தமிழ் வெளியீட்டுக் கழக வரிசை எண் — 230

பௌதிக வேதியியல்

(இரண்டாம் புத்தகம்)

(பட்டப்படிப்புக்குரியது)

ஆசிரியர்
திரு. டி. சக்திவேலு, எம்.ஏ.,
முதல்வர்,
எஸ். வெள்ளைச்சாமி நாடார் கல்லூரி,
நாகமலை, மதுரை.

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்

தமிழக அரசு

First Edition — April 1970

B.T.P. No. 230

© Bureau of Tamil Publications

PHYSICAL CHEMISTRY for B.Sc. (Book II)

T. SAKTHIVELU

Net Price Rs. 3-50

(No discount)

Printed by :

Giridhar Art Printers

17 & 19, Badrian Street,

Madras-1.

அணிந்துரை

(திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன், தமிழ்க் கல்வி-சுகாதார அ

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கி எட்டு 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 தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம் நூல்களை வெளியிட்டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **'பௌதிக வேதியியல்-II'** என்ற இந்நூல் தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகத்தின் **230**ஆவது வெளியீடாகும். இதுவரை **265** நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன.

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

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

9. கூழ்நிலை (The Colloidal State) ... 1

10. வேதிவினை வேக இயல் (Chemical Kinetics) ... 22

11. வினைவேக மாற்றம் (Catalysis) ... 71

12. சமச்சீரற்ற சமநிலைகள், நிலைமை விதி (Heterogeneous Equilibria and Phase Rule) ... 83

13. வெப்ப வேதியியல் (Thermochemistry) ... 129

14. மின் இயக்க விசை (Electromotive Force) ... 149

15. மின்பகுப்பும் தளவிளைவும் (Electrolysis and Polarization) ... 176

16. வெப்ப இயக்க இயல் (Thermodynamics) ... 190

கலைச்சொல் அகராதி ... 248

பௌதிக வேதியியல்

(இரண்டாம் புத்தகம்)

9. கூழ்நிலை

(The Colloidal State)

கரைதக்கை நிலை அமைப்புகளின் பொதுப் பண்புகள்

சர்க்கரை அல்லது உப்பு கரைந்த மெய்யான கரைசல்களில் கரைபொருளின் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள்தான் தனித்தனித் துகள்களாகக் கரைப்பானில் செயல்படுகின்றன. மாறாக, தொங்குநிலை (suspension) அமைப்புகளிலுள்ள துகள்கள் நுண்ணோக்கி வழியாகக் கண்ணுக்குத் தெரியக்கூடிய அளவு பெரிதாயுள்ளன. இவ்விரு முனைக் கோடிகளுக்கிடையில் கரைதக்கைநிலைப் பொருள்கள் பரவி நிற்கின்றன. கரைதக்கை நிலையிலுள்ள துகள்கள் மூலக்கூறுகளைவிடப் பெரிதாகவும் ஆனால், நுண்ணோக்கி வழியாகக்கூடத் தெரியாத அளவு சிறிதாக வும் உள்ளன. உண்மையான மூலக்கூறுகளும் கரைதக்கை நிலைப் பொருள்களும் ஒரு பக்கமும், கரைதக்கைநிலைப் பொருள் களும் தொங்குநிலைப் பொருள்களும் மறு பக்கமும் என வரையறுத்துக் கூற முடியாது. பொதுவாக ஓர் அமைப்பு மற்றொன்றுக்குத் தொடர்ந்து மாறுகிறது. இருப்பினும், கரை தக்கைநிலைப் பொருள்களுக்கெனத் தனிப் பண்புகள் உள்ளதால், அவைகள் மற்ற நிலைகளிலிருந்து தனித்தியங்குகின்றன.

கரைதக்கை நிலையிலுள்ள துகள்களின் உச்ச வரம்பு பருமனளவு 2×10^{-5} செ.மீ. அல்லது $0{\cdot}2\,\mu$ [μ என்பது ஒரு மைக்ரானைக் (micron) குறிக்கும். ஒரு மைக்ரானென்பது 10^{-4} செ.மீ. ஒரு மில்லி மைக்ரான் $m\mu = 10^{-3}\mu$ அல்லது 10^{-7} செ.மீ. ஆகும்]. அப் பொருள்களின் கீழ் வரம்பு பருமனளவு $= 5 \times 10^{-7}$ செ.மீ. அல்லது $5m\mu$. புரதப் பொருள், ரப்பர் போன்ற பலபடிப் (polymer) பொருள்களின் மூலக்கூறுகளின் பருமனளவும் கரைதக்கைநிலைத் துகள்களின் கீழ் வரம்பு பருமனளவும் அனேகமாகச் சமமாயிருக்கின்றன. பலபடிப் பொருள்களின் கரைசல்களில் உள்ள துகள்கள் அப் பொருள்

களின் தனித் தனி மூலக்கூறுகளாயினும், அக் கரைசல்களுக்குக் கரைதக்கைநிலைப் பண்புகளும் உள்ளன.

கரைதக்கைநிலை யமைப்பிலுள்ள துகளின் புறப்பரப்புக்கும் அதன் பருமனளவுக்குமுள்ள விகிதம் மிக அதிகமாயிருப்பதால், அவைகள் தனிப் பண்புகளுடன் செயல்படுகின்றன. மெய்யான கரைசல் சமச்சீருள்ள நிலைமை (homogeneous phase) உடையதாகையால், கரைபொருள் மூலக்கூறுகளையும் கரைப்பானின் மூலக்கூறுகளையும் வேறுபடுத்திப் பிரிக்கும் புறப்பரப்புக் (surface of separation) கிடையாது. ஆனால், கரைதக்கைநிலையமைப்பு இரு நிலைமை கொண்டதாகையால், ஒவ்வொரு துகளையும், கரைப்பானின் மூலக்கூறுகளையும் வேறுபடுத்திப் பிரிக்கும் புறப்பரப்பு உள்ளது. இப் பிரிக்கும் புறப்பரப்பில் பரப்புக் கவர்ச்சி (adsorption), மின்னழுத்தம் (electrical potential) முதலிய பண்புகள் தென்படுகின்றன. தொங்கு நிலையிலுள்ள துகள்களின் பருமனளவு பெரிதாகவும் புறப்பரப்புக் குறைவாகவுமுள்ளதால், அவைகளுக்கு இப் பண்புகள் பொருந்துவதில்லை. ஆனால், கரைதக்கைநிலைத் துகள்களின் புறப்பரப்பு மிக அதிகமாகவுள்ளதால், முக்கியத்துவம் பெறுகிறது. 1 க.செ.மீ. கன சதுர திடப்பொருளின் புறப்பரப்பு 6 ச.செ.மீ. ஆகும். ஆனால், அதை 10^{-6} செ.மீ. கன சதுரங்களாக வெட்டினால், மொத்தத் துகள்களின் புறப்பரப்பு $= 6 \times 10^{6}$ ச.செ.மீ. ஆகும். அதாவது, பத்து லட்சம் பங்கு அதிகமாகிறது. ஆகையால், புறப்பரப்பின் தன்மைகள் கரைதக்கைநிலை அமைப்புகளின் பண்புகளைப் பெரிதும் பாதிக்குமென எதிர்பார்க்கலாம்.

கரைதக்கைநிலை அமைப்பிலுள்ள இரு நிலைமைகளுக்கும் பிரிகைநிலைப் பொருள் (disperse phase) என்றும், பிரிகை ஊடகம் (dispersion medium) என்றும் பெயரிடலாம். நாம் பொதுவாக, பரவ உதவும் ஊடகம் ஒரு திரவமெனக் கொண்டிருக்கிறோம். இவ்வகையான கரைதக்கைநிலை யமைப்பிற்குக் கரைசால்கள் (sols) எனப் பெயர். பரவி நிற்கும் நிலைமையும், பரவ உதவும் ஊடகமும் திடம், திரவம், வாயு ஆகிய மூன்று நிலைகளில் எந்த நிலையிலும் இயங்கலாம். ஒரு திரவ ஊடகத்தில் மற்றொரு திரவம் பரவி நிற்கும் நிலைமை இருந்தால் அவ்வமைப்புக்குப் பால்மம்(emulsion) எனப் பெயர்.

கரைசால்களை, கரைப்பான் வெறுக்கும் (lyophobic) கரைசால்களென்றும், கரைப்பான் விரும்பும் (lyophilic) கரைசால்களென்றும் இருவகைப்படுத்தலாம். இவைகளின் பெயர்கள்

குறிப்பிடுவதுபோல், கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் மற்றதைவிட நிலையற்ற தன்மையுடையவை. முதல் வகைக் கரைசால்களில் சிறிது மின்பகுபொருளைச் சேர்த்தால் உடனே பரவி நிற்கும் துகள்கள் தோய்ந்து (Coagulation) படிகின்றன. ஆனால், இரண்டாவது வகைக் கரைசால்கள் சாதாரணமாகத் தோய்வதில்லை. அதிக அளவில் மின்பகு பொருளைச் சேர்த்தால் தான் தோய்ந்து படிகின்றன. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரை சால்களின் வெப்ப நிலையை உயர்த்திக் கரைப்பானை ஆவி யாக்கியும், வெப்பநிலையைத் தாழ்த்திக் கரைப்பானை உறைய வைத்தும் திடப்பொருளை அடையலாம். இத் திடப்பொருளுடன் முறையே கரைப்பானைச் சேர்த்தாலும், அல்லது சிறிது வெப்பத்தை உயர்த்தினாலும், மறுபடியும் பழைய நிலைக்கு மாறாது. கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் இவ்வகையில் மீள்தன்மையுடையவை. இதனால் இவ்வகைக் கரைசால்கள் மெய்யான கரைசல்களை ஒத்திருக்கின்றன. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களில் குறிப்பானவை உலோகங்கள், சல்ஃபர், சல்ஃபைடுகள், சில்வர் ஹாலைடுகள் முதலியன. கரைப் பான் விரும்பும் கரைசால்களில் குறிப்பானவை பிசின்கள், மாவுப் பொருள்கள், புரதப் பொருள்கள் முதலியன.

கரைதக்கைநிலைப் பரவல்களைத் தயாரித்தல்
(Preparation of Colloidal Dispersions)

சேர்மான முறைகள் (Condensation Methods)

இம்முறையில் கரைசாலைத் தயாரிக்கும் பொழுது, அதிலுள்ள பொருள்கள் தொடக்கத்தில் ஒரு மெய்யான கரைசலில் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகளாகவுள்ளன. அவைகளுக்குள் வேதிவினை மாற்றங் காரணமாகக் கரைப்பானில் கரையாத கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் உண்டாகின்றன. மின்பகு பொருள்களின் அடர்வு போன்ற குறிப்பான சோதனை வரை யறைகளை அடக்கிவைத்துத் துகள்கள் பெரிதாகி வீழ்படிவாகாம லிருக்கும்படி கவனிக்க வேண்டும். சேர்மான முறைகளில் பல வேதிவினை மாற்றங்களைப் பயன்படுத்திக் கரைசால் களைத் தயாரிக்கலாம். உலோக உப்புகள் அல்லது அவை களின் ஆக்சைடுகள் இவைகளின் கரைசல்களை ஆக்ஸிஜ னிறக்கம் செய்து உலோகக் கரைசால்களைத் தயாரிக்கலாம். ஆக்ஸிஜனிறக்கக் காரணிகளாக (reducing agents) மின் பகாப் பொருள்களான ஹைட்ரஜன், கார்பன் மானாக்சைடு, ஃபார் மல் டிஹைடு, ஹைட்ரஸீன் மற்றும் ஹைட்ராக்சிலமீன் போன்ற பொருள்களைப் பயன்படுத்தலாம். தங்கம், பிளாட்

டினம், வெள்ளி முதலிய உலோகக் கரைசால்களை இம்முறையில் தயாரிக்கலாம். ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையையும் கரைசால்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுத்தலாம். உதாரணமாக, ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு கரைசலில் ஆக்ஸிஜன் அல்லது சல்ஃபர் டை ஆக்சைடு வாயுவைச் செலுத்தி ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து சல்ஃபர் கரைசாலைப் பெறலாம்.

அயம், அலுமினியம், குரோமியம் போன்ற குறைவான நேர் மின் திறன் (weakly electropositive) கொண்ட, உலோக உப்பு களிலிருந்து நீரிடைச் சேர்மப் பிரிப்பினால் உலோக ஹைட்ராக் சைடு கரைசால்களை அடையலாம். சோதனை வரையறைகளைச் சரிவர அமைத்து உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படி வாகாமல் தடுத்துக் கரைதக்கை நிலையில் நிறுத்தலாம். ஆர்சனிக் ஆக்சைடு அல்லது பொட்டாசியம் ஆன்டிமனி டார்ட்ரேட் கரைசலில், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவைச் செலுத்தி இரட்டைச் சிதைவு முறையில் (double decomposition) ஆர்சனிக் சல்ஃபைடு அல்லது ஆன்டிமனி சல்ஃபைடு கரை சால்களைத் தயாரிக்கலாம். நீர்த்த சில்வர் உப்புக் கரைசலையும் கார உலோக ஹாலைடு கரைசலையும், ஒன்றின் சமான எடை யளவுக்குச் சற்று அதிகமாக மற்றொன்றைக் கலந்து சில்வர் ஹாலைடு கரைசலைத் தயாரிக்கலாம். நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் சோடியம் சிலிக்கேட் கரைசலையும் இரட் டைச் சிதைவுக்குட்படுத்தி சிலிஸிக் அமிலக் கரைசாலை அடையலாம்.

பிரிகை முறைகள் (Dispersion Methods)

இம்முறைகளில் பெரும் பருமனான திடப்பொருள் தொடக்கப் பொருளாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. பொருத்த மான வழிகளால் இவைகள் கரைதக்கைநிலைத் துகள் களாக நொறுக்கப்படுகின்றன. கூழ் கரைசலாக்கும் முறை (Peptization) அடிக்கடி இங்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம் முறையில் கூழ் கரைசலாக்குக் காரகியாக (peptizing agent) ஒரு பொருளைக் கலந்து, நேரடியாகத் தொடக்கப் பொருளைச் சிறு துகள்களாகச் சிதற அடிப்பது வழக்கம். கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களுக்குப் பரவ உதவும் ஊடகமான நீரே கூழ் கரைசலாக்குக் காரகியாகப் பயன்படுகிறது. செல்லு லோஸ் நைட்ரேட்டை (Cellulose nitrate) இம் முறையில் கரைசாலாக்கி, கொல்லாடியான் (Collodion)என்னும் பொருளைப் பெறுவதற்கு எத்தனால் மற்றும் ஈதர் கலவை (ethanol and ether

mixture) கூழ்நிலைக் கரைசலாக்குக் காரகியாகப் பயன் படுகின்றன உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவாக்கிய வுடனேயே சிறிது கார உலோக ஹைட்ராக்சைடைக் கூழ்நிலைக் கரைசலாக்குக் காரகியாகப் பயன்படுத்திக் கரைசால்களாக மாற்றலாம். பொதுவாக மின்பகு பொருளின் அடர்வு அதிகமாக இல்லாத நிலையில் இரு பொருள்களுக்கும் ஓர் அயனி பொதுவாக இருந்தால், கூழ்நிலைக் கரைசலாக்கும் முறை எளிதாகிறது. ஆகவே, கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள் மற்ற உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளையும், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு உலோக சல்ஃபைடுகளையும், குளோரைடு அயனி புதிதாக வீழ் படிவான சில்வர் குளோரைடையும் கூழ்நிலைக் கரைசல் களாக்க உதவுகின்றன.

பல திடப் பொருள்களை, கரைதக்கை ஆலைகளைப் (Colloid mill) பயன்படுத்தி, கரைதக்கைநிலைப் பருமனளவுக்குச் சிறு துகள்களாக்கலாம். இவ்வாலையில் நெருக்கமாக அடுக்கப்பட்ட பல வட்ட வடிவத் தட்டுகள் பக்கத்திலுள்ள தட்டுச் சுழலும் திசைக்கு எதிர்த் திசையில் அதி வேகமாகச் சுழலுகின்றன. பரவ உதவும் ஊடகம், பரவி நிற்கும் பொருள் மற்றும் ஒருநிலைப் படுத்து காரகி (stabilizing agent) இவைகளைச் சுழலும் தட்டு களுக்கு மத்தியிலிட்டுக் கரைசால்களை அடையலாம்.

சிதற அடித்தல், சேர்மானமாதல் ஆகிய இரு வழிகளையும் பயன்படுத்தி மின்னாற் சிதறவைக்கும் முறையும் பழக்கத்தில் உள்ளது. பிளாட்டினம், தங்கம், வெள்ளி முதலிய உலோகக் கம்பி முனைகளை நீரில் அமிழ்த்தி அம் முனைகளுக்கிடையில் நேர் மின்னோட்ட மின்பிறையை (direct current electric arc) உண்டாக்கி, இவ்வுலோகக் கரைசால்களைப் பெறலாம். மின் பிறையின் உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் உலோகம் ஆவியாக மாறி, ஆவியிலுள்ள அணுக்கள் நீரில் ஒன்று சேர்ந்து கரை தக்கைநிலைப் பருமனளவுள்ள துகள்களாக மாறுகின்றன. சிறிதளவு மின்பகுபொருளை, நிலைப்படுத்தும் காரகியாகச் சேர்ப்பது வழக்கம்.

கரைதக்கை நிலையில் பரவி நிற்கும் பொருளைச் சுத்தி செய்தல் (Purification of Colloidal Dispersions)

மெய்யான கரைசல்களிலுள்ள துகள்கள் எல்லாம் அனேகமாக சவ்வூடு செல்வதாலும், கரைதக்கைநிலைப் பொருள்கள் சவ்வூடு செல்லாதாகையாலும் இப் பண்புகள் கூழ் பிரிப்பு (dialysis) என்னும் முறையில் பயன்படுத்தப்

படுகின்றன. பலவகையான சவ்வுகளைப் பயன்படுத்தி, பலவகையான கூழ்நிலைப் பிரிப்புகளைக் (dialyses) கொண்டு கரைதக்கைநிலைப் பொருள்கள் சுத்தி செய்யப்படுகின்றன. செல்லோஃபேன் (Cellophane), செலுலோஸ் நைட்ரேட்டு (Cellulose nitrate) மற்றும் செலுலோஸ் அசிட்டேட்டு (Cellulose acetate) போன்ற சவ்வுத் தாள்கள் இம்முறைக்குள்ள தேவையை நிறைவேற்றத்தக்கவைகளாக அமைந்துள்ளன. சுத்தி செய்யவேண்டிய கரைசாலை இச் சவ்வுகளில் மூட்டையாகக் கட்டி நீரில் அமிழ்த்தி வைக்க வேண்டும். கரைந்துநிற்கும் மின்பகு மூலக்கூறுகள் வெளியாகி நீரில் கலந்துவிடுவதால், வெளியிலிருக்கும் நீரை அடிக்கடி மாற்றிக்கொண்டிருக்க வேண்டும்.

மின்னல் கூழ்பிரிப்பு (Electrodialysis)

இம் முறையில் மின்பகு பொருள்களை விலக்குவதற்கு மின் புலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. சுத்தம் செய்யவேண்டிய கரைதக்கைநிலைப் பரவலை இரு கூழ்ப் பிரிப்புகளிடையே வைத்து மறு பக்கங்களிலும் சுத்த நீரை ஊற்றி வைக்க வேண்டும். இரு மின் முனைகளை இரு பக்கங்களிலுமுள்ள நீரில் அமிழ்த்தி, மின் உந்து விசையைச் செலுத்தினால், நடு அறையிலுள்ள அயனிகள் சவ்வூடு சென்று நீரில் கலக்கின்றன. இந் நீரை அடிக்கடி மாற்றிக்கொண்டிருக்கவேண்டும்.

கரைசால்களின் ஒளிசார் பண்புகள் (Optical Properties of Colloidal Solutions)

நுண்ணோக்கி வழியாகக் கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் தென்படாதாகினும், ஒளிசார் முறைகளைக் கொண்டு அவைகளின் இருப்பிடத்தையறிந்துகொள்ளலாம். ஒளிவழிச் சுத்தமான (optically clear) அதாவது 10^{-7} செ.மீ.-க்கு மேற்படாத விட்டமுள்ள துகள்களையுடைய ஓர் ஊடகத்தின் வழியாகப் பிரகாசமான ஒளிக்கதிர்களைச் செலுத்தினால், அவைகள் ஊடுருவிச் செல்வதை நாம் காணமுடியாது. கரைதக்கைநிலைத் துகள்களாயிருப்பின், மூலக்கூறுகளைவிடப் பெரிதாகையால், ஒளிக் கதிரைச் சிதறவைக்கும் (Scattering). ஒளி, கரைசாலினுள் செல்லும் வழி வெளியிலிருந்து பார்ப்பதற்குத் தெளிவாகத் தெரியும். அனேகமாக எல்லா மெய்யான கரைசல்களும் ஒளி வழிச் சுத்தமுள்ள திரவங்களாகும். ஆனால், கரைதக்கைநிலைப் பொருள்கள், ஒளிச்சிதறல் உண்டாக்குவதற்கு டிண்டால் விளைவு (Tyndall effect) என்று பெயர்.

ஸீடன்ட்டாஃப் மற்றும் ஸிக்மாண்டி (Siedentopf and Zsigmondy) என்னும் இரு விஞ்ஞானிகளால் உருவாக்கப்பட்ட அல்ட்ராமைக்ராஸ்கோப்பின் (Ultramicroscope) துணை கொண்டு, டிண்டால் ஒளிக் கதிர்களைக் காணலாம். இவ்விதமாகத் திடீரெனச் சுடர்விட்டு ஒளி வீசும் கதிர்களைக் கொண்டு கரைதக்கைநிலைத் துகள்களின் இருப்பிடம் வெளிப்படுகிறது. இத் துகள்கள் மிகச் சிறியனவாயிருப்பதால், அவைகள் நம் கண்ணுக்குத் தெரிவதில்லை. ஆனால், அவைகளிலிருந்து சிதறும் ஒளி தெளிவாகத் தெரியும். 5 முதல் 10mμ விட்டமுள்ள துகள்களை இவ்விதம் காணலாம்.

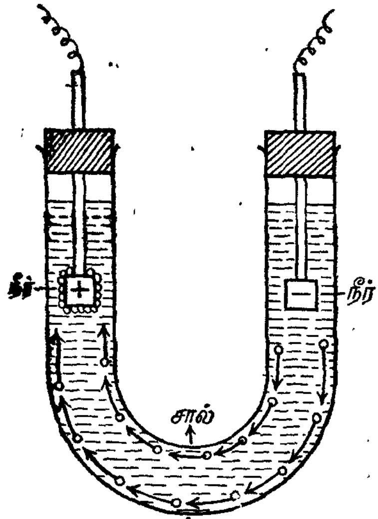
அல்ட்ராமைக்ராஸ்கோப்பில் குறுகிய ஆனால், பிரகாசமான இணைந்து செல்லும் ஒளிக் கதிர்கள் மின் பிறை விளக்கிலிருந்து (Arc Lamp) கிடைநிலையில் ஒரு கலத்திலுள்ள கரைசலில் செலுத்தப்படுகின்றன. கரைசல் ஒளிவழி சுத்தமானதாயிருப்பின், நுண்ணோக்கி வழியாகப் பார்த்தால், இருட்டாக இருக்கும். கரைசலில் தக்கைநிலைத் துகள்களிருப்பின், ஒளிக் கதிர்களைச் சிதறவிடுவதால், கண்ணுக்குத் தெரியும் ஒவ்வொரு துகளும் கருந்திரையிலுள்ள சிறு ஒளித் தகடுபோல் தோன்றும்.

அல்ட்ராமைக்ராஸ்கோப்பின் வழியாகப் பார்க்கையில் கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் அங்குமிங்கும் ஓடியாடிக்கொண்டிருப்பது தெரிகிறது. துகள்களின் இயக்கத்துக்கு பிரௌனியன் சலனம் (Brownian movement) எனப் பெயர். பிரௌனியன் சலனக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி பெர்ரின் என்னும் விஞ்ஞானி அவொகாட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிட்டதை வாயுக்கள் அத்தியாயத்தில் கண்டோம்.

கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் : மின்சார் பண்புகள்
(Electrical Properties of Lyophobic Sols)

கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலை மின்புலத்தில் வைத்தால் கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் ஏதாவதொரு பக்கம் நகருகின்றன. பரவ உதவும் ஊடகத்தைப் பற்றிய வகையில் கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் மின்னேற்றம் கொண்டவை என்பதை மேற்கண்ட சோதனை உறுதிப்படுத்துகிறது. கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் மின்னழுத்த வசப்பட்டு நகரும் தன்மையை 'மின் முனைக் கவர்ச்சி' (Electrophoresis) எனச் சொல்லலாம். ஒரு

U வடிவமுள்ள குழாயில் கரைசாலையெடுத்து இருபுறமும் நீரை விட்டு (படம் 59) கரைசாலுக்கும் நீருக்கும் வரம்பு தெளிவாகத் தெரியும்படி வைக்கவேண்டும். இரு பிளாட்டின மின்முனைகளை இருபுறமும் செருகி, மின் உந்து விசையைச் செலுத்தினால், நீருக்கும் கரைசாலுக்குமிடையேயுள்ள வரம்பு நகரும். இதன்



படம்-59

வேகத்தையும் அளக்கலாம். மற்றும் வரம்பு, மின் முனையை நோக்கி நகரும் திசையைக் கொண்டு துகள்களின் மின்னேற்றக் குறியை அறியலாம்.

