \approx 21$$

T — தனி வெப்பக் கொதிநிலை (Absolute temperature of boiling point)

21 என்ற மாறிலி, பென்சீன் (Benzene), கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு (Carbon tetrachloride) போன்ற இணக்கமில்லாத சாதாரண நிலையிலுள்ள திரவங்களுக்குத்தான் பொருந்தும்; நீர், ஆல்கஹால் போன்ற மூலக்கூறு இணக்கத்தைக் கொண்ட திரவத்திற்குப் பொருந்தாது. இவைகளின் $\frac{L}{T}$ மதிப்பு 21ஐவிட அதிகமாகும்.

$$\text{நீர் } \frac{L}{T} = \frac{18 \times 539{\cdot}6}{373} = 26$$

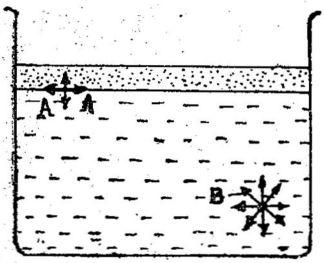
$$\text{ஆல்கஹால் } \frac{L}{T} = \frac{46 \times 216{\cdot}5}{352} = 28{\cdot}4$$

ஒரு திரவம் மூலக்கூறு இணக்கத்தைக் கொண்டதா, அல்லவா என்பதை இவ் விதியைப் பயன்படுத்தி அறியலாம்.

பரப்பு இழுவிசை (Surface Tension)

பரப்பு இழுவிசை என்பது ஒரு திரவத்தின் பரப்பின்மேல் உள்ள ஒரு செ.மீ. நீளக் கோட்டின்மேல் செங்குத்தாக இயங்கும் விசையாகும். இது டயின் செ.மீ.$^{-1}$ என்ற அலகில் அளக்கப் படுகிறது.

ஒரு பாத்திரத்தில் திரவத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். A என்ற மூலக்கூறு பரப்பில் இருப்பதாகவும், B என்ற மூலக்கூறு திரவத்தினுள் இருப்பதாகவும் கொள்வோம். B-யைச் சுற்றிலும் மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றன. இவை B-யை எல்லாப் பக்கங்களிலும் இழுக்கும். ஆதலால், B-ன் மேலுள்ள மொத்த விளைவு (Resultant) விசை பூஜ்யம். மூலக்கூறு A-யை எடுத்துக்கொண்டால், அதைப் பக்கத்திலுள்ள மூலக்கூறுகளும் திரவத்திலுள்ள மூலக்கூறுக்ளும் உள்ளே இழுக்கின்றன. இதனால் திரவப் பரப்பு ஓர் இழுக்கப்பட்ட சவ்வு (Membrane) போல் தோற்றமளிக்கிறது.



படம் 7-1

மேற்பரப்பில் உள்ள மூலக்கூறுகள் சமமற்ற இழுவிசையில் இருத்தல்.

திரவப் பரப்பை விரியவிடாமல் தடுக்கும் விசைக்குப் பரப்பு இழுவிசை எனப் பெயர். இதை நுண்குழாய் முறையால் அளக்கலாம்.

நுண்குழாய் முறை (Capillary Rise Method)

ஒரு நுண்குழாயைப் படத்தில் காட்டியபடி வைத்தால், நுண்குழாயில் ஒட்டிக்கொள்ளும் திரவமாயிருந்தால் அதனுள் ஏறும். சற்று ஏறியவுடன் திரவத்தின் பளுவால் மேலே ஏறச் செய்த விசை தடுக்கும். இவ்விரண்டும் ஒரு சமநிலைக்கு (Equilibrium) வந்துவிடும்.

திரவம் ஏறுவதற்குக் காரணமாயிருந்த தூக்கு விசை $= \gamma \cos\theta \; 2\pi r$

கீழே வர எத்தனிக்கும் திரவத்தின் எடை $= \pi r^2 h \rho g$

$$\gamma \cos\theta \, 2\pi r = \pi r^2 h \rho g$$

$$\gamma = \frac{1}{2} h \rho g \frac{r}{\cos\theta}$$

γ — பரப்பு இழுவிசை

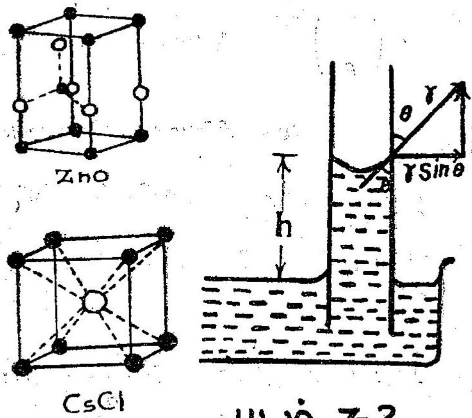
θ — சேர்கோணம் (Angle of contact)

r — நுண்குழாயின் ஆரம்

ρ — திரவ அடர்த்தி

h — நுண்குழாயினுள் திரவ உயரம்

g — ஈர்ப்பு முடுக்கம் (Gravitational accelaration)



படம் 7-2

நுண் துளைக் குழாயினுள் திரவ ஏற்றம்.

நுண்குழாயில் ஒட்டாத திரவம் நுண்குழாயினுள் ஏறாது இறங்கி நிற்கும். இதன் ஆழத்தையும் h என்று எடுத்துக் கொண்டு சமன்பாட்டிலிருந்து பரப்பு இழுவிசையை அறியலாம்.

அநேகத் திரவங்களுக்கு $\theta = 0$

ஆகையால், $\cos\theta = 1$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} h \rho g r$$

குறிப்பு: பரப்பு இழுவிசையை டென்சியோமீட்டர் முறை, ஸ்டாலக்மோமீட்டர் முறை, குமிழி (Bubble) முறை முதலிய முறைகளாலும் சோதித்துக் கணக்கிடலாம்.

ராம்சே - ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடு (Ramsay - Shields Equation)

திரவத்தின் பரப்பு இழுவிசை திரவத்தின் வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்கக் குறைகிறது. கடைசியில் அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலையின் (Critical temparature) பரப்பு இழுவிசை மறைந்து பூஜ்யமாகிறது. ஏனென்றால், அந் நிலையில் திரவத்திற்கும் வாயுவிற்கும் உள்ள வித்தியாசம் மறைகிறது. பரப்பு இழுவிசையையும் வெப்பநிலையையும் சம்பந்தப்படுத்தி அனேக அனுபவ அடிப்படையிலான சமன்பாடுகள் இருக்கின்றன. இதில் முக்கியமானது ராம்சே - ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடாகும்.

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = k\,(tc - t - 6)$$

tc — நிலைமாறு வெப்பநிலை°C

t — அறை வெப்பநிலை°C

γ என்பது பரப்பு ஆற்றலைக் குறிக்கிறது. இது பரப்பு இழுவிசைக்குச் சமம்.

ρ என்பது திரவ அடர்த்தியாதலால் $\frac{M}{\rho}$ என்பது மோலார் கன அளவையும், $\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ என்பது மோலார்ப் பரப்பையும் காட்டுகின்றன.

ஆகையால், $\gamma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ என்பது மோலார்ப் பரப்பு ஆற்றலுக்குச் சமம். k என்பது ஒரு மாறிலி. சாதாரணத் திரவங்களுக்கு $k = 2{\cdot}12$. மூலக்கூறு இணக்கத்தையுடைய திரவங்களுக்கு k மேற்சொன்ன மதிப்பைவிடக் குறைவாக இருக்கிறது. உதாரணம், நீர், ஆல்கஹால். x எண் மூலக்கூறுகள் ஓர் இணக்க மூலக்கூறைக் கொடுக்கின்றனவென்று வைத்துக்கொண்டால், இணக்கத் தரத்தைக் கீழேயுள்ள சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி அறியலாம்.

$$x = \left(\frac{2{\cdot}12}{k}\right)^{3/2}$$

x — இணக்கத் தரம் (Degree of association)

மாதிரி

நீரின் பரப்பு இழுவிசை 73·5 டயின் செ.மீ.$^{-1}$ அதன் நிலைமாறு வெப்பநிலை 374°C. அறை வெப்பநிலை 20°C. அதன் இணக்கத் தரம் என்ன?

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k \ (tc - t - 6)$$

$$k = \frac{\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3}}{(tc - t - 6)}$$

$$= \frac{73{\cdot}5 \times \left(\frac{18}{1} \right)^{2/3}}{374 - 20 - 6}$$

$$= 1{\cdot}42$$

$$x = \left(\frac{2{\cdot}12}{k} \right)^{3/2}$$

$$= \left(\frac{2{\cdot}12}{1{\cdot}42} \right)^{3/2}$$

$$= 1{\cdot}84$$

பாராகர் (Parachor)

இதுவும் பரப்பு இழுவிசையைத் தழுவியதே. அனுபவ அடிப்படையிலான சமன்பாடு ஒன்றினை 1924ஆம் ஆண்டில் சக்டன் (Sugden) என்பவர் வருவினர். 1923ஆம் ஆண்டில் வெளியிடப்பட்ட மாக்லியாடு (Macleod) சமன்பாட்டிற்குச் சற்றே மாறுபட்டது இது. சக்டன், சமன்பாட்டில் கிடைத்த மதிப்புக்குப் பாராகர் (Parachor) என்று பெயரிட்டார். பாராகரும், மூலக்கூறு விலக்கத்தைப் போல (Molecular refraction), மூலக்கூறுகளின் சேர்ப்பு - அமைப்புக் (Additive - constitutive)

குணங்களைச் சார்ந்தது. மேலும், பாராகர், ஒரு திரவம், மூலக் கூறு இணைக்க முடையதா என்பதைக் கண்டறியவும் பயன் படுகிறது.

$$\text{மாக்லியாடு சமன்பாடு } C = \frac{\gamma^{1/4}}{D-d}$$

γ — பரப்பு இழுவிசை

D — திரவத்தின் அடர்த்தி

d — அதே வெப்பநிலையில் அத் திரவத்தின் வாயுநிலையின் அடர்த்தி

திரவமானது இணக்க மூலக்கூறுகள் உடையதாக இல்லாவிடின் C ஒரு மாறிலி. அப்பொழுது வெப்பநிலையை C சார்ந்தது அல்ல. இணக்க மூலக்கூறுகள் திரவத்தில் இருப்பின் வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க 'C'-யும் அதிகரிக்கிறது.

மாக்லியாடு சமன்பாட்டின் இருபக்கங்களையும் மூலக்கூறு எடை **'M'**ஆல் சஜ்டன் பெருக்கினார். பெருக்கி வந்தது,

$$MC = \frac{M\gamma^{1/4}}{D-d}$$

'MC'-க்குப் பாராகர் என்று பெயரிட்டழைத்தார்.

$$P = \frac{M\gamma^{1/4}}{D-d}$$

இந்த சஜ்டன் சமன்பாட்டில் d சிறியதாக இருப்பதால் அதைப் புறக்கணிக்கலாம். பரப்பு இழுவிசை ஒன்று என்ற மதிப்பைப் பெறும்படி வெப்பநிலையை மாற்றுவதாக வைத்துக் கொள்வோம். அப்பொழுது,

$$P = \frac{M}{D}$$

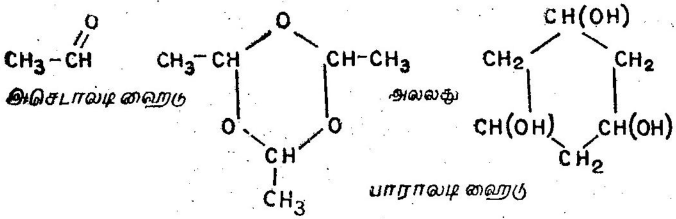
இது மோலார்க் கன அளவைக் (Volume) குறிக்கிறது. ஆகையால், பாராகரை ஒரு மோலார் அளவை எனக் கொள்ளலாம்.

பாரகர் ஒரு சேர்ப்புக் (Additive) குணம்

அங்ககச் சேர்மங்களில் படிவரிசையை (Homologous series) எடுத்துக்கொண்டால், ஒரு படிக்கும் அடுத்த படிக்கும் உள்ள பாராகர் வித்தியாசம் ஒரே மாதிரியாக இருப்பதைக் காணலாம். ஈதேன், புரோஃபேன், ஹெக்சேன், ஹெப்டேன் படிவரிசையில் இரண்டு அடுத்த படிக்குமுள்ள பாராகர் வேறுபாடு 39 ஆகும். அதுபோல டைமிதைல் கிட்டோனுக்கும் மிதைல் இதைல் கீட்டோனுக்கும் பாராகர் வித்தியாசம் 39தான். இதிலிருந்து, ஒவ்வொரு CH_2 பிரிவுக்கும் 39 வித்தியாசம் என்பது தெரியவரு கிறது. C_nH_{2n+2} என்ற பாரஃபின்னினுடைய பாராகரிலிருந்து 39n-ஐக் கழித்தால் 34·3 வருகிறது. இது இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுவின் பாராகர். $\frac{34{\cdot}3}{2} = 17{\cdot}15$ ஆகும். 39-லிருந்து 34·3ஐக் கழித்துக் கிடைக்கப்பெற்ற 4·7 என்பது கார்பனுடைய பாராக ராகும். இம்மாதிரியே பல அணுக்களின் பாராகரைக் கண்டறிய லாம்; பல உள்ளமைப்புகளின் பாராகரையும் கணக்கிடலாம். இரட்டை இணைப்புக்குப் (Doudle bond) பாரகர் மதிப்பு 23·2 என்றும், ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட வளையத்திற்கு (Six membered ring) 6·1 என்றும், மும்மை இணைப்புக்கு (Triple bond) 46·6 என்றும் கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள்.

பாராகரின் பயன்

(1) பாரால்டிஹைடின் (Paraldehyde) உள்ளமைப்பைப் பாராகர் மூலமாக நிர்ணயிக்கலாம். இதில் மூன்று அசெட்டால் டிஹைடு (CH_3 CHO) மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றன. ஒரு மூலக் கூறின் பாராகர் 121·2. மூன்று மூலக்கூறின் பாராகர் $3 \times 121{\cdot}2 = 363{\cdot}6$. ஆனால், பாரால்டிஹைடின் பரப்பு இழுவிசையை $P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d}$ என்ற சமன்பாட்டில் ஈடுசெய்து P-யைக் கணக்கிட்டால் அது 298·7தான் இருக்கிறது; வித்தி யாசம் 64·9. இது மூன்று இரட்டை இணைப்புகளின் பாராகருக்குச் சமம். ஆகையால், அசெட்டால் டிஹைடிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் இரட்டை இணைப்பானது பாரால்டிஹைடில் மறைந்துவிட்டது. இதனால் பாரால்டிஹைடின் உள்ளமைப்புப் பின்காணுமாறு இருக்கவேண்டும்.



(2) பென்சீனில் மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகளும் ஓர் ஆறு உறுப்பு வளையமும் இருக்கின்றன என்பதைக் கீழ்க் காணுமாறு நிரூபிக்கலாம். அதில் ஆறு கார்பனும் ஆறு ஹைட்ரஜனும் உள என்பது தெரிந்ததே.

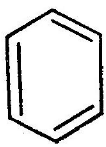
6 கார்பன்	$= 6 \times 4{\cdot}7$	=	28·2
6 ஹைட்ரஜன்	$= 6 \times 17{\cdot}1$	=	102·6
6 உறுப்பு வளையம்		=	6·1
3 இரட்டைப் பிணைப்பு	$= 3 \times 23{\cdot}2$	=	69·6
மொத்தப் பாராகர்			206·5

அதன் பரப்பு இழுவிசை 20°C-ல் 29·3; அதன் மூலக்கூறெடை 78·1; அடர்த்தி 20°C-ல் 0·878.

$$\text{அதன் பாராகர்} = \frac{7{\cdot}81 \times (29{\cdot}3)^{\frac{1}{4}}}{0{\cdot}878} = 206{\cdot}5$$

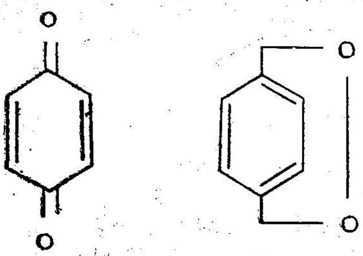
அணு, அமைப்புப் பாராகர்களிலிருந்து கணக்கிட்டதும், பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கணக்கிட்டதும் ஒன்ருக இருப்பதால், கெக்குலியின் வாய்பாடு சரியெனக் கொள்ளவேண்டும்.

கெகுலி வாய்பாடு
பென்சீன்



(3) முதலாவது உள்ளமைப்பை வைத்துக்கொண்டு அணுப் பாராகர், அமைப்புப் பாரகர்களைச் சேர்த்துக் கணக்கிட்டதில்

குயினேனி (quinone)ன் உள்ளமைப்பு:-



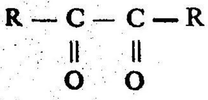
I II

மொத்த மதிப்பு 236·1. இரண்டாவது உள்ளமைப்பை வைத்துக்கொண்டு அணுப் பாராகர், அமைப்புப் பாராகர்களிடமிருந்து கணக்கிட்டதில் மதிப்பு 219.

பரப்பு இழுவிசையைச் சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்து $P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d}$ சமன்பாட்டில் ஈடுசெய்து வந்த பாராகர் 236·8. ஆகையால், அமைப்பு 1 தான் சரியானது.

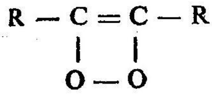
(4) பென்சில் என்ற சேர்மம் டைகீட்டோன் அமைப்பிலாவது, பர்ஆக்சைடு அமைப்பிலாவது இருக்கவேண்டும். பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகர் மதிப்பு டைகீட்டோன் அமைப்பை வலியுறுத்துகிறது.

I



டைகீட்டோன் அமைப்பு
பாராகர் = 476

II

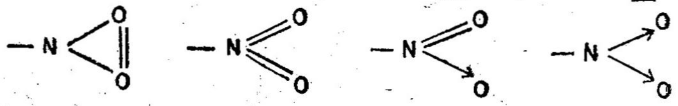


பர்ஆக்ஸைடு அமைப்பு
பாராகர் = 464

சோதனை மூலம் பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகர் 481. ஆகையால், அமைப்பு - I சரியெனக் கொள்ளலாம்.

(5) நைட்ரோ பிரிவு: அங்ககச் சேர்மங்களில் நைட்ரோ பிரிவு பின்னே கொடுத்துள்ள முறையில் இருக்கலாம்.

I II III IV



பாராகர் (I)	பாராகர் (II)	பாராகர் (III)	பாராகர் (IV)
நைட்ரஜன் = 12·5	N = 12·5	N = 12·5	N = 12·5
2 ஆக்ஸிஜன் = 40·0	2 [O] = 40·0	2O = 40·0	2 (O) = 40·0
3 மெம்பர் வளையம் = 16·7	2 இரட்டைப் பிணைப்பு = 46·4	ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு = 23·2	2 அரைமுனைப் பிணைப்பு = —3·2
		அரைமுனைப் பிணைப்பு = —1·6	
69·2	98·9	74·1	49·3

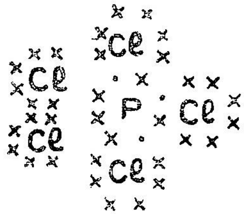
மேலே கொடுத்திருக்கும் மதிப்புகள், அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ள அணுப் பாராகர், அமைப்புப் பாராகரிலிருந்து கணக்கிடப்பட்டவை. பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்த பாராகர் மதிப்பு ($—NO_2$ பிரிவுக்கு மாத்திரம்) 73. ஆகையால், IIIஆவது அமைப்பே நைட்ரோ பிரிவின் சரியான அமைப்பாகும்.

(6) ஐசோசயனைடு பிரிவு: இது—N=C என்ற அமைப்பை யாவது, — N $\underset{\rightarrow}{=}$ C என்ற அமைப்பையாவது உடையதாக இருக்கவேண்டும். முதலாவது அமைப்பைச் சரியென்று வைத்துக்கொண்டால் அதன் பாராகர் 40·5 ஆகும்; இரண்டாவதைச் சரியெனக் கொண்டால் அதன் பாராகர் 62·3 ஆகும். சோதனை வாயிலாகப் பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகர் 66. இதிலிருந்து —N $\underset{\rightarrow}{=}$ C என்ற அமைப்பே சரியெனத் தெரிகிறது.

(7) கார்பன் மானாக்சைடு: C = O என்ற அமைப்பிலாவது, C $\underset{\leftarrow}{=}$ O என்ற அமைப்பிலாவது இருக்கவேண்டும். முதலாவது அமைப்பின்படி பாராகர் மதிப்பு 48; இரண்டாவது அமைப்பின்படி பாராகர் மதிப்பு 69·8; பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்தது 61·6. ஆகையால், இரண்டாவது அமைப்பே சரி. ஆனால், சோதனை வாயிலான பாராகர் மதிப்புக்கும் (61·6), கணக்கிடப்பட்ட பாராகர் மதிப்புக்கும் (69·8) வேறுபாடு அதிகம்

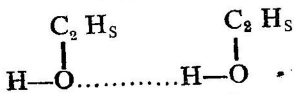
இருப்பதால், அது ஓர் உடனிசைவு (Resonance) அமைப்புள்ளதாகவும் இருக்கலாம்.

(8) ஒரேஎலக்ட்ரான் (Single electron) பிணைப்பை முதலில் புகுத்தியவர் சஜ்டன் ஆவார். ஆனால், இப்போது இது ஒத்துக் கொள்ளப்படவில்லை. பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடு (PCl_5) சிதையும்போது பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடையும் (PCl_3) ஒரு குளோரின் மூலக்கூறையும், (Cl_2) கொடுக்கிறது. ஆகவே, இரண்டு குளோரின் அணுக்கள் ஒரெலெக்ட்ரான் பிணைப்பாலும் மற்றவை ஈரெலெக்ட்ரான் பிணைப்பாலும் பிணைக்கப்பட்டிருக்க வேண்டும் என்று அவர் ஊகித்தார். மேலும், ஒரெலெக்ட்ரான் பிணைப்பின் பாராகருக்கு—11·6 என்ற மதிப்பையும் கொடுத்தார். இதன்படி பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடின் கணக்கிடப்பட்ட அணு அமைப்புப் பாராகரும், சோதனை வாயிலாகப் பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகரும் ஒன்றாக இருக்கின்றன. அவர் கொடுத்த PCl_5-ன் உள்ளமைப்பு:



பாராகரும் மூலக்கூறு இணக்கமும் (Parachor and Association)

நீரும் ஈதைல் ஆல்கஹாலும் மூலக்கூறு இணக்கத்திற்குச் சான்றுகளாகும். இவைகளின் அணு அமைப்பிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட பாராகர், பரப்பு இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகரைவிட அதிகமாயிருக்கிறது. இதிலிருந்து, நாம் கொண்ட அமைப்புச் சரியில்லை எனத் தோன்றுகிறது. இதை மூலக்கூறு இணக்கத்தின் வாயிலாகச் சரிசெய்யலாம். நீரிலும் ஈதைல் ஆல்கஹாலிலும் மூலக்கூறு இணக்கம் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் உண்டாகிறது.



ஈதைல் ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகள் இணக்கம்

நீரின் மூலக்கூறுகள் இணக்கம்

ஈதைல் ஆல்கஹாலின்

30°C-ல் கணக்கிடப்பட்ட பாராகர்	132·2	6·8 வித்தியாசம்
30°C-ல் சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்த பாராகர்	125·4	

மேலே வரையப்பட்ட புள்ளிக்கோட்டிலிருந்து, ஹைட்ரஜனின் சம வலுப்பிணைப்பு ஒன்றிலிருந்து இரண்டாகிவிட்டது. இதனால் பாராகர் குறைவு 12·8. ஓர் அரைமுனைப் பிணைப்பு (Semipolar bond) ஆக்சிஜனுக்குத் தோன்றியுள்ளதால் பாராகர் குறைவு 1·6. மொத்தப் பாராகர் குறைவு 14·4 (12·8 + 1·6). இந்தக் குறைவு இரண்டு மூலக்கூறுகளுக்குமானது. ஆகையால், ஒரு மூலக்கூறுக்கு இந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பாராகர் குறைவு $\frac{14 \cdot 4}{2} = 7 \cdot 2$. இது 6·8 என்று கண்டறிந்த குறைவுக்குச் சற்றேறக்குறைய சரியானது. ஆல்கஹாலை 200°C வெப்பநிலைக்குக் கொண்டுவந்தால் மூலக்கூறு இணக்கம் மறைந்து விடுகிறது. இதற்குச் சான்றாகச் சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்த பாராகரும் 125·4-லிருந்து 132-க்கு ஏறிவிடுகிறது.

இம் மாதிரியே நீரிலும் மூலக்கூறு இணக்கம் இருப்பதால் இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகர் குறைவாக உள்ளது. வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க இது அதிகமாகி, அதிக வெப்பநிலையில் கணக்கிடப்பட்ட பாராகருக்குச் சமமாகி விடுகிறது.

வினாக்கள்

1. பரப்பு இழுவிசையைக் கண்டறிய ஏதாவது ஒரு முறையை விவரி. அதன் பயன் என்ன ?

2. பாராகர் என்றால் என்ன? மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை அதைக் கொண்டு எவ்வாறு விளக்கலாம் ?

3. குறிப்பு எழுதுக : (a) ராம்சே-ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடு; (b) வான் டர் வால்ஸ் - லண்டன் விசை.

4. மூலக்கூறு இணக்கத்தைக் கண்டறிய டிரௌட்டன் விதியும் பாராகரும் எவ்வாறு உதவுகின்றன ?

5. நீர், திரவமாக இருக்கும்போது, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஏன் ஆவியாக இருக்கிறது? விளக்குக.

6. சேர்ப்பு-அமைப்புக் (Additive-constitutive) குணங்களை எடுத்துக்காட்ட எதை எதைப் பயன்படுத்தலாம்? அம்மாதிரிக் கருவிகளின் பயன் என்ன?

7. நைட்ரோ பிரிவு, சையனைடு பிரிவு முதலியவைகளின் உள்ளமைப்பை எவ்வாறு உறுதிப்படுத்தலாம்?

8. மூலக்கூறுகள் இணக்கத்தில் கீழ்யுள்ளவற்றின் பங்கினை விளக்குக:

(a) முகப்புநிலை விளைவு (Orientation effect)

(b) தூண்டு விளைவு (Inductive effect);

(c) பிரிகை விளைவு (Dispersion effect).

8. அமிலமும் காரமும்
(Acids and Bases)

அரீனியஸ் (Arrhenius) அயனியாதல் (Ionisation) கொள்கைப்படி, எந்தப் பொருள் நீரில் கரைந்தால் ஹைட்ரஜன் அயனியைத் தருமோ அந்தப் பொருள் ஓர் அமிலமாகும். எந்தப் பொருள் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் வினைபுரிந்து அதை நீர்க் கரைசலிலிருந்து எடுத்துக்கொள்ளுகிறதோ அது காரம் என்றும் கொள்ளப்பட்டது.

நீரில் $HA \longrightarrow H^{+} + A^{-}$ இவ்வாறு எழுதுவது சரியல்ல. ஏனென்றால், நீரில் இருக்கும்போது, புரோட்டான் (H^{+}), நீருடன் சேர்ந்து ஹைட்ரோனியம் அயனி அல்லது ஹைட்ராக்சோனியம் அயனியைக் கொடுக்கிறது. ஒரு புரோட்டானுடன் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நீர் மூலக்கூறுகள் சேர்ந்திருப்பினும், ஹைட்ரோனியம் அயனியை $H_3\overset{+}{O}$ என்று எழுதுவது வழக்கம்.

சில அமிலங்களும் காரங்களும் நீரில் முழுவதும் அயனியாகப் பிரிந்துவிடுகின்றன. இவைகளுக்கு முறையே வீரிய அமிலம் (Strong acid), வீரிய காரம் (Strong base) எனப் பெயர்.

(உ-ம்): HCl, HNO_3, $HClO_4$ – இவை வீரிய அமிலங்கள்; $NaOH$, KOH, $N(CH_3)_4OH$—இவை வீரிய காரங்கள்.

வீரியமற்ற அமிலங்களும் காரங்களும் முழுவதும் அயனியாகப் பிரியாமல், சிறிதளவே அயனியாகப் பிரியும் தன்மையுள்ளவை.

(உ-ம்): $CH_3 \cdot COOH$, HCN, $H_2C_2O_4$ - இவை வீரியமற்ற அமிலங்கள் (Weak acids); NH_4OH, $C_6H_5NH_2$ (Aniline); C_5H_5N (Pyridine)–இவை வீரியமற்ற காரங்கள் (Weak bases).

அமிலத்தின் வீரியத்தை அறியும் முறைகள்

1. **வினைவேக மாற்றி முறை** (Catalytic Method) : அநேக இரசாயன வினைகளில் ஹைட்ரஜன் அயனி ஒரு வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. எஸ்டரை நீரால் பகுக்கலாம் (Hydrolyse); அமிலத் துளிகள் சிறிதளவு சேர்த்தால் இப் பகுத்தல் வேகமாக நடைபெறுகிறது. இதிலிருந்து, ஹைட்ரஜன் அயனி வினைவேக மாற்றியாக இருக்கிறது என்பதை அறிலாம். A_1, A_2 என்ற இரண்டு அமிலங்களின் வீரியத்தை ஒப்பிடுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். இரண்டையும் சம நார்மல் உள்ளவையாக எடுத்துக்கொண்டு, ஒவ்வொன்றிலும் ஈதைல் அசெட்டேட்போன்ற எஸ்டரை ஒரே அளவு எடையில் எடுத்துக்கொண்டு, நீரால் பகுக்கவிட வேண்டும். குறிப்பிட்ட நேரங்களில் பகுக்கப்பட்ட பொருளைச் சோதனை செய்து,

$$k_1 = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

a — எஸ்டரின் அடர்வு
a—x — t நேரத்திற்குப் பிறகு எஸ்டரின் அடர்வு

என்ற சமன்பாட்டில் ஈடுசெய்தால் வேகமாறிலி (Rate constant) கிடைக்கும். k_1 என்பதை முதலாவது அமிலத்தைப் பயன்படுத்தும்போது கிடைத்த வேகமாறிலி என்றும், k_2 என்பதை இரண்டாவது அமிலத்தைப் பயன்படுத்தும்போது கிடைத்த வேகமாறிலி என்றும் எடுத்துக்கொண்டால்,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1\text{-ன் வீரியம்}}{A_2\text{-ன் வீரியம்}}$$

2. **மின்கடத்தல் முறை** (Conductivity Method) : இரண்டு அமிலங்களின் வீரிய விகிதம் சம நார்மல் அமிலத்தின் நியம மின் கடத்துதிறன் (Specific conductance) விகிதத்திற்கு ஒப்பாகும். மின்கடத்துதிறனுக்குப் பதிலாகச் சமான எடை கடத்துதிறனை (Equivalent conductance) எடுத்துக்கொள்ளலாம்.

கோல்ராஷ் (Kohlrausch) விதிப்படி அயனியாக்கல் தரம் (Degree of ionisation) $x_1 = \frac{\lambda^1 v}{\lambda^1 a}$.

λv — சமான எடை மின்கடத்தல், v-நீர்த்தலில் (v-dilute)

λa — சமான எடை மின்கடத்தல், முடிவிலா நீர்த்தலில் (Infinite dilute)

ஈதைல் ஆல்கஹாலின்

30°C-ல் கணக்கிடப்பட்ட பாராகர்	132·2	6·8 வித்தியாசம்
30°C-ல் சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்த பாராகர்	125·4	

மேலே வரையப்பட்ட புள்ளிக்கோட்டிலிருந்து, ஹைட்ரஜனின் சம வலுப்பிணைப்பு ஒன்றிலிருந்து இரண்டாகிவிட்டது. இதனால் பாராகர் குறைவு 12·8. ஓர் அரைமுனைப் பிணைப்பு (Semipolar bond) ஆக்சிஜனுக்குத் தோன்றியுள்ளதால் பாராகர் குறைவு 1·6. மொத்தப் பாராகர் குறைவு 14·4 (12·8 + 1·6). இந்தக் குறைவு இரண்டு மூலக்கூறுகளுக்குமானது. ஆகையால், ஒரு மூலக்கூறுக்கு இந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பாராகர் குறைவு $\frac{14 \cdot 4}{2} = 7 \cdot 2$. இது 6·8 என்று கண்டறிந்த குறைவுக்குச் சற்றேறக்குறைய சரியானது. ஆல்கஹாலை 200°C வெப்பநிலைக்குக் கொண்டுவந்தால் மூலக்கூறு இணக்கம் மறைந்துவிடுகிறது. இதற்குச் சான்றாகச் சோதனை வாயிலாகக் கண்டறிந்த பாராகரும் 125·4-லிருந்து 132-க்கு ஏறிவிடுகிறது.

இம் மாதிரியே நீரிலும் மூலக்கூறு இணக்கம் இருப்பதால் இழுவிசையிலிருந்து கண்டறிந்த பாராகர் குறைவாக உள்ளது. வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க இது அதிகமாகி, அதிக வெப்பநிலையில் கணக்கிடப்பட்ட பாராகருக்குச் சமமாகி விடுகிறது.

வினாக்கள்

1. பரப்பு இழுவிசையைக் கண்டறிய ஏதாவது ஒரு முறையை விவரி. அதன் பயன் என்ன ?

2. பாராகர் என்றால் என்ன? மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை அதைக் கொண்டு எவ்வாறு விளக்கலாம் ?

3. குறிப்பு எழுதுக : (a) ராம்சே-ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடு; (b) வான் டர் வால்ஸ் - லண்டன் விசை.

4. மூலக்கூறு இணக்கத்தைக் கண்டறிய டிரௌடன் விதியும் பாராகரும் எவ்வாறு உதவுகின்றன ?

ஒரு சமான எடை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் நார்மல் கரைசலில் நடுநிலைபுரிந்தால் கன அளவு மாற்றம் 'a' என்று கொள்வோம். அதேபோல் HA_2 அமிலமும் ஒரு நார்மல் கரைசல் அடர்வில் ஒரு நார்மல் கரைசல் அடர்வுள்ள சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் நடுநிலைபுரிந்தால் கன அளவு மாற்றம் 'b' என்று கொள்வோம்.

ஒரு சமான எடை HA_1ஐயும் ஒரு சமான எடை HA_2ஐயும் கொண்ட கலவைக் கரைசலுடன் மேலே சொல்லப்பட்ட ஒரு நார்மல் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு நடுநிலை புரிந்தால் 'C' என்ற கன அளவு மாற்றத்தைக் கொடுக்கிறதென்றும் வைத்துக் கொள்வோம்.

$$C = xa + (1-x)\,b$$

$$X = \frac{C-b}{a-b}$$

$$\frac{HA_1 \text{ - அமிலத்தின் வீரியம்}}{HA_2 \text{ - அமிலத்தின் வீரியம்}} = \frac{x}{1-x}$$

5. பிரிகை மாறிலிகளிலிருந்து (From Dissociation Constants); HA_1, HA_2 இவை இரண்டையும் வீரியம் குறைந்த இரண்டு அமிலங்கள் என்று எடுத்துக்கொள்வோம். அவைகளின் வீரியத்தை ஒப்பிட அவைகளின் பிரிகை மாறிலிகளைப் பயன் படுத்தலாம்.

$$\frac{HA_1\text{- அமிலத்தின் வீரியம்}}{HA_2\text{-அமிலத்தின் வீரியம்}} = \frac{K_1}{K_2}$$

K_1 — முதல் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி (Dissociation constant)

K_2 — இரண்டாவது அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலி

குறிப்பு : மேலே குறிப்பிட்ட முறைகளில் சிறிது மாறிலி மாற்றம் செய்து காரங்களின் வீரியத்தையும் ஒப்பிடலாம்.

ஐசோஹைட்ரிக் கரைசல் (Isohydric Solution)

பொது அயனியுள்ள இரண்டு கரைசல்களை (HA_1, HA_2 எடுத்துக்கொண்டு, அவைகளின் பொது அயனிகள் ஒரே

அடர்வில் இருக்கும்படி அக் கரைசல்களின் அடர்த்தியை அமைத்துக்கொள்ள வேண்டும். இப்பொழுது அவ்விரண்டு கரைசல்களையும் கலந்தால் அவைகளின் அயனியாக்கும் தரம் மாருது. இம்மாதிரியுள்ள இரண்டு கரைசல்களையும் ஐசோஹைட்ரிக் கரைசல்கள் என அழைக்கிறோம். ஐசோஹைட்ரிக்காக இருப்பதற்கான நிபந்தனை

$$\frac{x_1}{v_1} = \frac{x_2}{v_2}$$

x_1, x_2 என்பவை v_1, v_2 நீர்த்தலில் முறையே HA_1, HA_2 என்ற இரண்டு அமிலங்களின் அயனியாகும் தரம் (Degree of ionisation) ஆகும்.

நிறங்காட்டிகள் (Colour Indicators)

ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பை முக்கியமாக (a) மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தல் முறையாலும் (Conductometric method), (b) மின் அழுத்தமானித் தரம் பார்த்தல் முறையாலும் (Potentiometric method) கண்டறியலாம். உடல் நூலில் (Physiology) அவசரமாக pH மதிப்பைத் தோராயமாகக் (Approximate) கண்டுபிடிக்க நிறங்காட்டிகளைப் பயன்படுத்தலாம். நிறங்காட்டி ஓர் அங்கக (கரிம) அமிலம் அல்லது காரம் ஆகும்.

அமில வடிவம் (Acid form) $\rightleftharpoons H^+ +$ கார வடிவம் (Basic form)

நிறம்-I நிறம்-II

சில பொதுவான நிறங்காட்டிகளும், அவற்றின் pH மதிப்பு, pKமதிப்புகளும், அமிலத்தில் நிறம், காரத்தில் நிறம் முதலியவைகளும் பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

$pH = -\log(H^+)$; $pK = -\log K$. K என்பது நிறங்காட்டியின் பிரிகை மாறிலி (Dissociation constant). ஒரு நிறங்காட்டியின் பயனுள்ள தொலைவு (Range), முதல் நிறமாற்றத்திற்கும் நிறமாற்றம் முடிவடையும் எல்லைக்கும் இடையேயுள்ள தொலைவு ஆகும். இதைத் தோராயமாக $pH = pK \pm 0{\cdot}5 - 1{\cdot}0$ எனலாம். உதாரணமாக, pK மதிப்பு மிதைல் ஆரஞ்சுக்கு 3·5 ஆகும். அதன் பயனுள்ள தொலைவு pH மதிப்பு 3·0-லிருந்து 4·6 வரையிலாகும்.

நிறங்காட்டி	pK	pH தொலைவு (Range)	நிறம்	
			அமிலக் கரைசலில்	காரக் கரைசலில்
மிதைல் வயலட்	—	0·2—3·2	மஞ்சள்	ஊதா
தய்மால் புளூ (அமிலம்)	1·7	1·2—2·8	சிவப்பு	மஞ்சள்
மிதைல் ஆரன்ஜ்	3·7	3·1—4·4	சிவப்பு	மஞ்சள்
பிராமோஃபீனல் புளூ	4·0	3·0—4·6	மஞ்சள்	நீலம்
மிதைல் ரெட்	5·1	4·3—6·1	சிவப்பு	மஞ்சள்
லிட்மஸ்	6·5	5·5—7·5	சிவப்பு	நீலம்
ஃபினல் ரெட்	7·8	6·8—8·4	மஞ்சள்	சிவப்பு
கிரிசால் ரெட்	8·1	7·2—8·8	மஞ்சள்	சிவப்பு
தய்மால் புளூ (காரம்)	8·8	8·0—9·6	மஞ்சள்	நீலம்
ஃபினல்ப்தலீன்	9·7	8·3—10·0	நிறமற்றது	சிவப்பு
அலீசரின் எல்லோ	—	10·1—12·1	மஞ்சள்	ஊதா
நைட்ரமைன்	—	11·0—13·0	நிறமற்றது	பழுப்பு

அட். 8 - 1 சாதாரண அமில-கார நிறங்காட்டிகள்.

அதேபோல் ஃபினப்தாலினுக்கு pK மதிப்பு 9·3. அதன் பயனுள்ள தொலைவு pH 8-லிருந்து pH 9·5 வரையிலாகும்.

நிறங்காட்டியின் அமில–காரக் கருத்து (Acid-base Concept of Colour Indicator)

ஆஸ்டுவால்டு கொள்கை (Austwald Theory)

மேலே கூறியுள்ளபடி,

$$\text{அமில வடிவம் (நிறம்-I)} \rightleftharpoons H^+ + \text{கார வடிவம் (நிறம்-II)}$$

அமில வடிவமும் கார வடிவமும் வெவ்வேறு நிறம்கொண்டவை. ஃபினுல்ப்தாலினை Hph என்று எழுதினுல்,

$$Hph \rightleftharpoons H^+ + ph^-$$

நிறமற்றது இளஞ்சிவப்பு
(Colourless) (Pink)

அமிலக் கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனி அதிகம். ஆகவே, மேலுள்ள சமநிலையில் பொது அயனி விளைவினுல் (Common ion effect) சமநிலை இடது பக்கத்துக்கு நகர்ந்து நிறங்காட்டியைப் பிரிகை புரியாமலேயே Hph ஆக இருந்துவிடச் செய்கிறது. ஆகையால்தான், அமிலத்தில், ஃபினுல்ப்தாலின் நிறங்காட்டியைச் சேர்த்தால், நிறமற்றதாக உள்ளது.

காரக் கரைசலில், காரத்தின் ஹைட்ராக்சைடு அயனி, நிறங்காட்டியின் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் சேர்ந்து, நீரைக் கொடுக்கிறது. இதனுல் நிறங்காட்டியின் சமநிலை வலது பக்கத்தை நோக்கி நகருகிறது. இதனுல் நிறங்காட்டியின் பிரிகை அதிகமாகி அதிக ph^- அயனிகளைத் தருகிறது. ph என்பது ஃபினுல்ப்தாலின் ஆகும். இது காரக் கரைசலுக்கு இளஞ்சிவப்பு (Pink) நிறத்தை ஊட்டுகிறது.

அடுத்தபடியாக மிதைல் ஆரஞ்சு (Methyl orange) நிறங்காட்டியை எடுத்துக்கொள்வோம். இதை MeOH என்று எழுதுவோம்.

$$MeOH \rightleftharpoons Me^+ + OH$$

கார வடிவம் அமில வடிவம்
(மஞ்சள்) (சிவப்பு)

அமிலத்தில் மிதைல் ஆரஞ்சின் ஒருசில துளிகளைச் சேர்த்தால், அமிலத்தின் ஹைட்ரஜன் அயனி, நிறங்காட்டியின் ஹைட்ராக்சைடு அயனியுடன் நடுநிலை புரிகிறது. இதனுல் சமநிலை வலது பக்கத்தை நோக்கி நகருகிறது. அதிகச் சிவப்பு நிற Me^+ அயனிகள் உண்டாகின்றன. இதனுல் சிவப்பு நிறத்தை அது காட்டுகிறது. காரக் கரைசலில் OH^- அயனிகள் மிகுதியாக இருக்கின்றன. பொது அயனி விளைவால் சமநிலை இடது பக்கம் நோக்கி நகர்ந்து, நிறங்காட்டியின் அயனியாக்கல் குறைக்கப் படுகிறது. இதனுல் கரைசலின் அதிக அளவு, மஞ்சள் நிறமுள்ள மிதைல் ஆரஞ்சாக இருக்கும். இதுவே அமிலக் கரைசலில்

மிதைல் ஆரஞ்சு சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுப்பதற்கும், காரக் கரைசலில் மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுப்பதற்கும் காரணம் ஆகும்.

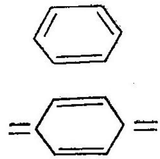
2. குவினனாய்டு கொள்கை (Quinonoid Theory)

இயற்கையில் கிடைக்கும் பலவித அங்ககப் பொருள்களுக்குள்ள நிறத்தின் காரணத்தைக் கண்டறிய முயன்றபோது, பென்சீன் வளையமுள்ள அங்ககப் பொருள்கள் நிறமற்றவை, குவினனாய்டு உள்ளமைப்புள்ள அங்ககப் பொருள்கள் நிறமுள்ளவை என்பது தெரியவந்தது. இதை ஆதாரமாக வைத்தே நிறங்காட்டிகளின் நிறமாற்றத்தை விளக்கத் தலைப்பட்டார்கள்.

பென்சினாய்டு அமைபபு

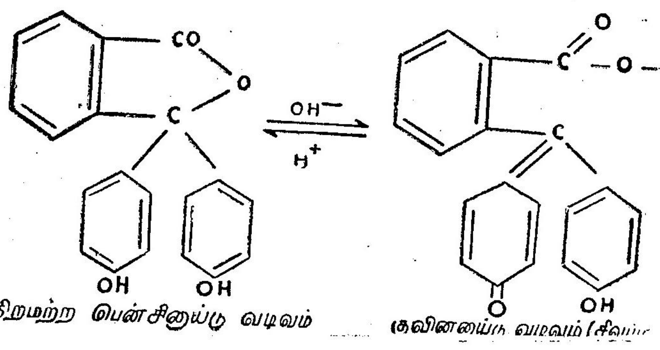
⇅

குவினனாய்டு அமைப்பு



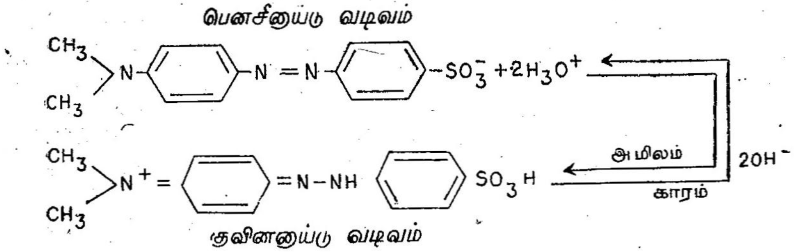
நிறங்காட்டிகளின் பென்சினாய்டு வடிவத்திற்கும் குவினனாய்டு வடிவத்திற்குமிடையே ஒரு சமநிலை உள்ளது. இது ஓர் இயங்கு சமநிலை அமைப்பு (Tautomerism). வடிவங்களின் அளவு pH மதிப்பிற்குத் தகுந்த மாதிரி மாறுகிறது. மாதிரிக்கு ஃபினால்ப்தாலின் நிறங்காட்டியை எடுத்துக்கொள்வோம். அது பென்சினாய்டு, குவினனாய்டு என்ற இரண்டு இயங்கு சமநிலை அமைப்பில்தான் காணப்படுகிறது. பென்சினாய்டு வடிவம் அமிலத்திலும், குவினனாய்டு வடிவம் காரக் கரைசலிலும் காணப்படுகின்றன. கீழே காண்க.

ஃபினால்ப்தாலின் அமிலக் கரைசலில் | ஃபினால்ப்தாலின் காரக் கரைசலில்

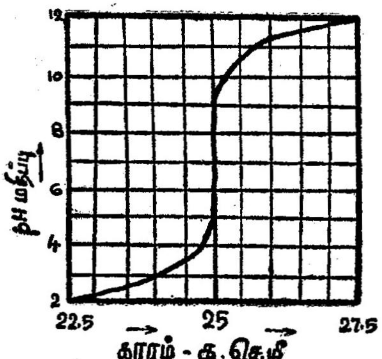


நிறமற்ற பென்சினாய்டு வடிவம் | குவினனாய்டு வடிவம் (சிவ

மீதைல் ஆரஞ்சு நிறங்காட்டியை எடுத்துக்கொண்டால், அதுவும் இரண்டு இயங்கு சமநிலை அமைப்பில் காணப்படுகிறது. குவினனாய்டு வடிவம் அமிலக் கரைசலில் தோன்றிச் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது; பென்சினாய்டு வடிவம் காரக் கரைசலில் தோன்றி மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.



(a) **வீரிய காரமும் வீரிய அமிலமும் தரம் பார்த்தல் (Titration of Strong Acid and Strong Base):** 25க.செ.மீ. 0·01 N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் அதே நார்மாலிட்டியுள்ள வீரிய காரத்தைத் தரம்பார்க்கும்போது உண்டாகும் pH மதிப்பு மாற்றத்தையும் வீரிய காரத்தின் கன அளவையும் சம்பந்தப்படுத்தி ஒரு வரைகோடு வரைந்தால், படத்தில் காட்டியபடி pH மதிப்பு 4-லிலிருந்து 9·5க்குச்செங்குத்தாக ஏறுவதைப் பார்க்கலாம். நடுநிலையாக்கல் pH மதிப்பு 7-ல் தான் நடைபெறுகிறது. இருப்பினும், pH மதிப்பு 4-க்கும் 9·5-க்கும் இடையேயுள்ள தொலைவிலுள்ள எல்லா நிறங்காட்டிகளையும், வீரிய அமிலத்தையும், வீரிய காரத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது பயன்படுத்தலாம் என்பது இவ்வரைகோட்டிலிருந்து தெளிவாகிறது.

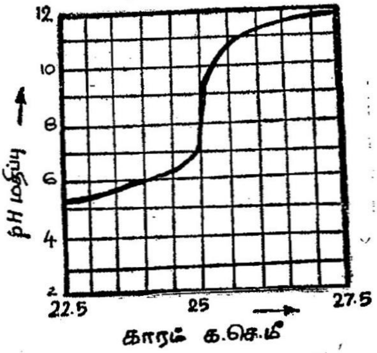


படம் 8-1

வீரிய காரத்தையும் வீரிய அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்.

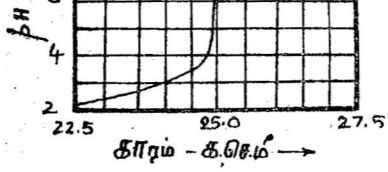
(b) **வீரிய காரமும் வீரியமற்ற (Weak) அமிலமும் தரம் பார்த்தல்:** வீரியமற்ற அமிலத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாக அசெட்டிக்

அமிலம் அல்லது ஆக்சாலிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொள்ளலாம். 25 க.செ.மீ. 0·01 N அசெட்டிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொண்டு, அதே நார்மாலிட்டியுள்ள சோடியம் ஹைட்ராக்சைடை பியூரெட்டிலிருந்து விடுவதாகக் கொள்வோம். இந்த நடுநிலையாக்கலில் வரும் விளைபொருள்கள் நீரும் சோடியம் அசெட்டேட்டுமாகும். சோடியம் அசெட்டேட் நீருடன் வினைபுரிந்து, நீரால் பகுக்கப்பட்டு (Hydrolyse), ஒரு காரத்தன்மையான கரைசலைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், நடுநிலையாக்கலின்போது pH மதிப்பு 7-க்கும் அதிகமாகவே இருக்கிறது. படத்தில் காட்டியபடி முடிவுநிலையில் (End point) pH மதிப்பு 7-லிருந்து 9வரை செங்குத்தாகத் திடீரென்று ஏறுகிறது. ஆகையால், இதற்குப் பயன்படும் நிறங்காட்டியும் pH மதிப்பு 7-லிருந்து 9-க்குள் நிறமாற்றம் காட்டுவதாக இருக்கவேண்டும். ஃபினைல்ப்தாலின் நிறமாற்றம் pH மதிப்பு 8-லிருந்து 9·5-க்குள் ஏற்படுவதால் இதுவே இம்மாதிரித் தரம் பார்த்தலுக்குத் (Titration) தகுந்த நிறங்காட்டியாகும்.



படம் 8-2

வீரிய காரத்தையும் வீரியமற்ற அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்.



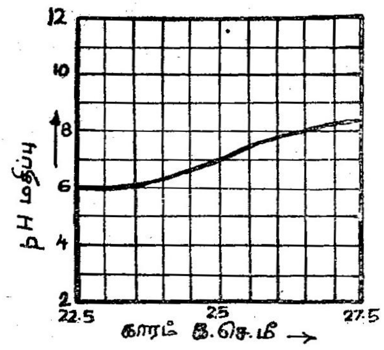
படம் 8-3

வீரியமற்ற காரத்தையும் வீரிய அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்.

(c) வீரியமற்ற காரமும் வீரிய அமிலமும் தரம் பார்த்தல்: வீரியமற்ற காரத்திற்கு அமோனியா ஓர் எடுத்துக்காட்டு. அமோனியாவும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் தரம்பார்ப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். 25க.செ.மீ. 0·01 N ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை எடுத்துக் கொண்டு அதே நார்மாலிட்டியுள்ள அமோனியாவைச்

சேர்க்கும்போது உண்டாகும் pH-ன் மதிப்பு மாற்றத்தைப் பக்கத்திலுள்ள வரைகோடு காட்டுகிறது. நடுநிலையாக்கலில் வரும் விளைபொருள்கள் நீரும் அமோனியம் குளோரைடும் ஆகும். அமோனியம் குளோரைடு நீரால் பகுக்கப்பட்டு ஓர் அமிலத் தன்மையான கரைசலைக் கொடுக்கிறது. அமிலத்தன்மையான கரைசல் என்பது pH மதிப்பு 7-க்குக் குறைவாக உள்ளதாகும். ஆகையால், முடிவு நிலை pH மதிப்பு 7-க்கும் 4-க்கும் நடுவில் ஏற்படுகிறது. இதற்குத் தகுந்த நிறங்காட்டி மிதைல் ஆரஞ்சு ஆகும். (மிதைல் ஆரஞ்சு pH 3-க்கும் 4·5-க்கும் நடுவில் நிறமாற்றம் செய்கிறது.)

(d) **வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் தரம் பார்த்தல்:** அமோனியாவையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக் காட்டாகக் கொள்ளலாம். இவை இரண்டும் தரம் பார்க்கும்போது, படத்தில் காட்டியபடி, pH மதிப்பில் யாதொரு (முன் மூன்று வரைபடங்களில் தோன்றியதுபோல்) திடீர் மாற்றமும் காணப்படவில்லை. ஆகையால், இவை இரண்டையும் தரம் பார்க்க முடியாது; தோராயமாகத் தான் முடிவு நிலையைக் கண்டறியலாம். இதற்குப் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படும் நிறங்காட்டி ஃபீனால் ரெட் (Phenol red) என்ற நிறங்காட்டியாகும். இது தன் நிறத்தை pH 6·8-லிருந்து 8·4-க்குள் மாற்றிக்கொள்ளவல்லது.



படம் 8-4

வீரியமற்ற அமிலத்தையும் வீரியமற்ற காரத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்.

பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி அமில - உப்புமூலக் கொள்கை (Bronsted–Lowry Concept of Acids and Bases)

இந்தக் கொள்கையின்படி அமிலம் என்ற இனம் மற்றோர் இனத்திற்குப் புரோட்டானைக் (இங்கு ஹைட்ரஜன் அயனியை H^+ குறிக்கிறது) கொடுக்கவல்லது. உப்புமூலம் என்பது புரோட்டானை மற்றோர் இனத்திலிருந்து ஏற்கவல்லது. இந்தக் கொள்கையை பிரான்ஸ்டெட், லவுரி என்ற இரு விஞ்ஞானிகள் 1923ஆம் ஆண்டில் வெளியிட்டார்கள்.

அமிலத்திலிருந்து புரோட்டான் போனபிறகு தனித்து நிற்கும் அயனிகளை அந்த அமிலத்தின் இணை உப்புமூலம் (Conjugate base) எனக் கூறுவது வழக்கம்.

(உ-ம்) :

அமிலம்		இணை உப்புமூலம்
$HCl \longrightarrow$	H^+	$+ Cl^-$
$HNO_3 \longrightarrow$	H^+	$+ NO_3^-$
$HSO_4^- \longrightarrow$	H^+	$+ SO_4^{--}$

மேலே கொடுக்கப்பட்ட அமிலங்களெல்லாம் பழைய அர்ரீனியஸ் (Arrhenius) கொள்கைப்படியும் அமிலங்கள்தாம்.

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளவை அர்ரீனியஸ் கொள்கைப்படி அமிலங்கள் அல்ல; ஆனல். பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி கொள்கைப் படி அமிலங்கள்.

அமிலம்		அமிலத்தின் இணை உப்புமூலம்
$H_2O \longrightarrow$	H^+	$+ OH^-$
$NH_4^+ \longrightarrow$	H^+	$+ NH_3$
$CO(NH_3)_6^{+3} \longrightarrow$	H^+	$+ CO(NH_3)_5 NH_2^{++}$

பிரான்ஸ்டெட் உப்புமூலங்கள் என்பவை முக்கியமாக எதிர்மின் அயனிகளும் நடுநிலை மூலக்கூறுகளும் ஆகும்.

உப்புமூலங்கள் இணை அமிலங்கள்

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

$$SO_4^{--} + H^+ \longrightarrow HSO_4^-$$

$$O^{--} + H^+ \longrightarrow OH^-$$

$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

$$HCO_3 + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

புரோட்டான் சேர்க்கப்பட்ட உப்புமூலம், அதன் இணை அமில (Conjugate acid) எனப் பெயரிட்டு அழைக்கப்படுகிறது.

மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள உதாரணங்களிலிருந்து, ஓர் இனம் அமிலத் தன்மையைக் காட்டவேண்டுமானால், அதனுடைய புரோட்டானை எடுத்துக்கொள்ள ஓர் உப்புமூலம் தயாராக இருக்கவேண்டும். அதுபோலவே ஓர் இனம் காரத் தன்மையைக் காட்டவேண்டுமானால் அதற்குப் புரோட்டானைக் கொடுக்க ஓர் அமிலம் காத்துக்கொண்டிருக்க வேண்டும். இம் மாதிரிப் புரோட்டான் கொடுப்பிகளாகவும் (Donars) வாங்கிகளாகவும் (Acceptors) இருக்கக் கரைப்பான்களாக இருக்கும் திரவங்களையே பயன்படுத்துகிறார்கள். உதாரணமாக, நீர், புரோட்டானைக் கொடுக்கவும் வாங்கவும் வல்லது. இம்மாதிரியான கரைப்பான்களை ஈரியல்புள்ள கரைப்பான்கள் (Amphoteric or amphiprotic solvents) என அழைக்கிறோம்.

நீர் ஓர் அமிலம்: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$; இதில் புரோட்டானைக் கொடுக்கிறது.

நீர் ஓர் உப்புமூலம்: $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$; இதில் புரோட்டானை ஏற்கிறது.

இதிலிருந்து நாம் அறிந்துகொள்ளும் முக்கியக் கோட்பாடு, கரைப்பானுக்குத் தகுந்த மாதிரி அமிலத்தின் (அல்லது உப்புமூலத்தின்) வீரியம் மாறுகிறது என்பதே. உதாரணமாக, அமோனியா போன்ற கரைப்பானில் எல்லா அமிலங்களும் தங்கள் வீரியத்தைப் பெருக்குகின்றன. அசெட்டிக் அமிலம்கூட அமோனியா கரைசலில் ஒரு வீரியமுள்ள அமிலத்தைப்போல நடந்துகொண்டு அதிகமாக அயனியாக்கப்படுகிறது.

இதுபோலவே அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கரைப்பானாக எடுத்துக்கொண்டு, அதில் அமிலங்களைப் போட்டால், வீரிய அமிலங்கள்கூட முழுவதும் அயனியாக்கப்படுவதில்லை. இம் மாதிரி பார்த்ததில் $HClO_4$ மிக வீரியமுள்ள அமிலமாகவும், பிறகு HBr-ம், அடுத்து H_2SO_4, HCl முதலியனவும் இருக்கின்றன. கடைசியாக மிகச் சிறிதளவே அயனியாக்கப்பட்டது HNO_3 ஆகும்.

பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி கொள்கைப்படி, எந்தப் பொருளும் சமயத்தில் வீரிய அமிலமாகவும் வீரிய உப்புமூலமாகவும் நடந்து கொள்ள முடியாது. வீரிய அமிலம் வீரியமற்ற உப்புமூலமாகத் தான் இருக்கமுடியும். ஆனால், வீரியமற்ற உப்புமூலம் வீரிய அமிலமாக இருக்கவேண்டியதில்லை. நீரும் பென்சீனும் வீரியமற்ற அமிலமாகவும் வீரியமற்ற உப்புமூலமாகவும் இருக்கின்றன.

இணைத் தன்மையை (Conjugate) எடுத்துக்கொண்டால் வீரியமற்ற அமிலத்தின் இணை உப்புமூலம் வீரியமுள்ளது. (உ-ம்): நீர் ஒரு வீரியமற்ற அமிலம். ஆனால், அதன் இணை உப்புமூலமான $:OH^-$ அயனி ஒரு வீரியமுள்ள உப்புமூலம். அசெட்டிக் அமிலம் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்தது. ஆகையால், அசெட்டிக் அமிலத்தின் இணை உப்புமூலமான அசெடேட் அயனி, குளோரைடு அயனியைவிட வீரியம் மிகுதியுள்ளதாக இருக்கிறது. உப்புக் கரைசலின் கார அமிலத் தன்மையை இக் கொள்கை எப்படி விளக்குகிறது ?

சோடியம் அசெட்டேட், கரைசல் நீரால் பகுக்கப்பட்டு, காரத்தன்மை உடையதாக இருக்கிறது என்று பழைய முறையில் விளக்குகிறோம். இதையே பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி கொள்கைப்படி, அசெட்டேட் அயனி ஒரு வீரியமுள்ள உப்புமூலமாதலால் காரத்தன்மையுடையதாக இருக்கிறது என விளக்கலாம்.

ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசல் அமிலமாக இருக்கிறது. இதற்கும் பழைய முறையில் நீரால் பகுப்பதையே காரணம் காட்டுகிறோம். பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி கொள்கைப்படி, ஃபெர்ரிக் அயனி (Fe^{+++}) ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடின் இணை அமிலமாகும். ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு ஒரு வீரியம் குறைந்த உப்புமூலம். ஆகையால், அதன் இணை அமிலம் வீரியமுள்ளதாக இருக்கிறது.

	அமிலம்	உப்புமூலம்		அமிலத்தின் இணை உப்புமூலம்	உப்புமூலத்தின் இணை அமிலம்
1.	$CH_3\,COOH$	$+ OH^-$	$\rightarrow$	$CH_3.COO^-$	$+ H_2O$
	வீரியம் குறைவு	வீரியம் உள்ளது		வீரியம் அதிகம்	வீரியம் குறைவு
2.	$3\,H_3O^+$	$+ Fe(OH)_3$	$\rightarrow$	$6\,H_2O$	$+ Fe^{+++}$
	வீரியமுள்ளது	வீரியம் குறைவு		வீரியம் குறைவு	வீரியம் அதிகம்

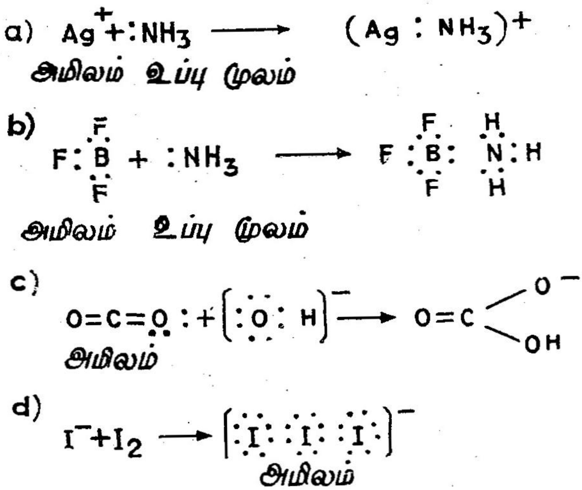
லூயியின் அமில-உப்புமூலக் கொள்கை (Lewis Concept of Acids and Bases)

1923ஆம் ஆண்டிலேயே, ஜி. என். லூயி என்பவர், அமில, உப்புமூலத்தைப் பற்றி ஒரு புதிய வரைவிலக்கணத்தைக் கொடுத்தார். அதனுடைய முக்கியத்துவத்தை 1938ஆம் ஆண்டிற்குப் பிறகுதான் உணர ஆரம்பித்தார்கள். அவர் கொள்கைப்படி,

'அமிலம் என்பது எலெக்ட்ரானைப் பெற்றுக்கொள்ளும் இயல்புடைய பொருள் (Acceptor); உப்புமூலம் என்பது எலெக்ட்ரானை மற்றவற்றுக்குக் கொடுக்கும் இயல்புடைய பொருள் (Donar)'.

1. **லூயி அமிலங்கள்:** இந்தக் கொள்கைப்படி (a) நேர் மின்னேற்ற அயனிகள், (b) வெளியிலே எட்டுக்கும் குறைவான எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்ற மூலக்கூறுகள், (c) இரட்டைப் பிணைப்புள்ள மூலக்கூறுகள் (இதில் C=C இணைப்புச் சேராது), (d) எட்டு எலெக்ட்ரான்களுக்குமேல் வைத்திருக்கும் நடுவில் உள்ள உப்பீனி (Halogen) அணுக்கள் — இவைகளெல்லாம் அமிலங்கள் ஆகும்.

(உ-ம்):



லூயி அமிலத்துக்கு மறுபெயர் எலெக்ட்ரான் கவர் கரணி (Electrophilic reagent) என்பதாகும்.

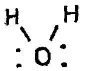
2. **லூயி உப்புமூலங்கள்:** (a) எதிர்மின் அயனிகள்; (b) C=C பிணைப்புள்ள மூலக்கூறுகள்; (c) பகிர்ந்துகொள்ளாத இரட்டை எலெக்ட்ரான்களை (Unshared electron pairs) இரண்டாகவோ அல்லது குறைவாகவோ கொண்ட மூலக்கூறுகள். இவைகள் லூயி உப்பு மூலங்கள் ஆகும்.

(a) $[:\ddot{F}:]^- + BF_3 \longrightarrow BF_4$

உப்பு மூலம் அமிலம்

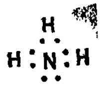
(b) போரான் டிரைஃப்ளூரைடு (BF_3), அலுமினியம் புரோமைடு ($AlBr_3$), வெள்ளிப் பர்குளோரேட்டு ($AgClO_4$) என்ற லூயி அமிலங்கள் அதிகமாக பென்சீனிலும் ஆலிபைன் சேர்மங்களிலும் கரைவதிலிருந்து இரட்டைப் பிணைப்பு C=C கொண்ட மூலக்கூறுகள் உப்புமூலமாக வினைபுரிகின்றன என்று கொள்ளப்படுகிறது.

(c) $:\ddot{Ne}:$ நியான் போன்ற நான்கு பகிர்ந்துகொள்ளாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் கொண்ட பொருள்கள் நடுநிலையுடையவை. இரண்டு பகிர்ந்துகொள்ளாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள்



கொண்ட நீர் ஓர் உப்புமூலம்.

பகிர்ந்துகொள்ளாத ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டை கொண்ட மூலக்கூறு NH_3 ஒரு வீரிய உப்புமூலம்.



லூயி உப்புமூலங்களைக் கருக்கவர் கரணி (Nucleophilic reagent) என்றும் அழைக்கலாம்.

அனேகப் பொருள்களில் லூயியின் கொள்கையும் பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி கொள்கையும் ஒத்திருக்கின்றன. லூயி கொள்கை எல்லாக் கரைப்பான்களுக்கும் (Solvents) பொருந்தும். கரைசலில்மாத்திரமல்லாது திடப்பொருள்களுக்கிடையேயும் திரவப்பொருள்களுக்கிடையேயும் நடைபெறும் வினைகளுக்கும் இக்கொள்கை பொருந்தும். பிரான்ஸ்டெட்-லவுரி கொள்கை என்பது லூயி கொள்கையின் ஒரு பகுதியே என்றும் கொள்ளலாம். உலோக இயலிலும் (Metallurgy) பீங்கான் இயலிலும் (Ceramics) அதிக வெப்ப நிலையில் நடக்கும் வினைகளுக்கும் லூயி கொள்கை பொருந்தும்.

லூயி கொள்கைக்குப் பிறகு, 1939ஆம் ஆண்டில், ஊசனோவிச் (Usanovich) என்பவர், அமில-உப்புமூலங்களைப் பற்றிய கொள்கையை வெளியிட்டார். இதற்கு நேர்மின் - எதிர்மின் கொள்கை (Positive-negative theory) எனப் பெயர்.

அமில-காரக் கொள்கையின் சுருக்கம்
(Acid-Base Theory—Summary)

காரத்தன்மை (Basicity) என்னும் பெயர் தனிமங்களின் பலதரப்பட்ட பண்புகளுக்கும் உப்புகளின் பண்புகளுக்கும் பயன்படுத்தப்பட்டுவருகிறது. தனிமங்கள் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தின்பொழுது எலெக்ட்ரான்களை இழக்கின்றன. சில உலோக உப்புகள் நீரால் பகுக்கப்படுகின்றன. சில ஆக்சிஜனைக் கொண்ட உப்புகள் சூடுபடுத்தினால் சிதைகின்றன. இவைகள் யாவற்றையும் எலெக்ட்ரான் அல்லது எதிர்மின் அயனியின் நீக்கத்தினாலோ அல்லது ஏற்றத்தினாலோ நடைபெறுகின்றன என விளக்கலாம். ஊசனோவிச் என்பவர், எலெக்ட்ரான் கோட்பாட்டின் அடிப்படையில், இந்த வினைகளை அமில-காரக் கொள்கையின்கீழ்க் கொண்டுவந்தார். எலெக்ட்ரான் அல்லது எதிர்மின் அயனியை வசீகரிக்கும் தன்மையை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஓர் அயனி அல்லது தனிமத்தின் காரத்தன்மை அளக்கப்படுகிறது. இம் முறையில் பலதரப்பட்ட வேதிவினைகள் அமில-காரக் கொள்கையின்கீழ் விளக்கப்படுகின்றன.

அமில - காரக் கொள்கையும் ஆக்சிஜன் ஏற்ற - ஒடுக்கமும் (Acid-Base Theory and Oxidation-reduction)

இதை பிரான்ஸ்டெட் (Bronsted) விதிப்படி முதலில் கவனிக்கலாம்.

$$\text{அமிலம்} \rightleftharpoons \text{காரம்} + \text{புரோட்டான்}$$

$$\text{ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி} \rightleftharpoons \text{ஆக்சிஜன் ஏற்றி} + \text{எலெக்ட்ரான்}$$

இதை வேறு விதமாகவும் எழுதலாம் :

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

$$\text{ஒடுக்கி}_1 + \text{ஆக்சிஜன் ஏற்றம்}_2 \rightleftharpoons \text{ஆக்சிஜன் ஏற்றம்}_1 + \text{ஒடுக்கி}_2$$

பிரான்ஸ்டெட் அமில-காரக் கொள்கையில் புரோட்டானின் இடமாற்றம் ஏற்படுகிறது. நவீன ஆக்ஸிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்கக் கொள்கையில் எலெக்ட்ரான் இடமாற்றம் அடைகிறது. இதிலிருந்து, இவ்விரண்டு கொள்கைகளுக்கும் உள்ள ஒற்றுமையும், அவைகளை வெப்ப இயக்கவியலின் (Thermodynamics) அடிப்படையில் விளக்குதலின் ஒற்றுமையும் தெளிவாகிறது. இவ்விரண்டிற்கும் உள்ள ஒற்றுமையை மேலும் வெளிக்கொணர லூயி கொள்கையைக் கீழ்க்காணுமாறு பயன்படுத்தலாம்.

லூயியின் அமில-காரக் கொள்கையின்படி, அமில-கார வினைகளில் எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் ஆயப்பிணைப்பால் (Co-ordinate bond) பகிர்ந்துகொள்ளப்பட்டிருக்கின்றன. ஆக்சிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளில் எலெக்ட்ரான்கள் முழுவதுமாக இடமாற்றம் செய்யப் பயன்படுகின்றன. ஆகையால், இவ்விரண்டுக்குமுள்ள வேறுபாடு அதிகமல்ல. எலெக்ட்ரான் கவர் பண்பின் (Electrophilic character) பிரதிபலிப்பே அமிலத் தன்மையும் ஆக்சிஜன் ஏற்றமுமாகும். அமிலங்கள் எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளைக் கவரும் தன்மையன; ஆக்சிஜன் ஏற்றிகள் எலெக்ட்ரான்களை ஏற்றுக்கொள்ளும் தன்மை வாய்ந்தவை. உதாரணமாக, சில்வர் அயனியை எடுத்துக்கொள்வோம். அமோனியாபோன்ற காரங்களின் முன்னிலையில் சில்வர் அயனி அமிலத்தைப்போல் நடந்துகொள்கிறது. சிங்க்போன்ற ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியுடன் சில்வர் அயனி ஓர் ஆக்சிஜன் ஏற்றியாக நடந்துகொள்கிறது. இவ்விரண்டு வினைகளிலும் சில்வர் அயனி எலெக்ட்ரான்களைக் கவருகின்றது. அடுத்து சல்ஃபர் அயனியை எடுத்துக்கொள்வோம். நீருடன் வினைபுரியும்போது காரத்தைப் போல நடந்துகொள்கிறது. பர்மாங்கனேட் போன்ற ஆக்சிஜன் ஏற்றி அயனியுடன் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாக நடந்துகொள்கிறது. இவ்விரண்டு வினைகளிலும் ஓர் ஒற்றுமையுண்டு. அதாவது, சல்ஃபைடு அயனி, எலெக்ட்ரான் இரட்டையை வழங்குகிறது (Donate). ஊசனோவிச் (Usonovich) தமது அமில - காரக் கொள்கையால் இவ்வொற்றுமையை மேலும் வலியுறுத்துகிறார்.

அதிக வெப்ப நிலையில் அமில-கார உறவுகள்

நாம் அடிக்கடி விவாதிக்கும் வினைகள் யாவும் சாதாரண வெப்ப நிலையிலும் சற்றுக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலும் நடைபெறுகின்றன. 'ஓனியம்' உப்புகள் அவைகளுக்குரிய கரை

சல்களில் உயர் வெப்பநிலையில் அமிலத்தைப்போல் நடந்து கொள்கின்றன. உதாரணமாக, உருகிய அமோனியம் நைட்ரேட்டானது உலோக ஆக்ஸைடுகளையும், ஹைட்ராக்ஸைடுகளையும், கார்பனேட்டுகளையும் கரைக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலத்தைப்போல் அனேக உலோகங்களில் ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்கிறது. அதை உயர்வெப்ப நைட்ரிக் அமிலம் எனக் கருதலாம். உருகிய அமோனியம் நைட்ரேட்டும் உருகிய அமோனியம் குளோரைடும் சேர்ந்த கலவையானது உயர்வெப்ப இராஜத் திராவகம் (Aqua regia) போல் நடந்துகொள்கிறது. அமோனியம் குளோரைடு உயர் வெப்பநிலையில் சோல்டர் இளக்கியாகப் (Solder flux) பயன்படுத்தப்படுகிறது. நீரால் பகுக்கக்கூடிய நீருடைய (Hydrated) உலோகக் குளோரைடுகளிலிருந்து நீரை நீக்க உருகிய அமோனியம் குளோரைடைப் பயன்படுத்துகிறார்கள். தனிம ஆக்சைடுகளை உருகிய அமோனியம் குளோரைடுடன் வினை புரியச் செய்து, ஆவியாக மாறாத நீரற்ற குளோரைடுகளை (முக்கியமாக அருமண் உலோகக் குளோரைடுகளை)த் தயாரிக்கலாம். இந்த வினைகளையெல்லாம் பிரான்ஸ்டெட்-லெளரி கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்கலாம். ஏனெனில், அமோனியம் உப்புகளில் புரோட்டான் உண்டு.

மேலே கூறியவைகளைத் தவிர வேறு சில உயர்வெப்ப வினைகளில் புரோட்டான் கொண்ட பொருள்கள் இல்லாமலேயே இம்மாதிரி வினைகள் ஏற்படுகின்றன. இவைகளை லூயி கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்க வேண்டும். வெண்கார மணிச் (Borax bead) சோதனையிலும், பாஸ்ஃபேட் மணிச் சோதனையிலும், கண்ணாடி, சிமென்ட், பீங்கான் உற்பத்தியிலும் இம்மாதிரி வினைகளைக் காணலாம். உலோகக் கார்பனேட்டு, உலோக சல்ஃபேட்டு முதலியவை காரமாகவும்; அலுமினியம் டிரை ஆக்சைடு, போராக்ஸ், பாஸ்ஃபேட்டு முதலியவை அமிலமாகவும் வினையில் கலந்துகொள்கின்றன. காரமாக எடுத்துக் கொண்டவை எலெக்ட்ரான்களைப் பூரிதமாகக் கொண்ட எதிர்மின் அயனிகளாகும். அமிலமாக எடுத்துக்கொண்டவை யாவும் எலெக்ட்ரான்களைப் பெற ஏதுவான அணுக்களைக் கொண்ட அயனி அல்லது மூலக்கூறாகும். இந்த வினைகள் மேலே விவரித்ததுபோல அவ்வளவு சுலபமானவை அல்ல. சிலிகாபோன்ற அமில ஆக்சைடுகள் பல படிகளில் மிகப் பெரிய மூலக்கூறாக முதலில் இருக்கின்றன; பிறகு உயர் வெப்பநிலையில் சிதைந்து எளிய மூலக்கூறாக மாறுகின்றன. இம்மாற்றத்தைக் கொடுக்க உதவுவது வீரியமுள்ள எதிர்மின் அயனிக்காரங்களாகும் (Anion base). தற்பொழுது ஆய்வுக்கூடங்களில் அநேக விதமான உயர்

வெப்ப அமில-கார வினைகள் நடைபெறுகின்றன. இதுவரை அவைகளை வகைப்படுத்திப் பௌதிக வேதியியலின் அடிப்படையில் விளக்கவில்லை. இவைகள் யாவும் பீங்கான் செய்முறையிலும் உலோக இயலிலும் காணப்படுகின்றன.

வாயுநிலையில் அமில-கார வினைகள்

வாயு நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜன், வாயு நிலையிலுள்ள அமோனியாவுடன் கலக்கும்போது புரோட்டான் இடமாற்றம் ஏற்பட்டுச் சேர்க்கை நடைபெறுகிறது. இதை பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்கலாம்; வேறு சில வினைகளை லூயியின் விதிப்படியும் விளக்கலாம். உதாரணமாக, டிரைமிதைல் போரானும் அமோனியாவும் சேர்ந்து சேர்மத்தை விளைவிப்பது.

அமில-கார வினைவேக மாற்றிகள்

இதைப் பற்றி விளக்கமாக முன்னமே கூறப்பட்டுள்ளது. எஸ்டரை நீரால் பகுக்கும்போது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் போன்ற அமிலங்கள் வினைவேக மாற்றிகளாக உள்ளன. எஸ்டரை அமோனியா கரைசலில் அமோனியாவால் பகுக்கும்பொழுது (Ammonolysis) அமோனியா உப்புகள் வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுகின்றன. இவை இரண்டையும் பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி விதியால் விளக்கலாம். ஆனால், லூயி கொள்கையால் விளக்கப்படக்கூடிய அமில-கார வினைவேக மாற்றிகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

வினைகள்	வினைவேக மாற்றிகள்
ஃப்ரிடல்-கிராப்ட்ஸ் வினை	— BF_3, $AlCl_3$, HF, H_2SO_4
ஹாலஜனேஷன்	— $FeBr_3$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, SnCl
கானிசாரோ	— $Al(OR)_3$
	வினைவேக மாற்றிகள் (காரங்கள்)
கானிசாரோ	— OH^-
கிளைசன்	— $OC_2H_5^-$
பென்சாயின் கண்டென்சேஷன்	— CN^-
ஆல்டால் கண்டென்சேஷன்	— CH_3COO^- (Pyridine)

வினாக்கள்

1. அமில-உப்புமூலங்களைப் பற்றிய நவீனக் கொள்கைகளைப் பற்றி எழுதுக.