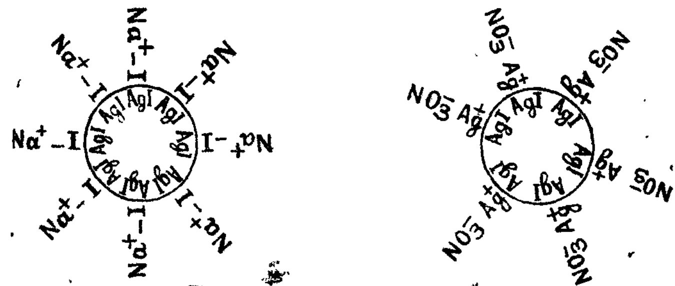
காரத் தன்மை கொண்ட சாயங்கள், மற்றும் உலோக ஹைட்ராக்சைடு கரைசால்களின் துகள்கள் அனேகமாக நேர் மின்னேற்றத்தைக் கொண்டவைகளாக இருக்கின்றன. உலோகங்கள், சல்ஃபர், உலோக சல்ஃபைடுகள், அமிலத் தன்மை கொண்ட சாயங்கள் முதலியவைகளைக் கொண்ட கரைசல்களின் துகள்கள் எதிர் மின்னேற்றத்தைக் கொண்டவைகளாக இருக்கின்றன. கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் கொண்டிருக்கும் மின்னேற்றம் அடிப்படை முக்கியத்துவம் வாய்ந்ததாகும். ஏனெனில், இம் மின்னேற்றம் இல்லாவிடில் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் மிகுதியும் நிலையற்ற தன்மையுள்ளவைகளாகிவிடும். இத் துகள்களில் மின்னேற்றம் எப்படி ஏற்பட்டது என்பதைக் கவனிப்போம். கரைதக்கைநிலை அமைப்புகளில் மிகச் சிறிய அளவு மின்பகு பொருள்களும் சேர்ந்திருப்

படுதை அடிக்கடி காண்கிறோம். இம் மின்பகு பொருள்களைக் கூழ் பிரிப்பு முறைகளினால் அல்லது வேறு ஏதாவது முறைகளால் விடாப்பிடியாக முழுமையும் விலக்கினால், கரைசால் நிலைகுலைந்து கரைதக்கைநிலைத் துகள்கள் ஒன்றுசேர்ந்து வீழ்படிவாக மாறு கின்றன. கரைதக்கை நிலை அமைப்பின் மின்னேற்றத்திற்கும் நிலைத்து நிற்கும் தன்மைக்கும் கரைசாலில் இயங்கும் சிறு அளவு அயனிகள் இன்றியமையாதவை எனத் தெரிகிறது. மற்றும் சிறிது தேவைக்கு அதிகமான சோடியம் அயோடைடு கரைசலை நீர்த்த சில்வர் உப்புக் கரைசலோடு சேர்த்தால் எதிர் மின்னேற்றப்பட்ட சில்வர் அயோடைடு கரைசால் கிடைக் கிறது. ஆனால், சிறிது தேவைக்கு அதிகமான சில்வர் உப்புக் கரைசலை நீர்த்த சோடியம் அயோடைடு கரைசலோடு சேர்த்தால், நேர் மின்னேற்றப்பட்ட சில்வர் அயோடைடு கரைசால் கிடைக்கிறது. இரு கரைசால்களையும் சரியான சமான எடையளவுகளில் சேர்த்தால், சில்வர் அயோடைடு கரைசால் நிலைகுலைந்து முழுமையும் வீழ்படிவாகிறது.

மேலே கண்ட சோதனைகளின் முடிவைக் கொண்டு பார்க்குமிடத்து எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட, அதிக அளவிலுள்ள அயோடைடு அயனிகளின் மத்தியில் சில்வர் அயோடைடு கரைசாலின் நிலைத்து நிற்கும் தன்மை, மின்னேற்றம் முதலியவை சில்வர் அயோடைடு துகள்களின் பரப்புக் கவர்ச்சியின் காரணமாக அயோடைடு அயனிகளைத் தங்கள் வசம் கவருகின்றன என முடிவு கட்டலாம். அதே விதமாக நேர் மின்னேற்றப்பட்ட சில்வர் அயோடைடு கரைசால் நிலைத்து நிற்பதற்கு, நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட, அதிக அளவிலுள்ள சில்வர் அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ச்சியின் காரணமாக, சில்வர் அயோடைடு துகள்கள் சில்வர் அயனிகளைத் தங்கள் வசம் கவருகின்றன எனக் கொள்ளலாம். பெரும்பாலும் சில்வர் ஹாலைடுகள், ஆக்சைடுகள், சல்பைடுகள் முதலிய அயனித் திடப்பொருள்கள் (ionic solids) பரப்புக் கவர்ச்சியின் காரணமாக அவைகளின் பொதுவான அயனி யைத்தான் சாதகமாகக் கவருகின்றன. ஆகவே, கரைதக்கை நிலை சில்வர் ஹாலைடு, சில்வர் அயனி அல்லது ஹாலைடு அயனி இவைகளில் ஒன்றைத்தான் சாதகமாகப் பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யும். அதே போல் கரைதக்கை நிலையிலுள்ள உலோக ஆக்சைடு, உலோக அயனி அல்லது ஹைட்ராக்சைடு அயனி இவைகளில் ஒன்றைத்தான் சாதகமான பரப்பு, கவர்ச்சிசெய்யும். இவ்விதம் கரைசால்கள் இயங்கும் முறை நியாயத்துக்கு ஒவ்வாதது எனச் சொல்ல முடியாது

ஏனென்றால், அயனிப் படிகம் (ionic crystal) தன் இடப் பரப்புக் கூடு அமைப்பு (space lattice) அயனிகளினாலானதாக இருப்பதால், கொஞ்சம் நீட்டிவிடும் தன்மை அதற்கு இயற்கையாகவே உள்ளது.

நேர் எதிராக இரு மின்னேற்றங்களைக் கொண்ட சில்வர் அயோடைடு கரைசால்களைப் படம் காட்டுகிறது (படம் 60).



(a) படம்-60 (b)

சில்வர் அயோடைடு கரைசாலை நிலைத்து நிற்கவைப்பது
(a) அயோடைடு அயனிகள், (b) சில்வர் அயனிகள்.

படத்தின் இடப் புறத்தில் சில்வர் அயோடைடு துகள் அயோடைடு அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ந்து எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டிருப்பதையும், வலப்புறம் சில்வர் அயனிகளைப் பரப்புக் கவர்ந்து நேர் மின்னேற்றம் கொண்டிருப்பதையும் காட்டுகிறது. இரு புறங்களிலும் எதிர்மாறான குறிகளைக் கொண்ட சோடியம், நைட்ரேட்டு போன்ற அயனிகள் கரைசலில் தங்குகின்றன. இவ்வயனிகள் மின்புல ஈர்ப்பு காரணமாகக் கரைதக்கை நிலைத் துகளின் அண்மையில் சஞ்சரிக்கின்றன.

பொதுவாகப் பார்க்குமிடத்து நீர்க் கரைசாலில் சாதகமான அயனியைப் பரப்புக் கவர்தலால்தான் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைதக்கைநிலைத் துகள்களுக்கு மின்னேற்றம் ஏற்படுகிறது எனத் தெரிகிறது. ஒரே மின் தன்மை கொண்ட துகள்களின் மின்புல எதிர்ப்புதான் கரைசால் நிலைத் திருப்பத்திற்குரிய காரணமாகும். மின்பகு பொருள் முழுமையும் விலக்கினால், கரைதக்கைநிலை அமைப்புகள் நிலைகுலைந்துவிடுவதன் காரணம் இப்பொழுது நமக்குப் புரிகிறது.

மின்பகு பொருள்களைக்கொண்டு வீழ்படிவாக்கல் (Precipitation by Electrolytes)

மிகச் சிறிய அளவில் மின்பகு பொருள்கள் கரைப்பான் வெறுக்கும் நீர்க் கரைசால்களை நிலைநிறுத்தத் தேவைப் படுகின்றன எனக் கண்டோம். சற்று அதிக அளவில் மின் பகு பொருளைச் சேர்த்தால், துகள்கள் ஒன்றுகூடி வீழ்படி வாகின்றன. இவ் வினைக்கு வீழ்படிதல் அல்லது தோய்தல் (Precipitation or Coagulation) எனப் பெயர். பல மின்பகு பொருள்களின் தோய் திறன் பல கரைசால்களில் சோதனை செய்து கண்டறியப்பட்டது. இச் சோதனைகளின் பயனாக இரு முக்கியமான முடிவுகள் தெரிந்தன. முதலாவதாகக் கரைசாலைத் தோயவைக்கும் அயனியின் மின்னேற்றம் கரைதக்கைநிலைத் துகள்களின் மின்னேற்றத்துக்கு நேர் எதிரான குறியைக் கொண்டிருக்கிறது. இரண்டாவதாக அயனியின் இணைதிறன் கூடக்கூட, அதன் தோயவைக்கும் திறனும் வெகுவாகக் கூடுகிறது. அயனி தன்னுடைய மின்னேற்றக் குறி, இணை திறன் இவைகளின் செல்வாக்கினால்தான் கரைசாலைத் தோய வைக்கிறது என்னும் முடிவினையுடைய மேலே சொன்ன இரு கருத்துகளும் ஹார்டி-ஷுல்ஸ் (Hardy-Schulze) விதி எனப் படும்.

கீழ்க்கண்ட பட்டியல் நேர் மின்னேற்றம் கொண்ட ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடு கரைசாலும், எதிர் மின்னேற்றம் கொண்ட ஆர்சனிக் சல்ஃபைடு கரைசாலும் தோய்வதற்குத் தேவையான கீழ் வரம்பு அளவு மின்பகு பொருள்களின் அடர்வுகளை மில்லி மோல் / லிட்டர் அலகில் காட்டுகிறது.

ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடு கரைசால் (+ ve)			ஆர்சனிக் சல்ஃபைடு கரைசால் (— ve)		
மின் பகு பொருள்	நேர் அயனி இணைதிறன்	கீழ்வரம்பு அடர்வு	மின் பகு பொருள்	எதிர் அயனி இணைதிறன்	கீழ்வரம்பு அடர்வு
KCl	1	103	NaCl	1	51
KBr	1	138	KNO_3	1	50
KNO_3	1	131	$\frac{1}{2}$ K_2SO_4	1	63
K_2SO_4	2	0·219	$MgSO_4$	2	0·81
K_2CrO_4	2	0·325	$BaCl_2$	2	0·69
$K_3Fe(CN)_6$	3	0·096	$AlCl_3$	3	0·093

ஒவ்வொரு வகையிலும் நாம் காணும் முடிவாவது மின்னேற்றப்பட்ட கரைதக்கைநிலைத் துகள்களின் நேர் எதிரிடையான மின்னேற்றக் குறியையுடைய அயனியின் இணைதிறனைக் கூட்டும்பொழுது கரைசால்களைத் தோய வைக்கும் மின்பகு பொருளின் அளவு வெகுவாகக் குறைகிறது. ஆகையால், அயனியின் இணைதிறனுடன் அதன் தோயவைக்கும் திறனும் கூடுகிறது. மற்றும் கரைதக்கைநிலைத் துகளின் மின்னேற்றக் குறியை ஒத்த மின்னேற்றக் குறியுடைய அயனியில் இணைதிறனை மாற்றினால், தோயவைக்கும் திறனில் அதிக மாற்றமில்லை எனத் தெரிகிறது.

ஒரு கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலைக் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலுடன் கலந்தால் பின்னதின், மின் பகு பொருள்களால் தோயும் தன்மை குறைகிறது. ஒரு கரைசாலை மற்றொன்று பாதுகாக்கும் செயலுக்கு (protective action) இது ஓர் உதாரணம். இங்குக் கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால் பாதுகாக்கும் கரைசாலாகவும் (protective colloid), கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால் பாதுகாக்கப்படும் கரைசாலாகவும்(protected colloid) செயல்படுகின்றன. ஆல்புமன் (albumen), ஜெலட்டின் (gelatin) மற்றும் பிசின்கள் போன்ற கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் தங்களுக்குள்ள குணமான மின்பகு பொருள்களினால் நிலைகுலையாமையைக் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலுக்கும் கொடுக்கின்றன என்று தோன்றுகிறது. ஜெலட்டின் ஒரு மிக உயர்ந்த பாதுகாக்கும் கரைதக்கைநிலைப் பொருளாகும். பாதுகாக்கும் கரைதக்கைநிலைப் பொருள், பாதுகாக்கப்படும் கரைதக்கைநிலைப் பொருளின் மேல் பரப்பில் மின்புலத் திறனால் அல்லது வேதி மாற்றத்தால் கவரப்பட்டு, கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலுக்குக் கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலின் பண்புகளைக் கொடுக்கிறது எனத் தோன்றுகிறது.

ஸிக்மாண்டி என்னும் விஞ்ஞானி பல கரைதக்கைநிலைப் பொருள்களின் பாதுகாக்கும் திறனை, கூழ்காப்புத் திறன் எண் (gold number) என்னும் அலகில் வெளியிட்டார்.

கூழ்காப்புத் திறன் எண்

வரைவிலக்கணம்

1 க.செ.மீ. பருமனுள்ள, 10% சோடியம் குளோரைடு கரைசலை விரைவாகக் கலப்பதனால் 10 க.செ.மீ. பருமனுள்ள வரையளவான (standard) செந்நிற தங்கக் கரைசாலைத்

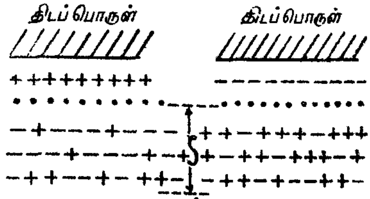
தோயாமல் நிறுத்துவதற்கு வேண்டிய பாதுகாக்கும் கரைதக்கைநிலைப் பொருளின் எடையை மில்லிகிராமில் காட்டுவது அதன் கூழ்காப்புத் திறன் எண்ணாகும்.

பல கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் கூழ்காப்புத் திறன் எண்களைக் கீழ்க்கண்ட பட்டியலில் காணலாம் :

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்	கூழ்காப்புத் திறன் எண்
ஜெலட்டின்	0·005—0·01
ஆல்புமின்	0·1 —0·2
அரபிக் பிசின் (gum arabic)	0·15 —0·25
உருளைக்கிழங்கு மாவு (Potato starch)	25

மின்னியக்க நிகழ்ச்சிகள் (Electrokinetic Phenomena)

கரைதக்கைநிலைப் பொருள்களின் மின்சார் பண்புகளையும், அதை ஒட்டிய மற்றைய நிகழ்ச்சிகளையும் தெளிவாக அறிவதற்குப் பொருளின் புறப்பரப்பின் மின் தன்மைகளை அறிந்திருக்க வேண்டும். இரு நிலைமைகளைப் (phase) பிரிக்கும் வரம்பில் நேர் எதிரான இரு மின் ஈரடுக்கு (electrical double layer) செயல்படுகிறது என்னும் கருத்தை, ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் (Helmholtz) என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். தற்கால விஞ்ஞானிகளின் கருத்துப்படி திடநிலைமையையும் திரவ நிலைமையையும் பிரிக்கும் வரம்பிலுள்ள மின்ஈரடுக்கானது திரவத்திலுள்ள சில அயனிகள் திடப்பொருளின் புறத்தில் நன்றாகப் பதிந்து ஓர் அடுக்கையும், மற்ற அயனிகள் திரவத்தில் நகர்ந்து ஊடுறு செல்லும் அடுக்கையும் குறிக்கின்றன. நகர்ந்து ஊடுறும் அடுக்கின் மின்னேற்றம் திடப்பொருளில் பதிந்திருக்கும் அடுக்கின் மின்னேற்றத்தை அளவில் ஒத்திருந்தாலும், மின்னேற்றக் குறியில் மாறுபடுகிறது. மின் ஈரடுக்கின் அமைப்பைப் படம் காட்டுகிறது (படம் 61). நிலைத்து நிற்கும் அடுக்கு ஒரு பகுதியில் நேர் மின்னேற்றம் கொண்டதாகவும் மற்றதில் எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டதாகவுமிருக்கிறது. மின்னேற்ற அடுக்குகளின் காரணமாக அவைகளைப் பிரிக்கும்



படம்-61

புள்ளிக் கோட்டுக்கும் இடையுள்ள கரைசாலின் பெரும் பகுதிக்குமிடையே மின்னழுத்த வேறுபாடு ஏற்படுகிறது. இதை

மின்னியக்க அழுத்தம் (electrokinetic potential) எனச் சொல்லலாம். இதை ζ (ஸீட்டா—Zeta) மின்னழுத்தம் எனக் குறிப்பது வழக்கம்.

மேலே குறிப்பிட்ட மின் ஈரடுக்கு எல்லாத் திட திரவப் பிரிப்பு வரம்புகளிலும் குறிப்பாக, கரைதக்கைநிலைத் துகளுக்கும், திரவக் கரைப்பானுக்குமிடையே உறுதியாகச் செயல்படும் நிலையாக உள்ள அடுக்காக, துகளின் புறப்பரப்பில் பதிந்திருக்கும் அயனிகளைக் கொள்ளலாம். கரைசலில் பரவி நிற்கும் அயனிகளை நகர்ந்து ஊடுறு செல்லும் அடுக்காக வைத்துக்கொள்ளலாம்.

எல்லாத் துகள்களையும் சுற்றி மின் ஈரடுக்குகள் இருப்பது தான் கரைதக்கைநிலை அமைப்புகள் நிலைத்து நிற்பதற்குரிய காரணம் எனத் தோன்றுகிறது. இவ் வீரடுக்குகள் ஒன்றுக்கொன்று கொண்டுள்ள வெறுப்பு ஆற்றலின் காரணமாக நெருங்கி வந்து ஒன்று சேர்ந்து வீழ்படிவாகாமல், தனித்தியங்குகின்றன. மின் ஈரடுக்கின் மின்னேற்றக் குறிக்கு நேர்மாறான குறியைக் கொண்ட அயனிகளை, துகள் ஈர்த்துத் தன்வசமாக்கிக் கொண்டால், இம் மின்னழுத்தம் குறைந்துவிடுகிறது. அதன் காரணமாகத் துகள்கள் ஒன்று சேர்ந்து, தோய்ந்து வீழ்படிவாகிறது. பல மின்னேற்றம் கொண்ட அயனி தனி மின்னேற்றம் கொண்ட அயனியைவிட அதிகமாக மின்னழுத்தத்தைக் குறைக்கும் என எதிர்பார்க்கலாம். ஆகையால், இவ்வகை அயனிகளைச் சிறு அளவு சேர்த்தாலும் அவைகளின் தோய்தல் திறன் அதிகமாக இருப்பதைக் காண்கிறோம்.

மின் ஈரடுக்கில், மின் உந்து விசையுடன் ஈடுபடுத்தினால், இவ்விரண்டு அடுக்குகளும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டவைகளாதலால், எதிர்மாறான திசையில் நகரத் தொடங்குகின்றன. படத்தில் காட்டியபடி மேலேயுள்ள புள்ளிக் கோட்டில் உண்மையாக இவ்விரு அடுக்குகளினுடைய பிரிவு வரம்பு உள்ளதால், அவைகள் அவ்விடத்திலிருந்துதான் நகரத் தொடங்கும். ஆகையால், கரைசாலிலுள்ள கரைதக்கை நிலைத் துகள் அத்துடன் பதிந்திருக்கும் அயனி அடுக்குடன் மின் புலத்தின் ஈர்ப்பு ஆற்றலின் காரணமாக நகருவதை மின் முனைக் கவர்ச்சி எனக் கூறுகிறோம்.

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் பண்புகள் (Properties of Lyophilic Sols)

மாவுப் பொருள்கள், புரதப் பொருள்கள் போன்ற கரைப்பான் விரும்பும் பொருள்கள் இயற்கையில் கிடைப்பவை

களாதலால், உயிரியல் பிரிவில் இவைகள் முக்கியத்துவமுள்ளன வாகும். கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் பாகுநிலைக் குணகத்தின் மதிப்பு அதிகமாயிருப்பதுதான் இரு வகைக் கரைசால்களுக்கு மிடையேயுள்ள ஒரு முக்கியமான வேறு பாடாகும். கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலிலுள்ள துகள்கள் கரைப்பான் மூலக்கூறுகளால் பெருமளவு சூழப்பட்டு (solvation or hydration) கரைப்பான்சூழ் அல்லது நீர்சூழ் துகள்களாகச் செயல்படுவதால், கரைசால் பாகுநிலையை அடைகிறது. ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் துகளின் பருமனளவு பெருத்தும், தனித்தியங்கும் நீர் மூலக்கூறுகள் கரைசாலில் குறைந்தும் போவதனல், பாகுநிலைக் குணகம் உயருகிறது. இவ்வகைத் துகள்களும் மின்முனைக் கவர்ச்சிக்குட்பட்டு நகருவதால், இவைகளும் மின்னேற்றப்பட்டிருக்கின்றன எனத் தெரிகிறது.

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் நிலைத்து நிற்கும் தன்மை (Stability of Lyophilic Sols)

சிறு அளவில் மின்பகு பொருள்களைச் சேர்த்தால் கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் வீழ்படிவு ஆவதில்லை. இவ்வகைக் கரைசால்களில் 'ζ' மின்னழுத்தம் பூஜ்யமாயிருக்கும் நிலையிலும் நிலைத்துநிற்கின்றன. ஆகையால், இவைகள் நிலைத்து நிற்பதற்குக் காரணம் மின்னேற்றம் மாத்திரம்தான் எனச் சொல்ல முடியாது. துகள்களை நீர் மூலக்கூறுகள் சூழ்ந்திருப்பது தான் மற்றொரு காரணம் என நம்பப்படுகிறது. ஆல்கஹாலை அல்லது அசிட்டோனை இவ்வகை நீர்க்கரைசாலில் சேர்த்தால், மின்பகு பொருள்களினுலேற்படும் விளைவுகளுக்குப் பணிந்து, கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலைப்போல் செயல்படுகிறது. அசிட்டோன் அல்லது ஆல்கஹாலைச் சேர்த்தால் சூழ்ந்திருக்கும் நீர் மூலக்கூறுகளை அவைகள் விலக்கிவிடுவதால், துகள்கள் தனித்து நின்று அவைகளின் 'ζ' மின்னழுத்தத்திற்குட்பட்டு, மின்பகு பொருள்களால் வீழ்படிவடைகின்றன.

ஆகையால், கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலின் நிலைத்து நிற்கும் தன்மைக்கு இரு காரணங்களுள்ளன. ஒன்று, துகள் களைச் சூழ்ந்திருக்கும் நீர் மூலக்கூறுகள், மற்றொன்று அவற்றின் மின்னேற்றம். நீர் மூலக்கூறுகளை விலக்கிவிட்டால் மின்பகு பொருள்களின் தூண்டுதலுக்கு எளிதில் பணிந்துவிடுகிறது. மாருக, மின்னேற்றத்தை நடுநிலையாக்கிவிட்டால் (charge is neutralized) அசிட்டோன் அல்லது ஆல்கஹால் போன்ற நீர்

நீக்கிகளைச் (dehydrating agent) சேர்த்து வீழ்படிவாக்கலாம். பெருமளவில் உப்பைச் சேர்ப்பதனுல் நீரில் உப்பு கரைந்து தெவிட்டிய கரைசலுண்டாக்குவதால், உப்பு நீர் நீக்கியாகப் பயன்பட்டுக் கரைசாலே வீழ்படிவு ஆக்கும். இம்முறைக்கு உப்பிட்டுப் பிரித்தல் (salting out) எனப் பெயர். இங்கும் துகளைச் சூழ்ந்திருக்கும் நீர் மூலக்கூறுகள் விலக்கப்படுவதால்தான் வீழ்படிவேற்படுகிறது.

களி அல்லது கட்டிக் கூழ் பண்பாடுகள் (Properties of Gels)

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலேச் சில சூழ்நிலேகளில் இறுகியும் இறுகாமலும் ஜெல்லி போன்ற திடப் பொருளாக, கரைசாலிலுள்ள அவ்வளவு திரவத்தையும் உள்ளடக்கிக் கொண்ட நிலேயில் தோயவைக்கலாம். இப் பொருள்களுக்குத் தான் களி அல்லது இறுகிய கூழ் எனப் பெயர். இவைகளின் குணங்களைப் பொறுத்து மீள்தன்மையுள்ள (elastic) களி, மீள் தன்மையற்ற (non-elastic) களி என இருவகைப்படுத்தலாம். நீரில் ஜெலட்டினைச் சிறிது சூடுகாட்டிப் பிறகு குளிரவைத்தால், ஒரு குறிப்பிடத்தக்க மீள்தன்மையுள்ள களி கிடைக்கும். மீள் தன்மையற்ற களி வகைக்குக் குறிப்பிடத்தக்க உதாரணம் சிலிசிக் அமிலமாகும். இதை சிலிக்கா களி எனவும் கூறுவதுண்டு. சரியான அடர்வு நிலேயில் சோடியம் சிலிக்கேட்டையும் நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தையும் கலந்தால் சிலிசிக் அமிலக் களி கிடைக்கும். உடனே களி உண்டானுலும் இறுகுவதற்குச் சிறிது காலதாமதமாகும்.

நீரை உள்ளடக்கும் தன்மையிலும், நீரை வெளிவிடும் தன்மையிலும் இரு களி வகைகளும் வேறுபடுவதைக் கொண்டு, அவைகளின் தன்மைகளையறியலாம். உள்ளடங்கிய நீரை ஒரு பகுதி வெளியாக்கினுல் உண்டாகும் இறுகிய திடப் பொருளோடு பிறகு நீரைச் சேர்த்தால், மீண்டும் பழைய நிலேயை அடையும் களிக்கு மீள்தன்மையுள்ள களி எனப் பெயர். மற்ற வகையிலிருந்து நீரைப் பிரித்தால் கண்ணுடி போன்ற திடப்பொருளாக அல்லது நுண்ணிய பொடியாக மாறி, மீள்தன்மையை முற்றிலும் துறக்கும் களிக்கு மீள் தன்மையற்ற களி எனப் பெயர்.

மீள்தன்மையுள்ள களி வேண்டிய அளவு நீரைப் பெற்றிருப்பினும், நீரில் வைத்தால் மேலும் நீரை உறிஞ்சிப் பருமனளவில் பெருகும். இத் தன்மைக்கு நீர் உறிஞ்சும்

தன்மை (imbibition) அல்லது உப்புதல் (swelling)எனப் பெயர். மீள்தன்மையற்ற களிகளுக்கு இப் பண்பு கிடையாது. ஆனால், ஈரஞ் சுண்டிய நிலையில், பருமன் பெருகாமல் நீரை உறிஞ்சும்.

பால்மங்கள் (Emulsions)

ஒரு திரவத்தின் சிறுதுளிகள் மற்றொன்றில் பரவியிருக்கும் நிலைக்குப் பால்மம் எனப் பெயர். இத் துளிகளின் விட்டம் 0·1 முதல் 1μ வரை இருப்பதால் கரைசாலிலுள்ள துகள்களைவிட உருவில் பெரியதாயிருக்கின்றன. குறிப்பிடத்தக்க பால்மப் பொருளான பாலில் திரவக் கொழுப்புப் பொருள்கள் நீரில் பரவிக் கிடக்கின்றன. மருந்தாகப் பயன்படும் காட்மீன் எண்ணெய் (Cod liver oil) பால்மத்தில், சிறு நீர்த்துளிகள் எண்ணெயில் பரவிக் கிடக்கின்றன. ஹைட்ரோ கார்பன் எண்ணெயை நீரிலிட்டு நன்றாகக் குலுக்கினாலும், அனிலீன் அல்லது நைட்ரோ பென்ஸீன் போன்ற அங்ககத் திரவத்தை நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தாலும், ஆலகஹால் அல்லது அசிட்டோனில் அங்ககத் திரவம் சேர்ந்த கரைசலை அதிக அளவு நீரில் ஊற்றினாலும், நீரில் எண்ணெய்ப் (oil in water) பால்மம் உண்டாகும். இவற்றில் சிறு எண்ணெய்த் துளிகள் நீரில் பிரிந்து நிற்கின்றன. வேறு சில பால்மங்களில் நீர்த் துளிகள் எண்ணெயில் பரவி நிற்கின்றன. இவைகளுக்கு எண்ணெயில் நீர் (water in oil) பால்மங்கள் எனப் பெயர்.