2. அமிலங்கள், காரங்களின் ஒப்பு வீரியத்தைக் கண்டு பிடிக்கக் கையாளும் முறைகளை விவரி. அமிலங்களின் வீரியம் என்றால் என்ன ?

3. நிறங்காட்டி (**Colour indicator**) என்றால் என்ன ? நிறங் காட்டிகளின் நிறமாற்றக் கொள்கையை ஃபினால்ப்தாலினையும் மிதைல் ஆரஞ்சையும் மாதிரிக்கு எடுத்துக்கொண்டு விளக்குக.

4. கீழ்வரும் தரம்பார்த்தலில் எந்த நிறங்காட்டியைப் பயன் படுத்தவேண்டும் ? காரணத்துடன் விளக்குக.

(a) வீரிய அமிலமும் வீரிய காரமும்; (b) வீரிய அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் ; (c) வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும்; (d) வீரியமற்ற அமிலமும் வீரிய காரமும்.

5. கீழே கொடுத்தவற்றை விளக்குக :

(a) வீரிய அமிலத்தையும் வீரியமற்ற காரத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது ஃபினால்ப்தாலினைப் பயன்படுத்தக்கூடாது. ஏன் ?

(b) ஆக்சாலிக் அமிலத்தையும் சோடியம் ஹைட்ராக் சைடு கரைசலையும் தரம்பார்க்கும்போது மிதைல் ஆரஞ்சு நிறங் காட்டியைப் பயன்படுத்தக்கூடாது.

(c) அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது குறிப்பான முடிவுநிலை (**Sharp end point**) கிடைப்பதில்லை. ஏன் ?

(d) ஃபினால்ப்தாலின் கொண்ட அமோனியா கரைசலின் நிறம், அமோனியம் குளோரைடு உப்பைப் போட்டால் மறைவது ஏன் ?

(e) சோடியம் பைகார்பனேட்டு கரைசல், லிட்மஸ் தாளுக்குக் காரத்தைப் போலவும் ஃபினால்ப்தாலினுக்கு நடுநிலை போலவும் காணப்படுவது ஏன் ?

6. அதிக வெப்பநிலையில் அமில, காரங்களின் உறவுநிலையை விளக்குக.

7. அமில-காரத்திற்கும் ஆக்சிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்கத்திற்கும் உள்ள ஒற்றுமை, வேற்றுமை யாவை ?

9. தனி உறுப்புகள்
(Free Radicals)

நிலையான தனி உறுப்புகள் (Stable Free Radicals)

1900ஆம் ஆண்டில் எம். கோம்பர்க் (M. Gombberg) *என்பவர் முதன் முதலில் டிரைபினைல் மிதைல்* $(C_6H_5)_3$ C· *எனும் தனி உறுப்பைக் கண்டுபிடித்தார். இதுவே முதன் முதலாகப் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட தனி உறுப்புமாகும்.*

இதை அவர் எதிர்பாராதவிதமாகக் கண்டுபிடித்தார். அவர் ஹெக்சாபினைல் ஈதேன் என்ற அங்ககப் பொருளைத் தயாரிக்க டிரைபினைல் மிதைல் குளோரைடையும் வெள்ளித் தூளையும் காற்றில்லாத குடுவையில் சேர்த்து வடித்தார். ஆனால், கிடைத்த பொருளோ ஹைட்ரோகார்பனான ஹெக்சாபினைல் ஈதேனுடைய குணங்கள் உடையதாக இல்லை. கிடைத்த பொருளின் மூலக்கூறு எடை 415; ஹெக்சாபினைல் ஈதேனின் மூலக்கூறு எடை 486. மேலும், கிடைத்த பொருளை பென்சீனில் கரைத்தால் சில வினாடிகளுக்குள் மஞ்சளாக மாறிவிடுகிறது. ஆக்ஸிஜன், நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு, அயொடின் போன்ற பொருள்களை பென்சீன் கரைசல் ஏற்றுக்கொள்கிறது. இவைகளெல்லாம் ஹைட்ரோ கார்பனின் குணங்கள் அல்ல. கோம்பர்க், ஹெக்சாபினைல் மிதேனையே எடுத்து பென்சீனில் கரைத்தபோது, அது டிரைபினைல் மிதைல் தனி உறுப்பாக மாறுவதைச் சோதனை மூலம் அறிந்தார்.

$$(C_6H_5)_3\,C{-}C\,(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2\,(C_6H_5)C\cdot$$

குறிப்பு: *புள்ளி ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காட்டுகிறது.*

டிரை அரைல் மிதைல் தனி உறுப்புகள் தயாரிப்பு முறை

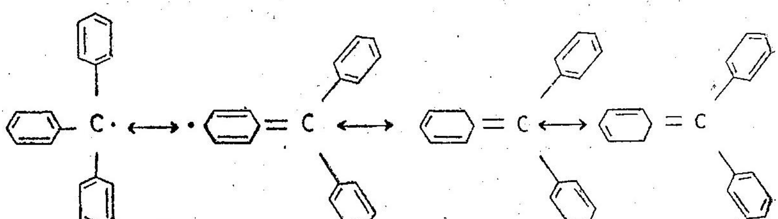
1. டிரை அரைல் மிதைல் குளோரைடை வெள்ளி உலோகப் பவுடருடன் அல்லது மற்றத் தகுந்த உலோகப் பவுடருடன் சேர்த்துக் காய்ச்சலாம். இதிலிருந்து டிரைஅரைல் மிதைல் உறுப்புகள் வெளிவருகின்றன.

2. டிரை அரைல் மிதைல் உப்புகளை ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியுடன் (Reducing agent) வினைபுரியச் செய்வதால் இத் தனி உறுப்புகளைப் பெறலாம்.

தனி உறுப்பின் நிலையான தன்மை

தனி உறுப்புகளின் நிலையான தன்மையை (a) உடன்-இசைவு (Resonance) அடிப்படையிலும், (b) கொள்ளிடத் தடை (Steric hindrance) அடிப்படையிலும் விளக்கலாம்.

(a) **உடன்-இசைவு:** $(C_6H_5)_3\ C^{\cdot}$ஐ எடுத்துக்கொண்டால், புள்ளி, ஒற்றை எலெக்ட்ரானைக் காட்டுகிறது. இது ஒவ்வொரு பினைல் பிரிவுக்கும் ஆர்த்தோ அல்லது பாரா இடத்தில் இருக்க வல்லது: மூன்று பினைல் பிரிவிலும், ஆர்த்தோ-பாரா இடங்களிலும், வெளியிலும் உடன்-இசைவு புரிகிறது. இம்மாதிரியாகப் பத்து உள்ளமைப்புகளில் டிரைபினைல் மிதைல் உறுப்புகள் இருக்கலாம். இவைகளில் சில கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. ஒரு பினைல் பிரிவைமாத்திரம் எடுத்துக்கொண்டால்,



1 2 3

மேலே கூறப்பட்ட மூன்று இடங்களிலும் தனி எலெக்ட்ரான் உடனிசைவு புரியலாம். இம்மாதிரி 3 பினைல் பிரிவுக்கும் 9 உள்ளமைப்புகளும், தனியாக நடு C-யுடன் எலெக்ட்ரான் இருக்கும்பொழுது ஓர் உள்ளமைப்பும் சேர்ந்து மொத்தம் 10 உள்ளமைப்புகள் இருக்கின்றன.

C—C பிணைப்பை முரிக்கத் தேவையான ஆற்றல் 85 கி. காலரி/மோல். ஒரு $(C_6H_5)_3C\cdot$ டிரைபினைல் மிதைல் தனி உறுப்பை எடுத்துக்கொண்டால், அதன் உடன் - இசைவு ஆற்றல் (Resonance energy) 38 கி. காலரி. இரண்டு தனி உறுப்புக்கு $2 \times 38 = 76$ கி. காலரியாகும். பிணைபபை முரிக்கத் தேவையான ஆற்றலான 85-ம் சற்றேறக்குறைய நெருங்கியே இருப்பதால், அந்தப் பிணைப்பு முரிக்கப்பட்டுத் தனி உறுப்பாக இயங்கவல்லது எனலாம்.

ஹெக்சாக்சினையில் ஈதேன் (Hexaxenyl ethane), மேலே கூறியுள்ள சேர்மத்தைவிட வெகு சுலபமாகப் பிரிந்து, இரண்டு டிரைக்சினையில் மிதைல் தனி உறுப்புகளைக் கொடுக்கிறது. ஒற்றை எலெக்ட்ரான் டிரைக்சினையில் மிதைல் தனி உறுப்பு 19 இடங்களில் உடன்-இசைவு புரியலாம். ஆகையால், அதன் உடன்-இசைவு ஆற்றல் 44 கி. காலரியாகும். இரண்டு தனி உறுப்புக்கு $2 \times 44 = 88$ கி. காலரி. இது C—C பிணைப்பை முரிக்கத் தேவையான ஆற்றலான 85 கி. காலரியைவிட அதிகம். ஆகையால்தான், முரிவு வெகு சீக்கிரத்தில் நடந்து தனி உறுப்பும் நிலையான தன்மையைப் பெற்றிருக்கிறது.

(b) கொள்ளிடத் தடை: $H_3C—CH_3$ ஈதேனில் இரண்டு மிதைல் பிரிவுகள் இருக்கின்றன. இந்த இரண்டு மிதைல் பிரிவுகளையும பிரிக்கமுடியாது. ஆனல், ஹெக்சாபினைல் ஈதேன் (Hexaphenyl ethane) வெகு விரைவில் பிரிந்து இரண்டு டிரைபினைல் மிதைல் தனி உறுப்புகளைத் தருகிறது. C—C பிணைப்பு ஈதேனில் பலமாகவும், ஹெக்சாபினைல் ஈதேனில் பலமற்றதாகவும் காணப்படுகின்றது. ஈதேனில் C—C பிணைப்பை முரிக்கத் தேவையான ஆற்றல் 85 கி. காலரியாகும். ஹெக்சாபினைல் ஈதேனில் C—C பிணைப்பை முரிக்கத் தேவையான ஆற்றல் 10 கி. காலரிதான். இதற்குக் காரணம் கொள்ளிடத் தடையே (Steric hindrance) ஆகும். ஒவ்வொரு பினைல் பிரிவும் அதிக இடத்தை அடைத்துக்கொள்ளுகிறது. இதனல் நெருக்கம் அதிகரித்து C—C பிணைப்பையே வலுவற்றதாக்கி விடுகிறது. பினைல் பிரிவுக்குப் பதிலாக அதைவிடப் பெரிய நாப்தைல் (Naphthyl) பிரிவை ஈடுசெய்தால் (Substitute) தனி உறுப்புப் பிரிகை மிகச் சீக்கிரத்தில் நடப்பதைக் காணலாம். ஹெக்சாடைபினல் ஈதேன் என்ற சேர்மம் முழுவதுமே பிரிந்து டிரைடைபினைல் மிதைல் $(C_6H_5C_6H_4)_3C\cdot$ தனி உறுப்பாகவே தான் இருக்கிறது. இதில் பிரிகை 100% ஆகும். ஈடுசெய்யப் பட்ட பிரிவின் (Group) கன அளவு அதிகமாக அதிகமாக, தனி

உறுப்பின் தனித்து நிற்கும் ஆற்றலும் அதிகமாகிறது என்பது தெளிவாக்கப்படுகிறது.

டிரை அரைல் மிதைல் தனி உறுப்பின் குணங்கள்

1. ஹெக்சாபினைல் ஈதேனின் பென்சீன் கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு நீர்க்க நீர்க்க (Dilute), அதிகத் தனி உறுப்புகள் உண்டாகின்றன.

2. வெப்பநிலை அதிகரித்தாலும் ஹெக்சாபினைல் ஈதேனின் பிரிகை அதிகமாகி, அதிகத் தனி உறுப்புகள் வெளிவருகின்றன.

3. அவைகள் வெளிக்காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் கலந்து பர்ஆக்ஸைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3\,COOC\,(C_6H_5)_3$$

டிரைபினைல் மிதைல் பர்ஆக்ஸைடு

4. அமிலங்களின் உதவியால் இருபடியாக்கப்படுகின்றன (Dimerise).

5. உப்பீனிகளுடன் சேர்ந்து ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன.

$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + I_2 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,CI$$

6. பிளாட்டினம் வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரோகார்பனைத் தருகின்றன.

$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + H_2 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_3CH$$

சிறிது காலமே வசிக்கும் தனி உறுப்புகள்

இவைகளை மூன்று முறையிலே தயாரிக்கலாம். அவை யாவன: (a) ஒளிவேதிப் பிரிகை (Photochemical decomposition) முறை; (b) வெப்பப் பிரிகை (Thermal decomposition) முறை; (c) உலோக ஆல்கைல்களை வெப்பத்தால் பிரித்தல் (Decomposition of metal alkyls) முறை.

(a) **ஒளிவேதிப் பிரிகை:** ஒரு மூலக்கூறு, 3000 A° அலை நீளத்தையுடைய ஒளிக்குவாண்டத்தை உட்கிரகித்துப் பிரிகை புரிகிறது என்றால், ஒரு மோல் 100 கி. காலரி வெப்பத்தை உட்கொண்டு வினைபுரிவதற்கு அது சமமாகும். ஒளி அலையின் நீளம்

குறையக் குறைய அதன் ஆற்றல் அதிகமாகும். சம வலுப் பிணைப்பை (Covalent bond) முறிக்க இந்த ஆற்றல் போதுமானது.

(i) அசெட்டோன் வாயுவை எடுத்துக்கொண்டு புற-ஊதா (Ultraviolet) ஒளிக்கதிர்களைப் பாய்ச்சினால் மிதைல் தனி உறுப்புக் கிடைக்கப்பெறுகிறது. வினைப்பொருளை டெல்லூரியம் ஆடி (Mirror) வழியாகச் செலுத்தினால் டெல்லூரியம் மறைகிறது. மறைந்தவுடன் வெளிவரும் பொருள் டைமிதைல் டெலலூரியம் என்ற சேர்மமாகும். இதனால் மிதைல் தனி உறுப்புகள் கிடைத்திருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. இதுபோலவே மிதைல் ஈதைல் கீட்டோனை ஒளிவேதிப் பிரிகைக்கு உட்படுத்தினால் ஈதேன், புரோஃபேன், பூட்டேன் முதலிய சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.

$$CH_3—CO—C_2H_5 \xrightarrow{h\gamma} CH_3CO\cdot + C_2H_5$$

புள்ளி தனி எலக்ட்ரானைக் காட்டுகிறது.

$$CH_3—CO\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CO$$

$$2\,CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6$$

$$CH_3\cdot + C_2H_5\cdot \longrightarrow C_3H_8$$

$$2\,C_2H_5\cdot \longrightarrow C_4H_{10}$$

(ii) அசெட்டிக் அமிலத்தை ஒளிவேதிப் பிரிகைக்கு உட்படுத்தினால் — OH பிரிவு தனி உறுப்பாக வெளிவருகிறது.

$$CH_3—COOH \xrightarrow{h\gamma} CH_3COO\cdot + H\cdot$$

$$H\cdot + CH_3\,COOH \longrightarrow CH_3COO\cdot + H_2$$

$$H\cdot + CH_3\,COOH \longrightarrow COOH\cdot + CH_4$$

$$COOH\cdot \longrightarrow CO + OH\cdot$$

$$H\cdot + CH_3\,COO\cdot \longrightarrow CH_4 + CO_2$$

(iii) டைஆசோமிதேன் ஒளிவேதிப் பிரிகையால் மெதிலீன் தனி உறுப்பைக் கொடுக்கிறது. இது பிறகு 200°C-ல் இருபடியாகி (Dimerise) எதிலீனைக் கொடுக்கிறது.

$$CH_2N_2 \xrightarrow{h\gamma} >CH_2 + N_2$$

$$2>CH_2 \xrightarrow{200°C} CH_2—CH_2$$

(iv) அசிட்டால்டிஹைட், ஒளிவேதிப் பிரிகையால் மிதைல் தனி உறுப்பு, ஃபார்மைல் தனி உறுப்பு, கார்பன் மாேனாக்ஸைடு முதலியவைகளைத் தருகிறது.

$$CH_3—CHO \xrightarrow{h\gamma} CH_3\cdot + CHO\cdot$$

$$CH_3\cdot + CHO\cdot \longrightarrow CH_4 + CO$$

(b) **வெப்பத்தால் பிரிகை:** (i) 1933ஆம் ஆண்டில், லீர் மேக்கர்ஸ் (Leer Makers) என்பவர், ஆசோமீதேனை 400°C-க்கு வெப்பப்படுத்தி மிதைல் தனி உறுப்பைப் பெற்றார்.

$$CH_3—N=N—CH_3 \xrightarrow{400°C} 2\,CH_3\cdot + N_2$$

(ii) நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பனை (Saturated hydrocarbon) வெப்பப் பிரிகைக்கு உட்படுத்தினால் முதலில் இரண்டு தனி உறுப்புகளாகப் பிரிகிறது. ஒரு தனி உறுப்பிலுள்ள ஹைட்ரஜன் மற்றத் தனி உறுப்புக்குச் சென்று அதனை நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பனாக மாற்றுகிறது. ஹைடிரஜனை இழந்த தனி உறுப்பு ஓர் ஆலிஃபைனாக மாறிவிடுகிறது.

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3\cdot + CH_3—CH_2\cdot$$

புரோஃபேன்

$$CH_3\cdot + CH_3—CH_2\cdot \longrightarrow CH_4 + CH_2=CH_2$$

எதிலீன்

குறிப்பு: பிளத்தல் (Cracking) முறை மேலே காட்டிய முறைக்கு ஒப்பானது. ஏரோப்ளேன், கார் போன்ற அகதகன

எஞ்சின்கள் (Internal combustion engines), குறைந்த கொதிநிலையுள்ள ஹெக்சேன், ஹெப்டேன், ஆக்டேன் போன்ற ஹைட்ரோகார்பன்களைக் கொண்ட பெட்ரோலைப் பயன்படுத்துகின்றன. உலகிலேயே அதிகமாகக் கிடைக்கும் பொருள்களான கிரோசின், குருடு பெட்ரோல் முதலியவை அதிகக் கொதிநிலையுள்ள ஹைட்ரோகார்பன்களைக் கொண்டவை. இவற்றைக் குறைந்த கொதிநிலையுள்ள, அதிகப் பயனுள்ள பெட்ரோலாக மாற்ற மேலே கண்ட வெப்பப் பிரிகை முறையைக் கையாளுகிறார்கள். இதைச் சாதாரண அழுத்தத்தில் சுமார் 500°C-ல் கையாளுகிறார்கள். பிளத்தல் (Cracking) ஒரு தனி உறுப்பு வினையாகும்.

$$C_8H_{18} \longrightarrow 2\,C_4H_9\cdot$$

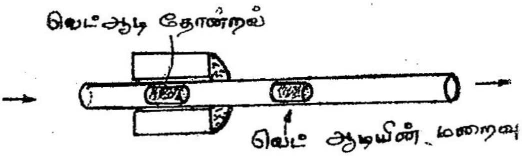
n-ஆக்டேன்

$$2\,C_4H_9\cdot \longrightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$

பூட்டேன் பூட்டீன்

(iii) ரைஸ் (Rice) என்பவரும் அவரது கூட்டாளிகளும், பாரஃபின் ஹைட்ரோகார்பன்களை எடுத்துக்கொண்டு, 800°C—1000°C என்ற வெப்பநிலையில் சிதைத்து, வெளிவந்த விளை பொருளை இரசத்துடன் (Mercury) வினைபுரியச் செய்தார்கள். இந்த இரசச் சேர்மத்தைப் பிறகு பகுத்துப் பார்த்ததில், இரசத்துடன் சேர்ந்திருந்தது மிதைல் தனி உறுப்பு என்பது நிரூபிக்கப்பட்டது. எந்த ஹைட்ரோகார்பனை எடுத்துக்கொண்டாலும் மிதைல் பிரிவே இருப்பதைக் கண்டார்கள்.

(c) **உலோக ஆல்கைல்களை வெப்பத்தால் பிரித்தல்** : 1929ஆம் ஆண்டில் எஃப். பானத் (F. Panath) என்ற ஜெர்மானியர்



படம் 9-1

பானத்தின் நிலையற்ற மிதைல் தனி உறுப்புக் கண்டுபிடிப்பு.

முதன் முதலில் ஆல்கைல் தனி உறுப்புகளைக் கண்டறிந்தார். அவைகளின் வாழ்வு சிறிது நேரமே. ஒரு குவார்ட்ஸ் குழாயை எடுத்துக்கொண்டு அதன் வழியாக ஹைட்ரஜன் வாயுவைச் செலுத்தினார் (படம் 9-1). பிறகு குறைந்த அழுத்தத்தில் அதன் வழியாகவே டெட்ராமிதைல் லெட் $[Pb(CH_3)_4]$ என்ற சேர்மத்தின் வாயுவையும் கடத்தி, ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் படத்தில் காட்டியபடி, 600°C—800°C-க்குச் சூடுபடுத்தினார். சூடுபடுத்தப்பட்ட இடத்தில் ஒரு லெட் ஆடி (Lead mirror) படிந்திருந்தது. வெளிவரும் வாயுவில் ஈதேன் (C_2H_6) இருந்தது. பிறகு சூடுபடுத்தும் இடம் சற்று வாயுவுக்கு எதிர்த்திசையில் தள்ளிவைக்கப்பட்டது. அப்பொழுது அந்த இடத்தில் ஒரு லெட் ஆடி ஏற்பட்டுப் பழைய லெட் ஆடி மறைந்துவிட்டது. வெளிவரும் வாயுவில் டெட்ராமிதைல் லெட்டும் காணப்பட்டது. இதற்குக் காரணம் என்ன ?

H_2, CH_4, C_2H_6, $CH_2 = CH_2$, $CH \equiv CH$ போன்ற சேர்மங்கள் லெட் ஆடியை ஒன்றும் செய்யா. ஆகையால், பானத்தின் முடிவு, டெட்ராமிதைல் லெட் சூடுபடுத்தப்பட்டால் லெட்டாகவும் மிதைல் தனி உறுப்பாகவும் மாறுகிறது என்பதே. இந்த மிதைல் தனி உறுப்பே முன்னுள் தோன்றிய லெட் ஆடியுடன் வினைபுரிந்து டெட்ராமிதைல் லெட்டைக் கொடுத்திருக்கிறது. இதுவே கடைசியில் வெளிவந்தது.

ஆடி தோன்றல் : $Pb(CH_3)_4 \xrightarrow{600°—800°C} Pb + 4CH_3^{\cdot}$

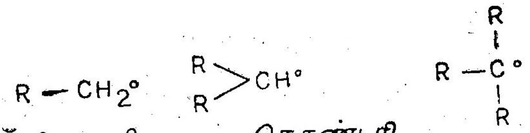
ஈதேன் தோன்றல் : $2\ CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$

ஆடி நீக்கல் : $4\ CH_3^{\cdot} + Pb \longrightarrow Pb(CH_3)_4$

லெட் ஆடி மறையும் வேகத்தையும் ஹைட்ரஜன் வாயு குழாயுக்குள் செல்லும் வேகத்தையும் வைத்துக்கொண்டு பானத், மிதைல் தனி உறுப்பின் அரைவாழ்வு நேரத்தை (Half-life period) 0·006 வினாடி என்று கண்டுபிடித்தார்.

ஆல்கைல் தனி உறுப்புகளைப் பிரைமரி, செகண்டரி, டர்டியரி என மூன்று மாதிரியாகப் பிரிக்கலாம்.

இவைகளில் டர்டியரி தனி உறுப்பு அதிக நிலையுள்ள தன்மையது (Stable nature). இரண்டாவதாக அதிக நிலையுள்ள தன்மையுடையது செகண்டரி தனி உறுப்பாகும். இறுதி



பிரைமரி தனி உறுப்பு   செகண்டரி தனி உறுப்பு   டர்டியரி தனி உறுப்பு

நிலைத் தன்மையுடையது பிரைமரி தனி உறுப்பேயாகும். மேலும், டர்டியரி தனி உறுப்பு மிகச் சுலபமாகக் கிடைக்கப் பெறலாம். இரண்டாவதாக செகண்டரி தனி உறுப்பும், மூன்றுவதாகப் பிரைமரி தனி உறுப்பும் இத்தன்மை வரிசையில் உள்ளன. டர்டியரி ஆல்கைல் தனி உறுப்பில் ஹைப்பர்காஞ்சுகேஷன் (Hyperconjugation) என்ற உடனிசைவு இருப்பதால் அதன் நிலைத்தன்மை அதிகமாக உள்ளது.

சேர்மம்	பிணைப்பு ஆற்றல் கி. காலரி/மோல்
பிரைமரி — $CH_3 \cdot CH_2—H$	98
செகண்டரி — $(CH_3)_2\ CH—H$	89
டர்டியரி — $(CH_3)_3C—H$	85

குறிப்பு : அநேகமாக இந்தத் தனி உறுப்புகளெல்லாம் முக்கோண Sp^2 இனக்கலப்பு ஆக்கல் (Trigonal Sp^2 hybridisation) உள்ளமைப்பில்தான் இருக்கின்றன.

குறைந்த வாழ்வுள்ள தனி உறுப்புகளின் குணங்கள்

இந்த உறுப்புகளில் தனி எலெக்ட்ரான் இருக்கிறது. இவை மிகுந்த வினையாற்றல் உள்ளவை. தனி உறுப்புகளைத் தனியாகப் பிரித்தெடுப்பது கடினம். n-புடைல், n-புரோஃபைல் போன்ற பெரிய தனி உறுப்புகள் அதிக வெப்பநிலையில் மிகவும் நிலையற்ற தன்மையை உடையவை.

அழுத்தம் குறைவாகவும் வெப்பநிலை குறைவாகவும் இருக்கும்பொழுது இவை சுவரில் மோதி இருபடியாக்கப்படுகின்றன (Dimerisation).

$$2\ CH_3 \cdot \longrightarrow CH_3—CH_3$$

மிதைல்   ஈதேன்

$$2\,CH_3\cdot CH_2\cdot \longrightarrow CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3$$
ஈதைல் n-பூட்டேன்

இந்தத் தனி உறுப்புகள் லெட், இரசம், துத்தநாகம், ஆன்டிமோனி, பிஸ்மத், டெல்லூரியம் போன்ற உலோகத் தூள்களுடன் வினைபுரிந்து உலோக ஆல்கைல்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$4\,CH_3\cdot + Pb \longrightarrow (CH_3)_4\,Pb$$

$$2\,CH_3\cdot + Hg \longrightarrow (CH_3)_2\,Hg$$

இக் குணத்தைப் பயன்படுத்தித் தனி உறுப்புகளைக் கண்டுபிடிக்கிறார்கள். அவைகளின் அரைவாழ்வு நேரமும் இக் குணத்தைக் கொண்டே அறியப்படுகிறது.

வினை வழிமுறையில் தனி உறுப்புகள் (Reaction Mechanism and Free Radicals)

முக்கியமாக அங்ககச் சேர்மங்களின் வினையின்பொழுது இருக்கும் பிணைப்புகள் அறுபட்டுப் புதுப் பிணைப்புகள் உண்டாகின்றன. இவை எப்படி உண்டாகின்றன? இதற்கு விடையளிப்பதே வினை வழிமுறையாகும் (Reaction mechanism). பிணைப்பு மூன்று வழிகளிலே பிளக்கப்படலாம் எனக் கண்டறிந்திருக்கிறார்கள்.

1. **சம பிளப்பு** (Homolytic cleavage)

$$H_3C : X \longrightarrow H_3C\cdot + \cdot X$$
மிதைல் தனி உறுப்பு   தனி அணு

2- **சமமற்ற பிளப்பு** (Heterolytic cleavage)

(a) $H_3C : X \longrightarrow H_3C^+ + :X^-$
மிதைல் கார்போனியம் அயனி   எதிர்மின் அயனி

(b) $H_3C : X \longrightarrow H_3C:^- + X^+$
கார்பேன் அயனி   நேர்மின் அயனி

முதல் பிளப்பில் தனி உறுப்பும் அணுவும் மின்னேற்றம் இல்லாதவை. ஆனால், ஒவ்வொன்றிலும் ஒற்றை எலெக்ட்ரான் இருக்கிறது. ஆகையால், வினைபுரிய ஆற்றல் மிக்கவை. மற்றச் சமமற்ற பிளப்புகளில் ஒன்றில் கார்பன், நேர் மின்னேற்றம் உள்ள கார்போனியம் அயனியாகவும், மற்றொன்றில் கார்பன், எதிர்மின் அயனியாகவும் இருக்கிறது. முதல் சமமற்ற பிளப்பில் கார்பனைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட்ரான்களும், இரண்டாவது சமமற்ற பிளப்பில் கார்பனைச் சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்களும் இருக்கின்றன. சமபிளப்பினால் உண்டாகும் வினை வழிமுறைக்குத் தனி உறுப்பு வழிமுறை (Free radical mechanism) என்றும், சமமற்ற பிளவினால் உண்டாகும் வினை வழிமுறைக்கு அயனி வழிமுறை (Ionic machanism) என்றும் பெயரிட்டிருக்கிறார்கள்.

	அயனி முறை	தனி உறுப்பு முறை
1.	பெரும்பாலும் கரைசலில் இவ் வினை நடைபெறுகிறது; வாயு நிலையில் இல்லை.	மின்முனை அற்ற கரைசலிலும் வாயு நிலையிலும் வினை நடைபெறுகிறது.
2.	முனையுள்ள (Polar) கரைப்பானில் நடைபெறுகிறது.	ஒளியினால் வினை வேகமாக்கப்படுகிறது. பர் ஆக்சைடு போன்றவை வினைவேகத்தை மாற்றுகின்றன.
3.	அமிலமும் காரமும் வினை வேகத்தை மாற்றுகின்றன (Catalyses).	அதிவெப்பநிலையில்தான் வினை நடைபெறுகின்றது.
4.	வினையின் வேகம் வெப்பத்தால் அதிகரிக்கப்படுகிறது. ஒளி, தனி உறுப்பு முதலியவைகளால்பாதிக்கப்படவில்லை.	சாதாரண வெப்பத்தினால் அதிகம் பாதிக்கப்படுவதில்லை. வினைபுரியும் பாத்திரத்தின் வடிவத்தை, கன அளவைப் பொறுத்துச் சில வாயுநிலை வினைகள் நடக்கின்றன.
5.	வினைபுரியும்போது ஒரே சீரான வேகத்தில் நடைபெறும்.	ஆரம்பிக்கும்பொழுது மெதுவாக ஆரம்பித்துப் பிறகு சுய வேக - மாற்றிகளால் (Autocatalysts) வேகம் மிக அதிகப்படுத்தப்படுகிறது.

ஹைட்ரோகார்பனில் குளோரினேற்றம் (Chlorination of Hydrocarbons)

இது ஒரு சங்கிலித் தொடர் வினை. இது ஒரு தனி உறுப்பினால் துவக்கப்பட்ட (Initiate) வினை. குளோரின் அணு இவ்வினையைத் தொடங்கவல்லது. குளோரின் மூலக்கூறினை வெப்பப்பிரிகை முறையிலாவது புற-ஊதாக் கதிர்களினாலாவது பிளக்க, குளோரின் அணு உண்டாகும். இதுவே வினையைத் துவக்கும். குளோரினுடன் லெட் டெட்ரா ஈதைலைச் சேர்த்தாலும் இவ்வினை துவங்கும். ஏனெனில், இது ஈதைல் தனி உறுப்பைக் கொடுக்கும். இதிலிருந்து, தனி உறுப்பானது வினையைத் துவக்கத் தேவைப்படுகிறது என்பதை உணருகிறோம்.

$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

இவ்வினைகள் மறுபடியும் மறுபடியும் திரும்ப ஒரு சங்கிலித் தொடர் வினையாகிவிடுகின்றன (Chain reaction). ஈதேனையும் குளோரினையும் சேர்த்துவைத்தால் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால், புற-ஊதா ஒளிக்கதிர்களை அக்கலவையின்மேல் செலுத்தினாலோ அல்லது அதை 250°C-க்கு வெப்பப்படுத்தினாலோதான் வினை ஆரம்பமாகிறது. ஏனெனில், அப்போதுதான் $Cl\cdot$ தனி உறுப்பு உண்டாகும். இம்மாதிரித் தனி உறுப்பினால் துவக்கப்பட்ட சங்கிலித் தொடர் வினை, தனி உறுப்பை நீக்கக்கூடிய பொருளை வினையின்பொழுது சேர்த்தால், வினையில் வேகம் குறைந்துவிடும். உதாரணமாக, ஆக்சிஜனை மேலேயுள்ள வினையில் புகுத்தினால், அது குளோரின் அணுவுடன் வினைபுரிந்து, அதைச் சேர்மமாக்கி நீக்கிவிடுகிறது; சங்கிலித் தொடர் அறுபடுகிறது.

பர் ஆக்சைடு விளைவு

அடுத்தபடியாக, ஆலிஃபைனுடன் HBr சேரும் கூட்டு வினையை (Addition reaction) எடுத்துக்கொள்வோம். மார்க்கௌனிகாஃப் விதிப்படி (Markounikoff's rule) இவ்வினை கீழே கூறப்படுவதுபோல் நடக்கும். அதாவது, உப்பினி அணு, ஹைட்ரஜன் குறைவான கார்பன் அணுவுடன் சேரும்.

$$CH_3{-}CH = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_3$$

புரோபிலீன்

தனி உறுப்பு Br·ஐ எப்படியாவது இந்த வினையில் புகுத்தினால் முற்றிலும் மாறுபட்ட வினைபொருளைக் கொடுக்கிறது. பர்ஆக்ஸைடைச் சிறிதளவு சேர்த்தால், HBr ஆனது, H· தனி உறுப்பையும் Br· தனி உறுப்பையும் கொடுக்கிறது.

$$HBr \xrightarrow{\text{பர் ஆக்ஸைடு}} H\cdot + Br\cdot$$

Br· தனி உறுப்பு புரோபிலீனுடன் கீழே கொடுத்துள்ளவாறு சேர்ந்து ஒரு சங்கிலித் தொடர் வினையை ஆரம்பித்துவிடுகிறது.

$$CH_3-CH=CH_2 + Br\cdot \longrightarrow \underset{\text{தனி உறுப்பு}}{CH_3-CH^{\cdot}-CH_2Br}$$

$$CH_3-CH^{\cdot}-CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2Br + Br\cdot$$

இந்த Br· தனி உறுப்பு புரோபிலீன் மூலக்கூறுடன் மறுபடியும் சேரும். இம்மாதிரியே சங்கிலியைப்போல் வினை போய்க்கொண்டேயிருக்கும்.

குறிப்பு : என்ஸைம்கள் சிலவும் தனி உறுப்புகளை உண்டாக்கவல்லன எனக் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள். ஆகவே தான், உயிரியலில் பலவிதமான சேர்க்கையும் பிரிகையும் தனி உறுப்பினால் சுலபமாகச் செய்துமுடிக்கப்படுகின்றன.

வினாக்கள்

1. பானத்தின் (Paneth) மிதைல் தனி உறுப்புகளின் ஆயவைப் பற்றி எழுதுக.

2. தனி உறுப்புகள் என்றால் என்ன? நிலையான தனி உறுப்புகளைத் தயாரிக்கும் முறையையும் அதன் குணங்களையும் விவரிக்க.

3. சிறு குறிப்பு எழுதுக :
   - (a) ஒளிவேதிப் பிரிகை முறை;
   - (b) வெப்பப் பிரிகை முறை;
   - (c) பர்ஆக்ஸைடின் விளைவு.

4. தனி உறுப்புகளைப் பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

5. குறை வாழ்வுடைய தனி உறுப்புகளை எப்படித் தயாரிக்கலாம் ? அவைகளின் குணங்கள் யாவை ?

6. வினை வழிமுறையில் (Mechanism) தனி உறுப்புகளின் பங்கு என்ன ? தனி உறுப்பு முறைக்கும் அயனி முறைக்கும் உள்ள வேறுபாடு என்ன ? விளக்குக.

7. குறிப்பு எழுதுக:

(a) சம பிளப்பு (Homolytic cleavage);

(b) சமமற்ற பிளப்பு (Heterolytic cleavage).

10. இயங்கு சமநிலை
(Tautomerism)

லார் (Laar) என்பவர் 1885ஆம் ஆண்டில் டாட்டோமெரிசம் என்கிற இப் பெயரைப் புகுத்தினார். சாதாரண நிலையில் ஒரு சேர்மத்தின் இரண்டு ஐசோமர்கள் ஒன்றுக்கொன்று மாறும் தன்மையை உடையதற்கு இயங்கு சமநிலை எனப் பெயர். வெப்பநிலையையாவது, கரைப்பானையாவது மாற்றி இரண்டு ஐசோமருக்குள்ள விகிதத்தை மாற்றலாம். பட்லரோ (Butlerow) என்பவர், இந்த மாற்றத்தில் ஒரு சமநிலை (Equilibrium) இருப்பதை வற்புறுத்தினார். 1896ஆம் ஆண்டில், கிளைசன் எனும் விஞ்ஞானி, சில டைகீட்டோன்களிலிருந்து கீட்டோ ஐசோமரையும் ஈனால் ஐசோமரையும் பிரித்து பட்லரோவின் கூற்றை நிரூபித்தார். இயங்கு சமநிலையில் இருக்கும் ஐசோமர்களை டாட்டோமர் (Tautomer) அல்லது டாட்டோமிரைடு (Tautomeride) எனக் கூறுவது வழக்கம்.

ஒவ்வொரு டாட்டோமருக்கும் உள்ளாற்றல் (Internal energy) என ஒன்று உண்டு. ஆகையால், ஒரு டாட்டோமர் மற்றொன்றுக்கு மாறும்போது ஆற்றல் மாற்றம் ஏற்பட வேண்டும். இந்த மாறுபடும் ஆற்றல் குறைந்த அளவாக இருந்தால் மாற்றம் சீக்கிரத்தில் ஏற்படும். அநேக இயங்கு சமநிலைகளில் இந்த ஆற்றல் மாற்றம் குறைவாக இருப்பதால் டாட்டோமிரைடுகள் ஒன்றுக்கொன்று வெகு சீக்கிரத்திலேயே மாறிக்கொள்கின்றன. சற்று சிரமத்துடன்தான் ஒவ்வொரு டாட்டோமிரைடையும் பிரிக்க இயலும். பிரித்தாலும் சமநிலையை அடைந்து இரண்டு டாட்டோ மிரைடுகளை உடனே கொடுக்கும் இயல்புடையவையாகிவிடுகின்றன. இவ்வியங்கு சமநிலை திரவ நிலையிலும், கரைசல் நிலையிலும், வாயு நிலையிலும்தாம் ஏற்படுகின்றது.

இயங்கு சமநிலையான டாட்டோமெரிசம் இருவகைப்படும். ஒன்று புரோட்டோடிரபி (Prototropy); மற்றொன்று நேர் அயனிடிரபி (Anionotropy). புரோட்டோடிரபியில், ஹைட்ரஜன் அயனி, மூலக்கூறின் ஓர் இடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்துக்கு மாறுகிறது. நேர் அயனிடிரபியில் ஹைட்ராக்சைல் அயனி யாவது (OH^-), குளோரின் அயனியாவது (Cl^-) இடமாற்றம் செய்கிறது. அநேகச் சேர்மங்களில் டாட்டோமெரிசம் புரோட்டோடிரபியினால்தான் ஏற்படுகிறது என்பதை மனத்தில் கொள்ளவேண்டும். புரோட்டோடிரபியை மேலும் இரண்டு விதமாகப் பிரிக்கலாம். (1) இரட்டைப் (Dyad) புரோட்டோடிரபி; (2) மும்மைப் (Triad) புரோட்டோடிரபி. இரட்டைப் புரோட்டோடிரபியில், புரோட்டான், மூலக்கூறின் முதல் அணுவிலிருந்து அடுத்த அணுவுக்கு மாறுகிறது. மும்மைப் புரோட்டோடிரபியில் புரோட்டான் முதல் அணுவிலிருந்து மூன்றாவது அணுவுக்கு மாறுகிறது.

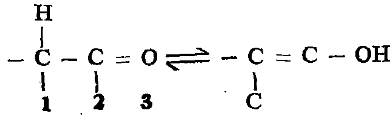
இரட்டைப் புரோட்டோடிரபி :

$$-\underset{1}{H}-C=\underset{2}{N} \rightleftharpoons C=N-H$$

மேலே புரோட்டானானது முதல் அணுக் கார்பனிலிருந்து இரண்டாம் அணு நைட்ரஜனுக்கு மாறுகிறது.

மும்மைப் புரோட்டோடிரபி :

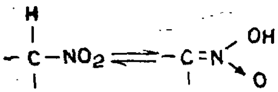
(1)



கீட்டோன் ஈனோல்

கீட்டோ-ஈனோல் மாற்றம் ஒரு மும்மைப் புரோட்டோடிரபி ஆகும். மேலேயுள்ள சமநிலையில், புரோட்டான், முதல் அணுக் கார்பனிலிருந்து மூன்றாம் அணு ஆக்சிஜனுக்குச் சென்றடைந்திருக்கிறது.

(2)



நைட்ரோ ஆசிநைட்ரோ

நைட்ரோ ஆசிநைட்ரோ மும்மை புரோடோ டிராபி

$$(3)\ \underset{3}{O} = \underset{2}{\overset{}{C}} - \underset{1}{N} - H \rightleftharpoons HO - C = N$$

அமிடோ $\rightleftharpoons$ இமிடோ — அமிடோ-இமிடோ மும்மைப் புரோட்டோடிரபி

இந்த (2), (3) சமநிலைகளில் புரோட்டான், கார்பன் அல்லது நைட்ரஜன் அணுவிலிருந்து மூன்றாவது அணுவான ஆக்சிஜன் இடத்திற்குச் சென்றுள்ளது.

கீட்டோ - ஈனல் இயங்கு சமநிலை

அசெட்டோன்-அசெட்டால் டிஹைடு, ஈதைல் அசெட்டோ-அசெட்டேட் என்ற சேர்மங்கள் இந்த இயங்கு சமநிலையைக் கொடுக்கும் சேர்மங்களில் முக்கியமானவையாகும்.

அசெட்டோன் : நீர் முற்றிலும் போக்கப்பட்ட அசெட்டோன், சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனைக் கொடுக்கிறது. இதற்குக் காரணம், அசெட்டோன், ஈனல் வடிவத்திலிருப்பதுதான். ஏனென்றால், அங்ககச் சேர்மங்களில் ஹைட்ராக்சி (OH) பிரிவு இருந்தால்தான் அவை சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனைத் தரமுடியும். இதிலிருந்து, அசெட்டோன், ஈனல் வடிவத்திலும் இருக்கவல்லது எனத் தெரிகிறது. பினைல் ஹைட்ரசீன், செமி கார்பசைடு முதலியவைகளுடன் வினைபுரிவதிலிருந்து, அசெட்டோனில் கீட்டோன் பிரிவு இருக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது. ஆகவே, கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலை அசெட்டோனுக்கு உண்டு.

$$CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3 \qquad\qquad CH_3 - \overset{\overset{OH}{|}}{C} = CH_2$$

கீட்டோ வடிவம் — ஈனல் வடிவம்

அசெட்டால்டிஹைடு : அசெட்டால்டிஹைடு, ஈனல் வடிவத்திலும் இருக்கிறது என்பதைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள குளோரால் அல்லது டிரைகுளோரோ அசெட்டால்டிஹைடு (CCl_3CHO) உருவாக்கும் சமன்பாடுகளிலிருந்து அறியலாம்.

$$CH_3 - CHO \rightleftharpoons CH_2 = \overset{\overset{OH}{|}}{C} - H$$

கீட்டோ வடிவம் — ஈனல் வடிவம்

அசெட்டால்டிஹைடு

$$(a)\quad CH_2 = CH - OH + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CHOHCl \xrightarrow{-HCl} CH_2ClCHO$$

$$\underset{\text{கீட்டோ}}{CH_2ClCHO} \rightleftharpoons \underset{\text{ஈனல்}}{CHCl = CHOH}$$

$$(b)\quad CHCl = CHOH + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2{-}CHOHCl \xrightarrow{-HCl} CHCl_2CHO$$

$$\underset{\text{கீட்டோ}}{CHCl_2\,CHO} \rightleftharpoons \underset{\text{ஈனல்}}{C\,Cl_2 = CHOH}$$

$$(c)\quad CCl_2 = CHOH + Cl_2 \longrightarrow CCl_3 - CHOHCl \xrightarrow{-HCl} CCl_3CHO$$

ஈதைல் அசெட்டோ-அசெட்டேட் (Ethyl Acetoacetate): இது கீட்டோனுக்குரிய வினைகளையும் ஈனலுக்குரிய வினைகளையும் கொடுக்கிறது.

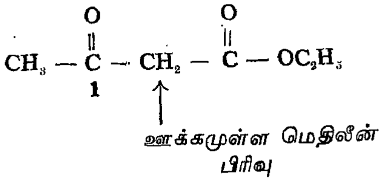
ஹைட்ரஜன் சையனைடுடன் சையன்ஹைட்ரின் என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் சேர்ந்து ஆக்சைமைக் கொடுக்கிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசைனுடன் சேர்ந்து ஃபினைல் ஹைட்ரசோனைத் தருகிறது. இவைகளெல்லாம் கீட்டோனின் வினைகள்.

புரோமினை எளிதில் ஏற்றுக்கொள்ளுகிறது. ஃபெரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் கருஞ்சிவப்பு நிறம் கொடுக்கிறது. சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவைக் கொடுக்கிறது. இவ் வினைகளெல்லாம், அசெட்டோ-அசெட்டேட்டில், ஈனல் பிரிவு இருக்கிறது என்பதைக் காட்டுகின்றன.

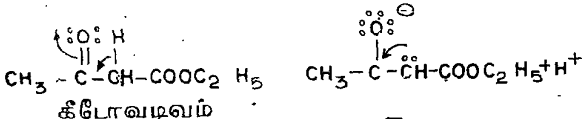
$$\underset{\text{கீட்டோ வடிவம்}}{CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OC_2H_5} \qquad \underset{\text{ஈனல் வடிவம்}}{CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} = CH - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OC_2H_5}$$

வழிமுறை (Mechanism): மெதிலீன் பிரிவான $-CH_2$-வின் இருபக்கங்களிலும் கார்போனைல் (·CO·) பிரிவுகள் இருக்கின்றன. கார்போனைல் பிரிவு ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் பிரிவாகும்.

இந்த மெதிலீன் பிரிவுக்கு ஊக்கமுள்ள மெதிலீன் பிரிவு (Reactive methylene group) என்று பெயரிட்டு அழைக்கிறார்கள். அதன் இருபக்கங்களிலும் எலெக்ட்ரான் கவர் பிரிவு இருப்பதால் இப் பெயர் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

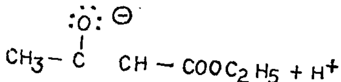


எலெக்ட்ரான் கவர் பிரிவான கார்பனைல் பிரிவு, தன்னை நோக்கிக் கார்பனையும் ஹைட்ரஜனையும் பிணைக்கும் எலெக்ட்ரான் இரட்டையை இழுக்கிறது. இதனால் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு, புரோட்டான் அயனியாக மாறி, —CH_2— பிரிவிலிருந்து முதல் CO பிரிவுக்குச் செல்கிறது. இதனால் ஈனல் வடிவம் உண்டாகிறது. இது கீழே விளக்கப்பட்டிருக்கிறது.



I II

ஆக்சிஜனில் ஒரு பக்கத்தில் எலெக்ட்ரான் இல்லாமலிருப்பதால், அந்த இடத்தை நோக்கி இரட்டைப் பிணைப்பிலுள்ள 4 எலெக்ட்ரான்களில் இரண்டு சென்றுவிடுகின்றன. ஈரிணைப்பு, இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் கொண்ட ஓரிணைப்பாகிறது. அதே சமயத்தில் இந்த விளைவால், மெதிலீன் பிரிவின் கார்பன், ஒரு ஹைட்ரஜனை இணைத்துள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னை நோக்கி இழுத்துக்கொள்கிறது. இதனால் புரோட்டான் அயனி உண்டாகி வடிவம் II தோன்றுகிறது. இந்த இரட்டை எலெக்ட்ரான் அம்புக் குறி காட்டியபடி,



III

கார்பனுக்கும் கார்பனுக்கும் நடுவில் ஈரிணைப் பிணைப்பை வடிவம் III உண்டாக்குகிறது. புரோட்டான் அயனி எதிர் மின்முனையான CO பிரிவுடன் சேர்ந்து,

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ CH_3 - C = CH - COOC_2H_5 \end{array}$$

என்ற ஈனல் வடிவத்தைக் கொடுக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அயனியின் தோற்றமும் ஈனல் தோற்றமும் மிதைல் (CH_3—) பிரிவுக்குப் பதில் ஃபினைல் (C_6H_5—) பிரிவுபோன்ற எலெக்ட்ரான் கவர் பிரிவைப் புகுத்துவதால் இது மேலும் சுலபமாக நடைபெறுகிறது. ஈதைல் அசெட்டோ - அசெட்டேட்டில் ஈனல் வடிவம் 7·7%தான். ஆனால், ஈதைல் பென்சாயில் அசெட்டேட்டில் ($C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$) ஈனல் வடிவம் 32% வரை இருக்கிறது.

சாதாரண அசெட்டோ - அசெட்டிக் எஸ்டரில் கீட்டோ - ஈனல் வடிவங்களை நிர்ணயித்தல் (Estimation of Keto and Enol Forms in Common Acetoacetic Ester)

1. **நார் முறை** (Knorr's Method): கலவையின் ஒளிவிலகல் எண்ணைப் பயன்படுத்தி அதிலுள்ள கீட்டோ - ஈனல் விகிதம் கணக்கிடப்படுகிறது. முழுவதும் ஈனலாயிருந்தால் அதன் ஒளிவிலகல் எண் (Refractive index) 1·448; முழுவதும் கீட்டோனாயிருந்தால் அதன் ஒளிவிலகல் எண் 1·422. இவை இரண்டு எண்களுக்கும் நடுவில், கொடுக்கப்பட்ட எஸ்டரின் ஒளிவிலகல் எண் இருப்பதால், அதிலுள்ள ஈனல்-கீட்டோன் விகிதத்தைக் கணக்கிட்டுக் கண்டறியலாம்.

2. **புரோமின் முறை** (Bromine Method): குறிப்பிட்ட அளவு கொடுக்கப்பட்ட எஸ்டரை எடுத்துக்கொண்டு, அதில் தேவைக்கு அதிகமான புரோமினை அவசரமாகச் சேர்க்க வேண்டும். அதிகமுள்ள புரோமினை B-நாப்தால் (B-naphthol) சேர்த்து அழித்துவிட்டு, புரோமோ வினைபொருளைத் தனியாகப் பிரிக்க வேண்டும். இதைத் தேவைக்கு மேலான பொட்டாசியம் ஐயோடைடுடன் வினைபுரியச் செய்து, வெளிவந்த அயோடினை தையோசல்ஃபேட் அளவறி கரைசலுடன் (Standard solution) தரம் பார்த்து, அதன் அளவை நிர்ணயிக்க வேண்டும். ஈனல் வடிவம் மாத்திரமே புரோமினுடன் வினைபுரிய வல்லது. ஆகையால், எஸ்டரிலுள்ள ஈனலின் அளவைக் கணக்கிட்டறியலாம்.

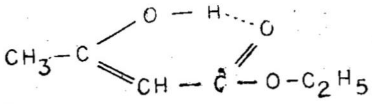
குறிப்பு : கீட்டோ, ஈனல் அளவுகள் கரைப்பானையும் (Solvent), அடர்வையும் (Concentration), வினைவேக மாற்றிகளையும் (Catalysts) பொறுத்தது. ஹெக்சேன் கரைசலில் ஈனல் வடிவம் 48% வரையில் கிடைக்கிறது; ஆனால், நீரிலோ 0·4% தான்.

தனி ஆல்கஹால் (Absolute alcohol) கரைசலில் 65% எஸ்டர் இருக்கும்பொழுது ஈனல் வடிவம் தோராயமாக 7·8%-மும், 0·8% எஸ்டர் இருக்கும்பொழுது ஈனல் வடிவம் தோராயமாக 13%-மும் இருக்கிறது.

அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டரில் கீட்டோ-ஈனல் டாட்டோமர்களைப் பிரித்தெடுத்தல்

கீட்டோ வடிவம் : ஈதைல் ஈதரில் (அல்லது ஹெக்சேனில்) அசெட்டோ - அசெட்டிக் எஸ்டரைக் கரைசலாக எடுத்துக் கொண்டு —78°C-க்குக் குளிரவைத்தால், கீட்டோ வடிவம் படிகமாகப் பிரிகிறது. குறைந்த வெப்பநிலையில் இப் படிகத்தை மாறாமல் அதிக நேரம் வைத்திருக்கலாம்.

ஈனல் வடிவம் : (a) மேயர் முறை : படிகக் கல்லால் (Quartzy) செய்யப்பட்ட குடுவை, குளிர்கலம் முதலியவைகளைப் பயன்படுத்தி எஸ்டரை எடுத்துக்கொண்டு வெற்றிடத்தில் காய்ச்சி வடித்தால், ஈனல் வடிவம் முதலில் ஆவியாக மாறிச் சுருங்கி வடிகிறது; கீட்டோன் வடிவம் பின் தங்கிவிடுகிறது. சாதாரணக் கண்ணாடியால் செய்யப்பட்ட குடுவை வடிகலங்களைப் பயன்படுத்தினால், கண்ணாடியிலுள்ள காரம் வினைவேக மாற்றியாக மாறி, ஈனல் வடிவத்தைக் கீட்டோ வடிவமாக மாற்றி விடும். படிகக் கல்லில் காரத்தன்மையான பொருள்கள் இல்லை. ஈனலில் ஹைடிராக்ஸி பிரிவு இருந்தும் எளிதில் ஆவியாவதற்குக் காரணம், கொடுக்கிணைப்பால் உள்ளே இணைக்கப்பட்டிருப்பது தான் (Associate). கொடுக்கிணைப்பு (Chelate) கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளது. இதில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, மூலக்கூறின் உள்ளேயே உள்ளது. கொடுக்கிணைப்பில் இருப்பதால்தான் OH தொகுதி தனித்தியங்கி அடுத்த மூலக்கூறுடன் இணையவில்லை.



இதுவே, ஈனுல் வடிவம் ஓர்படியாகவே (Monomer) இருந்து குறைந்த கொதிநிலையுடையதாக இருப்பதற்குக் காரணம்.

(b) —78°C வெப்ப நிலையில், அசெட்டோ - அசெட்டிக் எஸ்டரின் சோடியம் உப்பை ஹெக்சேனில் தொங்கலாக வைத்து (Suspension) ஈரமற்ற ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுவைச் செலுத்தினல், சோடியம் குளோரைடு கீழ்ப்படிவாகி ஈனுல் வடிவம் தூய்மையான நிலையில் கிடைக்கிறது. இது —78°C-ல் ஒரு திரவம். வெகு விரைவில் கீட்டோனுக மாறவல்லது. குறைந்த வெப்ப நிலையிலும், வினைவேக மாற்றிகள் இல்லாவிடிலும் விரைவில் மாருது.

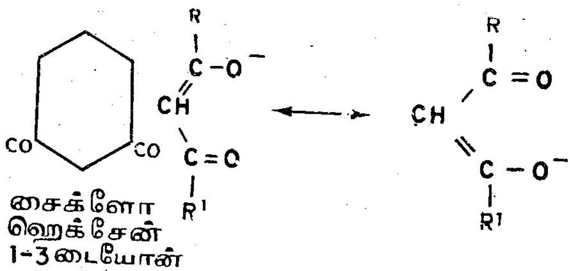
கீட்டோ-ஈனுல் வடிவங்களின் மாறுபாடுகள்

குணம்	ஈனுல் வடிவம்	கீட்டோ வடிவம்
நிறமும் தோற்றமும்	நிறமற்ற எண்ணெ —78°C-ல்	நிறமற்ற படிகம் உருகு நிலை—39°C
கொதிநிலை	34°C வெற்றிடம்	40°C, 2 மி.மீ. அழுத்தம்
ஒளிவிலகல் எண்	1·448	1·422
புரோமின் நீருடன் வினை	உடனே வினைபுரிகிறது	வினைபுரியவில்லை
நடுநிலை ஃபெரிக் குளோரைடு கரிசல்	உடனே வினைபுரிகிறது	இல்லை
நிலையான தன்மை	2 வாரங்களில் நடுநிலை யடைகிறது	வினைவேக மாற்றி இல்லாவிடில் —78°C-ல் அநேக நாள்கள் தனித்திருக்கும்

வளைய டைகீட்டோன்களில் கீட்டோ-ஈனுல் இயங்கு சமநிலை

வளைய கீட்டோன்களிலும் இயங்கு சமநிலை உண்டு. உதாரணமாக, வளைய ஹைக்சேன் 1, 2-டையோனையும், வளைய ஹெக்சேன் 1, 3-டையோனையும் எடுத்துக்கொள்வோம். இரு கீட்டோன் தொகுதிகள், இரு கார்பாக்சில், எஸ்டர் தொகுதிகளை விட அதிகப் பயனைக் கொடுக்கிறது. டை-ஈதைல்-மெலோ

னேட்டில் இரு கார்பாக்சிலி தொகுதிக்கு நடுவிலுள்ள மெதிலீன்—CH_2—தொகுதி, ஊக்கமுள்ள மெதிலீன் தொகுதியாக இருந்தும், சோடியத்துடன் மாத்திரமே வினை புரிகிறது. அதனுடைய ஈனல் வடிவம் வீரியமுள்ள ஃபீனல் தொகுதியைக் கொடுக்கவில்லை. வளையச் சேர்மங்கள் நேர்ச்சங்கிலிச் சேர்மங்களைவிட அதிக வீரியமுள்ள ஈனலைக் கொடுக்கிறது. டை அசெட்டைல் (CH_3—CO—CO—CH_3) என்ற டை கீட்டோன் ஈனல் வடிவத்தையே கொடுப்பதில்லை; கீட்டோனாகத்தான் இருக்கிறது. ஆனல், வளையச், சேர்மமான சைக்ளோஹெக்சேன் 1, 2-டையோன் ஈனல் வடிவத்திலும் கீட்டோ வடிவத்திலும் இருக்கிறது. ஈ.ஜி. மிக் என்ற விஞ்ஞானி, சைக்ளோஹெக்சேன், 1,3-டையோன் ஈனலிக் வடிவிலேயேதான் இருக்கிறது எனக் கண்டுபிடித்தார். நிறமாலைச் சோதனையும் கீட்டோன் வடிவம் இருப்பதாகக் காட்டவில்லை. இதிலிருந்து, இரண்டு கார்போனைல் பிரிவுகள் (—CO—) வளையச் சேர்மத்தில் அதன் நடுவிலுள்ள மெதிலீன் தொகுதியை அதிக ஊக்கமுள்ளதாக ஆக்குகிறது எனத் தெரிகிறது. அது ஒரு கார்பாக்சிலிக் அமிலம்போல ஈனல் வடிவத்தின் வீரியத்தை அதிகமாகப் பெற்றிருக்கிறது. அதன் PKa = 5, 8, 9. அது கீழே கொடுத்துள்ள உடனிசைவுக் கலப்பு (Resonance hybrid) நிலைகளில் இருக்கின்றது. அது அமிலநிலையில் இருப்பதால் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் கருஞ்சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுப்பதில்லை.



நைட்ரோ-ஐசோநைட்ரோசோ இயங்கு சமநிலை

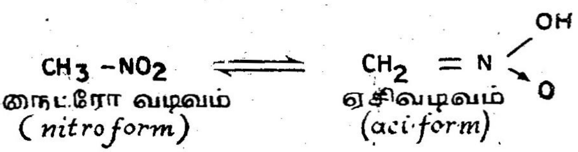
ஓரிணைய (Primary), ஈரிணைய (Secondary) நைட்ரோ சேர்மங்கள் இந்த இயங்கு சமநிலையைக் கொடுக்கின்றன. மூவிணை (Tertiary) நைட்ரோ சேர்மங்கள் இதைக் கொடுப்பதில்லை. இது ஒரு மும்மைப் புரோட்டோடிரபி. இதில் புரோட்டான், கார்பனை விட்டுவிட்டு, நைட்ரோ பிரிவிலுள்ள ஆக்சிஜனுடன் சேருகிறது. மூவிணை நைட்ரோ சேர்மங்களில் அணிமை

யிலுள்ள கார்பனுடன் இணைக்கப்பட்ட ஹைட்ரஜன் இல்லை யாதலால், மூவிணை நைட்ரோ சேர்மங்கள் இயங்கு சம நிலையைக் கொடுக்கமாட்டா.

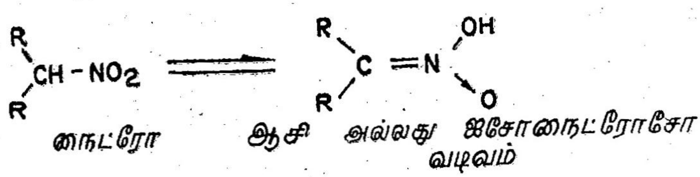
அலிஃபாட்டிக்-நைட்ரோ சேர்மங்களில் இயங்கு சமநிலை

இதில் ஏசி வடிவம் அல்லது ஐசோநைட்ரோசோ வடிவத்தைப் பிரித்துத் தனியாக எடுக்க முடியாது. இது நிலையான தன்மையது அல்ல. ஓரிணைய, ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மங்களைப் போலி அமிலங்கள் (Pseudo acids) என்று கூறுவதுண்டு. இவை நடுநிலையாக இருப்பினும் காரத்துடன் வினைபுரிந்து உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. நைட்ரோ பிரிவு ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் (Electrophilic) பிரிவு. ஆகையால், நைட்ரஜன் அணுவை அயனியாக்கி இடமாற்றத்தைப் புரிகிறது. இந்த ஹைட்ரஜன் இடமாற்றமே புரோட்டோடிரபி.

மேலே கிடைத்த உப்பை ஹைட்ரஜன்குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் வீரியமற்ற அமிலத்தன்மையான பொருளைக் கொடுக்கிறது. இது சற்று நேரத்தில் தானாகவே நடுநிலை (Neutral) அடைகிறது. இவ் வினை, நைட்ரோ சேர்மமானது, நைட்ரோ வடிவத்திலும் ஆசி வடிவத்திலும் இருக்கிறது என்பதையும், அவை இரண்டு வடிவங்களும் இயங்கு சமநிலையில் இருக்கின்றன என்பதையும் நிரூபிக்கிறது.



மேலே இருப்பது ஓரிணைய நைட்ரோ சேர்மம் (Primary nitro-compound).



மேலே இருப்பது ஈரிணைய நைட்ரோ சேர்மம் (Secondary nitro-compound).

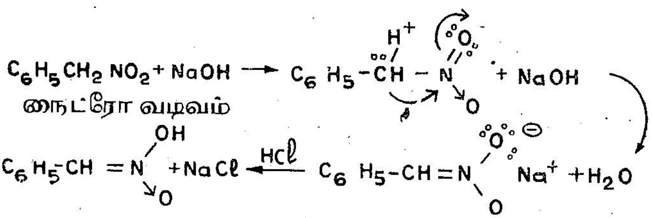
ஃபீனைல் நைட்ரோமீதேனின் இயங்கு சமநிலை

பென்சைல் குளோரைடையும் வெள்ளி நைட்ரேட்டையும் வினைபுரியச் செய்வதால் ஃபீனைல் நைட்ரோமீதேன் கிடைக்கிறது. இதன் கொதிநிலை 226°C. இது ஓர் எண்ணைப் போன்றது.

$$C_6H_5—CH_2CL+AGNo_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2—NO_2+AgCl$$

நைட்ரோ வடிவம்

நைட்ரோ வடிவத்திலுள்ள சேர்மத்தை சோடியம் ஹைடராக்ஸைடில் கரைத்துப் பிறகு ஹைடிரோகுளோரிக் அமிலத்தை அதனுடன் மெதுவாகச் சேர்த்தால் ஏசி வடிவம் கீழ்ப்படிகிறது.



ஏசி வடிவம் : ஏசி வடிவம் வெண்மையான திடப்பொருள். அதன் உருகுநிலை 84°C. மெதுவாக நைட்ரோ வடிவமான எண்ணெயாக மாறுகிறது. ஏசி வடிவம் புரோமினைக் கிரகித்துக் கொள்ளுகிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் கருஞ் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இந்த இரண்டு குணங்களும் ஈனல் குணங்கள் ஆகும். நைட்ரோ வடிவச் சேர்மம் இந்தச் சோதனையைக் கொடுப்பதில்லை. ஏசி வடிவும் ஒரு நல்ல மின் கடத்தி. சோடியம் கார்பனேட் கரைசலில் எளிதில் கரைகிறது. நைட்ரோ வடிவச் சேர்மம் சோடியம் கார்பனேட் கரைசலில் கரைவதில்லை. மேலும், அது ஓர் அரிதில் மின்கடத்தி. இக் குணங்களை நோக்கிடின், நைட்ரோ-ஆசி இயங்கு சமநிலை கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலையை ஒத்தது என்று தெரிகிறது.

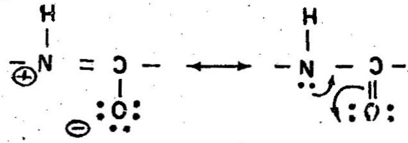
அமிடோ-இமிடோ இயங்கு சமநிலை (Amido-imido Tautomerism)

இமிடோ வடிவத்தை இமினோ வடிவம் என்றும் கூறுவது வழக்கம். ஆகையால், இந்த இயங்கு சமநிலையை அமிடோ-இமினோ இயங்கு சமநிலை என்றும் கூறலாம். இது ஒரு மும்மைப்

புரோட்டோடிரபி. புரோட்டான், அமிடோ வடிவத்திலுள்ள நைட்ரஜனிடமிருந்து ஆக்சிஜனுக்குச் சென்று சேர்ந்து, இமிடோ வடிவத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$\underset{\text{அமிடோ வடிவம்}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHR^1} \rightleftharpoons \underset{\text{இமிடோ வடிவம்}}{R-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=NR^1}$$

அமிடோ பிரிவின் உடனிசைவுக் கலப்பைக் (Reasonance hybrid) கீழே காணலாம்.



டிரைகுளோரோ அசெட்டமைடின் புற-ஊதா உட்கவர் நிறமாலையிலிருந்தும் (Ultraviolet absorption spectrum), பென்சமைடு ஆல்கஹால் கரைசலின் நிறமாலையிலிருந்தும் இமிடோ வடிவம் உண்டு என்பது உறுதிப்படுத்தப்பட்டது. ஆனால், அசெட்டமைடின் புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலை (Infrared absorption spectrum) அமிடோ வடிவம்தான் இருக்கிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. இரண்டு வடிவத்தையும் தனியாகப் பிரித்தெடுக்கவில்லை. இருப்பினும், அவைகளின் வினைகளிலிருந்தும் அமிடோ வடிவமும் இமிடோ வடிவமும் இயங்கு சமநிலையில் இருக்கின்றன என்பது தெளிவாகத் தெரிகிறது.

$$(1)\quad \underset{\text{அமிடோ வடிவம்}}{CH_3-CO-NH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{இமிடோ வடிவம்}}{CH_3-C(OH)=NH}$$

அசெட்டமைடு (CH_3 $CONH_2$) சோடியத்துடன் வினைபுரிந்து சோடியம் அசெட்டமைடு என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது இமிடோ வடிவத்தை உறுதிசெய்கிறது.

$$CH_3-C(OH)=NH+NA \longrightarrow CH_3-C(ONA)=NH+H$$

$$(2)\quad \underset{\text{அமைடோ வடிவம்}}{C_6H_5-CO-NH_2} \rightleftharpoons \underset{\text{இமிடோ வடிவம்}}{C_6H_5-C(OH)=NH}$$

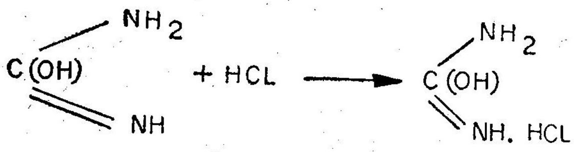
பென்சமைடை (Benjamide) ஈதைல் அயோடைடுடனும் வெள்ளி ஆக்சைடுடனும் வினைபுரியச் செய்தால், $C_6H_5-C(OH)=NC_2H_5$ என்ற இமிடோ சேர்மம் கிடைக்கிறது.

(3)

அமிடோ வடிவம்   இமிடோ வடிவம்

யூரியா (Urea) அமிடோ, இமிடோ வடிவங்களில் இருக்கிறது.

அமிடோக்கள் வீரியக் கனிம அமிலங்களுடன் (Strong mineral acids) வினைபுரிந்து நிலையான உப்புகளைக் கொடுப்பதில்லை. யூரியா, வீரியக் கனிம அமிலத்துடன் சேர்ந்து நிலையான உப்பைத் தருவதால், அது இமிடோ வடிவத்திலும் இயங்குகிறது என்பதை மனங்கொள்ளவேண்டும்.



யூரியா ஹைட்ரோகுளோரைடு

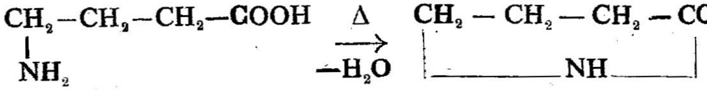
குறிப்பு : பதிலீடு செய்யப்பட்ட மிதைல் புரோபியானமைடு போன்றவை பெரும்பாலும் இமிடோ வடிவத்திலே காணப்படுகின்றன.

$$C_2H_5-CO\cdot NH-CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5-C(OH)=N-CH_3$$

அமிடோ வடிவம்   இமிடோ வடிவம்

லாக்டம் - லாக்டிம் இயங்கு சமநிலை (Lactam—Lactim Tautomerism)

இது அமிடோ-இமிடோ இயங்கு சமநிலைக்கு ஒப்பானது. γ அல்லது δ அமினோ அமிலங்களும் ஐசாடின் சேர்மமும் இந்த இயங்கு சமநிலைக்கு எடுத்துக்காட்டுகள். γ அமினோபியூடிரிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் லாக்டம் கிடைக்கிறது.



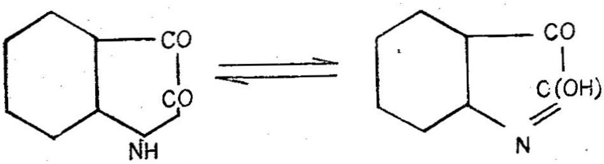
லாக்டம்

γ—அமினோபியூடிரிக் அமிலம்
(γ - Aminobutyric acid)

(1) லாக்டம்-லாக்டிம் வடிவங்கள் கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளன. இந்தச் சேர்மங்கள் வளையங்களாலான சேர்மங்கள்.

லாக்டம் லாக்டிம்

(2) 1882ஆம் ஆண்டில், பேயர் என்ற விஞ்ஞானி, ஐசாடின் என்ற அங்ககச் சேர்மம் இயங்கு சமநிலையில் இருப்பதை ஊகித்தறிந்தார்.

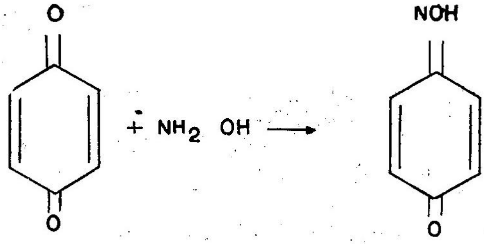


இது ஃபினைல் ஹைட்ரசின், ஹைட்ராக்சைல் அமீன், சோடியம் பைசல்ஃபைடுபோன்ற சேர்மங்களுடன் வினைபுரிந்து வினை பொருள்களைக் (Derivatives) கொடுக்கிறது. இவைகளெல்லாம் லாக்டம் வடிவத்தின் குணங்கள்.

ஐசாடின், காரக்கரைசலில் கரைந்து உலோக வினை பொருளைக் கொடுக்கிறது. பாஸ்பரஸ் பென்டாகுளோரைடுடன் வினைபுரிந்து குளோரைடைக் கொடுக்கிறது. மீதைல் ஐசாடினை உட்கவர் நிறமாலையால் பரிசோதித்துப் பார்த்ததில் மீதைல் பிரிவு ஆக்ஸிஜனுடன் கலந்திருப்பது கண்டறியப் பட்டது. இந்தச் சோதனைகளிலிருந்து, ஐசாடினில் லாக்டிம் வடிவம் உண்டு என்பது உறுதியாகிறது.

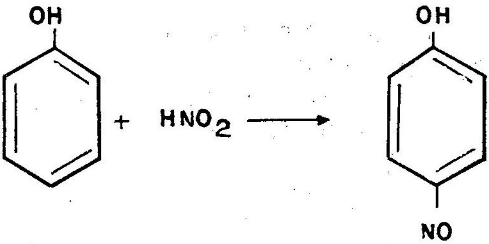
குவினோன் - ஆக்சைம் இயங்கு சமநிலை (Quinone-oxime Tautomerism)

(a) குவினோன் ஹைட்ராக்சில், அமீனுடன் வினைபுரிந்து குவினோன் மானாக்சைம் என்ற சேர்மத்தைத் தருகிறது.



குவினோன்   குவினோன் மானாக்சைம

(b) ஃபீனால், நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து, p-நைட்ரோசோ ஃபீனால் என்ற சேர்மத்தைக் கீழ்க்காணுமாறு கொடுக்கிறது.



பீனால்   P-நைட்ரோசோபீனால்

(a) வினையில் கிடைத்த குவினோன் மானாக்சைமும், (b) வினையில் கிடைத்த p-நைட்ரோசோ ஃபீனாலும் இயங்கு சமநிலையில் இருக்கின்றன.

(a) இரண்டும் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தால் p-அமினோ ஃபீனால் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றன.

$$OH - C_6H_4 - NO \xrightarrow[\text{ஒடுக்கம்}]{\text{ஆக்சிஜன்}} OH - C_6H_4 - NH_2$$

p-நைட்ரோசோ ஃபீனால்   p-அமினோ ஃபீனால்

$$O = C_6H_4 = N(OH) \xrightarrow[\text{ஒடுக்கம்}]{\text{ஆக்சிஜன்}} OH - C_6H_4 - NH_2$$

குவினோன் மானாக்சைம்

(b) இரண்டும் ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் p-நைட்ரோ ஃபீனல் சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றன.

$$OH-C_6H_4-NO \xrightarrow[\text{ஏற்றம்}]{\text{ஆக்சிஜன்}} OH-C_6H_4-NO_2$$

$$O=C_6H_4=N(OH) \xrightarrow[\text{ஏற்றம்}]{\text{ஆக்சிஜன்}} OH-C_6H_4-NO_2$$

(c) இரண்டும் ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து குவினேன் டைஆக்சைமைக் கொடுக்கின்றன.

$$O=C_6H_4=NOH+NH_2OH \longrightarrow HON=C_6H_4=NOH+H_2O$$

$$OH-C_6H_4-NO+NH_2OH \longrightarrow HON=C_6H_4=NOH+H_2O$$

(d) p-நைட்ரோசோ ஃபீனலைச் சுடுநீரிலிருந்து படியச் செய்தால் வெளிர் மஞ்சள் ஊசிகளாகப் படிகிறது. ஈதர் கரைசலிலிருந்து படியச்செய்தால் பழுப்பு நிறமான செதில்களாகவும் படிகிறது. மஞ்சள் ஊசியாகப் படிவது குவினேன் மானுக்சைம் என்றும், பழுப்புச் செதில்களாகப் படிவது p-நைட்ரோசோ ஃபீனல் என்றும் கொள்ளப்படுகிறது.

குவினேன் மானுக்சைம் p-நைட்ரோசோ ஃபீனலைவிட நிலையான தன்மையை உடையது. இவை இரண்டுக்குமுள்ள இயங்கு சமநிலையைக் கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம்.

$$\underset{\text{குவினேன் ஆக்சைம்}}{HON=C_6H_4=O} \rightleftharpoons \underset{\text{p-நைட்ரோசோ ஃபீனல்}}{HO-C_6H_4-NO}$$

இந்த இயங்கு சமநிலை ஒரு புரோட்டோடிரபி. புரோட்டான், பென்சீன் வளையத்தின் முதலிடத்திலுள்ள ஒரு பிரிவிலிருந்து நாலாவது இடத்திலுள்ள பிரிவுக்கு மாறுகிறது. அது போழ்தே வளையமும் பென்சீன் வளையத்திலிருந்து குவினனாய்டு வளையமாக உள்ளமைப்பில் மாற்றமடைகிறது.

வினாக்கள்

1. இயங்கு சமநிலை (Tautomerism) என்றால் என்ன ? அவைகளின் வகைகளை விவரி.

2. மும்மைப் புரோட்டோடிரபி என்றால் என்ன ? இரண்டு உதாரணங்களைக் கொடு.

3. கீட்டோ-ஈனோல் இயங்கு சமநிலையை விவரி. அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டரிலுள்ள இரண்டு டாட்டாமிரைடுகளையும் எப்படிப் பிரிப்பது? கொடுக்கப்பட்ட சேர்மத்தில் கீட்டோ வடிவம் இவ்வளவு, ஈனோல் வடிவம் இவ்வளவு என்பதை அறிவது எப்படி?

4. அமிடோ - இமிடோ இயங்கு சமநிலை என்றால் என்ன? எலெக்ட்ரான் கொள்கையின் அடிப்படையில் அதை விளக்குக.

5. நைட்ரோ சேர்மங்களின் இயங்கு சமநிலையை விளக்குக. ஏன் மூவிணைச் சேர்மங்கள் (Tertiary compounds) இந்த இயங்கு சமநிலையில் இருப்பதில்லை?

6. குறிப்பு எழுதுக :

(a) குவினோன் ஆக்சைம் இயங்கு சமநிலை;

(b) லாக்டம் - லாக்டிம் இயங்கு சமநிலை;

(c) இடம் மாறும் ஹைட்ரஜன் அணு.

7. உனக்குத் தெரிந்த இயங்கு சமநிலைகளில் இரண்டினை விளக்குக.

11. மூலக்கூறு இடமாற்றம்
(Molecular Rearrangement)

பினகோல் இடமாற்றம், ஹாஃப்மன்-கர்டியஸ் இடமாற்றம், பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம், ஃபிரைஸ் இடமாற்றம், கிளைசின் இடமாற்றம், டையசோனியம் இடமாற்றம், பென்சிடீன் இடமாற்றம் ஆகியவை மூலக்கூறு இடமாற்றங்களில் முக்கியமானவை. முதலில் பினகோல் இடமாற்றத்தை எடுத்துக் கொள்வோம்.