ஒன்றை மற்றொன்றிலிருந்து வேறுபடுத்திக் காண்பதற்குப் பல வழிகளுள்ளன. ஒரு நுண்ணோக்கியினடியில் சிறிது பால்மத்தை வைத்து ஒரு துளி எண்ணெயையோ அல்லது நீரையோ பக்கத்தில் வைத்து இரண்டையும் ஒன்று கூட்ட வேண்டும். நீரில் எண்ணெய் பால்மமானால், நீர்த் துளியுடன் எளிதில் கலக்கும். ஆனால், எண்ணெயுடன் கலக்காது. ஏனெனில், இங்கு நீர்தான் பரவ உதவும் ஊடகமாக இருக்கிறது. மாறாக எண்ணெய்த் துளி எளிதில், பால்மத்துடன் கலந்து ஒன்றுபட்டால். கொடுத்திருப்பது எண்ணெயில் நீர் பால்மம் என முடிவு கட்டலாம்.

பொதுவாகப் பால்மங்கள் நிலைத்துநிற்பதில்லை. ஏதாவதொரு பால்மம் ஆக்கி (emulsifier) அல்லது நிலைத்து நிற்க வைக்கும் பொருள் (stabilizing agent) சேர்த்தால்தான் நிலைத்திருக்கும். பால்மம் ஆக்கிப் பொருள்களில் இரு வகையுண்டு. சவர்க்காரம்,

நீண்ட சங்கிலித் தொடர்களை மூலக்கூறில் கொண்ட சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் போன்ற பொருள்கள் முதல் வகையைச் சார்ந்தவை. இவைகளுக்குப் பொதுவாக, துப்புரவு செய்யும் பொருள்கள் (detergents) எனப் பெயர். பால்மம் ஆக்கும் பண்புகள் இருப்பதனுல்தான் இவைகள் துப்புரவு செய்யும் பொருள்களாகச் செயல்படுகின்றன. பசையுள்ள எண் ணெய்ப் பொருள் (grease) மற்றும் எண்ணெய் முதலியவை சிறு துளிகளாகப் பிரிந்து பால்மமாக மாறி, தூசுத் துகள்களையும் சேர்த்துக்கொண்டு வெளியேறுவதற்கு இப் பொருள்கள் உதவுகின்றன. கரைப்பான் விரும்பும் பொருள்களான புரதப் பொருள்கள், பிசின்கள் முதலியன இரண்டாவது வகையைச் சாரும். பாலிலுள்ள, பால்மமாக்கிப் பொருள் கேசின் (casein) என்ற ஒரு புரதமாகும்.

பால்மங்களை இரண்டாக உடைப்பதற்கு, அதாவது இரண்டு திரவ அடுக்குகளாகப் பிரிப்பதற்குப் பால்மம் அழித்தல் (demulsification) எனப் பெயர். வேதி முறைகள் மற்றும் பௌதிக முறைகளைப் பயன்படுத்தி, பால்மங்களை இரு திரவங் களாகப் பிரிக்கலாம். சிறிது அமிலத்தைச் சேர்த்தால் சவர்க் காரம் அதன் பால்மம் ஆக்கித் தன்மையை இழக்கும். மற்றும் சூடு செய்தல், உறைய வைத்தல், சுழற்சியினுற் பிரித்தெடுத்தல் முதலிய பௌதிக முறைகளையும் கையாளலாம். பாலேட்டுக் கட்டியிலிருந்து, வெண்ணையைக் கடைந்தெடுக்கும் முறை நீரில் எண்ணெய், பால்மத்தைப் பிரிப்பதாகும். அதே விதமாகப் பாலிலிருந்து பச்சை வெண்ணையைச் சுழற்சி செய்து (centrifuging) பிரித்தெடுக்கலாம்.

கரைதக்கைநிலைப் பொருள்களின் ஊடு பரவலழுத்தம் (Osmotic Pressure of Colloidal Solution)

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களெல்லாம், பெரும்பாலும் மூலக்கூறெடை எண் சுமார் 10,000-க்கும் அதிகமாகவுள்ள கரை பொருள்களைக் கொண்டவை. உதாரணமாக, புரதப் பொருள்கள் மாவுப் பொருள்கள் முதலியன. இப் பொருள்களின் தொகை சார் பண்புகளைப் பயன்படுத்திப் பெரிய அளவிலுள்ள மூலக் கூறுகளின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிட முடியுமென்று கொள்கையளவில் தெரிகிறது. ஆனுல், சம அளவுள்ள இரு கரைசால்களில் பெரிய மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கொண்ட கரைபொருள் மூலக்கூறுகளின் தொகை சிறு மூலக்கூறெடை எண்களைக்கொண்ட கரைபொருள் மூலக்கூறுகளின் தொகையை

விட மிகக் குறைவாயிருக்கும். உதாரணமாக, மூலக்கூறெடை எண் 100 ஆகவுள்ள ஒரு கிராம் எடை கரைபொருளை, 100கிராம் நீரில் கரைத்தால், நீரின் உறைநிலை 0·186° குறையும். ஆனால், மூலக்கூறெடை எண் 10,000 ஆகவுள்ள கரைபொருள் அதே சூழ்நிலையில் நீரின் உறைநிலையை 0·00186°Cதான் குறைக்கும். செய்முறையில் இவ்வளவு சிறிய அளவை அளப்பது கடினம்; மற்றத் தொகைசார் பண்புகளும் இவ்விதமே செயல்படுகின்றன. ஆனால், ஊடுபரவலழுத்தம் சிறிதாயினும் அவைகளை அளந்து கூழ்நிலைப் பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்களைக் கணக்கிடப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

டானன் சவ்வுச் சமநிலை (Donnan Membrane Equilibrium)

ஒப்பிட்டுப் பார்க்குமிடத்து, புரதப் பொருளைப் போன்று மிகப் பெரிய மூலக்கூறுகளையுடையதும், மின்னேற்றப் பட்டதுமான பொருளின் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிட ஊடுபரவலழுத்தத்தை அளக்கும்பொழுது டானன் சமநிலை குறுக்கிடுகிறது. ஒரு சவ்வூடு செல்லும் (diffusible) உப்புக் கரைசலை, உருவில் பெரிதான புரத அயனியைப் போன்ற சவ்வூடு செல்லாத (nondiffusible) அயனிக் கரைசாலிலிருந்து ஒரு சவ்வினால் பிரித்தால், டானன் சமநிலை உருவாகிறது. அடர்வு C_1 ஆகவுள்ள, சோடியம் குளோரைடு கரைசலையும், அடர்வு C_2 ஆகவுள்ள NaR என்னும் உப்புக் கரைசலையும் ஒரு சவ்வு பிரிப்பதாகக் கொள்வோம். இங்கு R′ என்பது காங்கோ சிவப்பு அயனி (Congo red) போன்ற சவ்வூடு செல்லாத அயனியாகும். சிறிது நேரத்திற்குப் பிறகு, அதாவது இயக்கம் சார்ந்த சமநிலையடைந்தவுடன், x கிராம் மோல் சோடியம் குளோரைடு சவ்வூடு சென்றதாகக் கொண்டால், அமைப்பிலுள்ள சகல பொருள்களின் அடர்வுகளாவன :

சமநிலையில்

Na^+	Cl^-	⋮	Na^+	R^-	Cl^-
(C_1-x)	(C_1-x)	⋮	(C_2+x)	C_2	x

சவ்வுக்கு இரு புறங்களிலுமுள்ள கரைசல்களிலும் மின் நடுநிலை நிலவுமாகையால், ஒவ்வொரு கரைசலிலும் நேர் அயனிகளினடர்வும் எதிர் அயனிகள் அடர்வும் சமமாயிருக்கும். சமநிலையில் சவ்வூடு செல்லும் அயனிகளுடைய மீள்வினையின் புறத்தூண்டுதலற்ற ஆற்றல் மாற்றம் (change in free energy) பூஜ்ய

மாகும் (வெப்ப இயக்க இயலைப் பார்க்கவும்) (Refer Thermodynamics).

அதாவது $\Delta F = O = RT \log_e \frac{a_1}{a_2}$ [இங்கு a_1 மற்றும் a_2 என்பன சவ்வின் இருபுறங்களிலுமுள்ள சோடியம் குளோரைடின் கிளர்ச்சி (activity) யளவாகும்].

அல்லது $RT \log_e a_1 = RT \log_e a_2$

அல்லது $RT \log_e a_{Na^+} a_{Cl^-} = RT \log_e a_{Na_2^+} a_{Cl^-_2}$

அல்லது $(a_{Na^+})_1 \cdot (a_{Cl^-})_1 = (a_{Na^+})_2 (a_{Cl^-})_2$

கரைசல்கள் நீர்த்த நிலையிலிருப்பதாகக் கொண்டால் கிளர்ச்சி அளவுகளை அடர்வு அளவுகளால் நிரப்பலாம். ஆகையால்,

$$(C_1-x)(C_1-x) = (C_2+x)x.$$

அல்லது $C_1^2 - 2C_1x + x^2 = C_2x + x^2$

அல்லது $C_1^2 - 2C_1 x = C_2x$ அல்லது $C_1^2 = x(C_2 + 2C_1)$

அதாவது, $$\frac{x}{C_1} = \frac{C_1}{(C_2+2C_1)}$$

சோடியம் குளோரைடு சவ்வூடு செல்லும் அளவை R' என்னும் சவ்வூடு செல்லாத அயனி கட்டுப்படுத்துகிறது என்பதை இச் சமன்பாட்டிலிருந்து அறியலாம்.

$\frac{x}{C_1}$ என்னும் விகிதம் சமநிலையில் ஒரு புறத்தில் சவ்வூடு சென்ற சோடியம் குளோரைடு அளவின் அடர்வுக்கும் மறு புறத்தில் தொடக்கத்திலிருந்த சோடியம் குளோரைடு அளவின் அடர்வுக்குமுள்ள விகிதமாகும். சவ்வூடு செல்லாத R' அயனியின் அடர்வான C_2 உயர உயர $\frac{x}{C_1}$ - ன் அளவு குறைகிறது. ஆனால் C_2-ன் மதிப்பு C_1 ஆன சோடியம் குளோரைடின் அடர்வுடன் ஒப்பிடுகையில் மிகக் குறைவாயிருப்பின் $\frac{x}{C_1}$ - ன் மதிப்பு ½ ஆகிறது. அதாவது, சோடியம் குளோரைடு சவ்வுக்கு இரு புறமும் சமமாகப் பரவி நிற்கிறது. கரைசலைக் குறிக்கோள் நிலையானதாகக் கொண்டால், கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்

த்தை $\pi = RTC$ என்னும் சமன்பாட்டினுதவியால் கணக்கிடலாம். இங்கு C என்பது சவ்வின் இரு புறங்களிலுமுள்ள மோலார் அடர்வுகளின் வேறுபாடாகும். ஆகையால் சமநிலையில்

$$\pi = RT\left\{[(C_2+x)+(C_2+x)]-[(C_1-x)+(C_1-x)]\right\}$$
$$= RT\ [(2C_2+2x)-(2C_1-2x)]$$
$$= 2\ RT\,(C_2+x-C_1+x)$$
$$= 2\ RT\ (C_2-C_1+2x).$$

சோடியம் குளோரைடு சவ்வின் இருபுறங்களிலும் சமமாகப் பரவியிருந்தாலும், அதாவது $C_1 = 2x$ ஆகயிருந்தாலும், அல்லது மின்பகு பொருளையே கலக்காமலிருப்பினும் அதாவது $C_1=0$, $x=0$ ஆக இருந்தாலும் கரைசாலின் ஊடுபரவலழுத்தம் $\pi = 2RTC_2$ ஆகிறது. மேலே குறிப்பிட்டபடி C_1-ன் மதிப்பு C_2 மதிப்பை விடப் பெரிதாயிருந்தால் $\frac{x}{C_1}$ -ன் மதிப்பு $\frac{1}{2}$ஆகும். அதாவது $2x = C_1$ ஆகும். ஆகவே, ஊடுபரவலழுத்தத்தை அளக்கும்பொழுது அதிக அளவு உப்பைக் கரைசலில் கலந்தால் டானன் சமநிலையின் குறுக்கீட்டைப் பெரும்பாலும் விலக்கலாம். புரதப் பொருள்களின் மூலக்கூறெடை எண்களை, ஊடுபரவலழுத்தத்தை யளந்து கணக்கிடும்பொழுது, இவ்விதச் சூழ்நிலைகளில்தான் சோதனை செய்யப்படுகிறது.

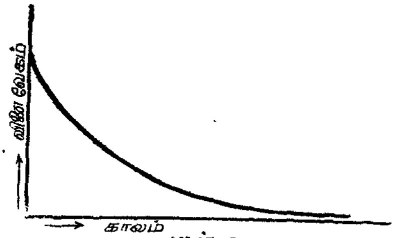
10. வேதிவினை வேக இயல்
(Chemical Kinetics)

சேர்மங்களின் இணைவுப்படி (Order of a Reaction)

சோதனைகளின் சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்து ஒவ்வொரு வேதி வினையும் ஒரு குறிப்பிட்ட வேகத்தில் செயல்படுகிறது. இவைகளில் குறிப்பானவை: வினைபடு பொருள்களின் அடர்வு நிலை (அல்லது அழுத்த நிலை), வெப்பநிலை, வினைவேக மாற்றி களாகும் (catalyst). சில வினைகள் வெகு வேகமாகச் செயல் படுவதால் அவைகள் கணத்தில் நடப்பவை (instantaneous) போல் தோன்றுகின்றன. அமிலத்தைக் காரம் நடுநிலையாக்கும் வினை ஒரு குறிப்பான உதாரணமாகும். மற்றும் சில வினைகள் சாதாரண வெப்ப நிலையில், மிகக் குறைவான வேகத்தில் செயல் படுகின்றன. உதாரணமாக, வினைவேக மாற்றி இல்லாத நிலையில் ஹைட்ரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஒன்று சேர்ந்து வினை பொருளைக் கொடுப்பதைக் காண முடியவில்லை. இவ்விரு எல்லைகளுக்கிடையே பல அங்கக, அனங்ககப் பொருள்களின் வேதிவினைகள் சோதனைச்சாலையில் அணுகத்தக்க வெப்ப நிலைகளில், அளந்தெடுக்கக்கூடிய வேகங்களில் செயல்படுகின்றன. வாயுக்களை வினை பொருள் களாகக் கொண்ட பல வினைகள் சாதாரண வெப்ப நிலையில் மிகவும் குறைவாகச் செயல்பட்டாலும், வெப்ப நிலை உயரும் பொழுது கணிசமான அளவு உயர்ந்து, அளந்து கணக்கிடக் கூடிய வேகத்தில் செயல்படுகின்றன. வேதிவினைகளைப்பற்றி ஆராய்ந்து, அவைகளின் வேகத்தைச் சூழ்நிலைகள் எவ்விதம் பாதிக்கின்றன என்று அறிவது வேதிவினை வேக இயலில் சோதனைகளின் அடிப்படையாகும்.

வேதிவினையின் வேகமும், வினைபடு பொருள்களின் அடர்வும் (அல்லது வாயுவானால் அவைகளின் அழுத்தமும்) நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன; என்பது பல வேதிவினைகளை

ஆராய்ந்து கண்ட முடிவாகும். வினை தொடர்ந்து செயல்படும் பொழுது, வினைபடு பொருள்களின் அளவு குறைந்துகொண்டே வருவதால், அவைகளின் அடர்வும், அல்லது அழுத்தமும் ஒரே சீராகக் குறைந்துகொண்டே வரும். ஆகையால், நேரம் போகப் போக வினையின் வேகமும் குறைந்துகொண்டேவந்து வினைபடு பொருள் அனேகமாக முற்றிலும் தீர்ந்துபோன நிலையில்



படம்-62

வேகமும் வெகுவாகக் குறைகிறது. இந் நிலையை வரைபடம் (படம் 62) காட்டுகிறது.

வினை வேகங்களின் அளவுகளின் முக்கியத்துவத்தை நோக்கத்தில் கொண்டு, வினைகள் அவைகளின் இணைப்புப் படிகளின் வழியாக வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. அடர்வு அல்லது அழுத்தம் இவைகளைக் கொண்டு வினையின் வேகத்தை வரையறுக்கின்ற அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகள் இவைகளின் எண்களே வினையின் சேர்மங்களின் இணைவுப் படியாகும். நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு வெப்பத்தால் சிதைவுறும் வினையின் வேகமும் அதன் அடர்வும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன. ஆகையால், இவ் வினை முதல் வகை வினையாகும். எஸ்டர் நீரால் பகுப்படைவதும் முதல் வகை வினைதான். இங்கு ஒரு மூலக்கூறு எஸ்டரும் ஒரு மூலக்கூறு நீரும் ஆக இரு மூலக்கூறுகள் இணைந்தாலுங்கூட இது ஒரு முதல் வகை வினையாகத் தான் கருதப்படுகிறது. ஏனெனில், வினைபடு பொருளில் ஒன்றான நீர், மிகுதியான அளவில் அமைப்பிலிருப்பதால், அதன் அடர்வு மதிப்பிடத்தக்க அளவு மாறுவதில்லை. வினையின் வேகத்தை ஒரு மூலக்கூறின், அதாவது எஸ்டரின் அடர்வு மட்டும்தான் வரையறுக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை புரியும் வினை, இரண்டாவது வகையாகும். இவ் வினையின் வேகமும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் அடர்வின் வர்க்கமும் நேர்விகிதப் பொருத்தமாயிருப்பதைச் சோதனைகள் காட்டுவதால், இரண்டு மூலக்கூறுகளின் அடர்வுகள் சம்பந்தப்பட்டிருப்பது தெரிகிறது.

நைட்ரிக் ஆக்சைடும் ஆக்ஸிஜனும் இணையும் வினை, சேர்மங்களின் மூன்ருவது வகையைச் சேர்ந்தது. இவ் வினையின் வேகம் ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூறின் அடர்வு, நைட்ரிக் ஆக்சைடு மூலக்கூறுகளின் அடர்வு வர்க்கம் இவைகளைச் சார்ந்து நிற்கிறது.

பொதுவாக ஒரு வினையின் வேகம், முதலாவது வினைபடு பொருளின் அடர்வான C_1-ன் n_1ஆவது படிக்கும், இரண்டாவது வினைபடு பொருளின் அடர்வான C_2-ன் n_2 ஆவது படிக்கும் நேர்விகிதச் சமமாயிருப்பதாகச் சோதனைகளின் மூலம் கண்டறிந்தால்,

வினையின் வேகம் $= kC_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3}$ ...... என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கும். இவ்வினையில் சேர்மங்களின் இணைவுப்படி 'n' ஆகும். இங்கு $n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots$ ஆகும். n_1 என்பது முதல் வினைபடு பொருளின் இணைவுப் படியாகும். n_2 என்பது இரண்டாவது வினைபடு பொருளின் இணைவுப் படியாகும். மற்றும் இதே போல் இதர வினைபடு பொருள்களுக்கும் கொள்ளவேண்டும். மேலெழுந்தவாரியாகப் பார்க்கும்பொழுது சேர்மங்களின் இணைவுப்படியின் மதிப்பு அதிகமாகவுள்ள வினைகள் பல செயல்படலாம் எனத் தோன்றினும், உண்மையில் n-ன் மதிப்பு மூன்றுக்கு மேலுள்ள வினைகளைக் காண்பது அரிது. அதாவது, எந்த வினைக்கும் சேர்மங்களின் இணைவுப்படி மூன்றுக்கு மேல் கிடையாது.

வேதி வினைகளை வகைப்படுத்துவதற்கு மேற்கொள்ளும் மற்றொரு முறை, வினைபடு மூலக்கூறு எண்ணாகும் (molecularity). வேதி வினை புரிவதற்கு வேண்டிய அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளின் எண்தான் வினைபடு மூலக்கூறு எண்ணாகும். ஒரு மூலக்கூறைமட்டும் உள்ளடக்கியதாயிருக்கும் வினையானல் அவ் வினைக்கு வினைபடு மூலக்கூறு எண் ஒன்ருகும். நைட்ரஜன் பெண்டாக்சைடு கரைசலில் அல்லது வாயுநிலையில், சிதைவுறுவது, இவ்வகைக்கு ஒரு சிறந்த உதாரணமாகும். இவ் வினையை வேதிச் சமன்பாட்டால் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்:

$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \tfrac{1}{2}O_2$$

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகைபுரியும் வினை, வினைபடு மூலக்கூறுகள் இரண்டு கொண்டதாகும். ஏனெனில், கீழே

கொடுத்துள்ள சமன்பாட்டின்படி இரண்டு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மூலக்கூறுகள் ஒன்றுபோலப் பிரிந்து வினை பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன.

$$2HI \longrightarrow H_2+I_2$$

ஆகையால், $HI \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} O_2$ என்னும் சமன்பாடு காட்டும் விதமாக இவ் வினை நடைபெறவில்லை என்பது தெரிகிறது. வேறொரு வகை, இரு வினைபடு மூலக்கூறெண்ணைக் கொண்ட வினை, எஸ்டர் நீரால் பகுப்பு அடைவதாகும். அதன் வேதிச் சமன்பாடாவது,

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O \longrightarrow CH_3COOH+C_2H_5OH$$

வேதிவினையில் மூன்று மூலக்கூறுகள் சம்பந்தப்பட்டிருப்பின் அது மூன்று வினைபடு மூலக்கூறெண்ணைக் கொண்ட வினையாகும். இவ்வகைக்கு ஓர் உதாரணம் கீழ்வருமாறு:

$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

வினைபடு மூலக்கூறெண்ணுக்கு நேர் மாறாக, சேர்மங்களின் இணைவுப்படி என்பது, சோதனை முறையில் கண்டறிந்த வினையின் வேகம், வினைபடு பொருள்களின் அடர்வுகளைப் பொறுத்திருப்பதை வெளிப்படுத்துகிறது. சில வேளைகளில் வினைபடு மூலக்கூறெண்ணும் சேர்மங்களின் இணைவுப் படியும் சமமாயிருக்கின்றன. நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு சிதைவுறுவது, ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை புரிவது போன்ற வினைகளில் இரண்டும் சமமாயிருக்கின்றன. ஆனால், பல வினைகளில் அவைகள் வெவ்வேறாக இருக்கும். ஒரு வினைபடு பொருள் பெருமளவில் இருக்கும் வினைகளில் இவ்விரண்டும் வெவ்வேறாகத் தானிருக்கும். உதாரணம், எஸ்டர் நீரால் பகுத்தல். சேர்மங்களின் இணைவுப்படி பூஜ்யமாகவுள்ள வினைகளும் உள்ளன. மற்றும் வாயு நிலையிலுள்ள அசட்டால் டிஹைட், சிதைவுறும் வினையின் சேர்மங்களின் இணைப்புப்படி 3/2 எனக் கணக்கிடப் பட்டிருக்கிறது. ஆனால், வினைபடு மூலக்கூறெண் எப்பொழுதுமே முழு எண்ணாகத்தானிருக்கவேண்டும், பூஜ்யமாக இருக்க முடியாது.

வினைகளின் வேகத்தைத் தொடர்ந்து அளந்தறிவதற்குப் பல முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. குறிப்பிட்ட கால அளவுகளில் செயல்படாது நின்ற வினை பொருள்களின் அளவுகள்

அல்லது விளைபொருள்களின் அளவுகள், வேதிமுறையிலும், பௌதிக முறையிலும் அளந்தறியப்படுகிறது. வெப்பநிலையைப் பொறுத்தும் வினைபடு பொருள்கள் மற்றும் விளை பொருள்கள் இவைகளின் தன்மைகளைப் பொறுத்தும் தகுந்த சோதனை முறையைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

பொதுவாகச் சூழ்நிலை சாதகமாயிருப்பின், வாயுவின் அழுத்தத்தை அளத்தல், மின்பகு பொருளின் மின் கடத்து திறனை அளத்தல மற்றும் முனை கொண்ட ஒளியின் தளம் திருப்புதலை யளத்தல் (rotation of plane polarised light) முதலிய பௌதிக முறைகளைக் கையாள்வது வழக்கம். தனியாக ஓர் அளவு வினைபடு பொருளைப் பிரித்தெடுத்துச் சோதனை செய்யாமல், வினை செயல்பட்டுக்கொண்டிருக்கும்பொழுதே இம்முறைகளைக் கையாண்டு அவ்வினையைத் தொடர்ந்து செயல்படவிடமுடிகிறது. வேதி முறையில் அடிக்கடி குறிப்பிட்ட அளவு அமைப்பிலுள்ள பொருள்களைப் பிரித்தெடுத்து, வினையை உடனடியாக நிறுத்தி, பொருள்களின் அளவை அளந்தறியவேண்டியிருக்கிறது. பருமனளவு மாறும் வாயுக்கள் சம்பந்தப்பட்ட வினைகளில் அமைப்பிலுள்ள வாயுக்களின் பருமனை நிலையாக வைத்து, அழுத்தத்தைத் தொடர்ந்து அளக்கலாம் அல்லது அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துப் பருமனளவு மாறுவதை அளக்கலாம்.

முதல் வகை வினைகள் (Reactions of First Order)

இவ்வகை வினையைக் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

A ⟶ விளை பொருள்கள்

முதல் வகை வினையில், வேகமும் வினைபடு பொருளின் அடர்வும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன. இந்நிலையைக் கணித முறையில் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

C என்பது தொடக்கத்திலிருந்து, t கால அளவு சென்ற பிறகு உள்ள வினைபடு பொருளின் அடர்வாகும். k என்பது ஒரு மாறிலியாகும். கால அளவு உயரும்பொழுது, வினைபடு பொருளில் அளவு குறைவதை எதிர்மறைக் குறி காட்டுகிறது. k_1 என்னும் மாறிலி வேக மாறிலி அல்லது வினையின் நியம

வேகம் (specific reaction rate) எனக் கூறப்படும். C_Aயின் மதிப்பை ஒன்று என்ற மாறிலியாகக் கொண்டால், இச் சமன் பாட்டின்படி வேக மாறிலியின் மதிப்பு வினையின் வேகத்துக்குச் சமமாகும். மற்றும் k_1-ன் அலகுகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டி லிருந்து அறியலாம்:

$$k_1 = \left(-\frac{1}{C_A}\right) \left(\frac{dC_A}{dt}\right)$$

அதாவது பின்னத்தின் மேலும் கீழும் அடர்வின் அலகு காணப்படுவதால் அவைகள் ஒன்றுக்கொன்று அடிபட்டுவிடு கின்றன. கால அளவின் தலைகீழ் விகிதம் k_1-ன் மதிப்பாகிறது.