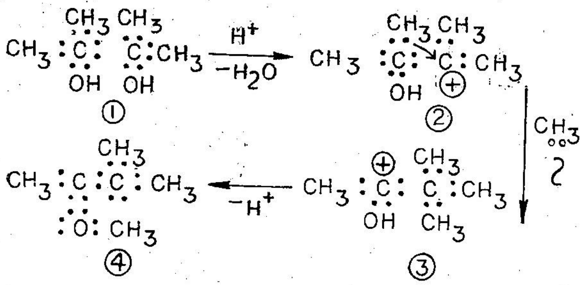
பினகோல் இடமாற்றம் (Pinacole Rearrangement)

ஃபிட்டிக் என்பவர், 1860ஆம் ஆண்டில், α-கிளைகால்,2,3-டைமிதைல், 2, 3-பூட்டேன் டையாலை (பினகோலை)ச் சூடான 30% கந்தக அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் மிதைல் டெர்ஷியரி பூட்டைல் கீட்டோன் அல்லது பினகோலோன் (Pinacolone) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது என்பதைக் கண்டறிந்தார். இது நீர்நீக்கி அல்லது அமில வினைவேக மாற்றி (Acid-catalyst) வினை. இவ் வழிமுறையை (Mechanism) திருப்தியான முறையில் முதன் முதலில் 1932-ல் விட்மோர் (Whitmore) என்ற விஞ்ஞானி விளக்கினார். ஆகையால், இவ் விளக்கம் கூறும் வழிமுறைக்கு **விட்மோர் வழிமுறை** எனப் பெயர்.

$$(CH_3)_2\underset{\substack{|\\ OH}}{C} - \underset{\substack{|\\ OH}}{C}(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3 - \underset{\substack{\|\\ O}}{C} - C(CH_3)_3 + H_2O$$

பினகோல்   பினகோலோன்

இவ் வழிமுறை கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

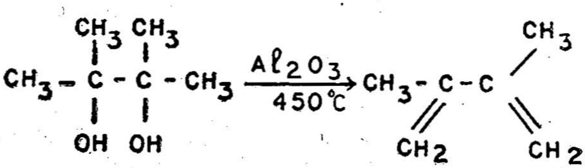


குறிப்பு : CH_3 ~; எலெக்ட்ரானுடன் மிதைல் பிரிவு இட மாற்றம் செய்வதைக் காட்டும் குறி இது. எலெக்ட்ரான் குறை வாயுள்ள (+) குறியிட்ட கார்பனுக்குக் கார்போனியம் அயனி என்று பெயர். இவ் வழிமுறை கார்போனியம் அயனி வழி முறையைப் பின்பற்றுகிறது என்றும் கூறலாம்.

வினைவேக மாற்றியின் H^+ அயனி, (1) நிலையிலுள்ள ஒரு ஹைட்ராக்ஸைல் பிரிவுடன் வினைபுரிந்து, நீராக்கிச் சேர்மத்தி லிருந்து —OH பிரிவை நீக்கிவிடுகிறது. —OH நீக்கப்பட்ட கார்போனியம் அயனி கொண்ட நிலையை (2) குறிக்கிறது. எட்டு எலெக்ட்ரான்களைச் சுற்றிலும் கொண்ட கார்பனையுடைய மிதைல் பிரிவு, அம்புக் குறியால் காட்டியபடி, கார்போனியம் அயனியை வந்தடைகிறது. ஏனென்றால், கார்போனியம் அயனியில் எலெக்ட்ரான் குறைவு. ஆகவேதான், அதை (+) என்ற நேர்க்குறியில் குறிப்பிட்டிருக்கிறோம். இந்த இடமாற்றத் தினால் வேறொரு கார்போனியம் அயனி ஏற்படுகிறது. (3)ஆவது நிலை இதைக் காட்டுகிறது. (3)ஆவது நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனி நீக்கப்பட்டு எலெக்ட்ரான்கள் பங்கிடப்பட்டுக் கீட்டோனை (4)ஆவது நிலையில் பார்க்கிறோம்.

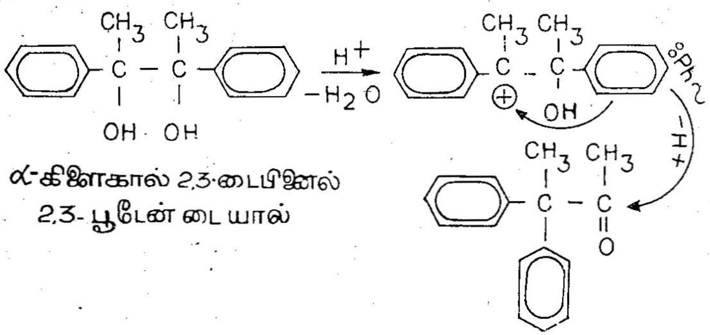
பினகோலிலிருந்து, மேலே கூறப்பட்ட இடமாற்றம் இல்லா மலும், நீரை அகற்றலாம். பினகோல் ஆவியை, உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் வைக்கப்பட்டுள்ள அலுமினாவின்மேல் செலுத்தினால், 2, 3-டைமிதைல், 1, 3-பூட்டா டையீன் கிடைக்கின்றன.

மிதைல் பிரிவுடன் ஃபினைல் பிரிவும் இருந்தால் கருக்கவர் பிரிவில் (Nucleophilic group) எலெக்ட்ரான் அதிகமாக இருப்ப தால், ஃபினைல் பிரிவான கருக்கவர் பிரிவே கார்போனியம்



2,3 – டைமீதைல்
1,3 – பூடாடையீன்

அயனியை நோக்கிச் சென்று இடமாற்றத்தை அளிக்கிறது. இதைக் கீழே உள்ள வழிமுறையில் காணலாம்.



மேலே கூறப்பட்டுள்ள விட்மோர் வழிமுறையிலேயே பென்சோபினகோல் என்ற சேர்மம் பென்சோபினகோலோன் என்ற சேர்மத்தைக் கொடுப்பதையும் விளக்கலாம்.

$$(C_6H_5)_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\text{கனிம அமிலம்}} (C_6H_5)_3C-\underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}}-C_6H_5$$

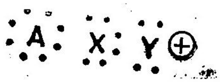
பென்சோபினகோல் பென்சோபினகோலோன்

விட்மோர் வழிமுறை (Whitmore Mechanism)

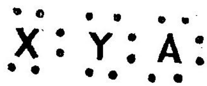
பினகோல் இடமாற்றம், ஹாஃப்மன் இடமாற்றம், கர்டியஸ் இடமாற்றம், பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம், ஃபெர்மன் இடமாற்றம் இவைகள் எல்லாம் விட்மோர் வழியைப் பின்பற்றுகின்றன. இவ் வழிமுறைப்படி, ஒரு கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள ஒரு பிரிவு, அதைவிட்டு மூலக்கூறிலுள்ள

மற்றொரு கார்பன் அணுவுக்கு இடமாற்றமடைகிறது. இவ் வழிமுறை எலெக்ட்ரான் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டது. விட்மோர் வழிமுறையைப் பற்றி நேராக நிரூபிக்க முடியாது என்றாலும், அது பயன்படும் வினைகளின் இயக்கவியல் இதன் அடிப்படையில் அளவறி முறையில் ஒத்திருக்கிறது. மேலும், வெப்ப நிலையின் பயனையும் வினைவேக மாற்றியின் பயனையும் இவ் வழிமுறையின் துணைகொண்டு சுலபமாக விளக்கலாம்.

AXY என்ற மூலக்கூறை எடுத்துக்கொண்டு Aஐ ஒரு பிரிவாகவும், X, Y என்பவைகளை அணுவாகவும் கொள்வோம். ஒரு வினை புரிந்துகொண்டிருக்கும்போது, எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறு, கீழுள்ள அமைப்பை அடைகிறதென்று வைத்துக் கொள்ளுவோம்.



Y அணு 6 எலெக்ட்ரான்களைச் சுற்றிலும் கொண்டதாக இருப்பதால், + நேர்மின் குணமுள்ளது. எலெக்ட்ரான் குறைவாக இருப்பதால், Y எப்பொழுதும் எலெக்ட்ரானை எதிர் பார்த்துக்கொண்டும், பக்கத்து எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னிடம் இழுத்துக்கொண்டும் இருக்கிறது. இதனால் A என்ற பிரிவை 8 எலெக்ட்ரான்களுடன் தன்னிடம் இழுத்து இடமாற்றம் செய்கிறது. இப்பொழுது, கீழே காட்டியுள்ளபடி,



X என்ற அணு ஆறு எலெக்ட்ரான்களையே சுற்றிலும் கொண்டிருப்பதால், அது நிலையற்றதாகித் தன்னைச் சுற்றிலுமுள்ள எலெக்ட்ரான்களை மறுவிநியோகம் செய்துகொள்ளுகிறது. (உ-ம்): ஹாஃப்மன், கர்டியஸ், பென்சிலிக் அமில இடமாற்றங்கள். இதனால் அது நிலையான தன்மையை அடைகிறது.

நிலையான தன்மையை அடையச் சில சமயம் கரைசலிலிருந்து ஓர் அயனியை ஈர்த்துக்கொள்ளலாம். உதாரணம், பெக்மன் இடமாற்றம். ஓர் அயனியைத் தன்னிடமிருந்து நீக்கி விட்டும் நிலையான தன்மையை அடையலாம். இதற்கு உதாரணம் பினகோல்—பினகோலான் இடமாற்றமாகும்.

ஹாஃப்மன் இடமாற்றம் (Hofmann Rearrangement)

இவ் வினையை ஹாஃப்மன் என்ற விஞ்ஞானி 1881-ல் முதன் முதலாகக் கண்டுபிடித்தார். ஓர் அமைடை ஓரிணை அமீனாக (Primary amine) மாற்ற இவ் வினை பயன்படுகிறது. இவ் வினைக்கு வேண்டிய இரசாயனக் கரணி (Chemical reagent) சோடியம் ஹைபோபுரோமைட்டு அல்லது சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டாகும்.

உதாரணமாக, அசெட்டமைடு கீழ்க்காணும் முறையில் மிதைல் அமீனாக மாற்றப்படுகிறது.

$$CH_3-CO-NH_2 + Na\,BrO \longrightarrow CH_3-CO-NHBr$$

அசெட்டமைடு   புரோமைடு

$$CH_3-CO-NHBr \xrightarrow{-HBr} CH_3-N=C=O$$

மிதைல் ஐசோசையனேட்

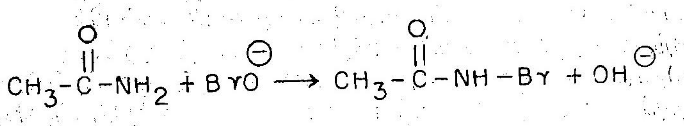
$$CH_3-N=C=O \xrightarrow{H_2O} CH_3\,NH_2 + CO_2$$

மிதைல் அமீன்

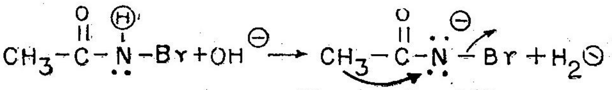
இவ் வினையில், அசெட்டமைடின் NH_2 பிரிவின் ஒரு ஹைட்ரஜன், இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு அசெட்டோ புரோமைடாக மாறுகிறது. பிறகு புரோமைடிலிருந்து HBr வெளியேற்றப் படுகிறது. அதே நேரத்தில் மிதைல் பிரிவும் இடமாற்றம் செய்யப் பட்டுக் கார்பன் அணுவிடமிருந்து நைட்ரஜன் அணுவுக்குக் கொண்டுவரப்படுகிறது. இதனால் மிதைல் ஐசோசயனேட்டு உருவாகிறது. ஐசோசயனேட்டு நீரால் பகுக்கப்பட்டு (Hydrolysis) ஓரிணை அமீனைக் கொடுக்கிறது.

மேலே சொன்ன முறையில்தான் வினை செயலாற்றுகிறது என்பது, நடுச்சேர்மங்களான புரோமைடையும் ஐசோ சயனேட்டையும் பிரித்தெடுத்ததிலிருந்து உறுதிப்படுத்தப் பட்டுள்ளது. ஐசோசயனேட்டைக் காரக் கரைசலுடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் ஓரிணை அமீன் வினைபொருளாகக் கிடைக்கிறது. சில வினைகளில், நடுவில் தோன்றும் வினை பொருள்களைத் தனித்தெடுக்க முடியாமல், அது வேகமாகச் செல்வதும் உண்டு. இருப்பினும், மற்றச் சோதனைகளிலிருந்து மேலே சொன்ன வினை வழிமுறையே சரியென ஒப்புக் கொள்ளப்பட்டுள்ளது.

எலெக்ட்ரான் விதி அடிப்படையில் வழிமுறையின் விளக்கம்

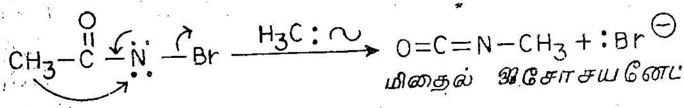


நைட்ரஜனுடன் சேர்ந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணு, எலெக்ட்ரானை இழுக்கும் அசெட்டைல் பிரிவாலும் புரோமின் அணுவாலும் அமிலத்தன்மை உடையதாகிவிடுகிறது. காரக் கரைசலை அதனுடன் சேர்த்தால் புரோட்டான் நீக்கப்படுகிறது. கீழே காண்க.

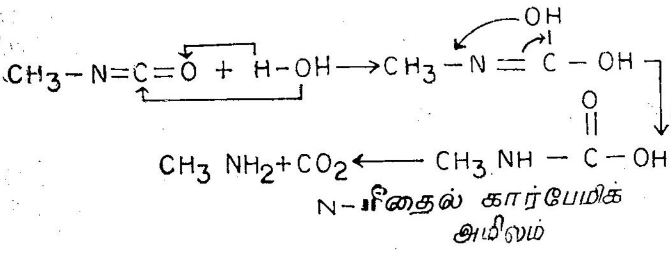


நிலையற்ற அயனிநிலை

இந்த நிலையற்ற அயனி உடனே புரோமைடு அயனியை வெளியே நீக்கி, அந்த இடத்திற்கு மிதைல் பிரிவைக் கார்பனைச் சுற்றிய எட்டு எலெக்ட்ரான்களுடன் அனுப்புகிறது. இதனால் நைட்ரஜனைச் சுற்றி 8 எலெக்ட்ரான்கள் உண்டாகின்றன. கீழே காண்க.



மிதைல் ஐசோசயனேட் நீரால் பகுக்கப்பட்டு மிதைல் அமீனைக் கொடுக்கிறது.



குறிப்பு : மேலே சொன்ன வினை வழிமுறையை C^{14} ஐசோடோப்பைப் பயன்படுத்திச் சமீபத்தில் சரியென நிரூபித்திருக்கிறார்கள். மேலும், இவ் வினையின்போது மிதைல் பிரிவையோ, அதற்குப் பதிலாக R-பிரிவையோ பயன்படுத்தினால், அப் பிரிவு யாதொரு சிதைவும் அடையாமல் இடத்தைமாத்திரம்தான் மாற்றிக்கொள்கிறது என்பதையும் கண்டறிந்திருக்கிறார்கள். இதை நிரூபித்தவர் வாலீஸ் என்ற விஞ்ஞானியும் அவர் துணைவர்களும் ஆவர். மிதைல் பிரிவுக்குப் பதிலாக அவர்கள் ஓர் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய (Optically active) பிரிவைப் புகுத்தி ஹாஃப்மன் இடமாற்றம் செய்ததில், கடைசியில் கிடைத்த வினைபொருளிலும் ஒளி சுழற்றும் தன்மை முழுவதுமாக இருந்ததை அவர்கள் கண்டனர்.

$$C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CONH_2}{C}}-H \xrightarrow{\text{Na Bro}} C_6H_5CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle NH_2}{C}}-H$$

ஒளி சுழற்றும் தன்மை   96% ஒளி சுழற்றும் தன்மை

ஹாஃப்மனின் தாழ்வு வினை (Hofmann Degradation)

மேலே சொன்ன வினையைப் பயன்படுத்தி, அங்கக இரசாயன இயலில், எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்திலிருந்து ஒரு கார்பன் அணு குறைந்த சேர்மத்தை அடையலாம். ஈதைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து மிதைல்-ஆல்கஹாலை அடையும் முறையாவது :

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[\text{ஏற்றம்}]{\text{ஆக்சிஜன்}} \underset{\text{அசெட்டால்டிஹைடு}}{CH_3CHO} \xrightarrow[\text{ஏற்றம்}]{\text{ஆக்சிஜன்}} \underset{\text{அசெட்டிக் அமிலம்}}{CH_3COOH} \xrightarrow{NH_4OH}$$

$$\underset{\text{மிதைல் ஆல்கஹால்}}{CH_3OH} \xleftarrow{HNO_2} \underset{\text{மிதைல் அமீன்}}{CH_3-NH_2} \xleftarrow[\text{வினை}]{\text{ஹாஃப்மன்}} \underset{\text{அசெட்டமைடு}}{CH_3-CO-NH_2} \xleftarrow{\Delta} \underset{\text{அமோனியம் அசெட்டேட்}}{CH_3COONH_4}$$

கர்டியஸ் இடமாற்றம் (Curtius Rearrangement)

இந்த இடமாற்றம் கர்டியஸ் என்ற ஜெர்மன் விஞ்ஞானியால் 1901ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இது ஹாஃப்மன் இடமாற்றத்திற்கு ஒப்பானது. ஓர் அமில அசைடை

வெப்பப்படுத்தினால் ஐசோசயனேட்டாக மாறுகிறது. இம் மாற்றம், ஆல்கைல் பிரிவு, கார்பனிடமிருந்து நைட்ரஜனுக்கு இடமாறுவதால் ஏற்படுகிறது. அதே சமயத்தில் அசைடு பிரிவிலுள்ள நைட்ரஜனும் வெளியேற்றப்படுகிறது. ஐசோ சயனேட்டு, முன்போலவே நீரால் பகுக்கப்பட்டால், ஓரிணை அமீனைத் தருகிறது.

அசைடைக் கீழ்க்காணுமாறு பெறலாம்.

$$\underset{\text{அசைல் குளோரைடு}}{R{-}CO{-}Cl} + \underset{\text{சோடியம் அசைடு}}{NaN_3} \longrightarrow \underset{\text{அமில அசைடு}}{R{-}CO{-}N_3} + NaCl$$

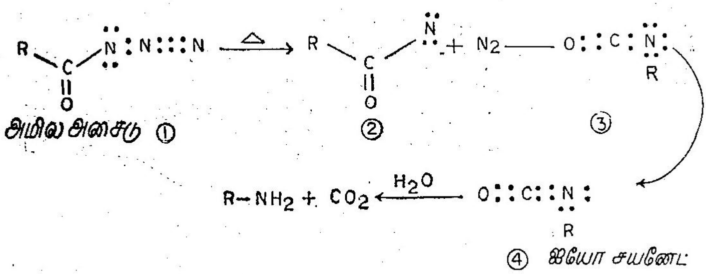
கர்டியஸ் இடமாற்ற வினையாவது :

$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}N_3 \xrightarrow[\Delta]{-N_2} \underset{\text{ஐசோ சயனேட்டு}}{O{=}C{=}N{-}R} \xrightarrow[\text{பகுத்தல்}]{\text{நீரால்}} \underset{\text{ஓரிணை அமீன்}}{R{-}NH_2} + CO_2$$

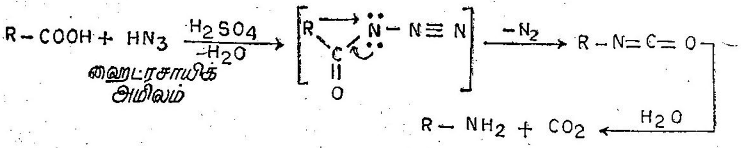
குறிப்பு : ஹாஃப்மன் இடமாற்றத்தைப் போல் இங்கும் நடுவில் தோன்றும் ஐசோசயனேட்டைப் பிரித்தெடுத்திருக் கிறார்கள். R என்பது ஒளி சுழற்றும் தன்மையதாக இருந்தால், கடைசியில் கிடைக்கும் வினைபொருளிலும் இத் தன்மை மாறாம லிருக்கிறது.

கர்டியஸ் இடமாற்றம், படிவரிசையில் (Homologous series), கீழுள்ள சேர்மங்களிலும் மேலுள்ள சேர்மங்களிலும் காணப் படுகின்றன. விட்மோர் வழிமுறையின் வாயிலாக கர்டியஸ் இடமாற்றத்தைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

அமில அசைடை (1) வெப்பப்படுத்தினால் நைட்ரஜன் வெளித்தள்ளப்பட்டு இரண்டாவது (2) சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதில் நைட்ரஜனைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட்ரான்கள்தாம் இருக்கின்றன. R-பிரிவு, கார்பனைச் சுற்றிலும் உள்ள எட்டு எலெக்ட்ரானுடன், நைட்ரஜனிடம் வந்து சேர்கிறது (3). இப்போது CO பிரிவிலுள்ள கார்பனைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட் ரான்கள்தாம் இருக்கின்றன. இது எட்டெண் கூட்டத்தை (Octet) அடைய, எலெக்ட்ரான்கள் தங்கள் இடங்களை மாற்றிக் கொண்டு (4)ஆவது சேர்மமான ஐசோசயனேட்டைக் கொடுக் கின்றன. இது நீரால் பகுக்கப்பட்டு ஓரிணை அமீனைத் தருகிறது.



குறிப்பு: R—COOH சேர்மத்தை RNH_2 சேர்மமாக மாற்றுவதை ஷ்மிட் வினை (Schmidt reaction) என்று கூறுகிறோம். இதில் கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் ஹைட்ரசாயிக் அமிலத்துடன் கந்தக அமிலத்தின் தூண்டுதலால் வினைபுரிந்து அமில அசைடைக் கொடுக்கிறது. பிறகு மேலே சொல்லப்பட்ட வழிமுறை வாயிலாக ஓரிணை அமீன் விளைபொருளாகக் கிடைக்கிறது.



குறிப்பு: ஒரு கோடு இரண்டு எலெக்ட்ரானுக்குச் சமம்.

பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம் (Benzilic Acid Rearrangement)

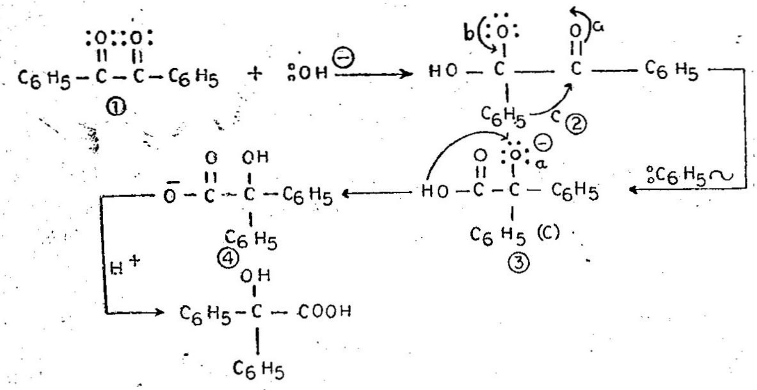
பென்சிலைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஆல்கஹால் கரைசலுடனாவது, நீர்க் கரைசலுடனாவது சேர்த்து வெப்பப் படுத்தினால், பொட்டாசியம் பென்சிலேட் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதற்கு பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம் எனப் பெயர். இதை முதன் முதலில், 1838ஆம் ஆண்டில், லீபிக் என்ற விஞ்ஞானி கண்டுபிடித்தார். இதில் ஃபீனைல் பிரிவு ஒரு கார்பனிடத்திலிருந்து மற்றொரு கார்பனிடத்துக்கு மாறுகிறது; அதுபோதே ஒரு மூலக்கூறு நீரையும் எடுத்துக்கொள்ளுகிறது.

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{KOH} C_6H_5-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-COOK$$

பென்சில் — பொட்டாசியம் பென்சிலேட்டு

குறிப்பு: ஒரு கோடு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களுக்குச் சமம்.

இதை விட்மோர் வழிமுறையில் பின்வருமாறு விளக்க லாம். ஹைட்ராக்சைல் அயனி (1)ஆவது சேர்மத்தின் ஒரு கார்பனுடன் சேர்ந்து (2)ஆவது சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது—



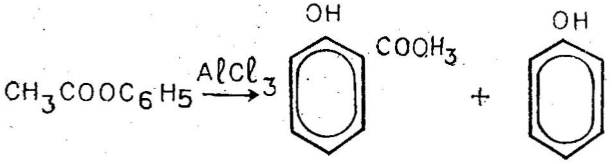
இப்பொழுது (a), (b) எலெக்ட்ரான் மாற்றம் ஏற்படுகிறது. இதனால் (a)-க்கு அணிமையிலுள்ள கார்பனைச் சுற்றி ஆறு எலெக்ட்ரான்களும், (b)-க்கு அணிமையிலுள்ள கார்பனைச் சுற்றி C_6H_5 இல்லாமலேயே எட்டு எலெக்ட்ரான்களும் உண்டாகும் நிலைமை ஏற்படுகிறது. இதனால் C_6H_5 இடம் மாறி (c), மூன்றாவது சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. (a) ஆக்சிஜன் எதிர் மின்சுமையை உடையதாக இருப்பதால், ஹைட்ரஜன் இடமாற்றம் (d)-ல் காட்டியபடி நடக்கிறது. இது நடந்தபிறகு (4)ஆவது சேர்ம மானது ஒரு பென்சிலேட் அயனியாகும். நீரிலுள்ள ஹைட்ரஜன், அயனியை எடுத்துக்கொண்டு பென்சிலிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. வினையின் முதல் பகுதியில் அது OH^- அயனியையும் கடைசியில் H^+ அயனியையும் எடுத்துக்கொள்வதால், இம் மாற்றத்தில் ஒரு மூலக்கூறு நீர் (H_2O) சேருகிறது என்று கொள்ளலாம்.

ஃபிரைஸ் இடமாற்றம் (Fries Rearrangement)

ஃபிரைஸ் (Karl Fries) என்ற ஜெர்மானிய அங்கக இரசாயன விஞ்ஞானி இந்த இடமாற்றத்தை முதலில் 1908ஆம் ஆண்டில் கண்டறிந்தார்.

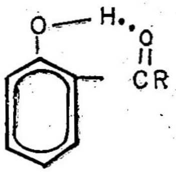
ஃபினைல் அசெட்டேட்டை அலுமினியம் குளோரைடுடன் சேர்த்து வினைபுரியச் செய்தால், O-ஹைட்ராக்சி அசெட்டோ

ஃபிஞேனும் p-ஹைட்ராக்சி அசெட்டோஃபிஞேனும் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. ஆர்த்தோ ஐசோமர், பாரா ஐசோமர்களின்



பினைல் அசெடேட் O ஹைட்ராக்சி அசெடோபிஞேன் $COCH_3$ ஹைட்ராக்சி அசெடோபிஞேன்

விகிதம், கரைப்பான், வெப்பநிலை, வினைவேக மாற்றியின் அளவு முதலியவைகளைப் பொறுத்ததாகும். அதிக வெப்பநிலையில் (*160°C—175°C*) ஆர்த்தோ ஐசோமர் பெரும்பாலும் கிடைக்கிறது. குறைந்த வெப்பநிலையான 25°C-ல் பெரும்பாலும் பாரா ஐசோமரே கிடைக்கிறது. ஃபிரைஸ் இடமாற்றத்தில் கிடைக்கும் ஆர்த்தோ, பாரா ஐசோமர்களை நீராவிக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் எளிதில் பிரித்துவிடலாம். ஏனெனில், ஆர்த்தோ ஐசோமர்கள் ஹைட்ரஜன் இணைப்பின் உதவியால் கொடுக்கிணைப்பில் இருக்கிறது. இந்த இணைப்புள்ள சேர்மம் மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையிலும் ஆவியாக மாறும்.

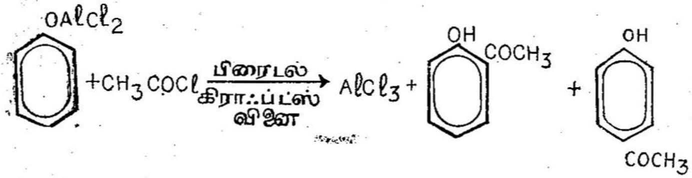


O-ஹைட்ராக்சி கீடோனின் கொடுக்கிணைப்பு (Chelate)

p-ஹைட்ராக்சி கீட்டோன் கொடுக்கிணைப்பைத் தருவதில்லை. இக் காரணத்தாலேயே ஆர்த்தோ சேர்மம் நிலைத்தன்மையுடையது என்று கொள்ளப்படுகிறது. அதிக மூலக்கூறு இடைகொண்ட எஸ்டர்கள் ஃபிரைஸ் இடமாற்றம் செய்யும்போது ஆர்த்தோ சேர்மத்தையே கொடுக்கின்றன.

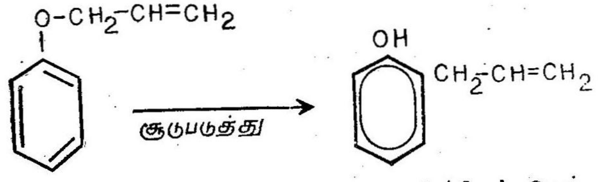
வினை வழிமுறை : இவ்விடமாற்றத்தில் முதன் முதலாக எடுத்துக்கொண்ட சேர்மம் பிரிக்கப்பட்டு, பிறகு பிரிக்கப்பட்ட பாகம் குறிப்பிட்ட இடத்துக்குச் சென்று தங்குகிறது.

$$CH_3COOC_6H_5 + AlCl_3 \longrightarrow CH_3COCl-C_6H_5OAlCl_2$$



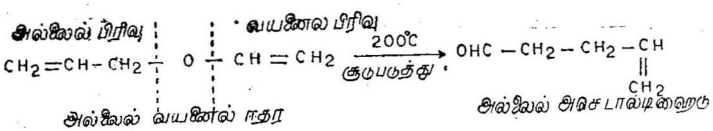
கிளைசன் இடமாற்றம் (Claisen Rearrangement)

1. 1912ஆம் ஆண்டில், லட்விக் கிளைசன் என்ற அங்கக வேதியியல் விஞ்ஞானி, கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இட மாற்றத்தைக் கண்டறிந்தார். அல்லைல்-அரைல் ஈதரை 200°C அளவில் வெப்பப்படுத்தினால், அல்லைல்பிரிவு ஆக்சிஜனிடமிருந்து பிரிந்து, அரைல் பிரிவின் ஆர்த்தோ இடத்திற்கு வந்துவிடுகிறது. ஆர்த்தோ இடம் நிரம்பியிருந்தால் பாரா இடத்திற்குச் செல்லும். உதாரணமாக, அல்லைல் - ஃபினைல் ஈதரைச் சூடுபடுத்தினால் O-அல்லைல்-ஃபினாலைக் கொடுக்கிறது.



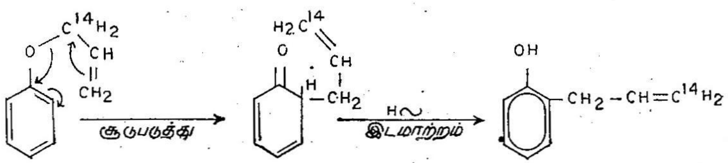
அல்லைல் பினைல் ஈதர் O-அல்லைல் பினால்

2. இம்மாதிரியே அல்லைல்-வயனைல் ஈதரைச் சூடுபடுத்தினால் அல்லைல் - அசெட்டால் டிஹைடு கிடைக்கிறது. ஈதர் பிரிவின் ஆக்சிஜனுடன் சேர்க்கப்பட்டிருந்த அல்லைல் பிரிவு, தனியாகப் பிரிந்து சென்று, வயனைல் பிரிவுடைய கார்பனுடன் சேருகிறது. இதை 1938ஆம் ஆண்டில் ஹர்டும் போலக்கும் கண்டுபிடித்தனர்.



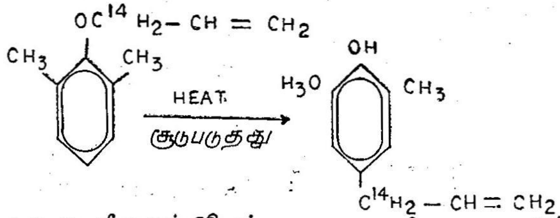
முதல் வினையின் வழிமுறை: இரண்டு ஆர்த்தோ இடங்களும் நிரம்பியிருந்தால் அல்லைல் பிரிவு பாரா இடத்திற்குச் சென்று தங்கும். அதுவும் நிரம்பியிருந்தால் இவ்விடமாற்றமே நடைபெறாது. இதை எலெக்ட்ரான் கொள்கையின்படி விளக்கலாம். அல்லைல்-ஃபினைல் ஈதரைச் சூடுபடுத்தினால், பக்கச் சங்கிலி ஒரு வடிவ உருவமைப்பை (Geometrical configuration) அடைந்து, அல்லைல் பிரிவின் கடைசிக் கார்பன் அணுவானது அரைல் பிரிவின் ஆர்த்தோ இடத்துக்குக் கொண்டுவரப்படுகிறது. இது ஆர்த்தோ இடத்துடன் சேர்ந்து, எலெக்ட்ரான்கள் ஒழுங்குபடுத்தப்பட்டு, ஆர்த்தோ அல்லைல் ஃபீனாலைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், ஆர்த்தோ இடமாற்றம் ஒரு மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த (Intramolecular) வினையாகும். ஆர்த்தோ இடம் முன்னதாகவே பதிலீடு (Substitute) செய்யப்பட்டிருந்தால் அல்லைல் பிரிவு பாரா இடத்திற்குச் செல்கிறது. இங்குச் செல்வதற்கு வடிவ உருவமைப்பு உதவிபுரியாது. ஆகையால், அல்லைல் பிரிவான பக்கச் சங்கிலி அறுப்பட்டுப் பாரா இடத்திற்குத் தனியே சென்று சேருகிறது. இச் சேர்க்கை ஒரு மூலக்கூறு இடைப்பட்ட (Intermolecular) வினையாகும்.

C^{14} முத்திரையுள்ள ஃபினைல்-அல்லைல் ஈதரின் வினை கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



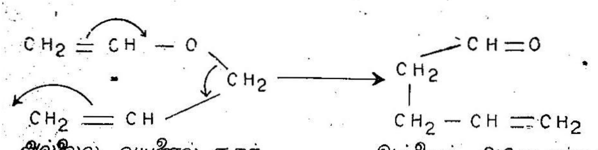
பினைல் அல்லைல் ஈதர்   o – அல்லைல்3-C^{14} பினல்

இரண்டு ஆர்த்தோ இடங்களிலும் வேறு பிரிவுகளிலும் இடமில்லாவிடின் பின்வருமாறு வினை நிகழும்.



2,6 டைமீதைல்பினைல் 1 – C^{14} ஈதர்   2,6 டைமீதைல 4 - அல்லைல் 1 – C^{14} பினல

2 ஆவது வினையின் வழிமுறை : அல்லைல்-வயனைல் ஈதரில் அல்லைல் பிரிவு மாத்திரம் வடிவ உருவமைப்பை அடைகிறது. இதனால் அல்லைல் பிரிவு வயனைல் பிரிவை நெருங்கிவந்து விடுகிறது. படத்தில் காட்டியுள்ள அம்புக்குறிப்படி எலெக்ட்ரான்கள் தங்கள் இடங்களை மாற்றிக்கொள்கின்றன. இதனால் பிணைப்புக் கோடுகளில் கீழே காட்டியுள்ளபடி சில மாறுதல்கள் செய்யப்படுகின்றன.

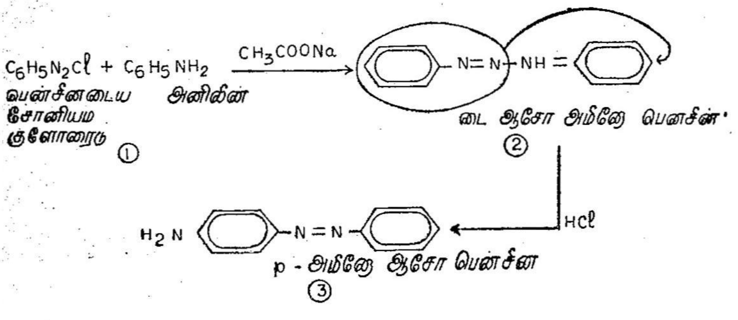


அல்லைல வயனைல் ஈதர் அல்லைல் அசெடால்டிஹைடு

டைஅசோனியம் இடமாற்றம் (Diazonium Rearrangement)

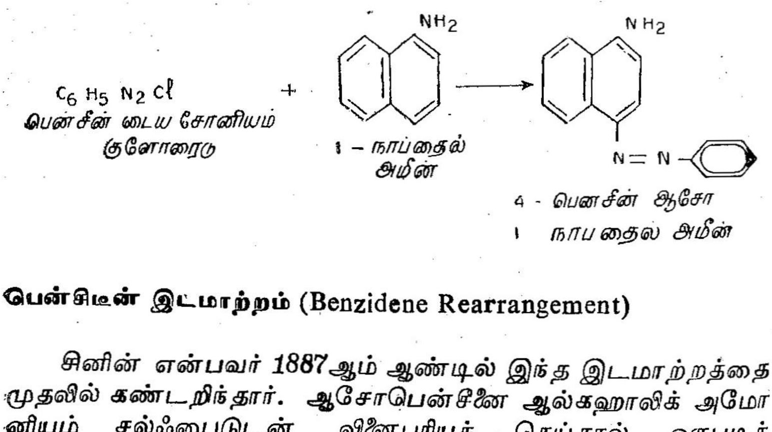
1875ஆம் ஆண்டு கெகுலி என்பவர் இந்த இடமாற்றத்தை முதன் முதலில் விளக்கினார். டைஆசோ அமினோ பென்சீனை அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடுடன் சேர்த்தால் p-அமினோ ஆசோபென்சீன் கிடைக்கிறது. இங்கு அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு ஒரு வினைவேக மாற்றியாகப் (Catalyst) பயன் படுகிறது.

அமினோ பிரிவும் ஆசோ பிரிவும் ஒன்றுக்கொன்று பாரா இடங்களைப் பிடித்துக்கொள்கின்றன. பாரா இடத்தில் வேறு பிரிவு இருப்பின், இடமாற்றம் மெதுவாக நடைபெற்று, ஒன்றுக் கொன்று ஆர்த்தோ இடத்தைப் பிடித்துக்கொள்கின்றன. இவ் வினையின் வேகம் அனிலீனுடன் சேர்ந்திருக்கும் அமிலத் தின் வீரியத்தைப் பொறுத்தது.



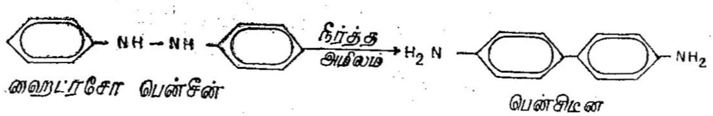
டைஆசோ அமினோ பென்சீனை (2)ஆவது சேர்மம் அனிலீனாகவும் டைஆசோனியம் குளோரைடாகவும் (1) மறுபடியும் பிரிக்கப்பட்டு, பென்சீன் டைஆசோனியம் பிரிவு, படத்தில் காட்டியபடி அனிலீனின் p-இடத்திற்கு இடமாற்றம் செய்துகொள்கிறது. இதனால் சேர்மம் (3) கிடைக்கப் பெறுகிறது. ஆகையால், இந்த இடமாற்றத்தை ஒரு மூலக்கூறு இடைப்பட்ட (Intermolecular) மாற்றமாகக் கருதவேண்டும்.

அநேக ஓரிணை அரோமேட்டிக் அமீன்களில் இம்மாதிரி வினைகளில் (3)ஆவது சேர்மத்தை ஒத்த சேர்மமே கிடைக்கிறது. இம் மாற்றம் வெகு சிக்கிரமாக நடப்பதால் (2)ஆவது சேர்மத்தை ஒத்த இடைநிலைச் சேர்மம் கிடைப்பதில்லை. உதாரணமாக, பென்சீன் டைஅசோனியம் குளோரைடை 1-நாப்தைல் அமீனுடன் வினைபுரியச் செய்தால், 4 பென்சீன் ஆசோ 1-நாப்தைல் அமீன் நேராகக் கிடைத்துவிடுகிறது.



பென்சிடீன் இடமாற்றம் (Benzidene Rearrangement)

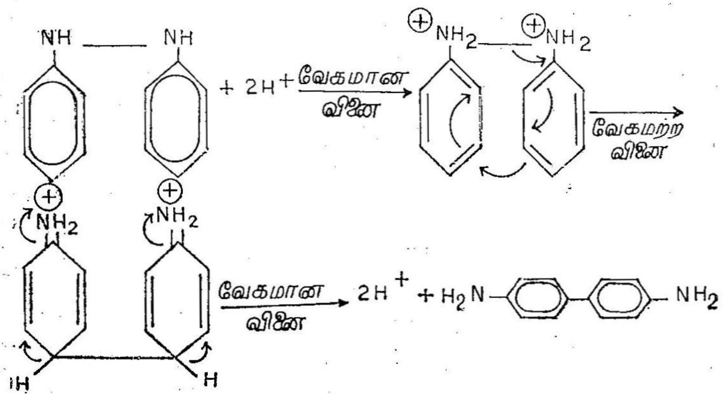
சினின் என்பவர் 1887ஆம் ஆண்டில் இந்த இடமாற்றத்தை முதலில் கண்டறிந்தார். ஆசோபென்சீனை ஆல்கஹாலிக் அமோனியம் சல்ஃபைடுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஒருபடிச் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது ஹைட்ரசோ பென்சீன் ஆகும். இந்தச் சேர்மத்தை ஆல்கஹாலில் கரைத்துக்கொண்டு, நீர்த்த கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்து வினைபுரியச் செய்தால், அரிதில் கரையும் தன்மையையுடைய பென்சிடீன் சல்ஃபேட் கிடைக்கிறது.



இந்த இடமாற்றம் நீர்த்த அமிலங்களால் கொண்டுவரப் படுகிறது. ஹைட்ரோ பென்சீனின் இரண்டு பாரா இடங்களிலும் யாதொரு தொகுதியும் (Group) இல்லாவிடில்தான் இந்த இடமாற்றம் நடைபெறும். பாரா இடங்களில் —COOH தொகுதியாவது, —SO_3H தொகுதியாவது இருந்தால், இந்தத் தொகுதி நீக்கப்பட்டு அந்த இடங்களில் அமீனோ தொகுதி சென்று பென்சிடீனைத் தருகிறது. ஆனால், பாரா இடத்தில் மிதைல் தொகுதியாவது, குளோரின் தொகுதியாவது இருந்தால் பென்சிடீன் உருவாவதில்லை.

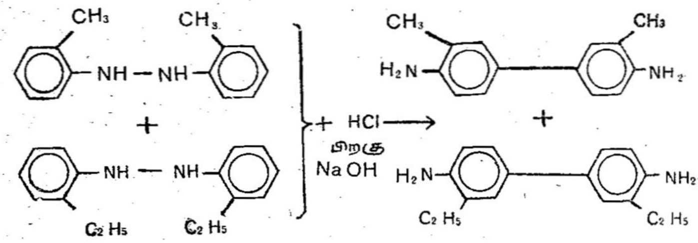
பென்சிடீன் இடமாற்றத்தின் வினைவேகம், ஹைட்ரசோ பென்சீனின் மோலார் அடர்வுக்கும், ஹைட்ரஜன் அயனியின் மோலார் அடர்வின் வர்க்கத்திற்கும் நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கிறது.

வேக விகிதம் $= k\,(C_6H_5—NH — NH—C_6H_5)\,(H^+)^2$.
இவ் வேகவிகிதத்தின் சமன்பாட்டை நோக்குங்கால், ஹைட்ரஜன் அயனி முக்கியமான பங்குகொள்கிறதெனத் தெரிகிறது. இதை வைத்துக்கொண்டு இடமாற்றத்தின் வழிமுறையைக் கீழ்க்காணுமாறு ஊகிக்கலாம். இது ஒரு மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த (Intramolecular) வினை எனத் தெரிகிறது. ஆகையால், தொகுதிகள் தனித்தனியாகப் பிரிந்து பிறகு சேரவில்லை. இதைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரண்டாவது உதாரணத்திலிருந்து நன்கு அறியலாம்.

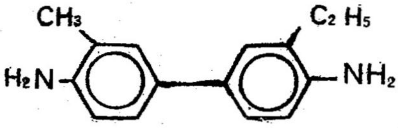


அம்புக்குறிகள், எலெக்ட்ரான்கள் இடமாற்றத்தைக் குறிக்கின்றன. இரண்டு ஆர்த்தோ பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஹைட்ரசோ பென்சீன் கலவையை எடுத்துக்கொண்டு பென்சிடீன் இட

மாற்றத்துக்கான வினையைப் புரிந்தால், குறுக்குக் கலவையுள்ள வினைபொருள்கள் (Crossed products) கிடைப்பதில்லை. இதிலிருந்து, இவ்விடமாற்றம் மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த வினை என்பது தெளிவாகிறது.



குறுக்குக் கலவையுள்ள வினைபொருளான கீழ்க்காண்பது கிடைக்கப்பெறவில்லை.



வினாக்கள்

1. குறிப்பு எழுதுக: (i) கிளைசன் இடமாற்றம்; (ii) ஃபிரைஸ் இடமாற்றம்; (iii) பென்சிடீன் இடமாற்றம்.

2. விட்மோர் வழிமுறையை விளக்குக. இதைப் பயன் படுத்தி எவ்வாறு பினகோல் — பினகோலோன் இடமாற்றத்தை விளக்கலாம்?

3. ஓர் இடமாற்றம் மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த வினையா அல்லது மூலக்கூறின் இடைப்பட்ட வினையா என்பதை எவ்வாறு விள்க்கலாம்? இதை பென்சிடீன் இடமாற்றத்தை எடுத்துக்கொண்டு விளக்குக.

4. வெவ்வேறு இடமாற்றங்களை எடுத்துக்கொண்டு, அவைகளின் அமிலத்தின் பங்கினையும் காரத்தின் பங்கினையும் சுட்டிக்காட்டி விளக்குக.

5. சிறுகுறிப்பு எழுதுக: (a) ஹாஃப்மன் தாழ்வு வினை; (b) பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம்; (c) கர்டியஸ் இடமாற்றம்.

12. அரோமேட்டிக் பதிலீடு
(Aromatic Substitution)

அரோமேட்டிக் பதிலீடுகளுக்கு முக்கிய அடிப்படையாக இருக்கும் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு (Inductive effect), உடனிசைவு விளைவு (Mesomeric effect), எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவு (Electromeric effect), இயங்கு சமநிலை விளைவு (Tautomeric effect)—இவைகளை முதலில் விவரிக்கலாம்.

அணுக்களையும் தொகுதிகளையும், எலெக்ட்ரானிடம் அவைகள் நடந்துகொள்ளும் பண்பினையொட்டி எலெக்ட்ரான் கவர் (Electrophilic) உறுப்புகள், எலெக்ட்ரான் பகை உறுப்புகள் என்று இருவகையாகப் பிரிக்கலாம். எலெக்ட்ரானைப் பகைக்கும் உறுப்புகளுக்கு கருக்கவர் உறுப்பு (Nucleophilic) என்று பெயர் வழங்கப்பட்டிருக்கிறது. கவருவதும் பகைப்பதும் ஹைட்ரஜனை நியமமாகக் கொண்டே கூறப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் அணுவைவிட அதிக ஆவலுடன் எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்ந்தால், அந்த அணு அல்லது தொகுதிக்கு எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்பு எனப் பெயர். ஹைட்ரஜன் அணுவைவிடக் குறைந்த ஆவலளவில் எலெக்ட்ரான்களைக் கவரும் உறுப்புகளுக்கும், எலெக்ட்ரான்களை வெறுக்கும் உறுப்புகளுக்குமாகச் சேர்த்து மொத்தமாகக் கருக்கவர் உறுப்பு எனப் பெயர் சூட்டப்பட்டிருக்கிறது.

எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்புகள் எலெக்ட்ரான்களைக் கவர்ந்து கொள்ளும்; இல்லாவிடில், மற்றோர் உறுப்புக்குச் (அணு அல்லது அயனிக்குச்) சொந்தமான எலெக்ட்ரானைப் பகிர்ந்து கொள்ளும்.

(உ-ம்): No_2, Cl, Br, I, SO_3, OH, R·CO, C_6H_5.

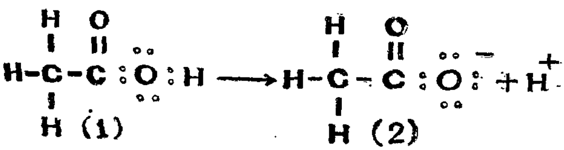
கருக்கவர் உறுப்புகள் தம்முடைய எலெக்ட்ரான்களை மற்றோர் உறுப்புக்குக் கொடுத்துவிடும்; இல்லாவிடில், தமக்குச் சொந்தமான எலெக்ட்ரானை மற்றோர் உட்கருவுடன் பகிர்ந்து கொள்ளும்.

(உ-ம்): CH_3—C_2H_5—, —$CH(CH_3)_2$, —$C(CH_3)_3$.

எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு (Inductive Effect)

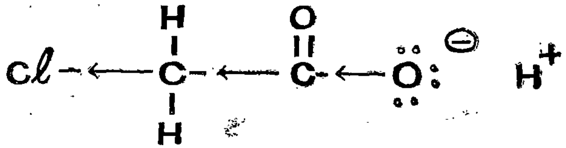
எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவைக் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தையும் புரோபியானிக் அமிலத்தையும் எடுத்துக் கொண்டு சோதிப்போம்.

அசெட்டிக் அமிலம் ஒரு வீரியமற்ற அமிலம். ஏனென்றால், அது இலகுவாக ஹைட்ரஜன் அயனியைக் கொடுக்காது. ஹைட்ரஜன் அயனியைக் கொடுக்கவேண்டுமானால், எலெக்ட்ரான் இரட்டையை அதற்கடுத்துள்ள ஆக்சிஜனுடன் விட்டு விட்டுத் தனியாகப் பிரிந்து, புரோட்டானாக, (2)-ல் காட்டிய



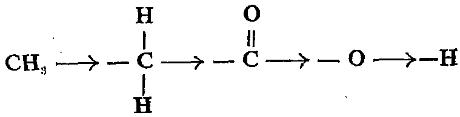
படி விலகிவந்துவிட வேண்டும். கடைசி ஹைட்ரஜனுக்கும் அதற்கடுத்த ஆக்சிஜனுக்கும் இடையேயுள்ள எலெக்ட்ரான், ஆக்சிஜனையொட்டி இழுக்கப்பட்டால்தான் இது சாத்திய மாகும். குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தில், இப் பணியைக் குளோரின் அணு, எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவினால் செய்து முடிக்கிறது.

குளோரின் அணு ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்பு ஆகும். ஆகையால், அது அடுத்துள்ள கார்பன் அணுவிடமிருந்து எலெக்ட்ரானைத் தன்னை நோக்கி இழுக்கிறது. இந்தக் கவர்ச்சி, பின்னே காட்டியுள்ளபடி, பக்கத்து அணுக்களையும் பாதிக் கிறது. கடைசியாக OH தொகுதியுடன் இருக்கும் ஆக்ஸிஜன் அணுவைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான்களும் அம்புக்குறி காட்டியுள்ள திக்கில் இழுக்கப்படுகின்றன. ஆகையால், ஹைட்ரஜனானது அயனியாக விலக ஏதுவாகிறது. இதற்கு — I விளைவு' எனப் பெயர்.



அசெட்டிக் அமிலத்துடன் மீதைல் (CH_3—) தொகுதியைச் சேர்த்தால் புரோபியானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது :

புரோபியானிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொண்டால், மேலே கூறப்பட்ட விளைவுக்கு எதிர்விளைவு ஏற்படுகிறது. மீதைல் தொகுதி ஒரு கருக்கவர் தொகுதி. அது எலெக்ட்ரானை வெறுத்து எதிர்த்திசையில் தள்ளும் ஆற்றல் வாய்ந்தது. ஆகையினால், கடைசியிலுள்ள (OH தொகுதியில்) எலெக்ட்ரான், இரட்டை ஹைட்ரஜனை நோக்கித் தள்ளப்படுகிறது. இதனால் ஹைட்ரஜன் மேலும் ஆக்சிஜன் அணுவை நோக்கி இழுக்கப்பட்டுப் பிரிய முடியாத நிலையிலிருக்கிறது. இதன் விளைவால் அயனியாகும் பண்பு குறைகிறது. ஆகையால், புரோபியானிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிடக் குறைந்த வீரியத்தைப் பெற்ற அமிலமாகிறது. இதைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அம்புக்குறிகளினின்று அறியலாம்.



அசெட்டிக் அமிலத்தில் மீதைல் தொகுதியிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவிற்காகக் குளோரினை பதிலீடு செய்தால் அமிலத்தன்மையின் வீரியம் அதிகமாகிறது என்பதைக் கண்டோம். இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்காக இரண்டு குளோரின் அணுக்களைப் பதிலீடு செய்தால் டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதன் வீரியம் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட அதிகம். அசெட்டிக் அமிலத்தில் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்காகக் குளோரின் அணுக்களைப் பதிலீடு செய்தால் டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது மேலே கூறப்பட்ட அமிலங்களைவிட அதிக வீரியமுள்ளது. பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ள பிரிகை மாறிலிகள் இதை விளக்குகின்றன.

அமிலம் (Acid)	பிரிகை மாறிலி (Dissociation constant)
அசெட்டிக் அமிலம் ($CH_3—COOH$)	$1{\cdot}7 \times 10^{-5}$
குளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் ($CH_2Cl—COOH$)	$1{\cdot}6 \times 10^{-3}$
டைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் ($CHCl_2—COOH$)	$5{\cdot}1 \times 10^{-2}$
டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம் ($CCl_3—COOH$)	$1{\cdot}2$

அசெட்டிக் அமிலத்தில் மிதைல் தொகுதியிலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குப் பதிலாக மற்றொரு $—CH_3$ தொகுதியை ஈடுசெய்து புரோபியானிக் அமிலத்தைப் பெற்றபொழுது, அதன் வீரியம் அசெட்டிக் அமிலத்தின் வீரியத்தைவிடக் குறைவு என்பதைக் கண்டோம். இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக் களுக்குப் பதிலீடு செய்து டைமிதைல் அசெட்டிக் அமிலம் பெற முடியும். அதன் வீரியம் புரோபியானிக் அமிலத்தின் வீரியத்தை ஒத்ததாக இருக்கிறது. அசெட்டிக் அமிலத்திலுள்ள மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு மிதைல் தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்து கிடைக்கப்பெற்ற டிரைமிதைல் அசெட்டிக் அமிலம், மேலே கூறப்பட்ட மூன்று அமிலங்களையும்விட மிகக் குறைந்த வீரியமுடையது. இதைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள பிரிகை மாறிலிகளிலிருந்து அறியலாம்.

அமிலம்	பிரிகை மாறிலி
அசெட்டிக் அமிலம் ($CH_3{\cdot}COOH$)	$1{\cdot}7 \times 10^{-5}$
புரோபியானிக் அமிலம் ($CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$)	$1{\cdot}4 \times 10^{-5}$
டைமிதைல் அசெட்டிக் அமிலம் ($(CH_3)_2\,CH_2{\cdot}COOH$)	$1{\cdot}4 \times 10^{-5}$
டிரைமிதைல் அசெட்டிக் அமிலம் ($C\,(CH_3)_3{\cdot}COOH$)	9×10^{-6}

எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு, மூலக்கூறின் ஒரு பகுதி யிலிருந்து மற்றொரு பகுதிக்கு எலெக்ட்ரானின் இடப்பெயர்ச்சி

யால் பரவுகிறது. எலெக்ட்ரான்கள் இடப்பெயர்ச்சி சிறிதளவே ஏற்பட்டு அணுவின் அதே கூட்டிலேயே (Shell) இருக்கின்றன. மூலக்கூறில் பாதிக்கப்பட்ட தொகுதிகளின் இடைத்தூரம் அதிகமானால் தூண்டல் விளைவின் வீரியமும் குறைகிறது. உதாரணமாக, α-குளோரோபியூடிரிக் அமிலத்தின் ($CH_3—CH_2—CHCl—COOH$) பிரிகை மாறிலி $K = 139 \times 10^{-5}$. ஆனால், γ-குளோரோபியூடிரிக் அமிலத்தில் ($CH_2ClCH_2{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$) பிரிகை மாறிலி $K = 3 \times 10^{-5}$ தான்.

எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு தெவிட்டிய சேர்மங்களுக்கே பொருந்தும். இது ஒரு நிலையான நிலைமையில் ஏற்படும் தூண்டல் விளைவு. இது ——> என்ற குறியால் காட்டப்படுகிறது. எலெக்ட்ரான் கவர் உறுப்பினால் ஏற்படும் விளைவை — I விளைவு (உ-ம்: NO_2, Cl, OH உறுப்பு) என்றும், கருக்கவர்ச்சி விளைவை + I விளைவு (உ-ம்: CH_3, C_2H_5) என்றும் கூறுவது வழக்கம்.

எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு அமிலத்தை மாத்திரம் பாதிப்பதாகக் கொள்ளக்கூடாது; காரங்களையும் அது பாதிக்கிறது. உதாரணமாக, அமோனியா (NH_3) ஒரு வீரியமற்ற காரம் (Weak base). அதன் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குப் பதிலாக ஒரு மிதைல் தொகுதியை ஈடுசெய்தால் மிதைல் அமீன் ($CH_3{\cdot}NH_2$) கிடைக்கிறது. இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்காக மிதைல் உறுப்புகளைப் பதிலீடு செய்தால் டைமிதைல் அமீன் [$(CH_3)_2NH$] கிடைக்கிறது. ஒரு ஃபீனைல் பிரிவை அமோனியாவில் ஹைட்ரஜன் அணுவுக்காகப் பதிலீடு செய்தால் அனிலீன் ($C_6H_5NH_2$) கிடைக்கிறது. அமோனியாவின் காரத்தன்மை, மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $C_6H_5NH_2$ ஆகிய பதிலீடு செய்யப்பட்ட சேர்மங்களில், எவ்வாறு மாற்றமடைந்துள்ளது என்பதை ஆராயலாம்.

அமோனியாவில் ஒரு தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை இருப்பதால் அது ஒரு லூயி காரமாகத் (Lewis base) திகழ்கிறது. அது நீருடன் சேர்ந்து ஹைட்ரஜன் அயனியைத் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையின் (Lone pair of electrons) உதவியால்

$$H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{:N}}}}\!\!\!\! \quad :N(H)_2—H + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

தன்பால் இழுத்து $-OH^-$ அயனியை விடுவித்துக் காரத் தன்மையைப்பிரதி பலிக்கிறது. மிதைல் அமீனில் மிதைல் பிரிவு ஒரு கருக்கவர் தொகுதி. அது எலெக்ட்ரானை வெளித் தள்ளும் தன்மையுடையது. $CH_3 \longrightarrow -\ddot{N}H_2$. இதனால் நைட்ரஜனைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி (Electron density) அதிகமாகிறது. டைமிதைல் அமீனில் இரண்டு மிதைல் தொகுதிகளும் எலெக்ட்ரானை எதிர்த்துத் தள்ளி ($CH_3 \longrightarrow -NH- \longleftarrow CH_3$) நைட்ரஜனைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை மேலும் அதிகமாக்குகின்றன. இந்த எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவால் அமினோ ($-NH_2$) தொகுதியில் உள்ள நைட்ரஜன் மேலும் வலுவாக ஹைட்ரஜன் அயனியை இழுத்து $-OH^-$ அயனியை வெளிவிடும் வாய்ப்பைப் பெறுகிறது. இதனால் மிதைல் அமீனின் காரத்தன்மையும் டைமிதைல் அமீனின் காரத்தன்மையும் அமோனியாவைவிட அதிகம் உள்ளது.

$$CH_3-\ddot{N}H_2 + xH_2O \longrightarrow CH_3\cdot NH_3^{\oplus}\, yH_2O + \overset{\ominus}{O}H(H_2O)_z$$

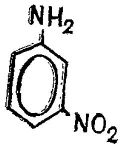
அமோனியாவில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்குப் பதிலாக ஃபினைல் $-C_6H_5$ தொகுதியைப் பதிலீடு செய்தால் காரத்தன்மை குறைகிறது. ஏனென்றால், ஃபினைல் தொகுதி ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி. எலக்ட்ரானைத் தன்பக்கம் இழுப்பதால் நைட்ரஜனிலுள்ள தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை வீரியத்துடன் விளங்க முடியவில்லை. இப்பொழுது ஃபினைல் தொகுதியில் ஒரு $-NO_2$ பிரிவைப் புகுத்தினால் மேலும் காரத்தன்மை குறைகிறது. நைட்ரோ தொகுதி ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர்பிரிவு. இது ஃபினைல் தொகுதியின் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையை மேலும் அதிகரிக்கிறது. இதன் நிகர விளைவு, நைட்ரஜனைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைந்து, தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையில் ஈர்க்குந்தன்மை குறைகிறது. பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ள காரங்களின் பிரிகை மாறிலிகள் இதை விளக்குகின்றன.

காரம்	பிரிகை மாறிலி
அமோனியா (NH_3)	$1{\cdot}8 \times 10^{-5}$
மிதைல் அமீன் ($CH_3\cdot NH_2$)	$4{\cdot}4 \times 10^{-4}$

டைமிதைல் அமீன் [$(CH_3)_2NH$] $5{\cdot}1 \times 10^{-4}$

அனிலீன் ($C_6H_5\ NH_2$) 4.2×10^{-10}

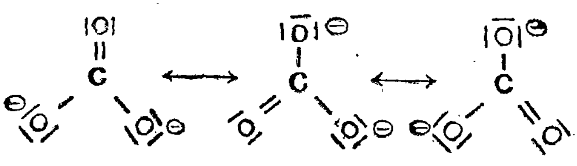
m-நைட்ரோ அனிலீன் $2{\cdot}5 \times 10^{-12}$



உடனிசைவு விளைவு (Mesomeric Effect or M-effect)

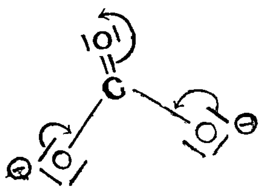
இது ஒரு முனைகொள் தன்மை (Polarisation) ஆகும். இப் பெயரை முதன் முதலில் ஆங்கிலேய விஞ்ஞானியான இன்கோல்டு என்பவர் புகுதினார். சேர்மங்களின் நிலையான உள்ளமைப்பு என்று கொள்வது உண்மையான இரண்டு அமைப்புகளின் நடுமையதாக இருக்கிறது. இவ்விரண்டு அமைப்புகளில் ஒன்று முனையுள்ளது (Polar); மற்றது முனையற்றது (Non-polar). இவ்விரண்டு அமைப்புகளும் கற்பிதக் கொள்கை (Hypothetical) அளவிலே ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டவை. இவ்விருநிலைகளும் உண்மையாகவே இருக்கவேண்டுமென்று இல்லை. இவ்விரண்டும் இரண்டு எல்லைத் தன்மைகள். இவ் விரண்டு எல்லை வரையறு அமைப்புகளின் நடுவில் நிலையான அமைப்பு இருக்கவேண்டும். எலெக்ட்ரான்கள் இடப்பெயர்ச்சி செய்துகொண்டிருப்பதால். இவ்வமைப்பைத் திட்டவட்டமாகக் காகிதத்தில் எழுத முடியாது. இது எல்லை அமைப்புகளின் சேர்க்கை. இவ்வெல்லை அமைப்புகளை விதிக்குட்பட்ட அமைப்புகள் (Canonical structure) என்று கூறுவதுண்டு.

உதாரணமாக, கார்பனேட் அயனியை (CO_3^{2-})ஐ எடுத்துக் கொள்வோம். இது ஓர் உடனிசைவு (Mesomer) அல்லது உடனிசைவுக் கலப்பு (Resonant hybrid). இதை மூன்று விதிக்குட்பட்ட (Canonical) அமைப்புகளில் எழுதலாம்.

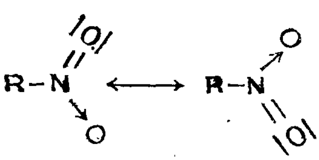


இரண்டு எலெக்ட்ரானுக்குப் பதில் ஒரு கோடு போடப் பட்டுள்ளது.

புறச்சிவப்பு நிறமாலைச் (Infrared spectrum) சோதனையில் கார்பனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்குமுள்ள இடைத்தூரம் மூன்று பிணைப்புகளிலும் சமமாக இருக்கிறது என்று தெரியவந்தது. மேலும், ஒரு சமபக்க முக்கோணத்தினுள் நடுவில் கார்பன் அணுவும், அதன் மூன்று உச்சிகளிலும் மூன்று ஆக்சிஜன் அணுக்களும் இருப்பதாகவும் தெரிகிறது. இதிலிருந்து, மேலே எழுதப்பட்டுள்ள விதிக்குட்பட்ட அமைப்புகள் யாவும் சரியல்ல என்றாகிறது. ஆனால், மூன்றும் சேர்ந்த ஒரு சேர்க்கை அமைப்பு இங்கு உள்ளது. இரட்டைப் பிணைப்பில் உள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டை வேறு இடத்திற்கு மாற எத்தனிக்கிறது. ஒற்றைப் பிணைப்பானது, எலெக்ட்ரான்களை எடுத்துக் கொண்டால், இரட்டைப் பிணைப்பாகத்தோன்ற எத்தனிக்கிறது. ஆகையால்தான், கார்பனைச் சுற்றிய மூன்று பிணைப்புகளும் சம நீளப் பிணைப்புகளாக, சமப் பண்புள்ள பிணைப்புகளாகத் தோன்றுகின்றன. இதைக் கீழே காட்டியுள்ளபடி எழுதலாம்.

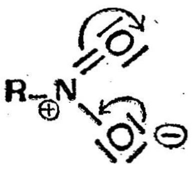


உடனிசைவுக் கலப்புக்கு மற்றோர் எடுத்துக்காட்டு, நைட்ரோ கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள நைட்ரோ தொகுதியாகும். அது கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரு விதிக்குட்பட்ட அமைப்பு களை எல்லையாகக் கொண்டது. ஆனால், இவை இரண்டும் தனித் தனியாக நைட்ரோ சேர்மத்தின் அமைப்பைச் சரிவரக்



காட்டவில்லை. ஏனென்றால், அலைவு இயக்கவியலின்படி (Wave mechanics) π எலெக்ட்ரான் இரட்டை O—N—O என்றமூன்று அணுக்களின்மேல் சமமாகப் பொதுவாக மூலக்கூறு ஆர்பிட்டலில் (Molecular orbital) பரவியிருக்கிறது.

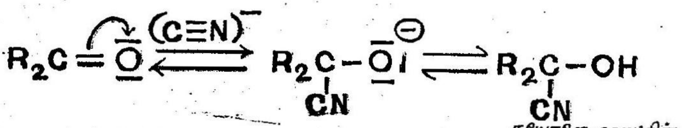
இருமுனைத் திருப்புதிறன் (Dipole moment) சோதனையிலிருந்தும், நைட்ரோ தொகுதி ஒரு சமச்சீருள்ள (Symmetrical) தொகுதியாக இருக்கிறதென்று தெளிவாகிறது. ஆகையால், R—No_2-வைக் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளபடி எழுதுவதுதான் சரியானதாகும்.



எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவு (Electromeric Effect or E-effect)

மேலே கொடுத்துள்ளபடி, நைட்ரோ சேர்மங்கள், கார்பனேட்டு சேர்மங்களைத் தவிர மற்றச் சேர்மங்களிலும் உடனிசைவு விளைவு உண்டு என்பனது பௌதிக அளவைகளிலிருந்து தெரியவருகிறது. (ஒரு மூலக்கூறு நிலையான தன்மையில் இருக்கும்போது ஏற்படக்கூடும் எலெக்ட்ரான் இடமாற்றத்தைப் பற்றி உடனிசைவு விளைவின்கீழ் ஆராய்ந்தோம். இம்மாதிரியான தளவிளைவு (Polarisation) மற்றொரு கரணியால் தூண்டப்படலம். கரணியால் தூண்டப்படும் தளவிளைவுக்கு எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவு (Electromeric effect) எனப் பெயர்.) இது வினைக்குச் சாதகமாக ஏற்படும் விளைவு; எதிராக இவ்விளைவு ஏற்படாது. இது ஒரு வேதியியல் வினையை ஊக்குவிப்பதற்காக ஏற்படுகிறது. உதாரணமாக, கார்போனைல் பிரிவுடன் ஹைட்ரஜன் சயனைடு சேர்மத்தைச் சேர்த்தால் சையனோஹைட்ரின் என்ற சேர்மம் விளைகிறது. சையனைடு ($—CN^-$) அயனி கார்பனைல் (CO) தொகுதியின் அணிமையில் வந்தவுடன் தளவிளைவு ஏற்பட்டு,—CNதொகுதி RC=O-விலுள்ள கார்பனை வந்தடைவதற்கு ஏதுவாகக் கார்பனைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் நகருகின்றன. அதே சமயத்தில் நகர்ந்த எலெக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜனை அடைந்து அதை எதிர் மின்முனையாக்கிவிடுகின்றன. இதனால் அந்த ஆக்சிஜன் HCN-லுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியை எடுத்துக்கொள்கிறது. C-யுடன்

CN தொகுதியும் O-வுடன் ஹைட்ரஜனும் பிணைந்து சயோனோ ஹைட்ரினைக் கொடுக்கின்றன.



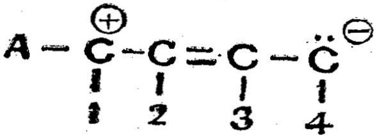
சயோனோஹைட்ரின்

குறிப்பு: R_2CO சேர்மத்தில் முன்னதாகவே உடனிசைவு விளைவு உண்டு. $-CN^-$ அயனியால் தூண்டப்பட்டு எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவும் மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வினையில் ஏற்படு கிறது. இவை இரண்டும் சேர்ந்து இயங்கும் விளைவை இணைந்த விளைவு (Conjugative effect) என்று கூறுவதுண்டு. இதை T என்ற குறியீட்டால் குறிப்பது வழக்கம் (T-விளைவு = M-விளைவு + E-விளைவு). ஏனெனில், இணைந்த விளைவுக்கு மற்ரொரு பெயர் இயங்கு சமநிலை விளைவு (Tautomeric effect) என்பது. எலெட்க் ரான் நகர்வு விளைவு ஒன்றைவிட்ட ஓர் இரட்டைப் பிணைப்புள்ள தெவிட்டாத (Unsaturated conjugate double bond) கரிமச் சேர்மங்களில் அதிவிரைவாக ஏற்படுகிறது. இது ஒரு தற்காலிக விளைவு. இது, வினைபுரியச் சேரும் கரணியால் உண்டாக்கப் படுகிறது. இதனுல் எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒரு கார்பன் அணுவிலிருந்து அடுத்த அணுவுக்கு மாறுகிறது. வினைபுரியச் சேர்ந்த கரணியை நீக்கிவிட்டால் சேர்மம் பழைய நிலைமையை அடைந்துவிடுகிறது. கார்பன் அணுச் சங்கிலித் தொடர் வழியாக எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவு ஏற்படும்பொழுது, அதன் வீரியம் தூரம் செல்லச்செல்லக் குறைவதில்லை. இத்தன்மையில் இது தூண்டல் வினையினும் வேறுபட்டது.

$$A \longrightarrow -\underset{1}{C} = \underset{2}{C} - \underset{3}{C} = \underset{4}{C}$$

கரணி 1 2 3 4 காஞ்சுகேட் இரட்டை

A என்ற கரணியின் தூண்டுதலால், (1)ஆவது கார்பன் அணுவுக்கும் (2)ஆவது கார்பன் அணுவுக்கும் இடையேயுள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டைப் பிணைப்பு ஒன்று, அவ்விடத்தைவிட்டு (2)ஆவது கார்பனுக்கும் (3)ஆவது கார்பனுக்கும் நடுவில் வந்துவிடுகிறது. இதனுல் (3)ஆவது கார்பனுக்கும் (4)ஆவது கார்பனுக்கும் நடுவிலுள்ள ஓர் இரட்டை எலெக்ட்ரான் (4)ஆவது கார்பனின் சொத்தாக ஆகிவிடுகிறது. இவ் வினையால் (1)ஆவது கார்பன் அணு நேர் மின்முனையாகவும், (4)ஆவது கார்பன் அணு எதிர் மின்முனையாகவும் திகழ்கின்றன.



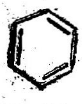
இயங்கு சமநிலை விளைவு (Tautomeric Effect)

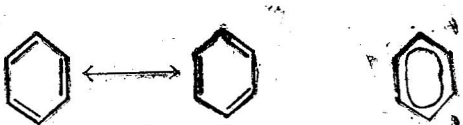
இது அத்தியாயம் 10-ல் விரிவாகக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. உடனிசைவு விளைவும் எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவும் சேர்ந்த சேர்க்கை விளைவே இயங்கு சமநிலை விளைவு எனப்படுவது.

பென்சீனின் உள்ளமைப்பு

கெகூலி என்பவர், 1865ஆம் ஆண்டில், பென்சீனுக்கு ஒரு முறையான அறுகோண வாய்பாடு (Hexagonal formula) அளித்தார். இதன்படி அறுகோணத்தில் ஒவ்வொரு மூலையிலும் ஒரு **CH** தொகுதி இடம்பெற்றிருக்கும். கார்பனுக்கு இயற்கையான நாலிணைதிறனைக் (Tetravalency) காட்டுவதற்காக ஒன்றைவிட்டு ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பும் ஒற்றைப் பிணைப்பும் இருக்கலாமென்றும் அறிவித்தார். அதில் 3 ஈரிணைப் பிணைப்பும் 3 ஓரிணைப் பிணைப்பும் இருக்க வேண்டும்.

இவ்வமைப்புச் சரியென வைத்துக்கொண்டால் >C=C< என்ற இரட்டைப் பிணைப்புச் சேர்மங்களின் வேதியியல் குணங்களை பென்சீன் உடையதாக இருக்க வேண்டும். ஆனால், பென்சீன் ஒரு மந்தச் (Inert) சேர்மத்தின் குணத்தையே உடையதாக உள்ளது. மூன்று ஈரிணைப் பிணைப்புகளில் C=C 1·33 A° இடைத்தூரமும், மூன்று ஓரிணைப் பிணைப்புகளில் C—C 1·54 A° இடைத்தூரமும் வெவ்வேறாக இருத்தல் வேண்டும். எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவின்படி (Electron diffraction), பென்சீனிலுள்ள ஆறு C—C பிணைப்பில் இடைத்தூரங்கள் ஒரே மாதிரி 1·39 A° தூரமே உள்ளன என்பது தெரியவந்தது. இந்த இக்கட்டான நிலைமையைத் தீர்க்க உடனிசைவுக் கொள்கை (Resonance theory) ஒன்றே வழி.





1 2 3

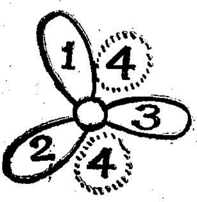
இரு தலையுள்ள அம்பு (←→) பென்சீனின் (1), (2) அமைப்புகளின் இனக்கலப்பைக் (Hybrid) காட்டுகிறது. இவ்வினக் கலப்பை (3)ஆவதாக எழுதப்பட்டிருப்பதுபோல், அறுகோணத்திற்குள் ஒரு வட்டத்தை வரைந்தும் காட்டலாம். ஆகையால், பென்சீனிலுள்ள ஆறு —CH— தொகுதிகளுக்கும் நடுவில் ஒரே மாதிரியான பிணைப்பு இருக்கிறது. இது ஒற்றைப் பிணைப்பும் அல்ல; இரட்டைப் பிணைப்பும் அல்ல; இரண்டும் கலந்த இனக் கலப்புப் பிணைப்பு என்பது தெளிவாகிறது. (1) ஆவது (2)ஆவது அமைப்புகளை இனக்கலப்பின் விதிக்குட்பட்ட அமைப்புகள் (Canonical structures) என அழைக்கிறார்கள். ←→ என்ற குறியீட்டுக்கும் ⇌ என்ற குறியீட்டுக்கும் உள்ள வேறுபாட்டை அறிந்துகொள்வது அவசியம். A ⇌ B என்று எழுதினால் A-ம் B-ம் கலவையாக நிலையான அமைப்புகளில் இருக்கின்றன என்றாகும். A, அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்டரின் கீட்டோ வடிவத்தையும், B, அந்த எஸ்டரின் ஈனால் வடிவத்தையும் குறிப்பிடுவதாக எடுத்துக்கொள்ளலாம். கலவையில் A-ன் அளவும் B-ன் அளவும் சூழ்நிலைக்குத் தக்கபடி மாறும். இது ஒரு புரோட்டோடிரபியானதால் (அத்தியாயம் 10ஐப் பார்க்கவும்) புரோட்டோன் ஓர் இடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்துக்கு மாறும். C←→D என எழுதும்போது C-ம் D-ம் உண்மையிலேயே இல்லாத அமைப்பைக் குறிக்கின்றன. ஆனால், இரண்டும் சேர்ந்த இனக்கலப்பு உள்ள அமைப்பே கொடுத்த சேர்மத்தின் சரியான அமைப்பைக் காட்டுகிறது என்று கொள்ளவேண்டும். உதாரணமாக, கோவேறு கழுதையானது குதிரையும் கழுதையும் சேர்ந்த இனக்கலப்பு. அதை உண்மையில் குதிரை என்றும் கூறமுடியாது; கழுதை என்றும் கூறமுடியாது. இம்மாதிரிக் கோவேறு கழுதையின் அமைப்பைக் குதிரை ←→ கழுதை என எழுதுவது பொருந்தும். அதைக் குதிரை ⇌ கழுதை என்று எழுதினால், அது சில நாள்கள் குதிரையாகவும், சில நாள்கள் கழுதையாகவும் இருப்பதாகப் பொருள். இது தவறானது.

(1)ஆவது (2)ஆவது விதிக்குட்பட்ட அமைப்புகளின் ஆற்றலைவிட இனக்கலப்புள்ள (3)ஆவது அமைப்பின் ஆற்றல் 36 கிலோ காலரி/மோல் குறைவு என்று பௌதிக அளவைகளிலிருந்து கண்டுபிடித்திருக்கின்றனர். எப்பொழுதும் குறைந்த ஆற்றலையுள்ள அமைப்பே நிலையானது. ஆகையால், இனக் கலப்புள்ள அமைப்பே நிலையான தன்மையை உடையது. இந்த 36 கிலோ காலரி/மோல் ஆற்றலை உடனிசைவு ஆற்றல் (Resonance energy) எனப் பெயரிட்டு அழைக்கிறார்கள்.

எலெக்ட்ரான் ஆர்பிட்டல்களின் கலப்பு (Hybridisation of Electron Orbitals)

விதிப்படி பென்சீனின் அமைப்பைப் பார்ப்போம். பென்சீனில் ஆறு கார்பன் அணுக்கள் இருக்கின்றன. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் மூன்று வேறு அணுக்களுடன் (பக்கத்து இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவும்) சேர்க்கப்பட்டிருக்கிறது. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் மற்ற அணுக்களுடன் σ பிணைப்பினால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கிறது. Sp^2 இனக்கலப்பு அணு ஆர்பிட்டலை (Hybrid atomic orbital) இச் சேர்க்கைக்கு அது பயன்படுத்துகிறது. இச் சேர்க்கைக்குப் பிறகு பாக்கியாக விடப்பட்டிருப்பது, ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் π பிணைப்பு p அணு ஆர்பிட்டல் எலெக்ட்ரானாகும். பென்சீனிலுள்ள இந்த ஆறு அணுக்களிலும் இம்மாதிரி ஆறு p-அணு ஆர்பிட்டல் எலெக்ரான்கள் இருக்கின்றன. இவைகளெல்லாம் ஒன்றுசேர்ந்து மூன்று இரட்டை எலெக்ட்ரான்கள் கொண்ட மூன்று π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்களைக் கொடுக்கின்றன.