ஆகையால், முதல் வகை வினைகளில் k_1 என்னும் வேக மாறிலியின் மதிப்பு வினையின் தன்மையைப் பொறுத்தும் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்துமிருக்கும். ஆனால், வினைபடு பொருளின் அடர்வுக்கு எவ்விதத் தொடர்புமில்லை.

இவ்வகைக் கெழுச் சமன்பாட்டின் (differential equation) தொகையைக் (Integration) காணுமுன்பு, சமன்பாட்டைச் சீர்படுத்தி எழுதவேண்டும். 'a' என்பது 'A' யின் தொடக்க அடர்வாகவும், 'x' என்பது 't' கால அளவில் 'A' யின் அடர்வுக் குறைவு எனக் கொள்வோம். அப்படியானல் 't' கால அளவு சென்ற பிறகு $C_A = a - k$ ஆகிறது. ஆகையால்,

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \text{ ஆகிறது.}$$

மற்றும் சமன்பாட்டைக் கீழ்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$$

கால அளவான 't' யின் மதிப்பின் கீழெல்லையை பூஜ்ய மாகவும் மேலெல்லையை 't' யாகவும் கொண்டால் 'x'-ன் கீழெல்லை மதிப்பு பூஜ்யமாகவும், மேலெல்லை மதிப்பு 'x' ஆகவும் மாறுகிறது. இவ்வெல்லைகளுக்குள் சமன்பாட்டின் தொகை யைக் கண்டால் கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = k_1 \int_0^t dt.$$

அல்லது $\left[-\log_e (a-x)\right]_0^x = \left[k_1 t\right]_0^t$ அல்லது

$\log_e(a-x) = k_1 t + C$. இங்கு C ஒரு மாறிலி.

't' யின் மதிப்பு பூஜ்யமாயிருக்கும்பொழுது 'x'-ன் மதிப்பைக் கணக்கிட்டு, 'C' என்ற தொகை மாறிலியின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இச்சமன்பாட்டின்படி 't' பூஜ்யமானால், 'x'-ன் மதிப்பும் பூஜ்யமாகும். ஆகையால் $-\log_e a =$ மாறிலி என்பது முடிவாகிறது.

ஆகையால் $-\log_e (a-x) = k_1 t - \log_e a$.

அல்லது $\log_e \frac{a}{a-x} = k_1 t$ அல்லது $k_1 = \frac{1}{t} \log_e \frac{a}{(a-x)}$

சமன்பாட்டின் இருபுறங்களுக்கும், 10 ஐ அடிப்படையாகக் கொண்ட மடக்கை யெடுத்தால்,

$k_1 = \frac{1}{t}\ 2{\cdot}303 \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

முதல் வகை வினைகளை விவரமாக ஆராய்வதற்கு முன் மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் பொதுவான முடிவுகளைக் காண்போம். முதலாவதாக $\frac{a}{a-x}$ என்னும் பின்னம் இரு அடர்வுகளின் விகிதமாகையால் மேலும் கீழும் உள்ள அடர்வு அலகுகளை விலக்கிவிட்டால், அதன் மதிப்பு அடர்வு அலகைப் பொறுத்திருக்காது. மோல்/லிட்டர் அலகிலும், பருமனறி வேதிப்பொருளின் க.செ.மீ. அலகிலும், மற்றும் வாயுவின் பகுதியழுத்தத்தை க.செ.மீ. அலகிலும் 'a' மற்றும் $(a-x)$ ஆகிய அடர்வுகளின் மதிப்புகளைச் சோதனை மூலம் கண்டு, முதல் வகை வினை மாறிலியைக் கணக்கிடுவது எளிதாகிறது. மற்றும் $\frac{a}{a-x}$-ன் மதிப்பு அடர்வு அலகுகள் சார்பற்ற ஒரு எண்ணுகையால், வினையின் நியம வேகம் கால அளவின் தலைகீழ் விகித அளவாக $\frac{1}{t}$ எனக் குறிக்கப்படும். கால அளவை வினாடிகளில் குறித்தால் வேக மாறிலி $\frac{1}{\text{வினாடி}}$ அலகில் கிடைக்கிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட பின்ன அளவு வினைமுடிவதற்குரிய நேர அளவை அளந்தறிந்து முதல் வகை வினைகளின் மற்றொரு

முக்கியமான முடிவைக் காணலாம். தொடக்கத்திலுள்ள வினைபடு - பொருளின் அடர்வு பாதியாகக் குறைவதற்கு வேண்டிய கால அளவு $t_{0\cdot5}$ எனக் கொண்டால் அதாவது x-ன் மதிப்பு $\frac{1}{2}$ a ஆனால் கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$t_{0\cdot5} = \frac{2\cdot303}{k} \log_{10} 2 = \frac{0\cdot693}{k}$$

ஆகையால், எந்த முதல் வகை வினையாயினும் $t_{0\cdot5}$-ன் அளவு மாறிலியாதலால், வினைபடு பொருளின் தொடக்க அடர்வுக்குச் சம்பந்தமற்றது. குறிப்பிட்ட பருமனளவிலுள்ள வினைபடு பொருளின் அடர்வு ஒரு மோலிலிருந்து 0·5 மோலுக்கு மாறும் கால அளவும், 0·0001 மோலிலிருந்து 0·0005 மோலுக்கு மாறும் கால அளவும் சமமாயிருக்குமெனத் தெரிகிறது. பொதுவாக முதல் வகை வினைகளில் ஒரு குறிப்பிட்ட பின்ன அளவு வினை முடிவதற்குரிய கால அளவு, தொடக்கத்திலுள்ள அடர்வைப் பொறுத்ததில்லை எனத் தெரிகிறது. இது முதல்வகை வினைகளின் முக்கியமான பண்பாகும்.

முன் காட்டிய சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு சீர் செய்து எழுதலாம்:

$$t = \frac{2\cdot303}{k_1} \log_{10} a - \frac{2\cdot303}{k_1} \log_{10} (a-x)$$

எந்த ஒரு வினையிலும் 'a' ஒரு மாறிலியாகையால், $\log_{10}(a-x)$-ஐயும் t-ஐயும், இரு அச்சுகளாக்கி வரைபடம் வரைந்தால் ஒரு நேர்க்கோடு கிடைக்கும். இவ் வரைகோட்டின் 'y' அச்சின் வெட்டுத் துண்டின் (intercept) மதிப்பு $\log_{10} a$ ஆகவும் வரைகோட்டின் சரிவு (slope) $-\frac{2\cdot303}{k_1}$ ஆகவும் இருக்கும். ஆகையால், சோதனையில் அளந்தெடுத்த அளவுகளைக் கொண்டு வரைபடம் வரைந்து, ஒரு நேர்க்கோடு கிடைத்தால், முதல் வகையுள்ளதாகக் கருதப்படும். மற்றும் அந் நேர்க் கோட்டின் சரிவையளந்து k-ன் மதிப்பை அளக்கலாம். சரிவு $= -\frac{2\cdot303}{k_1}$ ஆகும்.

முதல் வகை வினைகளுக்கு உதாரணங்கள்

நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு சிதைவுறும் வினையில் சமன்பாட்டின் துணைகொண்டு ஆராய்ந்து வரும் முடிவுகளைக்

காண்போம். வாயு நிலையில் இவ் வினை செயல்படும் விதத்தைக் கீழ்க்காணும் வேதிச் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\underset{\text{(வாயு)}}{N_2O_5} \longrightarrow \underset{\text{(வாயு)}}{N_2O_4} + \underset{\text{(வாயு)}}{\tfrac{1}{2}O_2}$$

அமைப்பில் ஒவ்வொரு நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு மூலக்கூறு சிதைவுறுவதற்கும் விளைபொருளில் அரை மூலக்கூறு கூடுகிறது. வினை செயல்படும்பொழுது சிதைவுற்ற நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடின் x அளவு பகுதியழுத்தம், திட்ட பருமனளவில் வாயுவின் அழுத்தம் கூடியிருப்பதைப் போல இருமடங்காக இருக்க வேண்டும். துரதிர்ஷ்டவசமாக நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு மூலக்கூறு நைட்ரஜன் டைஆக்சைடு மூலக்கூறுகளாகப் பிரிகை புரிவதால், வாயுவின் அழுத்தம் மேலும் கூடுகிறது. ஆனால், இவ் வினையின் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பைக் கொண்டு இப் பிரிகை புரியும் அளவைச் சரியாகக் கணக்கிட்டுவிடலாம். ஆகையால், அமைப்பின் மொத்த அழுத்தத்தை 't' என்ற பல நேர அளவுகளில் அளந்தறிந்து, சிதைவுற்ற நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடின் பகுதியழுத்தமாகிய x-ன் மதிப்புகளைக் கணக்கிடலாம். தொடக்க அழுத்தத்தை 'a' என்னும் குறி காட்டுகிறது. முதல் வகை வினையின் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி x_1 என்ற நியம வேகத்தைக் கணக்கிடலாம். கீழ்வரும் பட்டியலில் அவ்வாறு சோதனையில் கண்ட முடிவுகள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு சிதைவுறுதல் (35°C வெப்ப நிலையில்)
தொடக்க அழுத்தம் a = 308·2 மி.மீ.

t	x	$k\left(\frac{1}{\text{விநாடி}}\right)$
1200 விநாடிகள்	53·8 மி.மீ.	$1{\cdot}6 \times 10^{-4}$
2400 விநாடிகள்	90 மி.மீ.	$1{\cdot}43 \times 10^{-4}$
6000 விநாடிகள்	171 மி.மீ.	$1{\cdot}33 \times 10^{-4}$
8400 விநாடிகள்	206·8 மி.மீ.	$1{\cdot}33 \times 10^{-4}$
12000 விநாடிகள்	244·8 மி.மீ.	$1{\cdot}30 \times 10^{-4}$

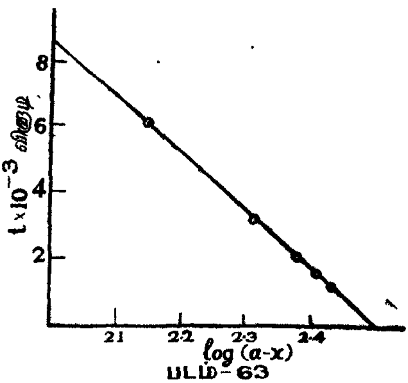
kயின் மதிப்புப் பலநேர இடைவெளிகளில் அனேமாக மாறிலியாக இருப்பதால் இவ் வினை முதல் வகையைச் சார்ந்தது என்பதை நிரூபிக்கிறது.

நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு சிதைவுறுவதை, சரியான கரைப்பானைப் பயன்படுத்திக் கரைசலிலும் சோதனை செய்யலாம். N_2O_4 மற்றும் NO_2 ஆகிய இரு பொருள்களும் கரைசலில் தங்குகின்றன. ஆக்ஸிஜன் மட்டும் வாயுவாக வெளியேறுவதால் அதன் பருமனை அளந்தறியலாம். ஒவ்வொரு மோல் ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளிவருவதற்கும் இரண்டு நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு மோல்கள் சிதைவுற்றிருக்க வேண்டுமென வேதிச் சமன்பாட்டிலிருந்து தெரிகிறது. ஆகையால், நேர அளவு 't' ஆக இருக்கும்பொழுது சிதைவுற்ற பென்டாக்சைடின் அளவான xஐக் கணக்கிட்டுவிடலாம். நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு முழுமையும் சிதைவுற்ற நிலையில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் வாயுவின் பருமனளவை அளந்தறிந்து aயின் மதிப்பை வேண்டிய அலகில் கணக்கிடலாம்.

kயின் மதிப்பைப் பல நேர அளவுகளில் கணக்கிடுவதைப் பார்க்கிலும் வினை செயல்படும் முழு நேரத்தையும் உள்ளடக்கி வரைபட முறையைக் கையாளலாம். நாம் முன்னமேயே பார்த்த சமன்பாடாவது,

$$t = \frac{2{\cdot}303}{k_1}\log_{10} a - \frac{2{\cdot}303}{k_1}\log_{10}(a-x)$$

முந்தைய பட்டியலில் கண்ட புள்ளி விவரங்களைப் பயன்படுத்தி வரைந்த வரைபடத்தில், புள்ளிகள் அனேகமாக நேர்க்



படம்–63

கோட்டிலிருப்பதைப் பார்க்கலாம் (படம் 63.) இவ் வரை கோட்டின் சரிவு = $1{\cdot}706 \times 10^4$ ஆகையால், k_1-ன் மதிப்பு $= 1{\cdot}35 \times 10^{-4}$ ஆகும். பட்டியலில் கண்ட k_1-ன் மதிப்பும் இதை ஒத்திருப்பதைக் காணலாம். சோதனைகளில் கண்ட

புள்ளி விவரங்களை எப்பொழுதும் வரைபடக் கோடுகளை வரையப் பயன்படுத்தி k_1-ன் மதிப்பைக் காணுவதுதான் சரியான முறையாகும். இவ்வகையில் எல்லாப் புள்ளி விவரங்களையும் பயன்படுத்துகிறோம். மற்றும் சோதனை முறைகளில் ஏற்படும் தவிர்க்க முடியாத தவறுகளை எதிர்பார்க்கும் நேர்க் கோட்டின் தன்மையிலிருந்து விலகுவதைக் கொண்டு தெரிந்து கொள்ளலாம். சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தும்பொழுது தொடக்க அடர்வு மற்றும் '*t*' என்ற கால அளவுக்குப் பின் னுள்ள அடர்வு ஆகிய இரண்டே புள்ளி விவரங்களைத்தான் பயன்படுத்துகிறோம்.

Pseudo (First-order reaction)

போலி ஒரு மூலக்கூறு வினை (Pseudo Unimolecular Reaction)

நீர்க் கரைசலில் எஸ்ட்டர் நீரால் பகுப்பு - அடைவது, வேறு விதமான முதல் வகை வினையாகும். இவ் வினையின் வேகம் சாதாரணமாக மிகக் குறைவாயிருப்பதால், சிறிது கனிம அமிலத்தை (mineral acid) வினைவேக மாற்றியாகப் பயன் படுத்தி அதன் வேகத்தை அளப்பது வழக்கம். வேதிவினைச் சமன்பாட்டில் இக் கனிம அமிலம் இடம்பெறுவதில்லை. உதாரணமாக,

$$CH_3\,COO\,CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3\,COOH + CH_3OH$$

மீத்தைல் அசிட்டேட்டு நீரால் பகுப்படையும் வினையில் கனிம அமிலத்தின் அடர்வு வினை முடிவு பெறும்வரை மாறுவதில்லை. மற்றும் நீரின் அளவு வெகு அதிகமாயிருப்பதால், இதன் அடர்வும் மாறாமலிருக்கிறது. இங்கு இவ் வினையின் வேகத்தை எஸ்டரின் அடர்வு மாத்திரமே நிர்ணயிக்கிறது. ஆகையால்தான் இது ஒரு முதல் வகை வினையாகக் கருதப் படுகிறது. இவ் வினையின் போக்கை அளந்தறிவதற்கு நீரில் கரைந்ததும் சிறிது கனிம அமிலத்தைக் (0·05 N HCl) கொண்டதுமான எஸ்டரின் குறிப்பிட்ட அளவு பருமனை வெளியிலெடுத்து, கார அளவறி (standard) கரைசலுடன் தரம் பார்க்க வேண்டும். அளந்தறிந்து காரக் கரைசலின் பருமனும் கனிம அமிலமும் மற்றும் வினையில் வெளியிடப்பட்ட அசிட்டிக் அமிலமும் சமான அளவிலிருக்கும். T_0 என்பதைத் தொடக்கத்தில் அளந்தறிந்த காரக் கரைசலின் பருமனாகவும், T_t என்பதை, *t* என்ற நேர அளவு கழித்துக் கண்டறிந்த காரக் கரைசலின் பருமனாகவும் கொண்டால், $(T_t - T_0)$ என்பது வினையில் வெளிப் பட்ட அசிட்டிக் அமிலத்தின் அதாவது நீரால் பகுப்படைந்த

எஸ்டரின் அளவுக்குச் சமான அளவாகும். ஆகையால், $T_t—T_o$ என்பது சமன்பாட்டில் காணும் x-க்குச் சமானமாகும். வெகு நேரத்திற்குப் பிறகு, அதாவது வினை முற்றிலும் நடந்தேறிய பிறகு அளந்தறிந்த கரைசலின் பருமனை $T\infty$ என்பது கரைசலிலுள்ள கனிம அமிலத்திற்கும், எஸ்டர் முழுமையும் நீரால் பகுப்படைந்து கிடைத்த அசட்டிக் அமிலத்திற்கும் சமான அளவாகும். ஆகையால், $T\infty—T_o$ என்பது தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட எஸ்ட்டரின் அளவுக்குச் சமமாகும். இப் புள்ளி விவரங்களின் மதிப்புகளைச் சமன்பாட்டின் 'a' மற்றும் 'x' இவைகளுக்குச் சூட்டினால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது:

$$k_1 = \frac{2{\cdot}303}{t} \quad \log_{10} \frac{T\infty—T_o}{T\infty—T_t}$$

25°C வெப்ப நிலையில், 0·05N ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தி, மீத்தைல் அசிட்டேட்டு நீரால் பகுப்பு அடையும் வினையில் சோதனைகள் மூலம் கண்டறிந்த முடிவுகளைக் கீழ்வரும் பட்டியல் காட்டுகிறது.

t (வினாடிகள்)	T (க.செ.மீ.)	$k_1 \frac{1}{\text{வினாடிகள்}}$
0	$24{\cdot}36 = T_o$	—
1200	25·85	$5{\cdot}62 \times 10^{-4}$
4500	29·32	$5{\cdot}46 \times 10^{-4}$
7140	31·72	$5{\cdot}44 \times 10^{-4}$
∞	$47{\cdot}15 = T\infty$	—

முன்னமே சொல்லியபடி, aயையும், x ஐயும் எந்த அலகில் குறிப்பிட்டாலும் ஆனால் இரண்டையும் ஒரே அலகில் குறிப்பிட்டால், தரம் பார்ப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட காரக் கரைசலின் அடர்வின் மதிப்பு எவ்வளவாயிருந்தது என்பது தெரியவேண்டியதில்லை. கடைசி வரிசையிலுள்ள k_1-ன் மதிப்பு ஏறக்குறைய மாறாமலிருப்பதைக் கொண்டு இது முதல் வகை வினை என முடிவு கட்டலாம்.

சர்க்கரை மாறும் வினை (inversion of sucrose) இவ்வகையான முதல் வகை வினைக்கு மற்றோர் உதாரணமாகும். இவ் வினையை வேதிச் சமன்பாட்டால் கீழ்க்கண்டபடி காட்டலாம்.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{குளுக்கோஸ்}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{ஃபிரக்டோஸ்}}{C_6H_{12}O_6}$$

இவ் வினையிலும், அமிலங்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. போலாரிமீட்டரைக் (Polarimeter) கொண்டு, முனைகொண்ட ஒளியின் தளம் திருப்பு கோணத்தை (angle of rotation of plane polarised light) அளந்து இவ் வினையின் போக்கை நிர்ணயிக்கலாம். சுக்ரோஸ் (Sucrose) என்னும் கரும்புச் சர்க்கரை, முனைகொண்ட ஒளியின் தளத்தை வலப் புறம் திருப்பும். ஆனால், குளுகோஸ், ஃப்ரக்டோஸ் சேர்ந்த கலவை நேர் எதிர்ப்புறமாகத் திருப்பும். a_0 என்பதும் a_∞ என்பதும் தொடக்கத்திலும் வினை முடிவிலுமுள்ள திருப்பு கோணங்களாகவும் 't' விநாடி கால அளவு சென்ற பிறகு திருப்பு கோணம் a_t எனவும் கொண்டால், $a_0 - a_\infty$ என்பது தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட 'a' என்னும் சுக்ரோசின் அடர்வுக்கு நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். மற்றும் $(a_t - a_\infty)$ என்பதும், $(a-x)$ என்ற 't' விநாடிகள் பொறுத்து வினைபடாது நின்ற சுக்ரோசின் அளவும் சமானமாயிருக்கும். ஆகையால், சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$k_1 = \frac{2 \cdot 303}{t} \log e \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}$$

சோதனைகள்மூலம் அளந்தறிந்த k_1-ன் மதிப்பு வினை முடிவுறும் வரை, மாறிலியாகவே இருக்கிறது என்பது சரிபார்க்கப் பட்டது.

மாதிரிக் கணக்கு 1

எஸ்டர் நீரால் பகுப்பு அடையும் வினைக்குக் கீழ்க்கண்ட புள்ளி விவரங்களிலிருந்து வினைவேக மாறிலியைக் கணக்கிடு.

$t = 4500$ விநாடிகள் $\quad T_\infty = 47 \cdot 15$ க.செ.மீ.

$T_0 = 24 \cdot 36$ க.செ.மீ.

$T_t = 29 \cdot 82$ க.செ.மீ.

$$\text{ஆகையால், } k_1 = \frac{2 \cdot 303}{t} \log_{10} \frac{47 \cdot 15 - 24 \cdot 36}{47 \cdot 15 - 29 \cdot 82}$$

$$= 5 \cdot 46 \times 10^{-5} / \text{விநாடி}$$

மாதிரிக் கணக்கு 2

நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு சிதைவுறும் வினையின் வேக மாறிலியைக் கீழ்க்கண்ட புள்ளி விவரங்களிலிருந்து கணக்கிடு.

$t = 1200$ விநாடிகள் ; $a = 308{\cdot}2$ மி.மீ.

$x = 53{\cdot}8$ மி.மீ.

ஆகையால், $k_1 = \dfrac{2{\cdot}303}{1200} \log_{10} \dfrac{308{\cdot}2}{308{\cdot}2 - 53{\cdot}8}$

$= 1{\cdot}6 \times 10^{-4}/$ விநாடி.

மாதிரிக் கணக்கு 3

கரும் பிளாட்டினத்தை (Platinum black) வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தி, ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு சிதைவுறும் வினையைப் பல நேர இடைவெளிகளில் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு கரைசலை, பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டு கரைசலைக் கொண்டு தரம்பார்த்து ஆராயலாம். சோதனையில் கண்ட முடிவுகள் பட்டியலில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. இது முதல் வகை வினை என நிருபி.

காலம்	தரம்பார்த்த பருமனளவு	காலம்	தரம்பார்த்த பருமனளவு
0 விநாடி	10 க.செ.மீ.	30 விநாடி	5 க.செ.மீ.
10 விநாடி	8 க.செ.மீ.	40 விநாடி	3·84 க.செ.மீ.
20 விநாடி	6·3 க.செ.மீ.	60 விநாடி	2·3 க.செ.மீ.

கால அளவு பூஜ்யமாயிருக்கும்பொழுது, அமைப்பிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு முழுவதையும் தரம்பார்த்த பருமனளவு காட்டுகிறது.

ஆகையால், $t = 10$ விநாடிகளாகக் கொண்டால்,

$k_1 = \dfrac{2{\cdot}303}{10} \log_{10} \dfrac{10}{8} = 0{\cdot}02311/$விநாடி.

மற்றும் $t = 30$ விநாடிகளாகக் கொண்டால்,

$k_1 = \dfrac{2{\cdot}303}{30} \log_{10} \dfrac{10}{5} = 0{\cdot}02238/$விநாடி.

கதிரியக்க மாறுபாடுகள்
(Radioactive Transformations)

கதிரியக்கச் சிதைவு வினைகள்தான் உண்மையிலேயே முதல் வகை வினைகளாகும். கதிரியக்கத்தின் சிதைவு வேகத்தை அளந்து தொடக்கப் பொருளின் சிதைவு வேகத்தை அறியலாம். கதிரியக்கம் கொண்ட பொருள் சுத்தமான நிலையில் கிடைத்து, கதிரியக்க மாறுபாட்டின் வினைபொருள்கள் குறுக்கிடா திருப்பின், இது ஒரு முதல் வகை வினைதான் என சோதனை முறையில் கண்ட முடிவுகள் காட்டுகின்றன. வினைவேக மாறிலிகள் λ என்ற கதிரியக்க மாறிலிகள் என அழைக்கப்படுகின்றன. ஆகையால், சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட விதமாக எழுதலாம்.

$$k_1=\lambda = \frac{1}{t} \text{ loge } \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \text{ loge } \frac{I_0}{I}.$$ இங்கு N_0, N என்னும் குறிகள் முறையே தொடக்கத்திலும், 't' நேர அளவிற்குப் பிறகும் உள்ள கதிரியக்கத் தன்மை கொண்ட அணுக்களின் தொகையாகும். I_0, I என்பன முறையே அவைகளின் கிளர்ச்சிகளாகும் (activities). இதற்குச் சிதைவு விதி எனப் பெயர் (Law of Decay).

ரேடிய உலோகத்தின் பாதிச் சிதைவுநேரத்தைக் கணக்கிடுதல்
(Calculation of Half-life Period for Radium)

கிராம் அணு எடை எண் 226ஐக் கொண்ட ஒரு கிராம் ரேடிய உலோகம் ஒரு வினாடியில் $3{\cdot}7\times10^{10}$ α துகள்களை வெளியேற்றுகிறது எனச் சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்டது.

ஆகையால், $$\frac{dx}{dt} = 3{\cdot}7\times10^{10}.$$

ஒரு ரேடிய அணு ஒரு α துகளை வெளியேற்றுமென்றும், ஒரு கிராம் அணு எடை ரேடியத்தில் $6{\cdot}065\times10^{23}$ அணுக்களுள்ளன என்றும் நமக்குத் தெரியும்.

ஆகையால், ஒரு கிராம் ரேடியத்தில் $\frac{6{\cdot}065\times10^{23}}{226}$

$= 2{\cdot}7\times10^{21}$ அணுக்களுள்ளன. ஆகையால், $a=2{\cdot}7\times10^{21}$ ஆகும். பாதிச் சிதைவு நேரமென்பது, தொடக்கத்திலுள்ள பொருளின் எடை பாதியாகக் குறைவதற்கு வேண்டிய நேரமாகும்.

மற்றும், $\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$ அல்லது $k_1 = \frac{\frac{dx}{dt}}{a-x}$

அதாவது $k_1 = \frac{3.7 \times 10^{16}}{2.7 \times 10^{21}} = 1.37 \times 10^{-11}$ [இங்கு $(a-x)$-க்கும் 'a' க்கும் அதிக வேறுபாடு கிடையாது.]