(ஓர் அணுக்கருவைச் சுற்றிலுமுள்ள இடத்தில் எங்கு எலெக்ட்ரான் இருக்கக்கூடிய நிகழ்ச்சித் தகவு அதிகமோ அவ்விடத்திற்கு அணு ஆர்பிட்டல் எனப் பெயர். இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் ஒன்றுசேர்ந்து இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அணுக்கருக்களைச் சுற்றியிருக்கும்போது அவைகள் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்களில் இருக்கின்றன என்கிறோம்.)



கார்பனைச் சுற்றியுள்ள வெளிக்கூட்டு (Outer Shell) நான்கு எலெக்ட்ரான்கள்.

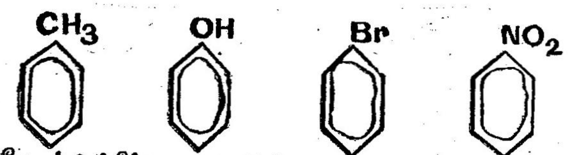
1, 2, 3, Sp^2 அணு ஆர்பிட்டல் எலெக்ட்ரான்கள் மூன்றினைக் காட்டுகிறது. **நடுவில் கார்பன் அணு இருக்கிறது.** 4, 4, p-அணு ஆர்பிட்டல் எலெக்ட்ரானாகும். இதில் ஒரே எலெக்ட்ரான், நடு அணுவின் மேலும் கீழும் உள்ளது. பென்சீன் தட்டையாக உள்ளது. அறுகோணமானது முறையான அறுகோணம் ஆகும். ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கும் பக்கத்துக் கார்பனுக்கும் உள்ள கோணம் 120° ஆகும். இவையெல்லாம் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல் விதிப்படி உள்ளன.

பென்சீன், 1825ஆம் ஆண்டு, ஆங்கில விஞ்ஞானியான மைக்கேல் ஃபாரடே என்பவரால் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

பென்சீன் என்ற பெயர் ஜே. லீபிக் என்பவரால் தரப்பட்டது. ஃபாரடே என்பவர் பென்சீனிலிருந்து உண்டான தொகுதிக்கு ஃபீனைல் தொகுதி (C_6H_5) என்று பெயரிட்டார். இதை Ph என்ற குறியீட்டாலும் Φ என்ற குறியீட்டாலும் குறிப்பிடலாம்.

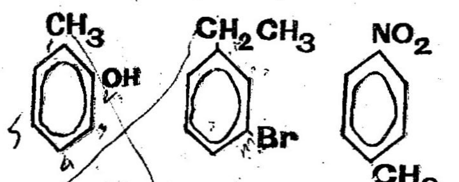
ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை மாத்திரம் பதிலீடு செய்தால் ஒரு பதிலீட்டு விளைபொருள்தான் கிடைக்கிறது. இது, பென்சீனில் ஆறு CH தொகுதியும் ஒரே மாதிரியானது என்பதை மேலும் உறுதிப்படுத்துகிறது.

(உ-ம்) :



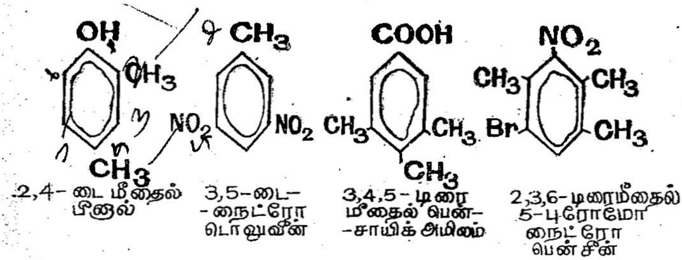
மீதைல் பென்சீன் (டொலுவீன்) — ஹைட்ராக்சி பென்சீன் (ஃபீனால்) — புரோமோ பென்சீன் — நைட்ரோ பென்சீன்

ஒரு பதிலீட்டுக்கு மேற்பட்டு பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடு செய்தால் இடத்தாலான ஐசோமர்கள் (Position isomers) விளைகின்றன. இரண்டு பதிலீடுகள் இருக்கும்போது சேர்மங்களுக்கு முன் ஆர்த்தோ (Ortho), மெட்டா (Meta), பாரா (Para) என்ற பெயர்களைச் சேர்க்கிறோம். இதற்கு O—, m—, p— என்ற எழுத்துகளைச் சேர்த்தால் போதுமானது. இரண்டு பதிலீடுகள் இருந்தால் அச் சேர்மத்தை இரண்டு பெயர்களாலும் அழைக்கலாம். கீழே காண்க.



o-ஹைட்ராக்சி டொலுவீன் / 2-ஹைட்ராக்சி டொலுவீன் — m-புரோமோ ஈதைல் பென்சீன் / 3-புரோமோ ஈதைல் பென்சீன் — p-நைட்ரோ டொலுவீன் / 4-நைட்ரோ டொலுவீன் — p-டைகுளோரோ பென்சீன் / 4-டைகுளோரோ பென்சீன்

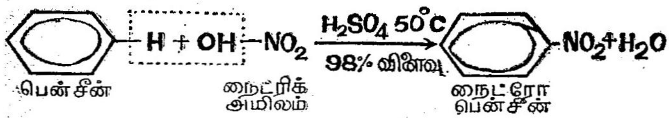
மூன்றுக்கும் அதற்கு மேற்பட்டும் பதிலீடுகள் பென்சீன் வளையத்தில் இருப்பின் எண்களே பயன்படுத்தப்படுகின்றன. உதாரணமாக,



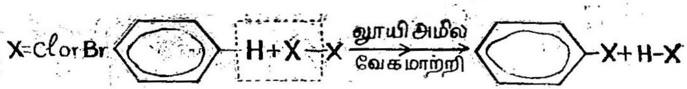
பென்சீனில் பதிலீட்டு வினைகள்

அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோகார்பனின் வினைகளில் அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகள் முக்கியமானவையாகும். அரோமேட்டிக் வளையத்திலுள்ள ஒரு ஹைட்ரஜன் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு, அந்த இடத்தில் ஒரு செயல்புரி தொகுதி (Functional group) வந்தடைவதற்கு ஒற்றைப் பதிலீட்டுச் சேர்மம் (Monosubstitution product) எனப் பெயர்.

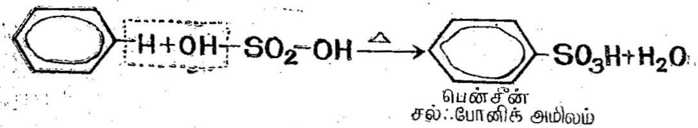
நைட்ரோ ஏற்றம் (Nitration): நைட்ரிக் அமிலம் (அடர் கந்தக அமிலத்துடன்) வினைபுரியும்பொழுது பென்சீன் வளையத்தில் நைட்ரோ தொகுதி புகுகிறது. இந்தச் சேர்மம் நைட்ரோ பென்சீன் என்று அழைக்கப்படுகிறது. சில சமயங்களில் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலமே போதுமானதாக இருக்கும். வேறு சில சமயங்களில் புகையும் (Fuming) அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் அடர் கந்தக அமிலமும் சேர்ந்த கலவை இவ் வினையைச் செய்து முடிக்கும்.



ஹாலஜன் ஏற்றம் (Halogenation): பென்சீன், வினைவேக மாற்றிகளின் தூண்டுதலால் குளோரின், புரோமின் முதலியவைகளுடன் வினைபுரிந்து, குளோரோபென்சீன் அல்லது புரோமோ பென்சீன் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுத்தப்படுபவை லூயி அமிலங்களான (Lewis acids) ஃபெர்ரிக் குளோரைடு ($FeCl_3$), அலுமினியம் குளோரைடு ($AlCl_3$) அல்லது அயோடின் மூலக்கூறு (I_2) ஆகும். வினைவேக மாற்றிகள் இல்லாவிடில் ஹாலஜன் ஏற்றம் ஏற்படுவதில்லை.

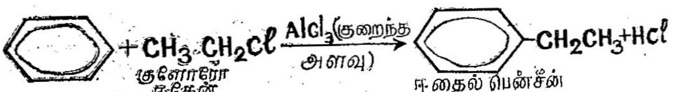


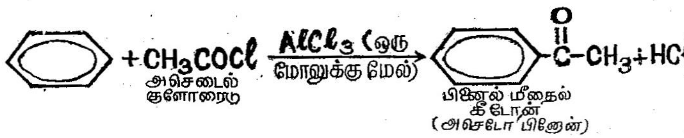
சல்ஃபோன் ஏற்றம் (Sulphonation): பென்சீனை அடர் கந்தக அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் சல்ஃபோன் ஏற்றம் என்ற வினை ஏற்படுகிறது. வினைபொருளுக்கு பென்சீன் சல்ஃபோனிக் அமிலம் எனப் பெயர். இவைகள் வீரியமுள்ள அமிலங்கள்.



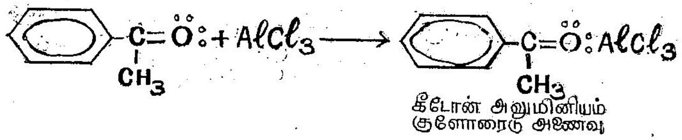
ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினை.

1877ஆம் ஆண்டில், ஃபிரெஞ்சு விஞ்ஞானி சார்லஸ் ஃபிரைடலும் அவரது அமெரிக்கத் துணைவரான ஜேம்ஸ் எம். கிராஃப்ட்ஸ் என்பவரும் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இவ்வினையைக் கண்டுபிடித்தார்கள். ஆல்கைல் ஹாலைடு (R—X) அல்லது அசைல் ஹாலைடை (R—CO—X) அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோகார்பனுடன் நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு என்ற வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால், அவை மிக வேகமாக வினைபுரிகின்றன.

(1) 

(2) 

இரண்டாவது வினையில் அலுமினியம் குளோரைடு அதிகமாகப் பயன்படுத்தப்படுவதற்குக் காரணம், வினைபொருளான கீட்டோன் அலுமினியம் குளோரைடுடன் சேர்ந்து, பின்னே கொடுக்கப்பட்டுள்ள அணைவைக் (Complex) கொடுக்கிறது.



அரோமேட்டிக் பதிலீட்டு வினைகளின் வழிமுறை
(The Mechanism of Aromatic Substitution)

மேலே சொன்ன பதிலீட்டு வினைகள் யாவும் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகளே. ஆகையால், அவை யாவும் ஒரு பொது வழிமுறையில் வினைபுரிகின்றன. எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் (**Electrophilic reagents**) (இதை லூயி அமிலம் என்றும் கூறலாம்) முதலில் வளையத்திலுள்ள π - எலெக்ட்ரான்களைத் தாக்குகின்றன. தாக்குண்ட π-எலெக்ட்ரான் அமைப்பு அழிகிறது; அதே சமயத்தில் ஒரு நேர்மின் அமைப்பும் உருவாகிறது. இந்த இடைநிலை இனம் (**Intermediate species**) உடனிசைவுக் கலப்பால் (**Resonance hybrid**) நிலையான தன்மையை அடைகிறது. இதை σ அணைவு என்றும், ஆரோனியம் அயனி (உ-ம்: ஃபீனோனியம் அயனி) என்றும் கூறுவது வழக்கம். இந்தக் கலப்பிலுள்ள நேர் மின்சுமை (**Positive charge**) ஆர்த்தோ இடத்திலும் பாரா இடத்திலும் அடர்வு கொண்டிருக்கிறது.

இரண்டாவது படி கீழ்வருமாறு: σ அணைவிலிருந்து ஒரு புரோட்டான் நீக்கப்படுகிறது. இதை இசைவுக் கலப்பின் அண்மையிலுள்ள எதிர்மின் இனம் (**Species**) செய்து முடிக்கிறது. இந்த வினையின் பயனாகப் பதிலீட்டு வினைபொருள் உண்டாகிறது. π - எலெக்ட்ரான் அமைப்பும் திரும்பத் தோன்றுகிறது.

நைட்ரஜன் ஏற்றம், ஹாலஜன் ஏற்றம், சல்ஃபோன் ஏற்றம், ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினை இவைகளில் முறையே தோன்றும் எலெக்ட்ரான் கவர் லூயி அமிலங்கள் கீழே எழுதப் பட்டுள்ளன :

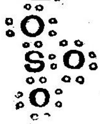
$$(a)\ HO{-}NO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus}$$

நைட்ரோ-
-னியம் அயனி

(b) $Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow Cl^{\oplus} + FeCl_4^{\ominus}$

குளோரோ-
னியம் அயனி

(c) $2H_2SO_4 \longrightarrow (SO_3) + H_3O^{\oplus} + HSO_4^{\ominus}$



சல்பரைச் சுற்றி எட்டு எலெக்ட்ரான்களில்லை. ஆறு தான் உள்ளன. ஆகவே சல்பர் டிரை ஆக்சைடு மூலக் கூறுவே ஒரு லூயி அமிலம்.

(d) $R\text{-}Cl + AlCl_3 \longrightarrow R^{\oplus} + AlCl_4^{\ominus}$

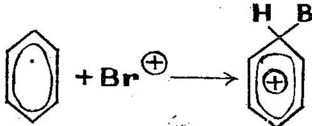
ஆல்கைல் குளோரைடு — ஆல்கைல் கார்போனியம் அயனி

மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள லூயி அமிலங்கள் எவ்வாறு வினைபுரிகின்றன என்பதை பென்சீன் புரோமின் ஏற்றத்தை எடுத்துக்கொண்டு விவரிக்கலாம்.

(1) $Br_2 + FeBr_3 \longrightarrow Br^{\oplus} + FeBr_4^{\ominus}$

புரோமோனியம் அயனி

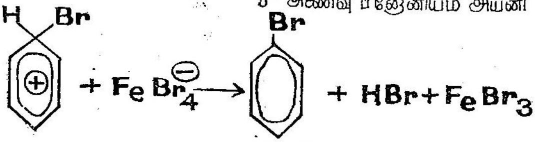
(2)



Br: புரோமோனியம் அயனி

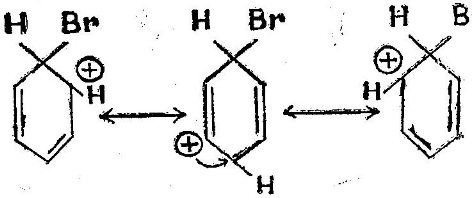
σ- அணைவு பீனோனியம் அயனி

(3)



புரோமோ பென்சீன்

(2)ஆவது வினையில் ஏற்படும் ஃபீனோனியம் அயனி மூன்று இடைநிலை இனங்களின் உடனிசைவுக் கலப்பாகும். மூன்று இடைநிலை இனங்களாவன :



பதிலீட்டுத் தொகுதிகளின் திசைகாட்டும் சக்தி
(Directional Influence of the Substituents)
(எலெக்ட்ரான் விதி அடிப்படையில்)

பொதுவாக அரோமேட்டிக் பதிலீட்டுத் தொகுதிகள் (Substituents) எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுடையவை. ஆகையால், பென்சீன் வளையத்தில், எலெக்ட்ரான், அடர்வு அதிகமுள்ள இடைத்தையே நாடுகிறது. முதலாவது புகுந்த தொகுதி எலெக்ட்ரானை விடுவிக்கும் கருக்கவர் (Nucleophilic)தொகுதியாக இருந்தால் (உ-ம்:—CH_3), பென்சீன் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமாகி இரண்டாம் பதிலீடு புகுவது சுலபமாக இருக்கும். முதலில் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி (உ-ம்: —NO_2) பென்சீன் வளையத்தில் புகுந்தால், அது எலெக்ட்ரானைத் தன்னை நோக்கி இழுத்து, பென்சீன் வளையத்தினுள் எலெக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைத்துவிடுகிறது. ஆகையால், நைட்ரோ பென்சீனில் வினைபுரியும் ஊக்கம் குறைந்து விளங்குகிறது. ஆனால், டோலுவீனில் வினைபுரியும் ஊக்கம் அதிகமாக இருக்கிறது.

ஆர்த்தோ, பாரா பதிலீடுகள்

முதலாவது பதிலீடு (X) தனி அணுவாக இருந்து, எதிர்மின்சுமையை உடையதாக இருந்து, மற்ற அணுக்களுடன் ஒற்றைப் பிணைப்பால் சேர்ந்திருந்தால், பென்சீன் வளையம் ஊக்குவிக்கப்பட்டு O—, p— இரட்டைப் பதிலீடுகள் கொடுக்கப்படுகின்றன. இதற்கு விதிவிலக்கு ஹாலஜன்களாகும். இவை பென்சீன் வளையத்தில் முதல் பதிலீடாக இருந்தால், வளையத்தின் ஊக்கத்தை இழக்கச் செய்கின்றன. ஆனால், O—, p— பதிலீடுகளையே கொடுக்கின்றன. O—, p— பதிலீடுகள் என்று கூறும் பொழுது, அதிகமாகக் கிடைக்கப்பெறும் இரட்டைப் பதிலீட்டு வினைபொருள்களையே அவை தெரிவிக்கின்றன. O—, p— வினைபொருள்களுடன் சிறிது m— வினைபொருளும் எல்லா இரட்டைப் பதிலீட்டு வினைகளிலும் கிடைக்கிறது. இதன் அளவு இரண்டாவது பதிலீடாக (Substituent) வரும் தொகுதியையும், வினைபுரியும் நிபந்தனைகளையும் பொறுத்தது.

ஆர்த்தோ, பாரா திசைகாட்டிகள்

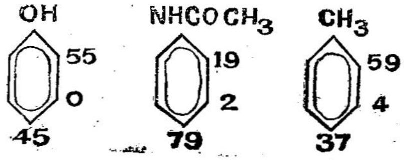
வெவ்வேறு பதிலீடுகளின் திறன்கள் பின்னே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

X = —O, —NH_2 —NR_2 —OH சக்தி வாய்ந்தது

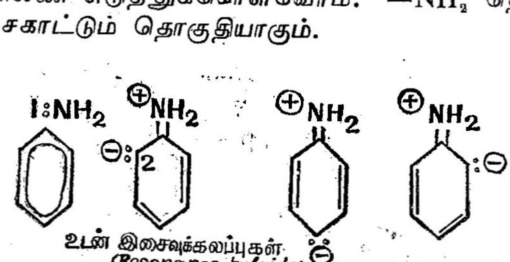
—OR, —NHCOR, —OCOR சற்றுக் குறைந்த சக்தி

—R, —Ar, —ஹாலஜன் மிகக் குறைந்த சக்தி

ஒரு பதிலீடுள்ள கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள சேர்மங்கள் நைட்ரோ ஏற்றத்தின்போது கொடுக்கும் O—, p—, m— சேர்மங்களின் சதவிகிதம் வளையத்திலேயே காட்டப்பட்டுள்ளது. இதனின்று O—, p— திசைகாட்டும் சக்தி —OH தொகுதியில் அதிகமாகவும், —$NHCOCH_3$ தொகுதியில் சற்றுக் குறைந்தும், —CH_3 தொகுதயில் மேலும் சற்றுக் குறைந்தும் காணப்படுகிறது.



O,p- திசைகாட்டும் பதிலீட்டைக் கொண்ட வளையம், கீழே காட்டியுள்ளபடி, O, p - இடங்களில் எலெக்ட்ரான் சுமை (Charge) உடையதாக இருக்கின்றது. ஏனென்றால், இந்தத் திசைகாட்டிப் பதிலீடுகளில் பெரும்பாலானவை பென்சீன் வளையத்திற்குள் எலெக்ட்ரானைச் செலுத்துபவை. உதாரணமாக, அனிலீனை எடுத்துக்கொள்வோம். —NH_2 தொகுதி ஒரு O, p - திசைகாட்டும் தொகுதியாகும்.



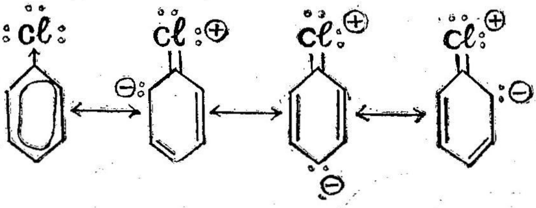
உடன் இசைவுக்கலப்புகள் (Resonance hybrids)

குறிப்பு: எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றுவது இடத்திலிருந்து 2ஆவது இடம், 4ஆவது இடம், 6ஆவது இடங்களுக்குச் செல்லுகின்றன.

எலெக்ட்ரான் கவர் அரோமேட்டிக் பதிலீடுகளில், வளையத்தைத் தாக்கவரும் இனங்கள் எலெக்ட்ரானை நாடியே

வருகின்றன. ஆகவே, அவை எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாயுள்ள பாகத்திற்கே செல்லும். அதாவது, O—, p— இடங்களையே நாடுகின்றன.

ஹாலோபென்சீனின் O—, p— பதிலீட்டு வினை சற்று மாறுபட்டது. ஹாலஜன் அணுக்கள் வீரியமுள்ள எலெக்ட்ரான் கவரும் கரணிகள். ஆகையால், ஹாலோபென்சீனில் எலெக்ட்ரானின் மொத்த அடர்த்தி குறைந்து காணப்படுகிறது. இது எலெக்ட்ரான் கவர் அரோமேட்டிக் இரண்டாம் பதலீட்டு வினைக்கு உகந்ததல்ல. அதே சமயத்தில் ஹாலஜன் அணுவில்



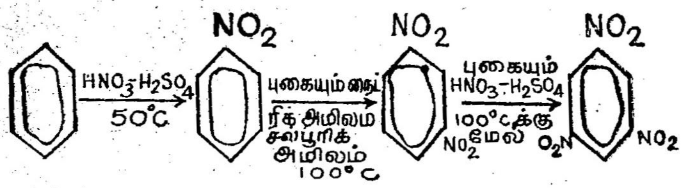
உள்ள பங்கு பெறாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் பென்சீன் வளையத்துடன் உடனிசைவு கொண்டு O, p- இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை ஏற்படுத்திவிடுகின்றன. ஆகையால், ஹாலோ பென்சீனில் எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவும் (Inductive effect) உடனிசைவு விளைவும் (Mesomeric effect) சேர்ந்து இயங்குகின்றன.

மெட்டா பதிலீடுகள்

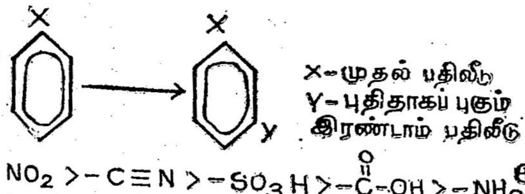
பென்சீன் வளையத்தின் முதலாவது பதிலீடு (X) நேர் மின் சுமையுடையதாக இருந்தாலோ அல்லது பிற அணுக்களுடன் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டிருந்தாலோ m— இரட்டைப் பதிலீடுகள் கொடுக்கப்படுகின்றன. அது போழ்து வளையம் ஊக்கத்தை இழந்து காணப்படுகிறது (Deactivation). இதற்குக் காரணம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

நைட்ரோ ஏற்றம், சல்ஃபோன் ஏற்றம், ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் அசைலேஷன்போன்ற வினைகளில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பதிலீடுகள் பென்சீன் வளையத்தில் ஏற்படுவது கடினமாக உள்ளது. முதல் பதிலீடு செய்தபிறகு, வேண்டிய சூழ்நிலைகளை மிகவும் தீவிர நிபந்தனைகட்கு உட்படுத்தினால்தான், மேலும் பதிலீடுகள் பென்சீன் வளையத்தில் புகுகின்றன. உதாரணமாக,

பென்சீனில் ஒரு நைட்ரோ தொகுதியைப் புகுத்தும் பொழுதும், இரண்டு நைட்ரோ தொகுதிகளைப் புகுத்தும் பொழுதும், மூன்று நைட்ரோ தொகுதிகளைப் புகுத்தும் பொழுதும் நிபந்தனைகள் யாவை என்பது கீழே கொடுக்கப் பட்டிருக்கின்றது.

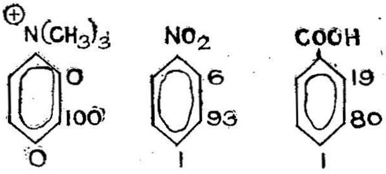


இங்கு ஒவ்வொரு நைட்ரோ தொகுதியும் சற்றுக் கடினமான சூழ்நிலையிலேயே m— இடத்தில் நுழைகிறது. ஆனால், மீதைல் தொகுதி முதலில் புகுந்த பிறகு, மேலும் மீதைல் தொகுதிகள் O—, p— இடங்களில் சுலபமாகப் புகுகின்றன. அதுபோலவே ஃபீனாலை புரோமினுடன் வினைபுரியச் செய்தால் புரோமின் நீரே 2—4—6 டிரைபுரோமோ ஃபீனாலை இலகுவாகக் கொடுக்கிறது. இது O—, p— பதிலீடுகள் சுலபமாக நடக்கின்றன என்பதைக் காட்டுகிறது. இதிலிருந்து நாம் அறியும் இரண்டு உண்மைகளாவன: (1) சில முதல் பதிலீடுகள் வளையத்தை ஊக்குவித்து, எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகளைச் சுலபமாக O—, p— இடங்களுக்குச் செலுத்துகின்றன. (2) சில முதல் பதிலீடுகள் வளையத்தை ஊக்கமிழக்கச் செய்து, எலெக்ட்ரான் கவர் இரண்டாம் பதிலீடுகளை O—, p— இடங்களுக்கு வரவிடாமல் தடுத்து, m— இடத்திற்கு இட்டுச் செல்கின்றன. இரண்டாமவையான மெட்டா திசைகாட்டிப் பதிலீடுகள் கீழேகொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

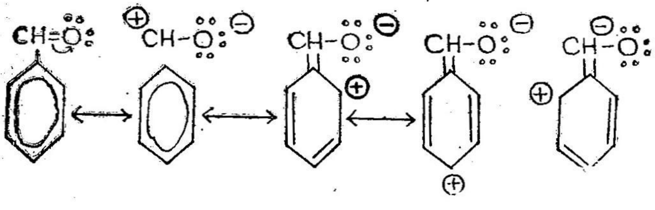


$$Y = -NR_3^{\oplus} > NO_2 > -C\equiv N > -SO_3H > -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH > -NH_3^{\oplus}$$

மெட்டா பதிலீடுகளுடன் குறைந்த அளவில் O—, p— பதிலீடுகளும் கிடைக்கின்றன. பதிலீடு செய்யப்பட்ட பென்சீனை நைட்ரேஷனுக்கு உட்படுத்தினால் அவைகளின் சதவிகிதம் வளையத்தின் O—, p— இடங்களில் காட்டப்பட்டிருக்கின்றது.



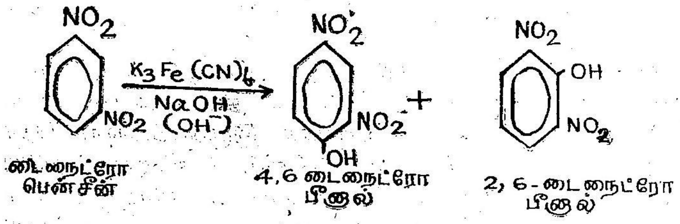
ஃபார்மைல் தொகுதியான —CH=O-வை எடுத்துக் கொள்வோம். இது ஒரு மெட்டா திசைகாட்டி. இது ஓர் எலெக்ட்ரானைத் தன்பால் பலமாக இழுக்கக்கூடிய தொகுதி. இதை முதலில் பென்சீனில் பதிலீடு செய்தால் வளையத்தி லுள்ள எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னிடம் இழுத்துக்கொண்டு வளையத்தை ஊக்கமிழக்கச் செய்கிறது. பிறகு வளையத்திலுள்ள π எலெக்ட்ரான்கள் இடம் மாறி உடனிசைவு விளைவால் கலப்பு இனங்கள் தோன்றுகின்றன. இந்தக் கலப்பு இனங் களில் (Hybrids) O—,p— இடங்கள் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைவால் நேர் மின்சுமையுடையனவாக இருக்கின்றன. ஆகையால், O—,P— இடங்களை நோக்கி எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகள் வர மறுக்கின்றன. ஏனென்றால், O—,P— இடங் களில் எலெக்ட்ரான்கள் இல்லை. பிறகு சற்றுத் தாமதமாக ஊக்கமில்லாமல் எலெக்ட்ரான் அடர்வு சராசரி நிலையிலுள்ள m— இடங்களை நோக்கி எலெக்ட்ரான் கவர் கொகுதிகள் மோதி, m— பதிலீட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு பொதுவாகக் குறைவதால் ஊக்கம் குறைபட்டு வினைவேகமும் குறைந்து காணப்படுகிறது.



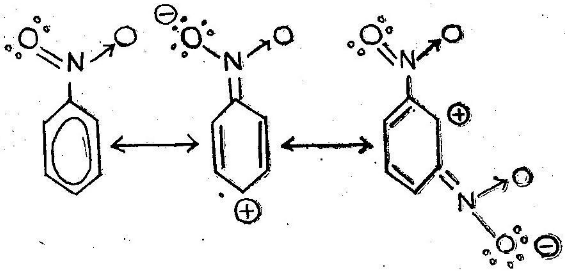
ஆர்த்தோ, பாரா கருக்கவர் பதிலீடு (Artho, Para Nucleophilic Substitution)

அரோமேட்டிக் பதிலீடுகளின் பெரும்பாலான முக்கிய வழிமுறை (Mechanism) எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்துடன் மோதுவதே. அதைப் பற்றி மேலே கண்டறிந்தோம். ஒருசில தொகுதிகள், உதாரணமாக, OH^- அயனி ஒரு கருக்கவர் தொகுதி. இது எலெக்ட்ரான் குறைந்த இடத்தையே நாடிச் செல்லும். மேலே குறிப்பிட்ட m-திசை

காட்டி வழிமுறையில், O,p-இடங்களில், எலெக்ட்ரான், அடர்வு குறைந்து, நேர் மின்சுமை உடையதாயிருப்பதைக் கண்டோம். ஆகவே, அந்த O,p-இடங்களுக்கு OH^- அயனி எளிதில் சென்று அடையும். உதாரணமாக, நைட்ரோ



தொகுதிகள் எவ்வாறு எலெக்ட்ரான்களை வளையத்தி லிருந்து தம் பக்கம் இழுத்து O,p-இடங்களின் எலெக்ட்ரான் அடர்வைக் குறைக்கின்றன என்பதைக் கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ள உடனிசைவுக் கலப்புகளிலிருந்து அறியலாம்.

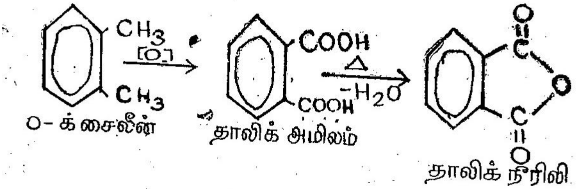


பென்சீன் சேர்மங்களின் ஆற்றுப்படை (Orientation of Benzene Derivatives)

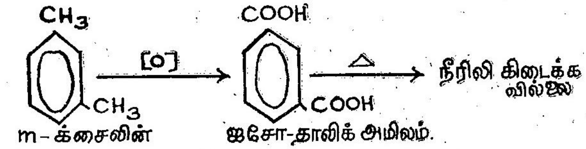
பதிலீடுகள் செய்யப்பட்ட அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பனின் ஐசோமர்களின் உள்ளமைப்பை அறிவது எப்படி? உதாரணமாக, க்சைலீனில் மூன்று வகைகள் உள்ளன. இதில் எது ஆர்த்தோ, எது பாரா, எது மெட்டா என்று கண்டுபிடிப்பது எவ்வாறு? பதிலீடுகளின் இடத்தைக் குறிக்கும் முறைக்கு ஆற்றுப்படை எனப் பெயர்.

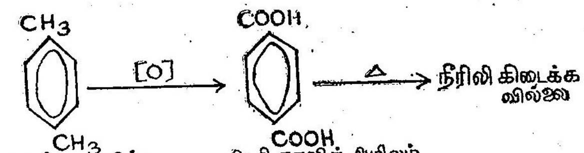
சாதாரணமாக உள்ளமைப்புத் தெரியாத சேர்மங்களை உள் ளமைப்புத் தெரிந்த சேர்மமாக மாற்றிப் பதிலீடுகளின் இடங் களைக் கண்டறியலாம். க்சைலினில் ஓர் ஐசோமரை ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது ஓர் ஈருப்புமூலத்திறன் (Dibasic) உள்ள அமிலமாகும். இதில் இரு கார்பாக்சில் (—COOH) தொகுதிகள் ஒன்றுக்

கொன்று ஆர்த்தோ இடங்களில் இருக்கின்றன. ஏனென்றால், இதையே சூடுபடுத்தினால் ஒரு வளையமுள்ள நீரிலியைக் (Anhydride) கொடுக்கவல்லது. சூடுபடுத்தும்போது மூலக்கூறு இட மாற்றம் நிகழவில்லை என்று கொண்டால் ஆர்த்தோ க்சைலின் தான் இதைக் கொடுக்கமுடியும்.



இதுபோலவே ஐசோதாலிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பும் டெரிதாலிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பும் தெரிந்திருந்தால், அவைகள் முறையே ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தால் கொடுக்கும் **m**-க்சைலீனின் உள்ளமைப்பையும் **p**-க்சைலீனின் உள்ளமைப்பையும் கிடைக்கப்பெறலாம்.

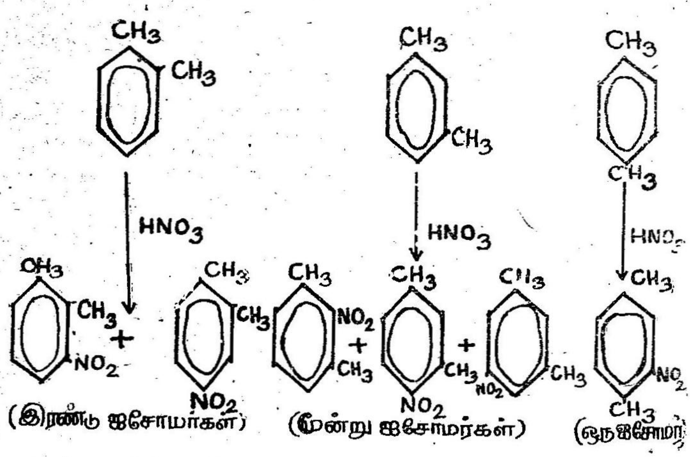




1892ஆம் ஆண்டில், டபிள்யூ. பர்கின் (ஜூனியர்), டெரிதாலிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பை சைக்ளோஹெக்சேன் சேர்மத்திலிருந்து தொகுத்து உறுதிப்படுத்தினர்.

மேலே கூறிய முறையில் பொதுப்படையான முக்கியத்துவம் இல்லாததால், டபிள்யூ. ஜி. கார்னர் என்றவர், 1874ஆம் ஆண்டில், ஒரு தனி முறையை ஆற்றுப்படைக்காகப் பயன்படுத்தினர். இவரது முறையில், பதிலீடுகளின் இடத்தைக் கண்டறிவதற்காக எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தில் பதிலீடுகளைப் புகுத்தி, மொத்தமாக ஒவ்வோர் ஐசோமரும் எவ்வளவு பதிலீடுகள் கொடுக்கமுடியும் என்பதை நிர்ணயிக்க வேண்டும்.

இதைக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று க்சைலீன்களை எடுத்துக்கொண்டு பார்க்கலாம்.



O-க்சைலின் இரண்டு மானோநைட்ரோ க்சைலீனையும், m-க்சைலின் மூன்றையும், p-க்சைலின் ஒன்றையும் கொடுக்கின்றன. ஒவ்வொரு க்சைலீனிலிருந்தும் வந்த நைட்ரோ ஐசோமர்களைப் பிரித்து எடுத்து, எவ்வளவு என்று எண்ணிப் பார்த்து, அந்த க்சைலின் உள்ளமைப்பை நிர்ணயிக்கவேண்டும். இது தவறமுடியாத நல்ல முறை என்று கொள்கையளவிலே எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஆனால், ஐசோமர்களைப் பிரித்தெடுப்பது என்பது சாத்தியமல்ல. சில ஐசோமர்கள் மிகச் சிறிய அளவிலேயே கிடைக்கப்பெறுகின்றன.

இரு பதிலீடுகள் கொண்ட பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடுகளின் ஆற்றுப்படைக்கு மற்றொரு முறையாவது, இருமுனைத் திருப்புதிறனைப் பயன்படுத்துவதாகும். இதைப் பதிலீடுகள் அணுவாகவோ அல்லது சிறியதொகுதியாகவோ இருந்தால்தான் பயன்படுத்த முடியும். இருமுனைத் திருப்புதிறன் பென்சீன் வளையத்திலுள்ள இரண்டு பதிலீடுகளுக்கும் இடையேயுள்ள கோணத்தைப் பொறுத்தது. பென்சீனின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் பூஜ்யமாகும். ஆர்த்தோ சேர்மத்தில் இரண்டு பதிலீடுகளுக்கிடையேயுள்ள கோணம் 60°; மெட்டா சேர்மத்தில் இது 120°; பாராவில் இது 180°. பாரா சேர்மத்தில் இரண்டு பதிலீடுகளும் ஒரே தொகுதியாக இருந்தால் இருமுனைத் திருப்புதிறன் அனேகமாகப் பூஜ்யமாகும். ஆர்த்தோ ஐசோமரில் இருமுனைத் திருப்புதிறன் அதிகமாகும். மெட்டா ஐசோமரில் இருமுனைத் திருப்புதிறன் சற்றுக் குறைவாகவே உள்ளது.

டைநைட்ரோ பென்சீன் — ஆர்த்தோ $\mu = 6{\cdot}0$ D;

மெட்டா $\mu = 3{\cdot}8$ D; பாரா $\mu = 0$

இன்றைய நிலையிலே மிகவும் நம்பிக்கையும் எளிமையும் உள்ள முறை புறச்சிவப்பு நிறமாலைமுறையே. இதனால் வளையத்தில் உள்ள பதிலீட்டின் இடத்தைச் சரிவரக் கண்டுபிடித்துவிடலாம். புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையில் (Infrared absorption spectrum) 2000-லிருந்து 1600 செ.மீ.$^{-1}$ உட்பட்ட நெடுக்கத்தில் (Range), பென்சீனில், இரட்டைப் பதிலீடுகளுக்கும், (1, 2—, 1, 3—, 1, 4—) மும்மைப் பதிலீடுகளுக்கும் (1, 3, 5—, 1, 2, 4—, 1, 2, 3—) உரித்தான உட்கவர் நிறமாலை கிடைக்கிறது. இதுவும், தெரிந்த பல பதிலீட்டுச் சேர்மங்களின் உட்கவர் நிறமாலையை முன்னதாக அறிந்து, அவைகளின் உட்கவர் நிறமாலை எந்த நெடுக்கத்தில் இருக்கிறது என்பதை வரைகோட்டில் வரைந்து, பிறகே கொடுக்கப்பட்ட சேர்மத்தின் பதிலீடுகளின் இடத்தை அவ் வரைகோட்டிலிருந்து கண்டறிய உதவும்.