மற்றும் $\lambda = \frac{1}{t} \log e \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \log e\ 2$

அல்லது $\lambda = \frac{1}{1.37 \times 10^{-11}} \times 2.303 \log_{10} 2$ விநாடிகள்.

அல்லது $\frac{2.303 \times 0.301}{365.25 \times 1.37 \times 10^{-11} \times 60 \times 60 \times 24}$
$= 1566$ ஆண்டுகள்

சேர்மங்களின் இரண்டாவது வகை வினைகள் (Second Order Reactions)

இரண்டாவது வகை வினைகளைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

A + B ⟶ வினைபொருள்கள்
அல்லது
2A ⟶ வினைபொருள்கள்

வேதிச் சமன்பாட்டை எடுத்துக்கொண்டால், aயும் bயும் முறையே A மற்றும் Bயின் தொடக்க அடர்வுகளாகவும், t அளவு நேரத்தில் ஒவ்வொன்றின் அடர்விலும் x அளவு குறைவதாகக் கொண்டால், Aயின் அடர்வு $= (a-x)$. Bயின் அடர்வு $(b-x)$. பிறகு, சேர்மங்களின் இரண்டாவது இணைவுப்படி வேதிச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எழுதலாம்:

$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)$. இங்கு k_2 என்னும் நியம வேகம் A மற்றும் B ஆகியவைகளின் மதிப்புகள் 1 ஆக இருப்பின், வினையின் வேகத்தைக் குறிக்கும். k_2 வின் அலகு $\frac{1}{C} \times \frac{1}{t}$ ஆக

இருக்கும். அதன் மதிப்பு, வினையின் தன்மை, வெப்பநிலை மற்றும் அடர்வு, நேர அளவு இவைகளின் அலகுகளைப் பொறுத்துமிருக்கும். t யின் மதிப்பு பூஜ்யமாக இருக்கும் பொழுது, x-ன் மதிப்பும் பூஜ்யமாயிருக்குமாகையால், இரண்டாவது வகை வினை சமன்பாட்டைத் தொகைப் படுத்தினால், கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கும்:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \log e \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

10ஐ அடிப்படையாகக் கொண்ட மடக்கை யெடுத்தால்,

$$k_2 = \frac{2{\cdot}303}{t(a-b)} \log_{10} \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \text{ ஆகும்.}$$

இரண்டாவதாகக் காட்டியிருக்கும் வினையானால், சமன் பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட விதமாக எழுதலாம்.

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2$$

இச் சமன்பாட்டைத் தொகையெடுத்தால்,

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \text{ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.}$$

முதல் வகை வினைச் சமன்பாட்டைச் சரிபார்த்த மாதிரி இச் சமன்பாட்டையும் சரிபார்க்கலாம்.

a, b மற்றும் x அல்லது a, x இவைகளின் மதிப்புகளையும் tயின் மதிப்புகளையும் சமன்பாடுகளில் புகுத்தி, k_2வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். அல்லது k_2 வின் மதிப்பை வரைபடம் மூலம் அளந்தறியலாம். வரைபட முறையைப் பயன் படுத்துவதற்குச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் மாற்றி எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.

$$\frac{2{\cdot}303}{(a-b)} \log_{10} \frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2 t - \frac{2{\cdot}303}{(a-b)} \log_{10} \frac{b}{a}$$

எந்த ஒரு சோதனையிலும், a, b, k_2 ஆகிய மூன்றும் மாறாதவை களாதலால், சமன்பாட்டின் இடப்புறமுள்ள தொடரையும்

't' ஐயும் இரு அச்சுகளாக வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், அவ் வரைபடக் கோட்டின் சரிவு k_2-க்குச் சமமாகும். இவ்விதமாகவே இரு வினைபடு பொருள்களின் தொடக்க அடர்வுகளும் சமமானால், அதற்குரிய சமன்பாட்டைப் பயன் படுத்தலாம். இங்கு $\frac{1}{(a-x)}$ யும், tஐயும் இரு அச்சுகளாக்கி வரைந்த கோட்டின் சரிவு k_2 ஆகவும், yஅச்சின் வெட்டுத்துண்டு $1/a$ ஆகவுமிருக்கும்.

இரு பொருள்களின் தொடக்க அடர்வுகள் வேறுபட்டிருந் தால் பாதிச் சிதைவு நேரமுறையை இவ்வினைக்குப் பயன்படுத்த முடியாது. ஏனெனில், பாதிச் சிதைவு நேரம் A-க்கும், B-க்கும் வெவ்வேறாயிருக்கும். ஆனால், இரு பொருள்களின் தொடக்க அடர்வுகள் சமமாயிருப்பினும், அல்லது இரு மூலக்கூறுகளும் ஒன்றேயாயினும், இம் முறையைக் கையாளலாம். இம்முறை யில் பாதிச் சிதைவு நிகழ்ந்த நேரத்தில்,

$x = a/2$ மற்றும் பாதி நேரத்தை $t_{1/2}$ எனக் கொண்டால், கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கும்.

$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{a/2}{a(a/2)} = \frac{1}{k_2 \cdot a}$. அதாவது, இரண்டாம் வகை வினைக்கு, பாதிச் சிதைவு நிகழும் நேரமும் வினைபடு பொருளின் தொடக்க அடர்வும் எதிர் விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன எனத் தெரிகிறது. இங்கு $t_{1/2}$, a ஆகியவைகளின் மதிப்புகள் தெரிந்திருந்தால், k_2 வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

பொதுவாக இணைவுப்படி எண் nஐக் கொண்ட ஒரு வினையில், பாதிச் சிதைவு நிகழும் நேரமும், தொடக்க அடர்வின் $(n-1)$ ஆவது படியும் எதிர்விகிதச் சமமாயிருக் கின்றன. அதாவது,

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

இரண்டாம் வகை வினைகள்—உதாரணங்கள்

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை புரியும் வினை இரண்டாம் வகை வினையாயினும், சோதனை முறையில் அவ் வினையைத் தொடருவது கடினமாகும். ஏனெனில், அது ஒரு மீள் வினையாகும். வாயு நிலையில் வெகு சில வினைகளே இரண்டு

இணைவுப்படி வகையைச் சேர்ந்தவைகளாகும். ஹைட்ரஜனும் எத்திலீனும் சேர்ந்து ஈத்தேனைக் கொடுக்கும் வினை, $H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$ என்பது இவ்வகையைச் சார்ந்ததாகும். இவ்வினையில் வாயுக்களின் அழுத்தத்தை அளந்து வேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

பல வினைகள் கரைசல்களில் செயல்படும்பொழுது இரண்டாம் வகையாயிருக்கின்றன. எஸ்ட்டரைக் கார நீராற் பகுத்தல் (saponification) வினை இவ்வகையைச் சேர்ந்த நன்கு ஆராயப்பட்ட வினையாகும். இவ் வினையின் வேதிச் சமன்பாடாவது,

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH.$$

எஸ்ட்டர், அமிலத்தினுல் நீரால்பகுப்பு அடையும் வினையும், இவ்வினையும் வெவ்வேறு தன்மைகள் கொண்டவை. ஏனெனில், இரண்டு வினைபடு பொருள்களும், ஒன்ருேடொன்ருெத்த அளவுகளில் இருக்கின்றன. வினை செயல்படும்பொழுது இரு பொருள்களின் அடர்வுகளும் கணிசமான அளவு மாறுவதால், வினையின் வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்துகின்றன. பல வகையான முறைகளில் இவ் வினையைத் தொடரலாம். ஹைட்ராக்சில் அயனிகளை விலக்கிவிட்டுப் பதிலாக அசிடேட்டு அயனிகள் அமருவதால், வினைபொருள் அமைப்பின் மின் கடத்து திறன் குறையுமென்ற உண்மை ஒரு முறையில் பயன்படுத்தப் படுகிறது. ஏற்படும் குறைவிலிருந்து வினை எத்துணையளவு செயல்பட்டிருக்கிறது என அறியலாம். இரண்டாவது முறையில் பல நேர இடைவெளிகளில் வினைபொருள்களைக் கொண்ட கரைசலில் குறிப்பிட்ட பருமனளவுகளை வெளியிலெடுத்துச் செயல்படாது நின்ற காரத்தினளவை அதாவது $(b-x)$ஐத் தரம் பார்க்கும் முறையால் அறியலாம். எஸ்ட்டர் மற்றும் காரம் இவைகளின் தொடக்க அடர்வுகளான aயும் bயும் தெரிந்திருந்தால், $(a-x)$ஐக் கண்டுபிடித்து, சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி நியம வேகமான k_2ஐக் கணக்கிடலாம்.

ஈத்தைல் அசிட்டேட்டு (A), சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு (B) ஆகிய வினைபடு பொருள்களின் வேதி வினையை 15°C வெப்ப நிலையில் ஆராய்ந்தறிந்த சோதனைகளின் முடிவுகள் கீழ்வரும் பட்டியலில் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

ஈத்தைல் அசிட்டேட்டைக் கார நீராற்பகுத்தல்
(15°C வெப்பநிலையில்),

$a = 0{\cdot}01211$ மோல் / லிட்டர்
$b = 0{\cdot}02578$ மோல் / லிட்டர்.

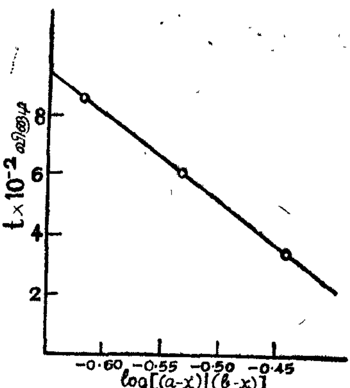
t நிமிடங்கள்	$(a-x)$ மோல்/லிட்டர்	$(b-x)$ மோல்/லிட்டர்	k_2 லிட்டர்/மோல்/நிமிடம்
224	0·00889	0·2256	$5{\cdot}74 \times 10^{-2}$
377	0·00734	0·02101	$5{\cdot}74 \times 10^{-2}$
629	0·00554	0·01921	$5{\cdot}68 \times 10^{-2}$

கடைசி வரிசையிலுள்ள எண்கள் சோதனைகளிலேற்படும் தவறுகளுக்குட்பட்ட மாறிலி என்பதை நிரூபிக்கின்றன.

இரண்டாம் வகை வினைகளை வரைபடங்களைக் கொண்டும் ஆராயலாம். சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையிலெழுதலாம்.

$$t = \frac{2{\cdot}303}{k_2(a-b)} \log_{10} \frac{b}{a} + \frac{2{\cdot}303}{k_2(a-b)} \log_{10} \frac{a-x}{b-x}$$

இங்கு aயும், bயும் மாறிலிகளாதலால், t ஐயும் $\log_{10} \frac{(a-x)}{(b-x)}$ ஐயும் இரு அச்சுகளாக வைத்து வரைந்த வரைகோடு நேர் கோடாயிருக்க வேண்டும். மற்றும் அக் கோட்டின் சரிவு $= \frac{2{\cdot}303}{k_2\,(a-b)}$ ஆகும். பட்டியலில் கண்ட முடிவுகளைக் கொண்டு



படம்-64

வரைந்த படத்தில் (படம் 64) சரிவு = − 2970. ஆகையால், k_2வின் மதிப்பு $= 5{\cdot}68 \times 10^{-2}$ என்று கணக்கிடலாம். இம்மதிப்பும் பட்டியலில் கண்ட மதிப்பும் அனேகமாகச் சமமாயிருக்கின்றன.

சேர்மங்களின் இணைவுப் படியை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் (Methods of Determining the Order of a Reaction)

1. தேர்வாய்வு முறை (Method of Trial)

பலநேர இடைவெளிகளில், வினைபடு பொருளின் சிதைவுற்ற அளவுகளைச் சோதனைகள் வழியாகக் கண்டறிந்து, முடிவுகளை ஒன்று அல்லது இரண்டு இணைவுப் படிகளுக்கான சமன்பாடுகளில் புகுத்தி ஆராய்வதுதான் மிகவும் தெளிவான முறையாகும். எந்தச் சமன்பாடு, k-ன் மதிப்பை மாறிலியாகக் கொடுக்கிறதோ அச் சமன்பாட்டுக்குரிய இணைவுப்படியை வினைக்குரிய சேர்மங்களின் சரியான இணைவுப் படியாகக் கொள்ளலாம்.

இம்முறையைச் சிறிது மாற்றியமைத்து, வரைபடங்கள் வழியாகவும் சேர்மங்களின் இணைவுப்படியைக் கணக்கிடலாம். பொதுவாக, எல்லா வினைபடு பொருள்களும் ஒரே தொடக்க அடர்வுள்ளவைகளாக எடுத்துக்கொண்டால், அதாவது 'a' மாறிலியானல், முதல் வகை வினைக்கு $(a-x)$ஐயும், tஐயும், அச்சுகளாக்கி வரைந்தால் நேர்க்கோடு கிடைக்கும். இரண்டாவது வகை வினைக்கு $\frac{1}{(a-x)}$ ஐயும், t ஐயும் அச்சுகளாக்கி வரைந்தால் நேர்க்கோடு கிடைக்கும்.

2. ஒரு குறிப்பிட்ட பின்ன அளவு வினை செயல்படுவதற்கு வேண்டிய நேரத்தை அளத்தல் (Time to Complete a Definite Fraction of the Reaction)

முதல் வகை வினையின் பாதிச் சிதைவுறும்நேரம் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k_1} \log_e 2 = \frac{0.693}{k_1}$$

ஆகையால், பாதிச் சிதைவுறும் நேரத்திற்கும் தொடக்க அடர்வுக்கும் எவ்விதத் தொடர்புமில்லை. சேர்மங்களின் இரண்டாவது இணைவுப்படி கொண்ட வினைகளில், வினைபடு பொருள்களின் தொடக்க அடர்வுகள் சமமானல், பாதிச் சிதைவுறும் நேரமும், தொடக்க அடர்வும் எதிர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். அதாவது $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot a}$.

மாதிரிக் கணக்கு

518°C வெப்பநிலையில் அசிட்டால் டிஹைறட் வாயு சிதைவுறும் வினையில் தொடக்க அழுத்தம் 363 மி. மீ. உள்ள நிலையில், பாதிச் சிதைவுறும் நேரம் 410 வினாடிகளாகவும், தொடக்க அழுத்தம் 169 மி.மீ. உள்ள நிலையில் 880 வினாடிகளாகவும் உள்ளன என அளந்தறியப்பட்டது. வினையின் வகையைக் கணக்கிடு.

வெவ்வேறு தொடக்க அழுத்தங்களுக்குப் பாதிச் சிதைவு நேரம் வெவ்வேறாக இருப்பதால், இது முதல் வகை வினையாக இருக்க முடியாது. புள்ளி விவரங்களை இரண்டாவது வகை வினைக்குரிய சமன்பாட்டில் புகுத்திப் பார்ப்போம். இச் சமன்பாடாவது, $t_{1/2} = \frac{1}{k_2\, a}$ ஆகையால், $\frac{1}{k_2} = t_{1/2} \times a$. அதாவது,

(1) $\frac{1}{k_2} = 410 \times 363$; (2) $\frac{1}{k_2} = 880 \times 169$.

இச் சமன்பாடுகளிலும் $1/k_2$ வின் மதிப்புகள் 148, 830 ஆகவும், 148, 720 ஆகவும் கிடைக்கின்றன. இவ்விரண்டு எண்களும் ஏறக்குறைய சமமாயிருப்பதால், இவ் வினை இரண்டாவது வகை எனத் தெரிகிறது.

3. வகைக்கெழு முறை (Differential Method)

ஒரு வினைபடுபொருளின் தொடக்க அடர்வுகளாக C_1 மற்றும் C_2 எனக்கொண்டால், கீழ்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$-\frac{dC_1}{dt} = k.\, C_1^n \; ; \; -\frac{dC_2}{dt} = k\, .\, C_2^n$$

மற்றும்,

$$\frac{\frac{-dC_1}{dt}}{\frac{-dC_2}{dt}} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n . \qquad \text{மடக்கை எடுத்தால்,}$$

$$\log\left(\frac{-dC_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{-dC_2}{dt}\right) = n\left(\log C_1 - \log C_2\right).$$

ஆகையால்,

$$n = \frac{\log\left(\frac{-dC_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{-dC_2}{dt}\right)}{\log C_1 - \log C_2}$$

இங்கு n-ன் மதிப்பு வினையில் சேர்மங்களின் இணைவுப் படியாகும்.

4. தனிப்படுத்தப்படும் முறை (Isolation Method)

முதன் முதலாக ஆஸ்வால்டு (Ostwald) என்னும் விஞ்ஞானி இம்முறையைக் கையாண்டார். வினைபடு பொருள்களில் ஒன்றைத் தவிர மற்றவைகளின் அடர்வுகளைப் பெருமளவி லெடுத்துக்கொண்டு, முறையாக ஒவ்வொன்றிற்கும் ஒரு சோதனை விதம் பல சோதனைகளைச் செய்து வினையின் வேகத்தை அளக்கவேண்டும். ஆகவே, ஒவ்வொரு வினைபடு பொருளும் செயல்படு முறையைத் தனித்தனியே கண்டு, வினையின் மொத்தச் சேர்மங்களின் இணைவுப்படியைத் தனித் தனியே கண்டபடி கூட்டிக் கணக்கிடலாம். கீழ்வரும் வினையில்,

$$n_1 A + n_2 B \longrightarrow \text{வினைபொருள்கள்.}$$

n_1 மற்றும் n_2 என்பன தனித்தனியே அளந்தறிந்த படிகளானால் வினையின் சேர்மங்களினிணைவுப்படி $n = n_1 + n_2$ ஆகும்.

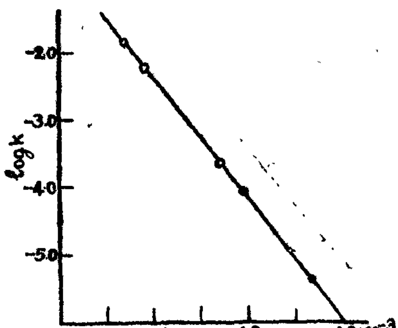
வினை வேகங்களின் கொள்கை (Theory of Reaction Rates)— வெப்ப நிலையைச் சார்ந்து வினை வேகங்களில் விளைவு (Effect of Temperature on Reaction Rates) கிளர்வுகொள் ஆற்றல் (Energy of Activation)

வெப்ப நிலையுயர்வு அனேகமாக எப்பொழுதுமே வினைகளின் வேகங்களைப் பெருமளவில் உயர்த்துகிறது. 10°C வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால், சமச்சீருள்ள வினையின் நியம வேகம் இரண்டு அல்லது மூன்று மடங்காக உயருகிறது. 25°C மற்றும் 35°C ஆகிய இரு வெப்ப நிலைகளில் ஒரு வினையினுடைய வேக மாறிலிகளின் விகிதம் வெப்பநிலைக் குணகம் (Temperature Coefficient) எனப்படும். இதன் மதிப்பு அனேகமாக இரண்டி லிருந்து மூன்று வரையிருக்கும். கீழ்வரும் பட்டியல் இரு வெவ்வேறு வினைகளில், வெப்ப நிலையை வினை வேகங்கள் சார்ந்திருப்பதைக் காட்டுகிறது. அவ் வினைகளாவன : ஒன்று டைபுரோமோ சக்ஸினிக் அமில ஆவிக் கரைசலில் (dibromo succinic acid vapour) சிதைவுறுவது. இரண்டு, நைட்ரஜன் பென்டாக்ஸைடு ஆவி சிதைவுறுவது.

I		II	
வெப்பநிலை	நியம வேகம்	வெப்பநிலை	நியம வேகம்
15°C	$9{\cdot}67 \times 10^{-6}$	25°C	$3{\cdot}4 \times 10^{-5}$
60°C	$6{\cdot}54 \times 10^{-4}$	45°C	$4{\cdot}14 \times 10^{-4}$
101°C	$3{\cdot}18 \times 10^{-2}$	65°C	$4{\cdot}87 \times 10^{-3}$

வினையின் தன்மையைப் பொறுத்து, வெப்பநிலை மாற்றத்தால், வினைவேகத்தில் விளைவுகள் நிகழ்கின்றன. ஆனால், இப் பட்டியலை ஓர் எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்ளலாம். மேற்கூறிய இருவினைகளிலும், வெப்ப நிலையை 40 டிகிரி உயர்த்தினால் வேகம் சுமார் ஐம்பதிலிருந்து நூறு மடங்கு அதிகரிக்கின்றது. ஹைட்ரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் சேரும் வினை போன்ற பல வினைகள் சாதாரண வெப்பநிலையில் அளந்தறிய முடியாத அளவுக்குக் குறைவாகச் செயல்படினும், வெப்பநிலை கூடும்பொழுது, பெருமளவில் வேகம் அதிகரிப்பது எப்படி என நமக்குப் புரிகிறது.

நியம வேகத்தின் மடக்கையை அதாவது log kஐயும், தனி வெப்பநிலையின் (absolute temperature) தலைகீழ் விகிதத்தையும் அதாவது $1/T$ யையும், அச்சுகளாகக் கொண்டு வரைந்த வரைகோட்டினுதவியால், வெப்பநிலையின் ஆதிக்கம் வினையின் வேகத்தின் மேல் எப்படிச் செயல்படுகிறது என்பதைத் தெளிவாக அறியலாம். ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வாயு சிதைவுறும் வினையில் கண்ட முடிவுகளை இம்முறையில்



படம்-65

வரைந்து, கிடைத்த வரைபடக் கோட்டைப் படம் (படம் 65) காட்டுகிறது. சோதனைகள் வழியாகக் கணித்த புள்ளிகள் நேர்கோட்டிலிருப்பதைப் படம் காட்டுகிறது. அனேகமாக

எல்லா வினைகளுக்குமே முடிவு இவ்விதமாகத்தானிருக்கிறது. ஆகையால், வினையின் வேக மாறிலிக்கும் வெப்பநிலை மாற்றத்திற்குமுள்ள தொடர்பைக் கீழ்க்காணும் பொதுவான சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$\log k = a - \frac{b}{T}$$

இங்கு aயும், bயும் அந்தந்த வினைக்கான மாறிலிகள். T என்பது தனி வெப்பநிலையாகும். போல்ட்ஸ்மன் காரண எண் (Boltzman factor) $e^{-\frac{E}{RT}}$ ஐக் கொண்ட, படிக்குறி அளவைத் தொடராக (exponential form) இச் சமன்பாட்டைக் குறிப்பது வழக்கம். அதாவது,

$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ · இங்கு Rஎன்பது வாயுமாறிலி. Aயும், Eயும் முறையே a-க்கும் b-க்கும் தொடர்புள்ள மாறிலிகளாகும். இது அர்ரீனியஸ் சமன்பாட்டின் ஒரு வகையாகும். சிலவேளைகளில் A ஐ அதிர்வுத் தொடர் (frequency factor) எனவும், Eஐ, கிளர்வுகொள் ஆற்றல் எனவும் குறிப்பது வழக்கம். சமன்பாட்டின் இரு புறங்களுக்கும் மடக்கையெடுத்தால் $\log k = \log A - \frac{E}{2{\cdot}303RT}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

சோதனை முறையில் கண்ட $\log k = a - \frac{b}{T}$ என்னும் சமன்பாடும் இச்சமன்பாடும் சர்வ சமமாயிருக்கின்றன. இச் சமன்பாட்டின்படி $\log k$ஐயும், $\frac{1}{T}$ யையும், அச்சுகளாக்கி வரைந்தால் நேர்க்கோடு கிடைக்கவேண்டும். மற்றும் அக்கோட்டின் சரிவு $= -\frac{E}{2{\cdot}303R}$ ஆகும்.

ஆகையால், ஒரு வினைக்குத் தனிச் சிறப்புப் பண்பானதும், வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் வெப்ப நிலையின் விளைவை உள்ளடக்கியதுமான E என்னும் மாறிலியை, வரைகோட்டின் சரிவிலிருந்து கணக்கிடலாம். படத்தில் காட்டியபடி கோட்டின் சரிவு $= - 9{\cdot}70 \times 10^{3}$ ஆகும். வாயு மாறிலியின் மதிப்பை 1·987 காலரிகள் எனக் கொண்டால், வெப்பத்தால் சிதைவுறும்

ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலின் அளவு 44,300 காலரிகள் எனத் தெரிகிறது. Eயின் மதிப்பைக் காணுவதற்கு மற்றொரு முறையாவது ; T_1 மற்றும் T_2 ஆகிய இரு வெப்பநிலைகளில் முறையே k_1 மற்றும் k_2 ஆகிய நியம வேகங்களை அளந்து, அவைகளின் மதிப்புகளைச் சமன்பாட்டில் புகுத்த வேண்டும். கிடைத்த சமன்பாடுகளை, ஒன்றை மற்றொன்றிலிருந்து கழித்தால், கீழ்க்காணும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\text{og}_{10} \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2{\cdot}303\ R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right).$$

ஆகவே, இரு வெப்ப நிலைகளில் நியம வேகங்களை அளந்தறிந்தால், Eயின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். வெப்ப நிலைக்கும், மீள்வினையின் சமநிலை மாறிலிக்கும் உள்ள தொடர்பைக் காட்டும் சமன்பாட்டுக்கும் (வெப்ப இயக்க இயலைப் பார்க்கவும்), இச் சமன்பாட்டுக்குமுள்ள ஒற்றுமை நன்கு புலப்படுகிறது. அச் சமன்பாட்டில் Q என்பது ஓர் ஆற்றலளவு, அதே போல இங்கும் E என்பது ஓர் ஆற்றலளவு தான். சமன்பாட்டின் இடப்புறமிருக்கும் $\frac{k_2}{k_1}$ என்ற விகிதம் ஓர் அலகில்லாத வெறும் எண்ணுகையாலும் R என்பது ஓர் ஆற்றலைக் குறிக்குமளவாகையாலும் Eஐ, ஆற்றலலகில் குறிப்பிட வேண்டும். Eஐ அனேகமாகக் காலரிகளில் குறிப்பிடுவது வழக்கம்.

மாதிரிக் கணக்கு

நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு சிதைவுறும் வினையில் முடிவுகளைப் பட்டியலிலிருந்து எடுத்து, 25°C மற்றும் 65°C ஆகிய இரு வெப்ப நிலைகளுக்கிடையில், வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றலைக் கணக்கிடு.

$$T_1^\circ = 25 + 273 = 298^\circ \text{A}; \quad T_2^\circ = 65 + 273 = 338^\circ\text{A}.$$

$$k_1 = 3{\cdot}46 \times 10^{-5}\ ; \quad k_2 = 4{\cdot}87 \times 10^{-3}.$$

இப் புள்ளி விவரங்களைச் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\log \frac{4{\cdot}87 \times 10^{-3}}{3{\cdot}46 \times 10^{-5}} = \frac{E}{2{\cdot}303 \times 1{\cdot}987} \left(\frac{338 - 298}{338 \times 298}\right) \text{ அல்லது}$$

$$E = 24{,}800 \text{ காலரிகள்.}$$

முதலில் கொடுத்த சமன்பாட்டை வெப்பநிலை Tஐப் பொறுத்த வகைக் கெழுவைக் கண்டால் (differentiation with respect to T) கிடைக்கும் முடிவு, வினையின் வேகத்திற்கும் வெப்ப நிலைக்குமுள்ள உண்மையான தொடர்பைப் பெறலாம். இம் முடிவைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்:

$$\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{E}{RT^2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dT} .$$

ஆகையால், வெப்பநிலைக் குணகமாகிய $\frac{dk}{dT}$-க்கும். கிளர்வு கொள் ஆற்றலுக்குமுள்ள தொடர்பைச் சொற்களால் வர்ணிக்க இயலாதாயினும், அப்படி ஒரு தொடர்பு உண்டென இச் சமன்பாட்டிலிருந்து காணலாம். ஆயினும், ஏறத்தாழ ஒத்த சமநிலையிலுள்ள இரு வினைகளின் நியம வேகங்களும் ஏறத்தாழ ஒத்திருந்தால், வெப்ப நிலையையொட்டி அதிகமாகும் நியம வேகம் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் அதிகமாவதைப் பொறுத்து அதிகரிக்குமெனத் தெரிகிறது.

வினை வேகங்களை விளக்கும் மோதல் கொள்கை
(The Collision Theory of Reaction Rates)

A என்ற ஒரு மூலக்கூறும் B என்ற மற்றொரு மூலக்கூறும் சேரும் மூலக்கூறு எண் இரண்டையுடைய வினையை எடுத்துக் கொள்வோம். வினை செயல்படுவதற்கு இவ் விரு மூலக் கூறுகளும் மோதிக்கொள்ள வேண்டும். வாயுக்களின் இயக்கப் பண்பாட்டுக் கொள்கையின்படி A, B ஆகிய இரு மூலக் கூறுகள் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையிலும், அடர்வு அல்லது அழுத்த நிலையிலும் தங்களுக்குள் மோதிக்கொள்ளும் மோதல்களின் தொகையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் காணலாம். இச் சமன்பாட்டை வாயுக்கள் என்ற அத்தியாயத்தில் முன்னமே கண்டோம். A, B என்னும் இரு வாயுக்களின் கலவையில் ஒவ்வொரு மோதலும் ஒரு A மூலக் கூறுக்கும் ஒரு B மூலக்கூறுக்கும் நிகழ்வதாகக் கொண்டால், ஒரு க செ.மீ. பருமனளவுள்ள வாயுக் கலவையில் ஒரு விநாடியில் நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை $Z_{A,B}$ என்றால்,

$$Z_{A,B} = n_A \; n_B \; \sigma_{A,B}^2 \left(8\pi RT . \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \; M_B}\right)^{\frac{1}{2}}\right.$$

இங்கு n_A n_B என்பன முறையே அலகு பருமனிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்களையும் M_A, M_B என்பன அவ் வாயுக்களின் மூலக்கூறெடை எண்களையும், $\sigma_{A,B}$ என்பது சராசரி மோதல் விட்டத்தையும் குறிக்கின்றன. இம் முடிவைச் சோதனை முறையில் கண்ட வினைபுரியும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையுடன் ஒப்பிட்டுப்பார்க்கையில் மூலக்கூறுகளினிடையே நிகழும் மோதல்கள் ஏராளமாக உள்ளன. உதாரணமாக, 556°A வெப்ப நிலையிலும், ஒரு லிட்டரில் ஒரு மோல் அடர்வு நிலையிலும், தங்களுக்குள் மோதிக்கொள்ளும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மூலக்கூறுகளின் தொகை, மோதல் விட்டம் $3{\cdot}5 \times 10^{-8}$ செ.மீ. எனக் கொண்டு கணக்கிட்டதில், 6×10^{31}/க.செ.மீ./விநாடி என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. ஆனால், ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வாயு நிலையில் அதே அடர்வு அல்லது அழுத்த நிலையிலும், வெப்ப நிலையிலும் சிதைவுறும்போது சோதனை முறைகளில் கண்ட மூலக்கூறுகளின் தொகை 2×10^{14}/க.செ.மீ./விநாடி என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. இம் முடிவுகளின்படி பார்த்தால் 10^{17} மோதல்களில் ஒரு மோதல்தான் வினைபுரிவதற்குச் சாதகமாக அமைந்திருக்கிறது எனத் தெரிகிறது. வெப்ப நிலையின் விளைவைக் கவனிக்கும்பொழுது மற்றொரு சிக்கல் தென்படுகிறது. வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கையைப் பயன்படுத்திக் கண்ட சமன்பாட்டில், இரு மூலக்கூறுகளினிடையே நிகழும் மோதல்களும், வெப்ப நிலையின் வர்க்கமூலம் அதாவது $\sqrt{T}$ யும் நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கின்றன. ஆகையால், வெப்பநிலையை 500°Aலிருந்து 510°A-க்கு உயர்த்தினால், மோதல்களின் எண்ணிக்கை $\sqrt{\frac{510}{500}} = 1{\cdot}01$ அல்லது சுமார் ஒரு சதவீதம்தான் உயருவதாகத் தெரிகிறது. ஆனால், உண்மையில் வினையின் வேகம் 200-க்கும் அதிகமான சதவீத அளவு உயருவதை சோதனைகள் காட்டுகின்றன.

ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுக்கு மேல் ஆற்றலுடைய மூலக்கூறுகள் மோதுவதால்தான் வேதி வினைகள் நிகழ்கின்றன என்னும் கொள்கையை ஒப்புக்கொண்டால், சோதனைகளில் கண்ட முடிவுகளுக்குக் காரணம் கூறமுடியும். மற்ற மோதல்களெல்லாம் பயனளிக்காத, அதாவது வினை நிகழ்வதற்கு உதவி புரியாத மோதல்களாகின்றன. மூலக்கூறுகள் மோதி, வினை நிகழ்வதற்கு முன் அவைகள் ஏற்கவேண்டிய கீழ் வரம்பு

ஆற்றலை வினை வேகத்தின் மேல் வெப்பநிலையாலேற்படும் கிளர்வுகொள் ஆற்றலுக்கு ஏறத்தாழச் சமமெனக் கொள்ளலாம். வாயுவின் மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று மோதிக் கொள்வதால், தொடர்ச்சியாக அவைகளின் ஆற்றலைப் பரிமாறிக் கொள்கின்றன. இதன் காரணமாக எப்பொழுதுமே சில மூலக்கூறுகள் இயல்பான அல்லது சராசரி ஆற்றலைவிட அதிகமாகப் பெற்றிருக்கின்றன. இவ்விதம் அதிகமாகக் கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகள் தங்களுக்கிடையே மோதிக்கொண்டு வினையை நிகழவைக்க முடிந்தாலும், வாயுவில் நிகழும் மொத்த மோதல் எண்ணிக்கையை ஒப்பிட்டுப் பார்க்குமிடத்து இது ஒரு சிறு தொகைதான் என்பது தெரிகிறது. வினையை நிகழவைக்கும் மோதல்கள் மொத்த மோதல்களின் ஒரு சிறு விகிதமென்பதை இவ் விளக்கம் நன்கு வெளிப்படுத்துகிறது. வெப்பநிலையை உயர்த்தும்பொழுது மொத்த மோதல்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாகப் பாதிக்கப்படாவிடினும் கிளர்வுகொள் ஆற்றலைக்கொண்ட மூலக்கூறுகளின் தொகை வேகமாகக் கூடுவதால், விளைவையுண்டாக்கும் மோதல்களின் விகிதமும் வேகமாகக் கூடும். வெப்பநிலையின் காரணமாக, வினையின் வேகத்திலேற்படும் விளைவை இவ்வகையாக விளக்கலாம்.

வினையில் பங்குகொள்ளும் A, B என்ற இரு மூலக்கூறுகளை, இயக்க ஆற்றலை மட்டும் பெற்றிருக்கும் பந்து போன்ற உருண்டைகளாக உருவகப்படுத்தினால், மூலக்கூறுகள் மோதிக் கொள்ளும் திசைப் பக்கமாகவுள்ள இயக்க ஆற்றலை மட்டும் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் பொறுத்திருக்கும். இப்படியானால் வினை நிகழ்வதற்கு வேண்டிய கீழ்வரம்பு ஆற்றலான E-க்கு மேல் ஆற்றலைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளிடையே நிகழும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை விகிதம் $e^{-\frac{E}{RT}}$ என்ற போல்ட்ஸ்மன் தொடருக்குச் சமமாகும். இந்த போல்ட்ஸ்மன் தொடர் வெப்பநிலை உயரும்பொழுது பெருமளவு உயருவதைக் கொண்டு, வெப்பநிலையை ஒட்டி வினையின் வேகம் பெருமளவு கூடுகிறதே தவிர, மோதல் அதிர்வுத் தொடரினால் (Collision frequency) அல்ல என்பது வெளியாகிறது. உதாரணமாக, Eயின் மதிப்பு 40,000 காலரிகளானால், 500°C வெப்பநிலையில் $e^{-\frac{E}{RT}}$ மதிப்பு $4{\cdot}27 \times 10^{-16}$ ஆகும். 510°C வெப்பநிலையில் அதன் மதிப்பு $9{\cdot}46 \times 10^{-16}$ ஆகும். ஆகையால், அதன் மதிப்பு ஏறத்தாழ 100% அதிகரிக்கிறது. மொத்த

மோதல்களின் எண்ணிக்கை $ze^{-\frac{E}{RT}}$ ஆகும். ஏனெனில், இப் பெருக்குத் தொகை விளைவை நிகழ்த்தும் மோதல்களின் (effective collisions) எண்ணிக்கையாகும். ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவுறுவது போன்ற வினைகளில் இரு மூலக் கூறுகளும் ஒன்ருகையால், வினைபுரியும் மூலக்கூறுகளின் தொகை மோதல்களின் எண்ணிக்கையைப் போல் இரு மடங்காகிவிடுமாதலால், தொடரில் இதற்காகத் திருத்தம் செய்ய வேண்டும். அறிமுறையில் கண்ட $ze^{-\frac{E}{RT}}$ என்ற தொடரையும் செய்முறையில் கண்ட $\log k = \log A - \frac{E}{2 \cdot 303RT}$ என்ற தொடரையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்தால், முந்தியது சரியான உருவில் அமைந்திருப்பது தெரிகிறது. அர்ரீனியஸ் சமன்பாட்டிலுள்ள அதிர்வுத் தொடர், மோதல் அதிர்வுத் தொடரான Z-க்குச் சமமாயிருக்கிறது.

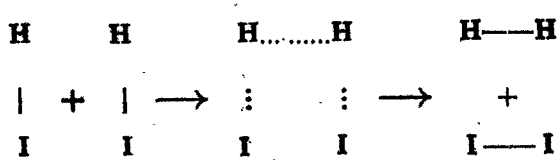
முன்னமே கொடுத்துள்ளபடி 556°A வெப்ப நிலையிலும் ஒரு லிட்டரில் ஒரு மோல் அடர்வு நிலையிலும் ஒரு விநாடியில் தங்களுக்குள் மோதிக்கொள்ளும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மூலக்கூறுகளின் தொகை 6×10^{31} /க.செ.மீ./விநாடி ஆகும். இத் தொகையானது இயக்கப்பண்புக் கொள்கைச் சமன்பாட்டின்படி 2Z ஆகும். இவ் வினைக்குக் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் 44300 காலரிகளாதலால் 556°A வெப்பநிலையில் விளைவை நிகழ்த்தும் மோதல்களின் விகிதத்தைக் கொடுக்கும், போல்ட்ஸ்மன் தொடரான $e^{-\frac{E}{RT}}$ $e^{-\frac{44300}{2 \times 556}}$ ஆகும். இங்கு Rஇன் மதிப்பு 2 காலரிகளாகக் கொள்ளப்பட்டது. இப் பின்னத்தின் மதிப்பு 5×10^{-18} ஆகும். ஆகையால் ஒரு க.செ.மீ. பருமனளவுள்ள வாயுவில், வினைபுரியும் மூலக்கூறுகளின் தொகையானது ஒரு க.செ.மீ பருமனில் மோதுகின்ற மொத்த மூலக்கூறுகளான 6×10^{-31} ஐயும், போல்ட்ஸ்மன் தொடரான 5×10^{-18}ஐயும் பெருக்குத் தொகையான 3×10^{14} ஆகும். 556°A வெப்ப நிலையிலும் லிட்டருக்கு ஒரு மோல் அடர்வு நிலையிலும், ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வினையில் ஒரு க.செ.மீ. பருமனளவில் 2×10^{14} மூலக்கூறுகள் வினை நிகழக்கூடிய மோதல்களிலீடுபடுகின்றன என்று சோதனை முறையில் கண்டறிந்த முடிவும், மேலே கண்ட முடிவும் ஒத்திருப்பதைக் காணலாம். ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவுறுவது, ஹைட்ரஜனும் அயோடின் ஆவியும் கூடுவது போன்ற மற்றும் சில வினைகளி

லும் அறிமுறையில் கணக்கிட்ட முடிவும், செய்முறையில் கண்ட வினை வேகங்களின் மதிப்புகளும் ஒத்திருப்பது உண்மைதான். ஆயினும், மற்றும் பல வினைகளில், இரு வகைகளிலும் கண்டறிந்த மதிப்புகள் பெரிதும் வேறுபடுகின்றன. ஆகையால், வேறு முறைகளில் இச் சிக்கலைத் தீர்ப்பதற்கு முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன.

வினைவேகங்களை விளக்கக் கிளர்வுற்ற இடைநிலைக் கொள்கை
(The Activated Complex Theory of Reaction Rates)

வினைவேகங்களை விளக்கும் கொள்கைகளில், குறிப்பாக உள்ளது கிளர்வுற்ற இடைநிலைக் கொள்கையாகும். அதாவது, வேதிவினைகளில் வினைபடு பொருள்கள் சமநிலைகளில், கிளர்வுற்ற இடைநிலைகளிலிருப்பதாக ஒரு கருத்து நிலவியது. இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட மூலக்கூறுகளிடையே நிகழும் வினையில், தேவையான ஆற்றலையுடைய வினைபடு பொருள்கள் முதலில் ஒன்றுக்கொன்று நெருங்கி வரவேண்டும். பிறகு அவைகள் தங்களுக்குள் இணை திறன்களையும் ஆற்றலையும் பொருத்தமாக மாற்றி வரிசைப்படுத்திக்கொண்டு அவ் வினைக்குத் தனிச்சிறப்புப் பண்பான கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளைத் தருகின்றன.

கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருள் சாதாரண மூலக்கூறு போலவே மதிக்கப்படுகிறது. ஆனால், ஒரு வேறுபாடு, அது நிலையற்ற தன்மையுள்ளதாகவும் குறிப்பிட்ட வேகத்தில் பிரிந்து வினையின் விளைபொருள்களைக் கொடுப்பதாகவும் அமைந்துள்ளது. இரு மூலக்கூறு எண்களையுடைய ஹைட்ரஜன் அயோடைட்டு சிதைவுறும் வினையைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் உருவகப்படுத்தலாம்.



வினைபடு பொருள்கள் — கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருள்கள் — விளைபொருள்கள்.

வினையில் உண்டாகும் கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளை உருவாக்குவதற்கு வினைபடு மூலக்கூறுகள் பெற்றிருக்க வேண்டிய கூடுதலான ஆற்றலைக் கிளர்வுகொள் ஆற்றலெனக் கொள்ளலாம். வேறுவிதமாகச் சொன்னால், கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளின் ஆற்றலுக்கும் வினைபடு பொருள்களின் ஆற்றலுக்குமுள்ள வேறுபாடாகும்.

ஒரு மூலக்கூறெண்ணுள்ள வினைகளின் கொள்கையும் இங்கு விவரித்ததைப் போலவே அமைந்துள்ளது. ஆயினும், கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளுண்டாவதற்கு முன், மூலக் கூறுகள் எவ்விதமாகக் கூடுதலான ஆற்றலைப் பெறுகின்றன என்பது சிந்திக்கவேண்டிய செயலாகும். மற்றெல்லா வினைகளையும் போலவே ஒரு மூலக்கூறெண்ணுள்ள வினை களிலும் மூலக்கூறுகள் தங்களுக்குள் மோதிக்கொண்டு, கிளர்வு கொள் ஆற்றலைப் பெற்றவுடனே பிரிகை புரிந்தால், வினையின் வேகமும் மோதல்களின் எண்ணிக்கையை அதாவது அடர்வின் வர்க்கத்தைப் (n^2ஐ) பொறுத்திருக்கும். வேறுவிதமாகச் சொன்னால், வினையில், சேர்மங்களின் இணைவுப்படி எண் இரண்டாகும். ஆயினும் வாயு நிலையில் ஒரு மூலக்கூறெண்ணைக் கொண்ட வினைகள் எத்தனையோ உள்ளன. இச் சிக்கலுக்கான காரணத்தைக் காண்போம்.

நைட்ரஜன் பென்ட்டாக்சைடு சிதைவுறுவதைப் போன்ற பல, ஒரு மூலக்கூறெண்ணைக் கொண்ட வினைகளில், மோதல் களின் மூலமாக, வேண்டிய ஆற்றலைப் பெற்ற வினைபடு மூலக் கூறுகள் சிதைவுறுவதற்கு முன்பு கணிசமான அளவு கால தாமதமேற்படுவதாக ஒரு புதுக் கருத்துத் தெரிவிக்கப்பட்டது. உட்கொள்ளப்பட்ட ஆற்றலை வினைக்குத் தனிச் சிறப்புப் பண்பான கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருள் உருவாகுவதால் தான், இக் காலதாமதமேற்படுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. ஆற்றலைப் பெற்ற நேரத்திலிருந்து மூலக்கூறுகள் சிதைவுறும் நேரம் வரையுள்ள இடைக் காலத்தில், வேறொரு மூலக்கூறுடன் மோதிப் பெரும்பான்மையான ஆற்றலை இழக்கவும் கூடும். இவ்விதம் நடந்தால் அம் மூலக்கூறு சிதைவுறாது. கூடுதலான அடர்வு நிலைகளில் அல்லது அழுத்த நிலைகளில் இவ்விதமான கிளர்வு குறை மோதல்கள் (deactivating collisions) பெருமளவில் நிகழ்வதற்கு வாய்ப்புகள் அதிகம். ஆகையால், வேண்டிய அளவு ஆற்றலைப் பெற்ற மூலக்கூறுகளில் ஒரு பாகம்தான் வினையை நிகழ்த்துவதில் வெற்றி பெறுகின்றன. இங்கு விவரித்துள்ள கருத்துகளைக் கணிதமுறையிலாராயும்பொழுது,

வாயுவினடர்வு உயர்ந்த நிலையில், வினையின் வேகம் இவ்வடர்வுக்கு நேர்விகிதச் சமமாயிருப்பதால், இவ்வினை முதல் வகையெனக் காட்டுகிறது. அடர்வு குறைந்த நிலையில், கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகள், மற்ற மூலக்கூறுகளுடன் மோதும் வாய்ப்புக் குறைவதால், கிளர்வு குறை மோதல்களும் குறைந்து விடுகின்றன. இந்நிலையில் வினையின் வேகம் அடர்வின் வர்க்கத்திற்கு நேர்விகிதச் சமமாயிருக்கும். அதாவது இரண்டாவது வகை வினையாகும். ஆகையால், முதல் வகை வினை குறைந்த அடர்வுநிலைகளில் இரண்டாவது வகை வினையாக மாறுகிறது. செய்முறைகளில் இம் முடிவு நிரூபிக்கப்பட்டது.

அயனி வினைகளும் உப்பின் விளைவும்
(Ionic Reactions and Salt effects)

வேதி வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிப்பதற்கு, கிளர்வுற்ற இடைநிலைக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தும் முறை, அயனிகள் செயல்படும் வினைகளில் மின்பகு பொருள்களினாலேற்படும் விளைவுகளைப் புரிந்துகொள்ள உதவுகிறது. A, B என்ற இரு வினைபடு பொருள்களில் ஏதாவது ஒன்று அயனியாக யிருப்பதாகக் கொள்வோம். முதற்கண் X என்ற கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளுண்டாகிப் பிறகு அது சிதைவுற்று விளைபொருள்களைக் கொடுக்கும் வினையைக் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாடுகளால் காட்டலாம்.

$$A + B \overset{k_K}{\rightleftharpoons} X \longrightarrow \text{விளைபொருள்கள்.}$$

வினையின் வேகம், அதாவது விளைபொருள்கள் உண்டாகும் வேகம் கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளின் அடர்வைப் பொறுத்திருக்கிறது.

$$\text{வினையின் வேகம்} = k_x\, C_x \qquad (1)$$

இங்கு k_X என்பது வேக மாறிலியையும் C_X என்பது இடைநிலைப்பொருளின் அடர்வையும் குறிக்கின்றன. வினைபடு பொருள்களும், இடைநிலைப் பொருள்களும் இயக்கம் சார்ந்த சமநிலையிலிருப்பதால் இச் சமநிலையின் மாறிலியான Kயின் மதிப்பைக் கீழ்வரும் சமன்பாடு கொடுக்கிறது.

$$K = \frac{a_X}{a_A \cdot a_B} = \frac{C_X}{C_A \cdot C_B} \cdot \frac{f_X}{f_A \cdot f_B} \qquad (2)$$

இங்கு a_X, a_A, a_B என்பன முறையே X, A, B ஆகிய பொருள்களின் கிளர்ச்சிகளையும், f_x, f_A மற்றும் f_B ஆகிய எண்கள், முறையே X, A மற்றும் B ஆகிய பொருள்களின் வினை வலிவு எண்களையும் குறிக்கின்றன.

C_X-ன் மதிப்பை இரண்டாவது சமன்பாட்டில் புகுத்தியும், k_O என்ற மற்றொரு மாறிலியின் மதிப்பு k_x K என்றும் எடுத்துக்கொண்டால், கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\text{வினையின் வேகம்} = k_x C_x \text{ ஆகையால் } C_x = \frac{\text{வினையின் வேகம்}}{k_x}$$

$$\text{மற்றும் } k_o = k_x \,.\, K \text{ அல்லது } K = \frac{k_O}{k_x}$$

ஆகையால்,

$$\frac{k_O}{k_x} = \frac{C_x}{C_A\, C_B} \cdot \frac{f_x}{f_A f_B} = \frac{\text{வினையின் வேகம்}}{k_X\, C_A\, C_B} \cdot \frac{f_X}{f_A\, f_B}$$

அல்லது,

$$\text{வினையின் வேகம்} = \frac{k_O}{k_X} \cdot k_X\, C_A C_B\, \frac{f_A\, f_B}{f_X}$$

$$= k_O \left\{\frac{f_A\, f_B}{f_X}\right\} C_A\, C_B$$

A, B ஆகிய இரு வினைபடு பொருள்களில், சேர்மங்களின் இணைவுப்படி இரண்டு கொண்ட சாதாரண வேதி வினையின் இயக்க இயல் சமன்பாடாவது,

$$\text{வினையின் வேகம்} = k_2 C C_B$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளிலிருந்தும், செய்முறையிற் கண்ட நியம வேகமான kயின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம் :

$$k = k_O \left(\frac{f_A\, f_B}{f_X}\right)$$

இரு புறங்களுக்கும் மடக்கையெடுத்தால்,

$$\log \frac{k}{k_O} \quad \log \frac{f_A\, f_B}{f_X} \text{ ஆகும்.}$$

வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலையில், வினைவலிவு எண்களைக் கொண்ட பின்னத் தொடரின் மதிப்பு ஒன்றுவதால், அதன் மடக்கையின் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. ஆகையால், வரம்பு கடந்த நீர்த்த நிலையில் k_0யின் மதிப்பு A, B ஆகிய வினைபடு பொருள்களின் நியம வேகமாகிறது. ஆனால், நடைமுறையில் கரைசலின் அயனித் திறனைப் பொறுத்து $\frac{f_A f_B}{f_X}$யின் மதிப்பு மாறுவதால், வினையின் வேகமாறிலியும், மாறுமென எதிர் பார்க்கலாம். இம்முடிவைத்தான் அயனிகள் பங்கு கொள்ளும் வினைகளில் 'உப்புகளின் முதல்நிலை விளைவு' (Primary Salt Effect) என்று கூறுவது.

டிபை, ஹக்கல் ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும், நீர்த்த நிலைக் கரைசலிலுள்ள அயனிகள் வினை வலிவு எண்களைக் குறிக்கும் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி, மேற்சொன்ன விளைவுகளின் தன்மைகளைக் கண்டார்கள். 25°C வெப்ப நிலையில் இச் சமன்பாடாவது $\log \frac{f_A f_B}{f_X} = -0{\cdot}509 \left(Z_A^2 + Z_B^2 + Z_X\right) \sqrt{\mu}$

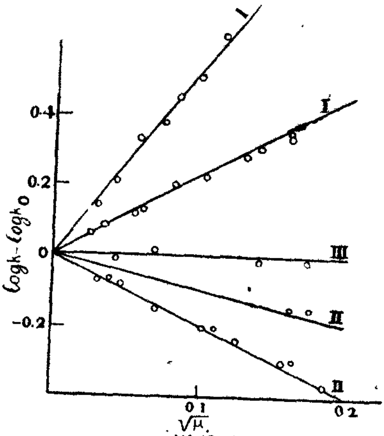
இங்கு Z_A, Z_B, Z_X என்பன, முறையே A, B, X இவைகளின் மின்னேற்றங்களாகும்.

பிறகு $Z_A = Z_A + Z_B$. ஆகையால், மேற்குறித்த சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்: $(Z_X^2 = Z_A^2 + Z_B^2 + 2Z_A Z_B)$

$$\log \frac{f_B f_B}{f_X} = 1{\cdot}018 Z_A Z_B \sqrt{\mu}\ .$$

முந்திய சமன்பாட்டுடன் இச் சமன்பாட்டையும் சேர்த்தால் $\log \frac{k}{k_0} = 1{\cdot}018\, Z_A Z_B \sqrt{\mu}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. ஆகவே, A, B ஆகிய வினைபடு பொருள்களுடன் நடுநிலை மின்பகு பொருள்களை அதாவது KCl போன்ற உப்பைக் கலந்து வினையின் வேகமாறிலியான kஐப் பல அயனித்திறன்களில் அளந்தறிந்து $\log \frac{k}{k_0}$ ஐயும் $\sqrt{\mu}$ ஐயும் அச்சுகளாக்கி வரைந்தால், நேர்கோடு கிடைக்கவேண்டும். அதன் சரிவு $= 1{\cdot}018\ Z_A Z_B$ ஆகும்.