அரோமாட்டிக் இரு பதிலீடுகள்

ஒரு பதிலீடு கொண்ட பென்சீனை இரண்டு பதிலீடுகள் கொண்ட பென்சீனாக மாற்றும்போது, முன்னதாகவே பென்சீன் வளையத்திலிருக்கும் பதிலீடு, புதிதாகப் புகும் இரண்டாவது பதிலீட்டின் இடத்தை நிர்ணயிக்கிறது. உதாரணமாக, நைட்ரோபென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் விளைபொருள் மெட்டா டைநைட்ரோ பென்சீனாகும். மானோகுளோரோ பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால், ஆர்த்தோகுளோரோ நைட்ரோ பென்சீனும் பாரா குளோரோநைட்ரோ பென்சீனும் சேர்ந்த கலவை கிடைக்கிறது. முதலாவது சேர்மத்தில் முன்னதாக இருந்த நைட்ரோ தொகுதி, இரண்டாவதாகப் புகும் நைட்ரோ தொகுதியை மெட்டா இடத்திற்குப் போகச் செய்யும் திசைகாட்டியாக விளங்குகிறது. அதுபோலவே குளோரோபென்சீனில் குளோரோ பதிலீடு வரும் இரண்டாவது பதிலீட்டை ஆர்த்தோ இடத்திற்கும் பாரா இடத்திற்கும் செல்லும்படி செய்கிறது. இதற்கு, முதல் பதிலீட்டின் திசை காட்டும் சக்தி (Directional influence) எனப் பெயர்.

இதைப் பற்றி விளக்கமாக எலெக்ட்ரானிக் கொள்கையின் (Electronic theory) அடிப்படையில் விவாதித்தாகிவிட்டது. இங்கு அதற்குப் பதிலாக கிரம் பிரௌன் விதி (Crum Brown's Rule), ஓர்லாண்டர் விதி (Vorlander's Rule), ஹாமிக்-இலிங்

வொர்த் விதி (Hamnick-Illingworth Rule), சட்டன் விதி (Suttan' Rule) இவைகள் ஒவ்வொன்றின் அடிப்படையிலும் விவாதி கலாம்.

கிரம் பிரௌன் விதி : எடின்பரோ பல்கலைக்கழகத்தி பேராசிரியராக இருந்த அலெக்சாண்டர் கிரம்பிரௌன் என்பவர் 1892ஆம் ஆண்டில், இந்த விதியை முதன் முதலில் கற்பித விதி யாக (Empirical rule) வெளியிட்டார். ஒரு பதிலீடு கொண்ட பென்சீன் வளையத்தில் புகும் தொகுதி எந்த இடத்தில் போய்ச் சேரும் என்பதை இவ் விதியால் ஊகிக்கலாம். முதலில் பென்சீன் வளையத்தில் இருக்கும் பதிலீட்டை X என்று வைத்துக் கொள்வோம். பிறகு X-னுடைய ஹைட்ரஜன் சேர்மமான HX என்ற சேர்மத்தைச் சுலபமாக HOX என்ற சேர்மமாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்ய முடிந்தால், இரண்டாவதாகப் புகும் தொகுதி, X-க்கு மெட்டா இடத்திற்குச் செல்லும். ஹைட்ரஜன் சேர்மமான HXஐச் சுலபமாக HOX என்ற சேர்மமாக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யமுடியாவிட்டால், புகும் தொகுதி, ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களுக்குச் செல்லும். இதற்கு ஒரு விதிவிலக்கு மிதைல் தொகுதி ($-CH_3$) ஆகும். இதனுடைய ஹைட்ரஜன் சேர்மம் CH_4 ஐச் சுலபமாக CH_3OH ஆக ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யலாம். இருந்தும், அது ஓர் ஆர்த்தோ, பாரா திசைகாட்டும் தொகுதி யாகவே (O,p-Directing group) இருக்கிறது.

X (1)	ஹைட்ரஜன் சேர்மம் HX (2)	ஆக்சிஜன் ஏற்றம் செய்யப்பட்ட ஹைட்ரஜன் சேர்மம் HOX (3)	திசைகாட்டும் விளைவு (4)
$-OH$	H_2O	H_2O_2 (கிடைப்பது சுலபமல்ல)	ஆர்த்தோ, பாரா
$-NO_2$	HNO_2	HNO_3 (கிடைப்பது சுலபமானது)	மெட்டா
—CL	HCL	HCLO (கிடைப்பது சுலபமல்ல)	ஆர்த்தோ, பாரா
—CHO	H·CH·O	H·COOH(கிடைப்பது சுலபம்)	மெட்டா

ஓர்லாண்டர் விதி : 1902ஆம் ஆண்டில் ஓர்லாண்டர் என்ற விஞ்ஞானி இவ் விதியை முதலில் தந்தார். இதன்படி, பென்சீன் வளையத்திலுள்ள முதல் பதிலீடு நிறைவு பெற்றதாக (நிறை யுற்றதாக) (Saturated) இருந்தால் அவை ஆர்த்தோ, பாரா திசை

காட்டிகளாக விளங்கும். நிறைவு பெறுததாக (நிறையற்றதாக) இருந்தால், இரண்டாவது பதிலீட்டுக்கு, மெட்டா திசைகாட்டி யாக விளங்கும். இவ் விதி இரட்டைப் பதிலீடுகள் முழுவதையும் சரிவர வரையறுத்துக் கூறவில்லை எனலாம். —CCl_3 போன்ற நிறையுற்ற பதிலீடு முதல் பதிலீடாக இருக்கும்பொழுது, இரண்டாவதாக வரும் பதிலீடு மெட்டா இடத்திற்கே செல்லுகிறது. இது ஒரு விதிவிலக்கு. ஆனால், இவ் விதி முதல் பதிலீடுகளுக்குப் பொருந்துகிறது.

நிறையுற்ற பதிலீடுகள் : —OH, —NH_2, —CH_3 முதலியன

நிறையற்ற பதிலீடுகள் : —NO_2, —CHO, —CN, —COOH முதலியன

ஹாமிக்-இலிங்வொர்த் விதி : ஹாமிக் என்ற விஞ்ஞானியும் இலிங்வொர்த் என்ற விஞ்ஞானியும் சேர்ந்து இவ் விதியை 1930ஆம் ஆண்டில் வெளியிட்டனர். பென்சீன் வளையத்தில் முதலாவது பதிலீடாக இருக்கும் தொகுதி, ஒற்றை அணுக் கொண்டதாக இருந்தால், அது ஆர்த்தோ, பாரா இரட்டைப் பதிலீடுகளைக் கொடுக்கும் (உ-ம்: — Cl). முதலாவது பதிலீடு இரண்டு அணுக்களைக் கொண்டதாக இருப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். முதலில் பென்சீன் வளையத்துடன் நேரிடையாகச் சேர்ந்திருப்பதை X என்றும், அடுத்ததை Y என்றும் கொள்ளு வோம். ஆவர்த்தன அட்டவணையில் Y இருக்கும் பிரிவின் (பத்தியின்) எண், X இருக்கும் பிரிவின் (group) எண்ணைவிட அதிகமாக இருந்தால், அந்த XYதொகுதி, இரண்டாவதாகப் புகும் தொகுதியை மெட்டா இடத்திற்குத் திசைகாட்டும். அவ்வாறு இல்லாமல் Y என்ற தனிமம், X தனிமத்தின் பிரிவு (பத்தி)

ஆவர்த்தன அட்டவணையில்

பதிலீடு XY	X-ன் பத்தி எண்	Y-ன் பத்தி எண்	திசைகாட்டும் விளைவு
—NO_2	5	6	மெட்டா
—CH_3	4	1	ஆர்த்தோ, பாரா
—CN	4	5	மெட்டா
—NH_2	5	1	ஆர்த்தோ, பாரா

எண்ணைவிடக் குறைந்த எண்ணுடைய பிரிவில் இருந்தால், XY ஆர்த்தோ, பாரா சேர்மத்தைக் கொடுக்கும் தொகுதியாக இருக்கும்.

சட்டன் விதி : 1931ஆம் ஆண்டில் சட்டன் என்ற ஆங்கில விஞ்ஞானி இவ் விதியைத் தந்தார். இது இருமுனைத் திருப்பு திறனை (Dipole moment) அடிப்படையாகக் கொண்டது. பென்சீன் வளையத்தின் முதல் பதிலீட்டை X என்று வைத்துக் கொள்வோம். அதன் அரோமேட்டிக் சேர்மத்தை **அரைல்-X** என்றும், அலிஃபாட்டிக் சேர்மத்தை **ஆல்கைல்-X** என்றும் வைத்துக்கொள்வோம். இவ்விரண்டின் இருமுனைத் திருப்பு திறனை அளந்து எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். அரைல்-X-ன் இருமுனைத் திருப்புதிறன், ஆல்கைல் X-ன் திருப்புதிறனைவிட +மதிப்பில் அதிகமாகவோ அல்லது,—மதிப்பில் குறைவாகவோ இருந்தால், X-தொகுதி, ஆர்த்தோ, பாரா திசைகாட்டியாக விளங்கும். அரைல் X-ன் இருமுனைத் திருப்புதிறன் ஆல்கைல் X-ன் இருமுனைத் திருப்புதிறனைவிட + மதிப்பில் குறைந்தோ, — மதிப்பில் அதிகமாகவோ இருந்தால், X-தொகுதி, மெட்டா திசைகாட்டியாக விளங்கும். கீழேயுள்ள உதாரணங்கள் இதை நன்கு விளக்கும்.

தொகுதி X	அரைல்-X μ	ஆல்கைல்-X μ	திசைகாட்டும் விளைவு
$—CH_3$	$C_6H_5—CH_3$ $+0{\cdot}41$	$CH_3—CH_3$ 0	O-வும் P-யும்
—Cl	$C_6H_5—Cl$ $—1{\cdot}56$	$CH_3—Cl$ $—2{\cdot}15$	O-வும் P-யும்
$—NO_2$	$C_6H_5—No_2$ $—3{\cdot}97$	$CH_3{\cdot}NO_2$ $3{\cdot}29$	m

இரட்டைப் பதிலீடுகளைப் பற்றிய சில விளக்கங்கள்

O—, p—, m— ஐசோமர்களின் விகிதங்கள், வினையின் வெப்பநிலை, கரைப்பான், வினைவேக மாற்றி, கொள்ளிடத் தடை (Steric hindrance) முதலியவைகளைச் சார்ந்ததாகும். ஆர்த்தோ, பாரா சேர்மங்கள் உண்டாகும்போது சிறிதளவு மெட்டா சேர்மமும், மெட்டா திசைகாட்டும் தொகுதிகள் மெட்டா சேர்மங்களைக் கொடுக்கும்போது சிறிதளவு ஆர்த்தோ, பாரா சேர்மங்களும் கிடைக்கின்றன என்பதை முன்னதாகவே அறிந்தோம்.

1. டாலுவினை 0°C-ல் சல்ஃபோனேற்றம் (Sulphonation) செய்யும்போது ஆர்த்தோ, மெட்டா, பாரா சேர்மங்களின் விகிதங்கள் முறையே 43 : 4 : 53; அதே வினையை 100°C-ல் செய்யும்போது O—, m—, p— விகிதங்கள் முறையே 13 : 8 : 79.

அசெட்டெனிலைடை அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடு கரைசலில் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் பெரும்பாலும் ஆர்த்தோ சேர்மத்தையே கொடுக்கிறது. ஆனால், அடர் கந்தக அமிலக் கரைசலில் அசெட்டனிலைடை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால், பெரும்பாலும் பாரா சேர்மமே கிடைக்கப்பெறுகிறோம். டாலுவினை எடுத்துக் கொண்டு அடர் நைட்ரிக் அமில அடர் கந்தக அமிலக் கலவையுடன் வினைபுரியச் செய்தால், 66% ஆர்த்தோ-நைட்ரோ-டாலுவின் கிடைக்கிறது. இதற்குப் பதிலாக டாலுவினை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன்மாத்திரம் வினைபுரியச் செய்தால், மெட்டா-நைட்ரோ-டாலுவின்தான் அதிகமாகக் கிடைக்கிறது.

வினைவேக மாற்றியின் பங்கைப் பார்ப்போம். புரோமோ பென்சினை ஃபெர்ரிக் புரோமைடு வேகமாற்றி இருக்கும்போது புரோமினுடன் வினைபுரியச் செய்தால், 2% மெட்டா - டை - புரோமோ பென்சின் கிடைக்கிறது. ஃபெர்ரிக் புரோமைடுக்குப் பதிலாக அலுமினியம் புரோமைடை வேகமாற்றியாகப் பயன் படுத்தினால், மெட்டா ஐசோமரின் விகிதம் 30% ஆக உயருகிறது.

கொள்ளிடத் தடையை விளக்க டாலுவினையும் டெர்டியரி பூட்டைல் பென்சினையும் (t-Butyl benzene) எடுத்துக்கொண்டு சல்ஃபோனேற்றம் செய்து பார்க்கலாம். டாலுவினை சல்ஃபோனேற்றம் செய்தால் ஆர்த்தோ, பாரா இரண்டு ஐசோமர்களும் கிடைக்கின்றன. t-பூட்டைல் பென்சினை சல்ஃபோனேற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால் பாரா சேர்மம் மாத்திரமே கிடைக்கிறது. டாலுவினிலுள்ள மிதைல் தொகுதி சிறியது. ஆகையால், பக்கத்திலுள்ள ஆர்த்தோ இடத்திற்குச் செல்ல அது தடையாக இராது. t-பூட்டைல் தொகுதி [$—C(CH_3)_3$] பெரியது. ஆகவே, அதன் அடுத்த ஆர்த்தோ இடத்திற்குச் செல்ல அது தடையாக இருக்கிறது. ஆகையால், ஆர்த்தோ-ஐசோமர் கிடைக்கவில்லை.

அடுத்தபடியாக, பதிலீடு செய்யும் வேகத்தைக் கவனிப்போம். ஆர்த்தோ பதிலீடும் பாரா பதிலீடும் வேகமாக நடைபெறுகின்றன. மெட்டா பதிலீடு சற்றுக் குறைந்த வேகத்திலேயேதான் நடைபெறுகிறது. சாதாரண அறை வெப்ப நிலையில் டாலுவினைக் குளோரினேற்றம் செய்தால், ஆர்த்தோ-

குளோரோ-டாலுவினும் பாரா-குளோரோ-டாலுவினும் சுலபமாகக் கிடைக்கின்றன. நைட்ரோ-பென்சீனைக் குளோரினேற்றம் செய்தால் m-குளோரோ-நைட்ரோ-பென்சீன் சுலபமாகக் கிடைக்காது. வெப்பநிலையையும் மற்றச் சூழ்நிலையையும் தீவிரமாக்கினால்தான் அது கிடைக்கும்.

பென்சீனை வினைவேக மாற்றியுடன் குளோரினேற்றம் செய்தால், மிகச் சுலபமாக எல்லா ஹைட்ரஜனையும் குளோரின் பதிலீடு செய்துவிடுகிறது. ஆனால், பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால், சாதாரண வெப்பநிலையில் நைட்ரோ பென்சீன் கிடைத்துவிடுகிறது. ஆனால், இரண்டு நைட்ரோ தொகுதிகள் புகுவது மிகக் கடினம். வெப்பநிலையை அதிகரித்தால்தான் அது சாத்தியமாகும். மூன்று நைட்ரோ தொகுதியைப் புகுத்துவது மிகமிகக் கடினமான காரியமாகும். டாலுவீனை புரோமினேற்றம் செய்வதற்கு வினைவேக மாற்றி தேவை. ஆனால், ஃபீனால் புரோமின், நீருடனேயே வினைபுரிந்து, உடனே புரோமோ ஃபீனாலைக் கொடுத்துவிடுகிறது.

வினாக்கள்

1. எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு, கருக்கவர் பதிலீடு இவைகளைத் தக்க உதாரணங்களுடன் விளக்குக. ஃபிரைடல்-கிராஃப்டஸ் வினை எத்தகைய பதிலீடு? ஏன்?

2. ஏன் ஆர்த்தோ, பாரா பதிலீட்டு வினைகள் மெட்டா பதிலீடுகளைவிட வேகமாக நடைபெறுகின்றன?

3. குறிப்பு எழுதுக: (a) + I விளைவு; (b) உடனிசைவு விளைவு; (c) எலெக்ட்ரான் நகர்வு விளைவு.

4.. பென்சீன் வளையத்தின் ஆற்றுப்படை என்றால் என்ன? விளக்குக.

5. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று பதிலீட்டு விதிகளைப் பற்றிக் குறிப்பு எழுதுக:

(1) கிரம் பிரெளன் விதி; (2) எலெக்ட்ரான் விதி; (3) சட்டன் விதி.

6. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளவைகளை விளக்குக:

(a) ஃபீனாலை நைட்ரேற்றம் செய்வது சுலபம்; நைட்ரோ பென்சீனை நைட்ரேற்றம் செய்வது கடினம்.

(b) டிரைகுளோரோ அசெட்டிக் அமிலம், அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியமுடையது.

(c) டை மிதைல் அமீன், அமோனியாவைவிட வீரியம் உள்ள உப்புமூலம்.

கல்லூரி நூல் வெளியீட்டு இயக்குநரகம்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை

1970 ஜனவரிவரை வெளியிட்டுள்ள நூல்கள்

பொருளாதாரம்

			ரூ.	பை.
*1.	பொருளாதாரம்—I	சி. வேலாயுதம்	6	50
*1-A.	,, II	,,	9	00
*2.	சோவியத் பொருளாதார வளர்ச்சி	டாக்டர் எம். ஜே. கே. தவராஜ்	4	25
*3.	அமெரிக்கப் பொருளாதாரம்	,,	4	50
*4.	பொருளாதாரச் சிந்தனை வரலாறு	சோணாசலம்	7	00
*5.	பன்னாட்டு வாணிபம்	மு. ஆரோக்கியசாமி	6	00
6.	புதுமைப் பொருளாதாரக் கூறுகள்	திருமதி ஆர். தாமரஜாட்சி	12	00
7.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்—I	தி. சி. மோகன்	12	00
8.	,, ,, II	எம். ஏ. அபூர்வசாமி, பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	10	75
9.	பொருளாதாரக் கோட்பாடு வளர்ந்த வரலாறு	க. முத்தையன்	7	00
10.	பணவியலும் பாங்கியலும்—I	சி. வேலாயுதம்	6	75
*11.	,, II	,,	11	50
*12.	நவீன பாங்கு இயல்	க. வெற்றிவேல்	7	50
*13.	இந்தியச் செலாவணியும் பாங்கு முறையும்	பி. வி. ஸ்ரீநிவாசன்	5	50
*14.	அரசாங்க நிதி இயல்	அர. சேஷாசலம்	4	75
15.	இந்தியப் பொருளியல்—I	எம். பாலசுப்பிரமணியன்	10	00
16.	,, II	எம். லூர்துநாதன்	4	25

*மூலநூல் (Original Book)

பொருளாதாரம்—(தொடர்ச்சி)

17.	நமது பொருளாதாரப் பிரச்சினை—I	சி. சுந்தரராஜன்	10	75
18.	,, ,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	10	50
19.	இங்கிலாந்தின் பொருளாதார வரலாறு-I	கீ. சீ. இராமசாமி	6	00
20.	,, ,, II	,,	6	00
21.	அமெரிக்காவின் நவீன பொருளாதார வளர்ச்சி	தி. சி. மோகன்	5	00
22.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—I	மு. க. சுப்பிரமணியம்	11	00
23.	,, ,, II	பி. வி. சீனிவாசன்	6	00
24.	,, ,, III	,,	6	50
25.	அரசாங்க நிதியியலின் பொருளாதாரம்—I	ம. குமாரசாமி	10	00
26.	,, ,, II	அர. சேஷாசலம்	9	50
27.	இந்தியாவின் பொருளாதார வளர்ச்சி—I	தே. வேலப்பன்	10	00
28.	,, ,, II	ஜி. சிதம்பரம்	8	00
29.	பணம்—சிறு விளக்கம்	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	10	00
30.	வணிக இயலின் தத்துவங்கள்	கு. ஆளுடைய பிள்ளை	9	50
31.	பத்தொன்பதாம் நூற்றாண்டில் கிரேட் பிரிட்டனில் தொழில்-வாணிகப் புரட்சி	சூ. ரா. கருப்பண்ணன்	11	00
32.	பென்ஹாம் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	11	00
33.	,, II	எஸ். குழந்தைநாதன்	7	00
34.	வரவுசெலவுத் திட்டம்	ஆர். ரங்காச்சாரி	6	00
35.	பன்னாட்டுப் பொருளாதாரம்—I	ஏ. குழந்தை	7	50
36.	,, II	கே. எஸ். இராமசாமி	9	00
37.	பொருளாதார ஆய்வு நூல்—I	கோ. இராதாகிருஷ்ணன்	7	75
38.	,, II	,,	7	00
39.	வளர்ச்சியுறாத நாடுகளின் அரசாங்க நிதியியல்	க. வெற்றிவேல்	4	25
40.	வளர்ச்சி குறைந்த நாடுகளின் முதலாக்கம் பற்றிய சிக்கல்கள்	மா. குமாரசாமி	5	50
41.	1939 முதல் இந்தியாவில் பணவீக்கம் விலை போக்குகள்	சி. சுந்தரராஜன்	7	50

42.	பொருளாதார வளர்ச்சி பற்றிய கட்டுரைகள்	எம். கே. சுப்பிரமணியம்	7	75
43.	இந்தியப் பொருளாதார வரலாறு (1857-1956)—I	ம. திருநாவுக்கரசு	7	00
44.	பொருளாதாரம்—ஓர் அறிமுகம்	பு. வி. சீனிவாசன்	6	25

வரலாறு

*45.	பிரிட்டன் வரலாறு—I	கி. ர. அனுமந்தன்	4	50
*46.	,, II	,,	3	50
*47.	,, III	,,	7	25
*48.	ஐரோப்பிய வரலாறு—I	டி. வி. சொக்கப்பா	4	50
49.	ஐரோப்பா—கடந்த ஐந்து நூற்றுண்டு காலச் சரித்திரம்	ஷ்வ. விருத்தகிரீசன்	15	00
50.	இங்கிலாந்து வரலாறு—I	இரா. அண்ணாமலை	13	00
51.	,, II	பா. மாணிக்கவேலு	13	00
52.	,, III	என். ஜே. ராஜகோபால்	8	00
53.	,, IV	,,	8	00
54.	இங்கிலாந்தின் வரலாறு—I	க. த. திருநாவுக்கரசு	15	00
55.	,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா	8	00
56.	,, III	,,	5	00
57.	இந்தியாவின் சிறப்பு வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	7	50
58.	,, ,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	9	00
59.	,, ,, III	அ. பாண்டுரங்கன்	11	00
60.	கிரேக்க நாட்டு வரலாறு—I	சைமன் ஜ. எஸ். பாக்கியநாதன்	7	50
61.	,, II	,,	7	00
62.	,, III	பி. இராமானுஜம் தேவதாஸ்	7	75
63.	ஆக்ஸ்ஃபோர்டின் இந்திய வரலாறு—I	தி. வெ. குப்புசாமி	8	25
64.	,, ,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	7	50
65.	,, ,, III	க. த. திருநாவுக்கரசு	10	50

*மூலநூல் (Original Book)

வரலாறு—(தொடர்ச்சி)

66.	முகலாயப் பேரரசு—I	ஏ.உஸ்மான் ஷெரீப்,எம்.எக்ஸ்.மிராண்டா	7	50
67.	,, II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா, பா. மாணிக்கவேலு	7	75
68.	ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I	வை. விருத்தகிரீசன்	7	50
69.	,, ,, II	வை. விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணுமலை	6	75
70.	,, ,, III	இரா. அண்ணுமலை, பா. மாணிக்கவேலு	6	50
71.	,, ,, IV	பா. மாணிக்கவேலு	7	00
72.	ஆங்கிலேயரின் சமுதாய வரலாறு—I	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன்	6	50
73.	,, ,, II	சி. ஈ. இராமச்சந்திரன், இரா. ஆலாலசுந்தரம்	6	75
74.	,, ,, III	ஆர். ஆலாலசுந்தரம்	6	50
75.	இந்தியாவில் முகலாயரின் ஆட்சி—I	பா. மாணிக்கவேலு	5	00
76.	,, ,, II	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப்	6	00

அரசியல்

*77.	அரசியல் அமைப்புகள்	ஜே. இராமச்சந்திரன்	4	50
78.	அரசாங்கத்தின் வரலாறு	மோ. கிளாரன்சு, டி. டி. பெலிக்ஸ்	7	50
79.	இந்திய அரசியலமைப்பு	வீ. கண்ணையா	4	75
80.	அரசியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	டி. செல்லப்பா	8	50
81.	தற்கால அரசியல் அமைப்புகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	8	50
82.	பன்னாட்டு அரசியல் —I	திருமதி நூர்ஜஹான் பாவா	16	00
83.	,, II	,,	13	25
84.	பொதுத்துறை ஆட்சி இயல்—I	வீ. கண்ணையா	9	00
85.	,, ,, II	அ. ஜெகதீசன்	7	25
86.	பொதுத்துறை ஆட்சியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	வீ. கண்ணையா	7	50
87.	,, ,, ,, II	டி. செல்லப்பா	7	50

88.	இந்திய அரசியலமைப்புத் திட்டம்	தி. வெ. குப்புசாமி, எஸ். சுப்பிரமணியன்	9	25
89.	இந்திய ஆட்சி அமைப்புமுறை வளர்ச்சி—I	வீ. கண்ணையா	6	25
90.	,, ,, ,, II	வீ. கண்ணையா, கி. ர. அனுமந்தன்	5	75
91.	,, ,, ,, III	கி. ர. அனுமந்தன்		
*92.	மக்கள் ஆட்சி	க. சந்தானம்	4	25
93.	1919 முதல் சர்வதேச உறவுகளும் உலக அரசியலும்	என். ஜே. ராஜகோபால்	7	75
94.	சமூக, அரசியல் கொள்கையின் அடிப்படைகள்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்ஸ்	7	00
95.	அரசியலமைப்புச் சட்ட ஆய்வுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	பா. சூரியநாராயணன்	5	75
96.	,, ,, ,, II	பா. சூரியநாராயணன், கி. ர. அனுமந்தன்	6	00
97.	,, ,, ,, III	கி. ர. அனுமந்தன்	5	75

உளவியல்

98.	குழந்தை உளவியல்—I	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	8	00
99.	,, II	,,	7	00
100.	உட்கவர் மனம்	சி. ந. வைத்தீஸ்வரன்	7	00
101.	இளையோர் உளவியல்—I	தி. இரா. அரங்கராசன்	12	00
102.	,, II	,,	9	00
103.	சமூக உளவியல்	என். வேதமணி மானுவேல்	9	25
104.	பிறழ்நிலை உளவியல்	அ. பெசன்ட் கிரீப்பர்ராஜ்	11	00
105.	பித்தரின் உள்ளம்	,,	3	00
*106.	குமர உள்ளம்	டாக்டர் மு. அறம்	6	25

*மூலநூல் (Original Book)

தத்துவம்

107.	இந்து சமயத் தத்துவம்	ஞா. ராஜாபகதூர்	5	50
*108.	அறிவு ஆராய்ச்சி இயல்	ஆர். ராமானுஜாச்சாரி	3	50
*109.	மேலைநாட்டுத் தத்துவம்	ஆர். எஸ். தேசிகன்	3	50
110.	அத்துவித தத்துவம்	கோ. மோ. காந்தி	6	50
111.	ஆங்கிலேயப் பயன்வழிக் கொள்கையினர்	மோ. வள்ளுவன் கிளாரன்சு	5	50
112.	இந்தியத் தத்துவம்—I	வ. அ. தேவசேனபதி, பா. நா. சண்முகசுந்தரம்	3	50
113.	,, II	,,	6	00
114.	மெய்ப்பொருளியல்—ஓர் அறிமுகம்—I	சி. இராமலிங்கம்	6	00

அறவியல்

115.	அறவியல்—ஓர் அறிமுகம்—I	கோ. மோ. காந்தி	8	50

அளவையியல்

116.	அளவையியல்—தொடக்க நூல்	கி. ர. அப்புள்ளாச்சாரி	2	50

மானிடவியல்

117.	மானிடவியல்	ம. சு. கோபாலகிருஷ்ணன்	4	75
118.	பண்பாட்டுக் கோலங்கள்	கி. பூ. சுப்பிரமணியம்	5	50
*119.	இந்தியாவில் குடியானவர் வாழ்க்கை	எஸ். இலட்சுமி	3	50

சமூகவியல்

120	சமூகவியலின் அடிப்படைக் கோட்பாடுகள்	ஜே. நாராயணன்	10	50

புவியியல்

121.	ஆசியா—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	9	50
122.	,, II	,,	8	75
123.	ஐரோப்பாக் கண்டத்தின் புவியியல்	ஏ. எஸ். நாராயணன்	8	50
124.	தென்கிழக்கு ஆசியா	ஜி. கிருஷ்ணமூர்த்தி	8	50
*125.	வட அமெரிக்கா	குமாரி இரா. அலமேலு	8	25
*126.	தென் அமெரிக்கா	எம். என். பத்மநாபன்	9	00
*127.	தென் கண்டங்கள்—ஆஸ்திரேலியா	திருமதி எச். நியூமன்	4	00
*128.	,, —ஆஃப்ரிக்கா	எஸ். முத்துக்கிருஷ்ணக் கரையாளர்	3	25
*129.	புவிப்புறவியல்—II	நா. அனந்தபத்மநாபன்	6	00
*130.	செய்முறைப் புவியியல்	சு. ஜெயச்சந்திரன்	9	00
*131.	மக்கட்பரப்பியல்	வி. எஸ். அனந்தபத்மநாபன்	6	25
*132.	சமுத்திரவியல்	கோ. இராமசாமி	6	50
133.	காலநிலை இயல்—I	கொ. சேஷ. நரசிம்மன்	10	00
134.	,, II	,,	5	00
135.	காலநிலை இயல்	திருமதி இராதா	10	00
136.	வளியியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்	கோ. இராமசாமி	11	00
137.	புவி அமைப்பு இயல்	சி. விஸ்வநாதன்	4	75
138.	பௌதிகப் புவியியலும் புவியமைப்பியலும்	கோ. இராமசாமி	6	00
139.	சிஷோமின் வாணிகப் புவியியல்—I	எஸ். மாணிக்கம்	9	50
140.	,, ,, II	எம். கார்த்திகேயன்	12	00
141.	,, ,, III	சி. எஸ். நரசிம்மன்	5	75

*மூலநூல் (Original Book)

புள்ளியியல்

*142.	புள்ளியியல்—அறிமுகம்	... சு. வைத்தியநாதன்	... 10 00
143.	புள்ளியியல் முறைகள்—I	... கோ. சண்முகசுந்தரம்	... 10 00
144.	,, II	... கே. ஆர். இராஜகோபாலன்	... 14 00
145.	நம்மைச் சுற்றியுள்ள பேரண்டம்	... தி. வி. லட்சுமிநரசிம்மன்	... 6 50

உயர்கணிதம்

*146.	ஆயத்தொலை வடிவகணிதம்	... டி. கே. மாணிக்கவாசகம் பிள்ளை	... 12 50
*147.	வகை நுண்கணிதம்	... ,,	... 8 00
*148.	தொகை நுண்கணிதம்	... தி. கோவிந்தராசன்	... 9 00

விலங்கியல்

*149.	விலங்கியல்	... பெ. மா. அண்ணுமலை, இரா. முருகேசன்	... 12 00

பௌதிகவியல்

150.	ஒளி நூல்	... ச. சம்பத்து	... 10 00

விஞ்ஞானம்

*151.	வானவெளி வெற்றி	... டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	... 6 00
*152.	ரேடியோ	... ,, பி. திருஞானசம்பந்தம்	... 4 75
*153.	எக்ஸ்-கதிர்கள்	... பெ. நா. அப்புசாமி, ஜே. பி. மாணிக்கம்	... 4 50
*154.	பாம்புகள்	... பெ. மா. அண்ணுமலை	... 3 50
*155.	தாவரம்—வாழ்வும் வரலாறும்	... டாக்டர் கு. சீனிவாசன்	... 8 00
*156.	கரும்பு	... கு. பெரியசாமி	... 4 00
*157.	தாவரங்களின் வாழ்வியல்	... எஸ். சுந்தரம்	... 6 50

மருத்துவம்

*158.	நீரிழிவு—க்ஷயரோகம்	டாக்டர் ஜி. வேங்கடசாமி, டாக்டர் ஏ. கதிரேசன்	2	50
159.	மகப்பேறும் மாதர் நோயும்	டாக்டர் (குமாரி) மணிமேகலை	8	25
*160.	பாக்டீரியா	சு. சுந்தரம்	2	50
161.	புற்றுநோய்	அ. கதிரேசன்	3	50
162.	உடலியங்கியல்—I	டாக்டர்கள் ஜி. வேங்கடசாமி, டி. சரோஜினி, எஸ். கே. துரைராஜ், ஆர். சேது	6	75
163.	,, II	,, ,,	5	50
164.	என்புருக்கி நோய்	டாக்டர் அ. கதிரேசன்	7	25

பொறியியல்

165.	நீங்களே உங்கள் வீட்டைக் கட்டலாம்	கே. வி. கிருஷ்ணராஜ், சி. ஆர். சுப்பிரமணியம், ஆர். இராமசாமி, கே. வேணுகோபால்	8	50

கூட்டுறவு

166.	உலகக் கூட்டுறவு இயக்கம்	அ. வேல்மணி	5	50

சட்டம்

*167.	குற்றவியல் சட்டம்	எம். சண்முகசுப்பிரமணியம்	10	00

* மூலநூல் (Original Book)

பொது நூல்கள்

168.	மகாத்மா காந்தி	சரஸ்வதி துங்கையன்	3	25
169.	விவசாயப் புரட்சி	வி. கார்த்திகேயன்	8	60
*170.	சேமக் கை-நூல்	ஆ. சுப்பிரமணியம்	2	50
*171.	முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும்	எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம்	9	00
*172.	உணவும் ஊட்டமும்	தி வேங்கடகிருஷ்ணய்யங்கார்	4	50

புகுமுக (P.U.C.) வகுப்புகளுக்குரியவை

*173.	உலக வரலாறு	டி. ஆர். இராமச்சந்திரன்	[illegible]	00
*174.	பொருளாதாரம்	ஜி. சிதம்பரம்	2	75
*175.	வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	சு. ஆளுடைய பிள்ளை	2	50
*176.	,, ,, II	,,	2	25
*177.	பௌதிகம்	டாக்டர் பி. திருஞானசம்பந்தம், ஆர். நாகராஜன்	7	50
*178.	புகுமுக பௌதிகம்	டாக்டர் எம். ஏ. தங்கராஜ்	5	75
*179.	புகுமுக வகுப்புக் கணிதம்—I	கே. ராஜகோபாலன்	[illegible]	00
*180.	,, ,, II	,,	3	[illegible]
*181.	புகுமுக வகுப்புக் கணித நூல்—I	டி. கோவிந்தராஜன், முத்துசாமி	7	00
*182.	,, ,, II	,, ,,	4	50
*183.	கணிதம்—ஓர் அறிமுகம்—I	ஆர். மகாதேவன்	4	75
*184.	,, ,, II	,,	3	25
*185.	வேதியியல்	பி. டி. முனியப்பா, ஆர். முத்துலட்சுமி	7	00
*186.	புகுமுக வேதியியல்	சி. ஏ. பத்மநாபன்	5	50
*187.	விலங்கியல்	எஸ். ஆப்ரகாம்	4	00
*188.	புகுமுக விலங்கியல்	பெ. மா. அண்ணாமலை	7	25
*189.	புகுமுக வகுப்புத் தாவரவியல்	எஸ். சுந்தரம்	4	50

பட்டப் படிப்பிற்குரிய (B.Sc.) நூல்கள்

பௌதிகம் (Physics)

			ரூ	ை.
*190.	எந்திரவியல்—சிறப்புப் பாடம் (Book I)	ஆர். நாகராசன்	6	25
*191.	வெப்பவியல்—சிறப்புப் பாடம்	கே. நாச்சிமுத்து	5	25
*192.	செய்முறை பௌதிகம்—சிறப்புப் பாடம் (Book I)	டி. கமலக்கண்ணன், எஸ். கிருட்டிணசாமி	4	50
*193.	பௌதிகம்—துணைப்பாடம்—I (Book I)	பி. தங்கராஜன்	4	00
*194.	,, II (Book II)	,,	3	00
*195.	செய்முறை பௌதிகம்—துணைப்பாடம்	கே. பாசுகரன், இரா. செயராம்	4	50
*196	மின்னியல் காந்தவியல் (Book I)	டி. ஏ. கருப்பண்ணன்	4	75
*197.	ஒளியியல்—சிறப்புப் பாடம்	டாக்டர் வி. சண்முகசுந்தரம், டாக்டர் ஆர். சபேசன்	7	75

வேதியியல் (Chemistry)

*198.	செய்முறைக் கனிம வேதியியல்—சிறப்புப் பாடம்	டி. இராமலிங்கம்	2	25
*199	பௌதிக வேதியியல் (Book I)	டி. சக்திவேலு	4	00
*200.	கனிம வேதியியல்—துணைப்பாடம்	சி. ஏ. பத்மநாபன்	6	50
*201.	கனிம வேதியியல் (Book I)	பி. டி. முனியப்பா	4	00
*202.	பொது பௌதிக வேதியியல்—துணைப்பாடம்	ஆர். துளசிதாஸ்	4	75

கணிதம் (Mathematics)

*203.	இயற்கணிதம்—சிறப்புப் பாடம் (Book I)	டி. கோவிந்தராஜன், கே. முத்துசாமி	4	20
*204.	தொகுமுறை வரைகணிதம்—சிறப்புப் பாடம்	ஆர். மகாதேவன்	2	00

* மூலநூல் (Original Book)

கணிதம் — (தொடர்ச்சி)

*205. எண்சார் கணிதம்—சிறப்புப் பாடம் ... எம். எம். இராமசாமி ... 5 50
*206. திரிகோண கணிதம்—சிறப்புப் பாடம் ... வி. அரங்கநாதன் ... 3 25
*207. கணிதம்—துணைப்பாடம் ... ஆர். அனுமந்தராவ் ... 6 00
*208. நிலையியல்—சிறப்புப்பாடம் ... கே. இராஜகோபாலன ... 5 00

புள்ளியியல் (Statistics)

*209. புள்ளியியல்—துணைப்பாடம் ... எஸ். கருப்பையா ... 3 50

விலங்கியல் (Zoology)

*210. முதுகெலும்பற்றவை I—சிறப்புப் பாடம் ... ஆர். முருகேசன் ... 11 50
*211. ,, II—சிறப்புப் பாடம் ... திருமதி எஸ். கே. வள்ளி ... 11 25
*212. முதுகுநாணுள்ளவை I—சிறப்புப் பாடம் (Book I) ... திருமதி ராணி கந்தசுவாமி ... 8 00
*213. ,, II (Book II) ... ,, ... 9 75
*214. முதுகுதண்டுள்ளவை—II—சிறப்புப்பாடம் ... திருமதி கிருஷ்ணவேணி நாராயணன் ... 11 75
*215. முதுகெலும்பற்றவை—துணைப்பாடம் ... என். இராமலிங்கம் ... 9 00
*216. முதுகுநாணுள்ளவை — துணைப்பாடம் ... வி. சேது ... 10 00

தாவரவியல் (Botany)

*217. தாவர வெளி, உள்ளமைப்பியல்களும் வகைப்பாட்டியலும்—சிறப்புப் பாடம் ... கே. ராஜசேகரன் ... 11 00
*218. தாவரப் புற அமைப்பியல் ... கே. பாலச்சந்திர கணேசன் ... 9 25
*219. தாவர உள்ளமைப்பியல் ... டாக்டர் ஏ. கோவிந்தராஜுலு ... 7 25

* மூலநூல் (Original Book)

xii JAN