வினைவேகச் சமன்பாட்டின்படி, வினைவேக மாறிலியின் மதிப்பு அயனித் திறனை ஒட்டி மாறுவது, $Z_A Z_B$ ஆகிய இரு அயனிகளினுடைய மின்னேற்றங்களின் பெருக்குத் தொகையின் அளவையும் குறியையும் பொறுத்திருக்கிறது. $Z_A Z_B$ யின் மதிப்பு நேர்க் குறியுடைதாயிருப்பின் அதாவது A B ஆகிய இரு அயனிகளும் நேர்க்குறியைக் கொண்டாவது அல்லது எதிர்க் குறியைக் கொண்டாவது இருப்பின், அயனித் திறனின் மதிப்பு உயர k-யின் மதிப்பும் உயரும் (வரைகோடு I, படம் 66). இரு வினைபடு பொருள்களில் ஒன்று நடுநிலையான மூலக் கூறுனால், $Z_A Z_B$ யின் மதிப்பு பூஜ்யமாவதால் அயனித்திறனின் மதிப்புக்கும், kயின் மதிப்புக்கும் எவ்விதத் தொடர்பு மிராது (வரை கோடு III). முடிவாக $Z_A Z_B$ யின் மதிப்பு எதிர்க்குறியுள்ளதாயிருப்பின், அதாவது இரண்டிலொன்று எதிர்க்குறியுள்ள அயனியாயிருப்பின் அயனித் திறனின் மதிப்பு உயர, k-யின் மதிப்புக் குறையும் (வரைகோடு II). படத்தில் பல வகையான அயனிகளின் வினைகளை வரைகோடுகள் காட்டுகின்றன.



படம் 66

சங்கிலித் தொடர் வினைகள் (Chain Reactions)

சங்கிலித் தொடர் வினைகள் எனச் சொல்லும் வினைகளில் தனி வகையான அடுத்தடுத்துச் செயல்படும் வினைகளைச் சந்திக்கலாம். ஹைட்ரஜன் மற்றும் குளோரின் வாயுக்களின் கலவையில், குளோரின் அணுக்களைப் புகுத்தினாலும், அல்லது வெப்பநிலை மாற்றத்தால் அல்லது வேறு காரணங்களால் குளோரின் அணுக்களை உண்டாக்கினாலும் அதிவேகமாகச் செயல்படும் இருவினைகள் தொடர்ந்து நடக்கின்றன. சோடிய உலோக ஆவியைப் புகுத்தினால் கீழ்வரும் வேதிச் சமன்பாட்டின்படி, குளோரின் அணுக்களுண்டாவதால், மேற்சொன்ன முடிவுகளேற்படுகின்றன.

$$Na + Cl_2 \longrightarrow NaCl + Cl$$

ஆகையால், அதிவேகமாக அடுத்தடுத்து நிகழும் இரு வினைகளாவன :

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H; \quad H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$$

இவ்விரு வினைகளின் மூலமாக ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறும் ஒரு குளோரின் மூலக்கூறும் இணைந்து இரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. மற்றும் இவ்வகை வினைகளை மீண்டும் தூண்டுவதற்கு, ஒரு குளோரின் அணுவும் தோன்றியிருக்கிறது. ஆகவே, சில குளோரின் அணுக்களைப் புகுத்துவதனால், அவைகள் இவ் வினைகளைத் தொடக்கிவைத்து, மீண்டும் மீண்டும் செயல்பட்டு வினைபடு பொருள்கள் முற்றிலும் தீர்ந்துபோகும் வரை செல்கின்றன. இப்படி அடுத்தடுத்துப் பலமுறை நிகழும் வினைக்குச் சங்கிலித் தொடர் வினை எனப் பெயர். ஆனால், முதலில் பார்க்குமிடத்து, ஹைட்ரஜனும் குளோரினும் முற்றிலும் தீரும்வரை இவ் வினை நடக்குமெனத் தோன்றினும், சில காரணங்களால் இச் சங்கிலித் தொடர் அறுந்து வினை செயல்படாது நிற்பதற்குமிடமுண்டு. மேலே குறிப்பிட்ட வினையில் சங்கிலித் தொடரைக் கொண்டு செல்லும் பொருள்களான (Chain Carriers) ஹைட்ரஜன் அணுவும் குளோரின் அணுவும் கீழ்க்கண்ட ஏதாவதொரு காரணத்தால் விலக்கப்பட்டால் வினை தேங்கி நின்றுவிடுகிறது./

$$2H \longrightarrow H_2\,;\ 2Cl \longrightarrow Cl_2\,;\ H + Cl \longrightarrow HCl$$

எல்லாச் சங்கிலித் தொடர் வினைகளும் கீழ்க்கண்ட மூன்று நிலைகளில் செயல்படுகின்றன: (1) துவக்கம் (initiation), (2) பரவுதல் (propagation) (3) முடிதல் (termination). சங்கிலித் தொடரை அணுக்கள் அல்லது தனி உறுப்புகள் (free radicals) தொடங்கி வைத்து, பிறகு கொண்டு செல்கின்றன. கலத்தின் சுவர்களில் அல்லது ஏதாவது திடப்பொருளின் புறப்பரப்பில் இவைகள் எளிதில் அழிந்து, வினைக்கு முடிவு ஏற்படுகிறது. சங்கிலித் தொடரைக் கொண்டு செல்லும் அணுக்கள் திடப் பொருளின் பரப்பில் கவரப்படுகின்றன. இத திடப் பொருள் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்பட்டு அணுக்களை இணைய வைக்கும். மற்றும் அணுக்கள் இணையும்போது உண்டாகும் ஆற்றலைச் சுவர் சிதறடித்துவிடுகிறது. ஆகையால், நொறுங்கிய கண்ணாடித்துண்டுகள் அல்லது சிலிக்காவை வினை செயல்படும் கலத்தில் சேர்த்தால், தொடர்வினை முடிவுறுவதற்குரிய சூழ்நிலை

யேற்படுவதால், வினையின் வேகம் வெகுவாகக் குறைகிறது. பொதுவாகக் கலத்தின் உட்புறப் பரப்பிற்கும், பருமனுக்குமுள்ள விகிதத்தை உயர்த்தும்போது வினையின் வேகம் குறைந்தால், சங்கிலி வினைத்தொடர் செயல்படுகிறது என்றும், வினையின் முடிவு கலத்தின் சுவரில் நிகழ்கிறது என்றும் கொள்ளலாம். ஆனால், வாயுவினிடையிலேற்படும் சில வேதி மாற்றங்களினால் தான் சில சங்கிலித் தொடர் வினைகள் முடிவுறுகின்றன. இவ் வகை வினையில், வாயுவின் அழுத்தத்தை உயர்த்தினால், மூலக் கூறுகளினிடையேற்படும் மோதல்களின் எண்ணிக்கையை உயர்த்துவதன் மூலம், வினையின் வேகம் குறைகிறது. வாயுவில் சங்கிலித் தொடர் வினையைச் சுட்டுவதற்கு மற்றொரு முறை யாவது, நைட்ரிக் ஆக்சைடு போன்ற சில பொருள்கள் மிகக் குறைந்த அளவிலிருப்பினும் வினையின் வேகத்தை ஏறத்தாழ நூறு பங்கு குறைக்கின்றன. சாதாரணமாகச் சங்கிலித் தொடரைக் கொண்டு செல்லும் அணுக்களை அல்லது தனி உறுப்புகளைத் தடுப்புப் பொருள்கள் (inhibitors) விலக்கி விடுகின்றன.

ஹைட்ரோ கார்பன், கார்பன் மானாக்சைடு, ஹைட்ரஜன், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு போன்ற பொருள்களை, ஆக்ஸிஜ னேற்றம் செய்யும் வினைகள் சங்கிலித் தொடர் வினைகளாகச் செயல்படுகின்றன. ஹைட்ரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் சுமார் 500° அல்லது 600° வெப்ப நிலையில் இணைந்து, நீரைக் கொடுக்கும் வினை, ஹைட்ரஜன் அணுக்கள், ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள், ஹைட்ராக்சில் உறுப்புகள் முதலியன கொண்டு செல்லும் பொருள்களாகச் செயல்படும் சங்கிலித் தொடர் வினையாகும்.

பல அங்ககப் பொருள்கள், வெப்பத்தால் சிதைவுறும்போது தனி உறுப்புகள் கொண்டு செல்லும் பொருள்களாகச் சங்கிலித் தொடர் வினைகளில் செயல்படுகின்றன. கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாடு இவ்வகைக்கு ஓர் எளிய உதாரணமான வெப்பத்தால் சிதைவுறும் அசட்டால் டிஹைடைக் காட்டுகிறது.

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

இங்கு மீத்தைல் உறுப்புகள் சங்கிலித் தொடரைக் கொண்டு செல்பவைகளாகச் செயல்படுகின்றன. இவ் வினையைச் சாதா ரணமாக 500°C வெப்பநிலைக்கு மேல் செயல்புரிய விட்டால்

தான், வேண்டிய அளவு மீத்தைல் உறுப்பு உண்டாகி, சங்கிலித்தொடரைப் பரப்பும். ஆயினும், அசோமீத்தேனைச் (Azomethane) சேர்த்தால் 300°C வெப்பநிலையில், அசட்டால் டிஹைடு சிதைவுறுகிறது. இவ்வெப்ப நிலையில் அசோமீத்தேன் சிதைவுற்று, மீத்தைல் உறுப்புகளைக் கொடுக்க, அவைகள் வினை வேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுகின்றன.

அசட்டால் டிஹைடு வெப்பத்தால் சிதைவுறும் வினையின் முதல்படி, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் காட்டியது போல உள்ளதாக நம்பப்படுகிறது.

$$CH_3\,CHO \longrightarrow CH_3' + \cdot CHO \text{ (துவக்கம்)}$$

·CHO என்னும் உறுப்பு தன் நிலையற்ற தன்மையால், உடனே சிதைவுற்று ஹைட்ரஜன் அணுவாகவும், கார்பன் மானாக்சைடாகவும் மாறுகிறது. ஆனால், மீத்தைல் உறுப்பு, சங்கிலித்தொடர் வினைகளைக் கொண்டு செல்லப் பயன்படுகிறது.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3' + CH_3\,CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3\,CO' \\ CH_3\,CO' \longrightarrow CO + CH_3' \end{array}\right\} \text{ (பரவுதல்)}$$

ஒரு மூலக்கூறு அசட்டால் டிஹைடைச் சிதைவுறச் செய்து மீண்டும் மீத்தைல் தனியுறுப்பு வெளியாகிறது. இரு மீத்தைல் உறுப்புகள் ஒன்று கூடி, ஈத்தேன் உண்டாவதன் வழியாக முடிவு ஏற்படுகிறது.

$$CH_3' + CH_3' \longrightarrow C_2\,H_6 \text{ (முடிதல்)}$$

வேதிவினைகள் நிகழும்பொழுது, தனியுறுப்புகளுண்டா வதைப் பல்முறைகளில் சோதிக்கலாம். எலக்ட்ரான் நிரல் முறை (electronic spectra), பொருண்மை நிரல் முறை (mass spectra) முதலிய முறைகளைப் பயன்படுத்தலாம். அங்ககத் தனியுறுப்பு களைக் கண்டறிய, முகம் பார்க்கும் கண்ணாடியைப் போன்ற காரீயம், நாகம், ஆர்சனிக் அல்லது ஆன்டிமனி போன்ற தனிமங்களைக் கண்ணாடிக் குழாயினுள், சிறு அளவில் பூசி, தனியுறுப்புகளைக் கொண்ட வாயுவைச் செலுத்தினால் உருப்பளிங்கு போன்ற பூச்சு மறைந்துவிடும். வெளிவரும் வாயுவில் மேற்கண்ட உலோக அங்ககச் சேர்மங்கள் கலந்திருப் பதைச் சோதனை முறையிலறியலாம்.

ஒளி வேதியியல்
(Photochemistry)

சுமார் 8000 A முதல் 2000 A வரை அலை நீளத்தைக் கொண்டவைகளான, வெளிப்படையாகப் பார்க்கக்கூடியதும் புற ஊதா நிறமுள்ளதுமான கதிர்களை (Ultraviolet rays) வினை பொருள்களின் மேல் செலுத்தினுலேற்படும் விளைவுகளை ஆராய்வதுதான் ஒளி வேதியியல் எனப்படும். தொகுப்பு (Synthesis), சிதைவுறுதல் (Decomposition) பல் பகுதிச் சேர்த்தல் (Polymerization) ஐசோமர் மாற்றம் (Isomeric change), ஆக்ஸிஜனேற்றம், ஆக்ஸிஜனிறக்கம் போன்ற வேதிவினைகளைக் கதிர்களைச் செலுத்திச் செயல்படுத்தலாம்

கதிர்கள் உட்பட்டு மறைதல்
(Absorption of radiation)

வேதி மாற்றத்திற்கும், உட்கொள்ளப்பட்ட ஒளி ஆற்றலுக்கும் ஒளி வேதி வினையில், ஏதாவதொரு தொடர்பு இருக்க வேண்டுமென எதிர்பார்க்கலாம். இவ்வகைத் தொடர்பை கிராட்டஸ் டிரேப்பர் (Grothuss-Draper) விதி வெளிப்படுத்துகிறது. அவ் விதியாவது, 'வினைபடும் அமைப்பு உட்கொண்ட கதிர்கள் மட்டும்தான் வேதிமாற்றங்கள் நிகழ்வதற்கு உடந்தையாயிருக்கின்றன.' உட்கொண்ட ஒளி ஆற்றல் வேதி மாற்றத்துக்குக் காரணமாயிருப்பினும், அவ்வொளி ஆற்றல் முழுமையும் இக் காரியத்துக்குப் பயன்படுகிறது எனச் சொல்ல முடியாது. மற்றும் உட்கொள்ளப்பட்ட ஒளி ஆற்றல் வேதிமாற்றத்தைத் தூண்டாமலுமிருக்கலாம். சில அமைப்புகளில் உட்கொள்ளப்பட்ட ஒளி ஆற்றல் முழுமையும் அல்லது ஒரு பகுதி, வெப்ப ஆற்றலாக மாறுகிறது. மற்றும் சில அமைப்புகளில் உட்கொள்ளப்பட்ட ஒளி அதே அளவு அல்லது வேறோர் அளவு கொண்ட அதிர்வு எண்ணுள்ள (frequency) ஒளியாக வெளிப்பட்டுவிடுகிறது. இவ்வகையாக ஒளியை உட்கொண்டு உடனே வெளியிடும் முறைக்கு உறிஞ்சி ஒளி வீசல் (fluorescence) எனப் பெயர்.

ஒளி - வேதிமாற்றம் சரிநிகர் மதிப்பு விதி
(Law of the Photochemical Equivalent)

ஐன்ஸ்டீன் என்னும் பிரபல விஞ்ஞானியால் வெளியிடப்பட்ட ஒளி - வேதிமாற்றம் சரிநிகர் மதிப்பு விதி, ஒளி

வேதியியலின் முன்னேற்றத்திற்குப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இவ் விதியாவது 'ஒளிவழி வேதிவினையில் ஈடுபடும் ஒவ்வொரு மூலக்கூறும், செயல்படுவதற்கு ஒவ்வொரு குவான்ட்டம் ஒளி ஆற்றலைத்தான் உட்கொள்கின்றன.' ஒளிக்கதிர்களின் ஆற்றல் அவைகளின் அதிர்வு எண்களைப் பொறுத்திருப்பதால், வெவ்வேறு கதிர்களைச் செலுத்துவதால், வெவ்வேறு அளவுள்ள ஆற்றலை வினைபடு பொருள்கள் உட்கொள்கின்றன. ஒவ்வொரு வகை ஒளிக்கதிருக்கும் தொடர்புள்ள ஆற்றலைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் கணக்கிடலாம்:

$$E = h\,v\,;\; v = \frac{C}{\lambda}\,.$$

இங்கு h — பிளாங்க்கின் மாறிலி (Planck's Constant); v — ஒளியின் அதிர்வு எண்; C - ஒளி வேகம்; λ - ஒளியின் அலை நீளம்; E - ஒளி ஆற்றல்.

குவாண்டம் விளைச்சல் அல்லது திறன்
(The Quantum Yield or Efficiency)

ஒளி வேதிவினையின் முடிவை, வினையின் குவான்டம் விளைச்சல் அல்லது திறனைக் கொண்டு வெளியிடுவது வழக்கம். ஒரு குவான்டம் ஒளிக்கதிரை உட்கொண்டு, வினையில் செயல்படும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை வினையின் குவான்டம் திறன் எனக் குறிக்கப்படும். ஆகையால், ஒளியை உட்கொள்ளுவதால் மட்டும் வேதிமாற்றமேற்படுவதாகக் கொண்டால், ஒரு மூலக்கூறு ஒரு குவான்டம் ஆற்றலை உட்கொண்டு வேதி மாற்றத்திற்குட்படுவதால் எல்லா ஒளி வேதிவினைகளிலும் குவான்டம் திறன் ஒன்றாகத்தானிருக்கவேண்டும். ஒளி வேதி மாற்றங்களில் குவான்டம் திறனைச் சோதனைகளின் வழியாக அளந்தறிவது ஒரு முக்கியமான முறையாகும். கீழ்வரும் சமன்பாடு குவான்டம் திறனைக் குறிக்கிறது :

$$\text{குவான்டம் திறன்} = \frac{\text{செயல்படும் மூலக்கூறுகளின் தொகை}}{\text{உட்கொள்ளப்பட்ட குவான்டம்களின் தொகை}}$$

$$\text{Quantum yield} = \frac{\text{number of molecules reacting}}{\text{number of quanta absorbed}}$$

அளவறி முறைகளால், வினையில் செயல்படும் மூலக்கூறு களின் தொகையைக் கணக்கிடலாம். ஒளியின் ஆற்றல் அதன் அதிர்வு எண்ணைப் பொறுத்திருப்பதால், ஒளி வேதிவினை சோதனைகளில் குறிப்பிட்ட அலை நீளத்தையுடைய ஒளியை, அதாவது மானோகுரோமாட்டிக் (monochromatic) ஒளியைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

கீழ்வரும் பட்டியலில், பல வகையான ஒளி வேதிவினைகளின் குவான்டம் திறன்கள் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.

வினை	அலை நீளம் ஆங்ஸ்ட்ராங் அலகில்	குவான்டம் திறன்
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	2070—2820	2
$2HBr \longrightarrow H_2 + Br_2$	2070—2530	2
$H_2 + Cl_2 + \longrightarrow 2HCl$	~ 4000	~ 10^5

விதியில் கண்டபடியில்லாமல் குவான்டம் திறன் மாறு படுகின்றன.

ஐன்ஸ்டீன் விதியை விட்டு விலகி நிற்கும் சோதனை முடிவு களைக் கீழ்க்கண்டவாறு எளிய முறையில் தெளிவுபடுத்தலாம். வினையில் ஒளியை உண்மையாக உட்கொள்ளும் செயலுக்கு முதல்நிலைச் செயல் (Primary process) எனப் பெயர். இச் செயலுக்கு ஐன்ஸ்டீன் விதி பொருந்துகிறது என்பது இப்பொழுதுள்ள கருத்தாகும். முதல்நிலைச் செயலில் ஒவ்வொரு குவான்டம் கதிருக்கும் ஒவ்வொரு வினைப் பொருளின் மூலக்கூறு வேதி மாற்றமடைகிறது. முதல்நிலைச் செயலின் வினை பொருள்கள் அடுத்து வரும் பிந்திய செயல்களான (secondary process) வெப்பஞ் சார்ந்த அல்லது இருட்டில் நடக்கும் வினை களில் வினைபடு பொருள்களுடன் ஈடுபடுகின்றன. இதன் காரணமாக ஒரு குவான்டம் கதிரை உட்கொள்வதால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வினைபடு பொருள் மூலக்கூறுகள் வேதி மாற்றமடைகின்றன. வேறு வகையிற் சொன்னால், முதல் நிலைச் செயலுக்குக் குவான்டம் திறன் ஒன்றாக இருப்பினும், மொத்தமாக வினையிலேற்படும் விளைச்சல் வேறாக இருக்கு மென்பது தெரிகிறது.

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு-ஹைட்ரஜன் புரோமைடு சிதைவுகள்
(Decomposition of Hydrogen Iodide and Hydrogen Bromide)

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு ஒளிவழி சிதைவுறும் வினையை 2070, 2530, 2820 ஆங்ஸ்ட்ராங் அலை நீளமுள்ள ஒளிக்கதிர்களைச் செலுத்தி ஆராயப்பட்டது. குவான்டம் திறன் ஏறத்தாழ 2 ஆகக் காணப்பட்டது. ஒளி ஆற்றலை உட்கொண்ட மூலக்கூறு, பிறகு சிதைவுற வேண்டும். முதல்நிலை ஒளி வேதி மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$HI + h\nu \longrightarrow H + I$$

$h\nu$ என்பது ஐன்ஸ்டீன் விதிப்படி ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு உட்கொள்ளும் ஒரு குவான்டம் ஆற்றலைக் குறிக்கிறது. ஹைட்ரஜன் மற்றும் அயோடின் அணுக்கள் அடுத்து, பிந்திய நிலை செயல்களுக்காளாகின்றன (secondary processes).

அவைகளாவன :

$$H + HI \longrightarrow H_2 + I ; I + I \longrightarrow I_2.$$

முழுமையின் ஒளிவழி வினையின் முடிவு இரு செயல்களையும் கூட்டுவதால் கிடைக்கும். அதாவது,

$$2HI + h\nu \longrightarrow H_2 + I_2$$

ஒரு குவான்டம் ஆற்றலை யுட்கொண்டு இரு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு மூலக்கூறுகள் சிதைவுறுகின்றன. சோதனையில் கண்ட முடிவுக்கு இவ்வகையில் காரணம் காட்டலாம். ஆனால், ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வெப்பத்தால் சிதைவுறும் வினையில் இடையில் அணுக்கள் தோன்றாமல், இரண்டு மூலக்கூறுகள் செயல்பட்டு, வினை பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன. ஹைட்ரஜன் புரோமைடு ஒளிவழிச் சிதைவுறும் வினை, ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் வினையைப் போலவே செயல்படுகிறது.

ஹைட்ரஜன் — உப்பீனிகள் வினைகள்

வெளிப்படையாகப் பார்க்கக்கூடிய அல்லது புற ஊதா நிறமான 5460A அலை நீளத்துக்குக் குறைவாக உள்ள, ஒளிக் கதிர்களை, ஹைட்ரஜன் மற்றும் குளோரின் வாயுக் கலவையில் செலுத்தினால், விந்தையான முடிவேற்படுகிறது. மிகவும் ஆற்றல் வாய்ந்த கதிர்கள் 4785A அலைநீளத்துக்குக் குறைவா யிருக்கின்றன. இவ் வினையின் குவான்டம் திறன் மிகமிக

அதிகமாயிருக்கின்றது. சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்துச் சிறிது மாறினும், அதன் மதிப்பு 10^4-லிருந்து 10^6 வரையுள்ளது.

ஒரு குவான்டம் ஆற்றலையுட்கொண்டு ஒரு குளோரின் மூலக்கூறு அணுக்களாகப் பிரிவதுதான் முதல்நிலைச் செயலாகும்.

அதாவது, (1) $Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl + Cl$

இச் செயலையடுத்துக் கீழ்க்கண்ட வினைகள் வெகு வேகமாகச் செயல்படுகின்றன.

(2) $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$

(3) $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$.

இரண்டு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு உண்டாகிய பின் 3ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டிய வினையில் உண்டாகும் குளோரின் அணு 2ஆவது மற்றும் 3ஆவது ஆகிய சமன்பாடு களில் காட்டிய வினைகளைத் திரும்பத் திரும்பச் செயல் படுவதற்குத் தூண்டுவதால் சங்கிலித் தொடர் வினை பரவுகிறது. ஆகையால், 2, 3ஆவது சமன்பாடுகளில் காட்டிய வினைகள் திரும்பத்திரும்பச் செயல்படுவதால், ஒரு குவான்டம் ஆற்றலை யுட்கொண்டு வினை தொடங்கிவிட்டால், மிக மிக அதிகமான ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகள் உண்டாவதைக் காண்கிறோம். சோதனைகளில் கண்ட குவான்டம் விளைச்சல் வெகு அதிகமாக இருப்பதற்கு இதுதான் காரணம்.

சங்கிலி வினைத்தொடரின் நீளத்தை அதாவது, 2ஆவது 3ஆவது சமன்பாடுகளில் காட்டிய வினைகள் எத்தனை தடவைகள் நிகழுகின்றன என்பதை ஹைட்ரஜன் அல்லது குளோரின் அணுவை விலக்கி, சங்கிலித் தொடருக்கு முடிவு ஏற்படு முன் அளந்து ஹைட்ரஜனும் குளோரினும் இணையும் ஒளிவேதி வினையின் குவான்டம் திறனைக் கணக்கிடலாம். பெரும் பாலும் சங்கிலித் தொடர் அறுந்துபோவதற்கு வழி செய்வது, இரு குளோரின் அணுக்கள் இணைந்து ஒரு குளோரின் மூலக்கூறு உண்டாகும் வினைதான் எனத் தோன்றுகிறது. இவ் வினை வாயுவினிடையிலாவது அல்லது கலத்தின் சுவர்களிலாவது நிகழலாம். இவ்விரு இடங்களில் எங்கு அதிகமாக நிகழ்கிறது என்பதைச் சூழ்நிலைகள் நிர்ணயிக்கின்றன. சங்கிலித் தொடர் முடிவுறுவது இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒன்று சேர்வதாலும் அல்லது ஹைட்ரஜன் அணுவும், குளோரின்

அணுவும் இணைவதாலும் ஏற்படலாம் என்று தோன்றும். ஆனால், இப்படி நிகழ்வதில்லை. 2ஆவது 3ஆவது சமன்பாடு களில காட்டிய வினைகளின் வேகம் வெகு அதிகமாயிருப்பதால் ஹைட்ரஜன் அணுவின் அடர்வு, வாயுவில் மிகக் குறைவாயிருக் கும். ஆகையால், கீழ்க்கண்ட இரு வினைகளின் வேகமும் மிகக் குறைவாயிருக்கும்.

$$2H \longrightarrow H_2; \quad H + Cl \longrightarrow HCl$$

குளோரின் அணுக்கள் சுவர்களின் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி யின் காரணமாகக் கவரப்படுகின்றன. இவ் வினை தாமதமாக நிகழ்கிறது. பிறகு கவரப்பட்ட இரு குளோரின் அணுக்கள் அதிவேகமாக இணைந்து குளோரின் மூலக்கூறைக் கொடுக்கிறது. ஆகையால், முதல் வினையைக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது குளோரின் அணுக்களைப் பொறுத்தவரை இது ஒரு முதல் வகை வினையாகிறது.

(4a) $Cl \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_2$ (சுவரில்)

வாயுவினிடையில் குளோரின் அணுக்கள் இணைந்து மூலக் கூறைக் கொடுப்பது, சேர்மங்களின் இரண்டாவது இணைவுப்படி வினையாகும்.

(4b) $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$ (வாயுவில்)

ஆகவே, ஹைட்ரஜனும் குளோரினும் ஒளிவழி இணையும் வினையின் வேகம் (4a) மற்றும் (4b) ஆகிய இரு வினைகளில் எது அதிகமாக நிகழ்கிறது என்பதைப் பொறுத்திருக்கும்.

சிறு அளவு ஆக்ஸிஜன் வாயுவைக் கலவையில் சேர்த் தாலும் ஒளிவழி வினையின் வேகம் கணிசமாகக் குறைகிறது. சங்கிலித் தொடர் வினையைத் துவக்குவது, கொண்டு செல்வது போன்ற செயல்களை நிர்ணயிக்கும் 1, 2, 3 ஆகிய வினைகள் மாறுவிடினும் சங்கிலித் தொடரின் நீளம், குவான்டம் திறன் இவைகளை நிர்ணயிக்கும், சங்கிலித் தொடரைச் சுருக்கும் (4 a), (4b) ஆகிய வினைகள் வேறுபடுகின்றன. குளோரின் அணுக் களும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும், ஆக்ஸிஜனுடன் இணைந்து, முறையே குளோரின் டைஆக்சைடையும், நீரையும் கொடுக்கக் கூடியவை. ஆகையால், சங்கிலித்தொடரைக் கொண்டு செல் லும் பொருள்களை அழிக்க மற்றும் இரண்டு வினைகள் நிகழ் கின்றன. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு உண்டாகும் வினையின் குவான்டம் திறன் ஆக்ஸிஜன் வாயு சேர்ந்ததனால் குறைவதன் காரணம் இப்பொழுது விளங்குகிறது.

சாதாரண வெப்ப நிலையில், ஹைட்ரஜனும் புரோமினும் இணையும் ஒளிவழி வினையின் குவான்டம் திறன் 0·01 என்று பார்க்கும்பொழுது பெரும் வியப்பு ஏற்படுகிறது. புரோமின் மூலக்கூறுகள் அணுக்களாகச் சிதைவுறுவது முதல் செயலாகும்.

(1) $Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br$.

இவ் வினையை அடுத்து, குளோரின் ஹைட்ரஜன் வினையைப் போலவே இங்கும் கீழ்க்காணும் 2, 3 போன்ற வினைகள் நிகழலாம்.

(2) $Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$;

(3) $Br_2 + H \longrightarrow HBr + Br$.

2ஆவது வினை குளோரினில் வெகு வேகமாக நிகழ்கிறது. ஆனால், இங்குத் தாமதமாக நிகழ்கிறது. ஆகையால், சங்கிலித் தொடர் வினையைக் கொண்டு செல்லும் பொருள் அழிவதால், சங்கிலித் தொடர் வினை நிகழாது. மற்றும் 2 ஆவது வினை ஒரு மீள்வினையாகும். ஆகையால், எதிர் வினையின் வேகம் கணிசமாக இருப்பதால், ஹைட்ரஜன் புரோமைடு உண்டாகும் வேகம் குறைகிறது. இக் காரணங்களால் இரு புரோமின் அணுக்கள் இணைந்து, புரோமின் மூலக்கூறைக் கொடுக்கும் வினை எளிதாக நிகழ்ந்துவிடுகிறது. ஆகையால், 2ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டிய வினையின் வழியாக உண்டாகும் ஹைட்ரஜன் புரோமைடின் அளவு குறைந்து இவ் வினைக்கு, குவான்டம் திறன் ஒன்றை விடக் குறைவாயிருக்க வாய்ப்பிருப்பதைக் காட்டுகிறது. சோதனை முறையின் முடிவும் இப்படியிருப்பதாக முன்னமே கண்டோம்.

ஹைட்ரஜன் வாயு, குளோரினுடனும் அல்லது புரோமினுடனும் வெப்பத்தின் வழியாக அல்லது ஒளியின் வழியாக இணையும் நுட்பம் இரு முறைகளிலும் ஒன்றே எனத் தெரிகிறது. இரு முறைகளிலும், முதல் படி உப்பீனி மூலக்கூறு அணுக்களாகப் பிரிவதுதான். ஆனால், பிரிகை புரிய உதவும் ஆற்றல் இரு முறைகளிலும் வெவ்வேறிடங்களிலிருந்து கிடைக்கிறது. வெப்ப வேதி வினையில் ஆற்றல் வெப்பம் வழியாகவும், ஒளி வேதி வினையில் ஒளி வழியாகவும் கிடைக்கிறது. ஆகையால்தான் ஒளி வேதிவினை சாதாரண வெப்ப நிலையிலும், வெப்ப வேதி வினை சுமார் 200°C வெப்ப நிலைக்கு மேலும் நிகழ்கின்றன. ஹைட்ரஜனும் அயோடினும் இணையும் வினை மற்ற இரு உப்பீனிகளுடைய வினைகளினின்றும் வேறுபடுகிறது. அயோடின் அணுக்கள் நிச்சயமாக வாயுவில் இருப்பினும், ஹைட்ரஜன்

மூலக்கூறும், அயோடின் மூலக்கூறும் நேரடியாக இணைந்து விடுகின்றன எனத் தெரிகிறது. 2ஆவது சமன்பாட்டில் காட்டிய வகையான $I+H_2 \longrightarrow HI + I$ என்னும் வினை நிகழ்வதற்கு மிக அதிகமான ஆற்றல் தேவைப்படுவதால், சங்கிலித் தொடர் வினை இங்கு நிகழ்வதற்குச் சாத்தியமில்லை. ஆகையால், $H_2+I_2 \longrightarrow 2\,HI$ என்னும் சமன்பாட்டில் காட்டிய நேரடி இணைவு இங்கு நிகழ்ந்துவிடுகிறது.

பயிற்சி

1. கீழ்க்கண்ட பட்டியலிலிருந்து, ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு நீர்க் கரைசலில் சிதைவுறும் வினை முதல் முதல் வகையைச் சேர்ந்தது எனக் காட்டு.

நேரம் நிமிஷங்களில் :	0	15	30
N :	25·4	9.83	3·81

இங்கு N என்பது குறிப்பிட்ட பருமன் ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடுடன் வினைபுரியும் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலின் பருமனாகும்.

(விடை $k_1 = 6{\cdot}328 \times 10^{-2}$; $6{\cdot}324 \times 10^{-2}$) (நாக்பூர், 1957)

2. சேர்மங்களின் இணைவுப்படி எண் ஒன்றான வினையில், தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட அளவில் பாதி வினைபுரிவதற்கு ஒரு வினாடியானால், மூன்றில் ஒரு பாகம் மிச்சமிருக்கும் பொழுது எவ்வளவு நேரமாகி இருக்கும்?

(விடை 1·59 வினாடிகள்) (ஆந்திரா, 1953)

3. அசட்டிக் அன்ஹைட்ரைடும் நீரும் இணையும் வினையில் கீழ்க்கண்ட பட்டியல் கிடைத்தது.

$t = 0$ (வினாடிகள்)	87	417	544	852
x =	0·02378	0·07748	0·08848	0·1036

a என்பது தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட அசட்டிக் அன்ஹைட்ரைடின் அளவாகும். x என்பது t வினாடிகளில் நீருடன் சேர்ந்த அளவைக் குறிக்கும். இவ் வினையின் சேர்மங்களின் இணைவுப் படியைக் கணக்கிடு.

($k = 2{\cdot}64 \times 10^{-3}$ முதல் வகை).

4. ஒரு முதல் வகை வினையின் வேக மாறிலியினளவு 1.54×10^{-3} ஆகும். தொடக்கத்திலிருந்த அளவு பாதியாவதற்குள்ள நேரத்தைக் கணக்கிடவும்.

(விடை : 7·5 நிமிஷங்கள்.)

5. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் டங்ஸ்டன் உலோகத்தை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தி அமோனியா வாயு சிதைவுற்ற வினையில் கிடைத்த விவரங்கள் பட்டியலில் தரப்பட்டிருக்கின்றன.

மி.மீ. பாதரசத்தில் அழுத்தம் :	50	100	200
பாதி வினை நிகழக்கூடிய நேரம் :	3·52	1·82	0·93

வினையில் சேர்மங்களின் இணைவுப் படியைக் கணக்கிடு.

(விடை : இரண்டாம் வகை) (பூனா, 1954.)

6. 518°C வெப்ப நிலையில், அசட்டால் டிஹைட் வாயு நிலையில் சிதைவுறும் வினையில் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது. தொடக்க அழுத்தம் 363 மி.மீ. இருக்கும்பொழுது பாதி அளவாகக் குறைவதற்குள்ள நேரம் 410 விநாடிகள். தொடக்க அழுத்தம் 169 மி.மீ. ஆக இருக்கும்பொழுது பாதி அளவாகக் குறையும் நேரம் 363 விநாடிகள். வினையில் சேர்மங்களின் இணைவுப் படி என்ன ? தொடக்க அழுத்த நிலை ஒரு வா.ம. அழுத்தமானால், பாதியளவாகக் குறைவதற்குள்ள நேரத்தைக் கணக்கிடு.

(விடை: இரண்டாம் வகை 198·4, விநாடிகள்)(உஸ்மானியா, 1954)

7. நார்மல் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் மீத்தைல் அசிடேட்டை நீரால் பகுப்பு அடையவிடப்படுகிறது (25°C வெப்ப நிலையில்). வினைப் பொருள்கள் கலவையில் தடவைக்கு 5க.செ.மீ. ஆக வெளியிலெடுத்து N/5 சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் தரம் பார்க்கப்பட்டது. இவ் வினையில் கிடைத்த விவரங்களாவன :

t விநாடிகள்	339	1242	2745	4596	∞
தரம்பார்த்த வினையில் கிடைத்த முடிவு: க.செ.மீ.	26·4	27·8	29·7	31·81	39·81

k_1-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடு.

($k_1 = 1.208 \times 10^{-4}$ / வினாடி. சராசரி மதிப்பு.)

(உத்கல், 1960)

8. 25°C வெப்ப நிலையில் $Na_2S_2O_3$ யும், CH_3I-ம் இணையும் வினையில் கீழ்க்கண்ட விவரங்கள் கிடைத்தன: அடர்வுகள் தன்னிச்சையான அலகில் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.

நேரம் (நிமிஷங்கள்)	0	4·75	10	20	35	55	100
$Na_2S_2O_3$	35·35	30·5	27·0	23·2	20·3	18·6	1·77
CH_3I	18·25	13·4	9·9	6·1	3 2	1·5	0·0

வினை, சேர்மங்களின் இரண்டாவது இணைவுப்படி கொண்டது எனக் காட்டு. வினை வேக மாறிலியையும் கணக்கிடு. (விடை: சராசரி மதிப்பு: 3.312×10^{-5} /வினாடி/அடர்வு அலகு.)

(பாட்னா, 1962.)

11. வினைவேக மாற்றம்
(Catalysis)

வினைவேக மாற்றத்தின் தத்துவங்கள்
(Criteria of Catalysis)

வினை நிகழும்போது வேதிமாற்றத்துக்குட்படாத ஒரு பொருள் இருத்தலால், வினையின் வேகம் முடுக்கப்படுமானால் **(accelerated)** அங்கு வினைவேக மாற்றமேற்படுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. வினைவேகத்தை முடுக்கப் பயன்படும் பொருளுக்கு வினைவேக மாற்றி (Catalyst) எனப் பெயர். சில சமயங்களில் சேர்த்த பொருள் வினையின் வேகத்தை எதிர் முடுக்கம் செய்துவிடுகிறது (retardation). இதை எதிர் வினைவேக மாற்றம் (negative catalysis) என்று கூறலாம். பல வகையான வினைவேக மாற்றப்பட்ட சமச்சீருள்ளதும், சமச்சீரற்றதுமான வினைகளைப் பற்றி எல்லோருக்கும் தெரியும். அவைகளில் பல வேறுபாடுகளிருப்பினும் சில பொதுவான ஒற்றுமைகள் காணப்படுகின்றன. இவ்வொற்றுமைகளைக் கவனிப்போம்.

1. வினைவேக மாற்றி, வினை முடிந்தவுடன் எவ்வித மாற்றமுமில்லாமல் நிற்கிறது. தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட அளவும் முடிவில் காணும் அளவும் சமம். ஆகையால், அதன் வெளித்தோற்றம் போன்ற பௌதிக குணங்களில் மாற்றமிருப்பினும், வேதிமாற்றமெதுவும் நிகழ்வதில்லை. உதாரணமாக, பொட்டாசியம் குளோரேட் சிதைவுற்று ஆக்ஸிஜனைக் கொடுக்கும் வினையில் பயன்படும் மாங்கனீஸ் டைஆக்சைடு தொடக்கத்தில் பெரிய படிகங்களாயினும் முடிவில் நுண்துகள்களாக மாறுகிறது. அமோனியா வாயுவை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப் பயன்படும் பிளாட்டின உலோகத்தின் புறப்பரப்புப் பழுகப்பழுகச் சொரசொரத்துவிடும். வினைவேக மாற்றியில் பௌதிக மாற்றமேற்படுவதைக் கொண்டு, வினை நிகழும் பொழுது அதன் ஒரு நிலையில் இதுவும் வேதிமாற்றத்திலீடுபட்டுப்

பிறகு மற்றொரு நிலையில் மீண்டும் வேதிமாற்றத்திற்குட்பட்டு வெளிப்படுவதாகக் கொள்ளலாம்.

2. பெரிய அளவில் வினைபடு பொருள்கள் செயல்படுவதற்குச் சிறிய அளவு வினைவேக மாற்றி போதுமானதாயிருக்கிறது. வினை நிகழும்பொழுது வினைவேக மாற்றி தீர்ந்துபோவதில்லையாதலால், சிறிதளவே போதுமானதாயிருக்கிறது. சில வினைகளில் சிறிதளவு வினைவேக மாற்றி போதுமானதாயிருப்பினும், பொதுவாகப் பல சமச்சீருள்ள வினைகளில் வினைவேக மாற்றி செயல்படும் வேகம் அதன் அடர்வு நிலையைப் பொறுத்திருக்கிறது. சமச்சீரற்ற வினைகளிலும்கூட வினைவேக மாற்றி செயல்படும் வேகம், இடப்பொருளின் புறப்பரப்பின் அளவைப் பொறுத்திருக்கும்.

3. மீள்வினைகளில், வினைவேக மாற்றி சமநிலையின் அமைப்பை மாற்றுவதில்லை. வினையின் முடிவில் வினைவேக மாற்றி முழுமையும் வெளிவருவதால் வேதி அமைப்பிற்கு அது எவ்வித ஆற்றலையும் அளிப்பதில்லை. ஆகையால், வினைவேக மாற்றி இருந்தாலும் சரி இல்லாவிடினும் சரி சமநிலையமைப்பில் எவ்வித மாற்றமுமிருக்காது. வினைவேக மாற்றியின் பங்கு சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பில் மாற்றமேற்படுத்தாமல் இச் சமநிலையமைப்பைத் துரிதமாக எட்டுதற்குத் துணை புரிகிறது என்பது வெளியாகிறது. மற்றும் சமநிலை மாறிலியானது நேர் வினைவேக மாறிலி மற்றும் எதிர் வினைவேக மாறிலிகளினுடைய விகிதமாகையால், ஒரு நல்ல வினைவேக மாற்றியானது நேர்வினை மற்றும் எதிர்வினை ஆகிய இரு வினைகளையும் சமமாகப் பாதிக்கிறது என்பதும் வெளியாகிறது.

4. வினைவேக மாற்றி வினையைத் தொடங்குவதில்லை. முன்னமே மிகத் தாமதமாகச் செயல்பட்டுக்கொண்டிருக்கும் வினையை முடுக்கிவிட்டு வேகத்தை அதிகப்படுத்துகிறது. வினைவேக மாற்றி வினைகளைத் தொடங்குவதற்கு உடந்தையாயிருக்கின்றது என்பது சில விஞ்ஞானிகளின் கருத்தாயினும், வினை மிகக் குறைந்த வேகத்தில் செயல்படுவதால், சோதனையில் அளந்தறிய இயலாத மிகச் சிறிய அளவில் வினைபொருள்கள் உண்டாகின்றன என்பது தற்காலத்தில் எல்லோராலும் ஒத்துக்கொள்ளப்பட்ட கருத்தாகும்.

ஒருபடித்தான வினைவேக மாற்றம் (Homogeneous Catalysis)

வினைவேக மாற்றிக்குட்படுத்தப்பட்ட வினைகளை இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவைகளாவன : (1) வினைபடு பொருள்

களும் வினைவேகமாற்றியும் ஒரே நிலைமையிலுள்ள அமைப்புகள்; அதாவது ஒருபடித்தான வினைவேக மாற்றம். (2) வினைபடு பொருள்களும் வினைவேக மாற்றியும் வெவ்வேறு நிலைமையிலுள்ள அமைப்புகள்; அதாவது, பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம். வாயு நிலையில் வினைவேக மாற்றிக்குட்பட்ட ஒருபடித்தான வினைகள் சாதாரணமாக அதிகமாகத் தென்படுவதில்லை. நைட்ரிக் ஆக்சைடை வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்தும் சல்ஃபர் டைஆக்சைடும் ஆக்ஸிஜனும் இணையும் காரீய அறைமுறைதான் இவ்வகைக்கு நன்கு தெரிந்த உதாரணமாகும். கார்பன் மானாக்சைடும் ஆக்ஸிஜனும் இணையும் வினைக்கும், நைட்ரிக் ஆக்சைடு வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. இவ் வினைகளைக் கீழ்க் கண்ட வேதிச் சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன:

$$\tfrac{1}{2}O_2+NO \longrightarrow NO_2 \text{ மற்றும் } NO_2+SO_2 \longrightarrow NO+SO_3$$

$$\tfrac{1}{2}O_2+NO \longrightarrow NO_2 \text{ மற்றும் } NO_2+CO \longrightarrow NO+CO_2$$

இவ்விரு வினைகளிலும் நைட்ரஜன் டைஆக்சைடு இடைநிலைச் சேர்மமாகச் (Intermediate Compound) செயல்படுகிறது.

கரைசலில் செயல்படும் ஒருபடித்தான வினைவேக மாற்றங்கள் பல நன்கு ஆராயப்பட்டிருக்கின்றன. அமிலம்-காரம் வினைவேக மாற்றம்தான் இவைகளில் மிகமுக்கியமான உதாரணமாகும். சர்க்கரையை மாற்றுவது (inversion of cane sugar), எஸ்ட்டர் நீரிடைச் சேர்மப் பிரிப்படைவது போன்ற வினைகளுக்கு ஹைட்ரஜன் அயனி வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது என்பது நெடுநாள்களாகத் தெரிந்த உண்மையாகும். இதே விதமாக குளுகோசின் மூட்டாரொட்டேஷன் (mutarotation) வினைக்கு ஹைட்ராக்சில் அயனிகள் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகின்றன. ஹைட்ரஜன் அயனிகள் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படும் பல வினைகளில், எந்த புரோட்டானிக் அமிலமும் அதாவது புரோட்டான்களை எளிதில் வெளிவிடும் தன்மையுள்ள பொருள்களும் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படமுடியும் என்பது அண்மையில் வெளியான கருத்தாகும். இதற்குப் பொதுப்படையான அமில வினைவேக மாற்றம் (General Acid Catalysis) எனப் பெயர். இதே விதமாக ஹைட்ராக்சில் அயனிகள் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படும் வினைகளை புரோட்டானை எடுத்துக்கொள்ளும் தன்மையுடைய பொருள்களான எல்லாக் காரங்களும் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படும் வினைகள் எனக் கூறலாம். இவைகளுக்குப் பொதுப்

படையான் கார வினைவேக மாற்றம் (General Base Catalysis) எனப் பெயர். குளுகோசின் மூட்டாரொட்டேஷன் மற்றும் எஸ்ட்டர் நீரிடைச் சேர்மப் பிரிப்பு போன்ற வினைகளுக்கு, அமிலங்களும் காரங்களும் ஆகிய இருவகைப் பொருள்களும் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. ஆனால், காரங்கள் அமிலங்களைவிட அதிகமான அளவு விளைவை உண்டாக்குகின்றன. பொதுப்படையான அமிலம்-காரம்-வினைவேக மாற்றம், கருத்தை அடிப்படையாக வைத்துதான், அமிலமும் காரமும் புரோட்டானை இடமாற்றம் செய்யும் பொருள்கள் என்னும் கொள்கை உருவாகியது.

அளந்தறிந்த நியம வேக மாறிலியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்:

$$k = k_o + \Sigma k_{\text{அமிலம்}} \cdot C_{\text{அமிலம்}} + \Sigma k_{\text{காரம்}} \cdot C_{\text{காரம்}}$$

இங்கு k_o என்பது வினைவேக மாற்றத்துக்குட்படாத வினையின் வேகமாறிலி, $k_{\text{அமிலம்}}$, $k_{\text{காரம்}}$ ஆகியவை முறையே புரோட்டானிக் அமிலம், புரோட்டானிக் காரம் (Protonic Acid and Protonic Base) இவைகளின் வினைவேக மாற்ற மாறிலிகளாகும் (Catalytic Constants). $C_{\text{அமிலம்}}$, $C_{\text{காரம்}}$ என்பன இவ்விரு வகைப் பொருள்களின் அடர்வுகளாகும். பல சூழ்நிலைகளில் வினைவேக மாற்றத்திற் குட்படுத்தப்பட்ட வினைகளின் வேகங்களை அளந்து, அமிலங்கள், காரங்கள், நீர், ஹைட்ரஜன் அயனிகள், ஹைட்ராக்சில் அயனிகள், பிரிகை புரியாத அமில, கார மூலக்கூறுகள், வீரியமற்ற அமிலங்களின் நேர் அயனிகள் மற்றும் வீரியமற்ற காரங்களின் எதிர் அயனிகள் போன்ற பொருள்களின் வினைவேக மாற்ற விளைவுகளைக் கணக்கிடலாம். இச் சோதனைகளின் முடிவாகக் கீழ்க்கண்ட உண்மை வெளியாகிறது. அமிலத்தின் அல்லது காரத்தின் வினைவேக மாற்றும் திறன், அவற்றின் சமநிலை மாறிலிகளின் மதிப்புகளைச் சார்ந்திருக்கின்றன. அமிலத்தின் அல்லது காரத்தின் சமநிலை மாறிலி என்பது, அவைகள் முறையே புரோட்டானைக் கொடுப்பது அல்லது கொள்வது போன்ற தன்மைகளின் அளவைக் குறிக்கிறது. ஆகையால், புரோட்டானைச் சேர்த்தலும் மற்றும் விலக்கலும் ஆகிய இரு செயல்கள்தான் வினைவேக மாற்ற அமைப்புகளில், குறிப்பாக நடக்கும் செயல்களாகுமெனத் தெரிகிறது.

உதாரணமாக, குளுகோசின் மூட்டாரொடேஷன் வினையில் அமில வினைவேக மாற்றியிலிருந்து, குளுகோஸ் மூலக்கூறின் ஒரு

முனையில் புரோட்டானைச் சேர்த்து, கார வினைவேக மாற்றி அம் மூலக்கூறிலிருந்து மற்றொரு முனையில் புரோட்டானை விலக்கு கிறது எனத் தெரிகிறது.

எதிர் வினைவேக மாற்றமும் தடுத்தலும்
(Negative Catalysis and Inhibition)

ஏதாவதொரு பொருள், ஒரு வினையின் வேகத்தை உயர்த்துவதற்கு மாருகக் குறைக்குமாறுல், அப் பொருளை எதிர் வினை வேக மாற்றி அல்லது தடுக்கும் பொருள் எனச் சொல்வது வழக்கம். ஆல்கஹால், பென்ஸால் டிஹைட் போன்ற அங்ககப் பொருள்கள் சோடியம் சல்பைட், ஆக்ஸிஜ வாயுவால், ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும் வினைக்குத் தடுப்புப் பொருளாகச் செயல்படுகின்றன. இதே விதமாக, பென்ஸால் டிஹைட் மற்றும் இதர அல்டிஹைடுகள் ஆக்ஸிஜனேற்றப்படும் வினைகளுக்கு, ஆன்த்ரஸீன், டைஃபினைல் அமீன் போன்றவை தடுப்புப் பொருள்களாகின்றன. இவ் வினைகளெல்லாம் உண்மையான சங்கிலித் தொடர் வினைகள் என நிரூபிக்கப்பட்டிருக்கிறது. இத் தடுப்புப் பொருள்களின் சங்கிலித் தொடர் வினைகளைக் கொண்டு செல்லும் பொருள்களை அழிப்பதனுல், இத் தொடர் வினைகள் முடிவுறுகின்றன. வாயு நிலைமையிலும், தடுப்புப் பொருள்கள் இதே விதமாக சங்கிலித் தொடரை அறுப்பதன் வழியாக வினைகளை ஸ்தம்பிக்க வைக்கின்றன. இவ்விதம் சங்கிலித் தொடர் வினைக்கு முடிவு கட்டுவதுதான், எரிபொருள் உருளைக்குள் வெடிக்கும் ஆற்றலால் இயங்கும் பொறியில் (internal combustion engine) நேரும் 'இடித்தலை' (knocking) லெட் டெட்ரா ஈத்தைல் (lead tetra-ethyl) குறைக்கிறது.

வாயுக்களைக் கொண்ட பலபடித்தான வினைவேக மாற்றம்
(Heterogeneous Catalysis involving Gases)

திடப் பொருள்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படும் வாயுக்களைக் கொண்ட வினைகள் ஏராளமாயுள்ளன. இவ் வினைகள் திடப் பொருளின் புறப்பரப்பு, வினைவேக மாற்றியாகப் பணிபுரியச் செயல்படுகின்றன. திடப் பொருள் வினைவேக மாற்றி இல்லாதிருந்தால், வினைகளின் வேகம் மிகவும் குறைந்துவிடுகிறது. வியாபார முறைகளில், முக்கியத்துவம் வாய்ந்த ஹைட்ரஜனும் நைட்ரஜனும் சேர்ந்து அமோனியா பெறுதல், அமோனியாவை ஆக்ஸிஜனேற்றல்,

கார்பன் மானுக்சைடை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து மீத்தைல் ஆல்கஹாலை அடைதல், மற்றும் ஹைட்ரோ கார்பன்களை உள்ளடக்கிய பல வினைகளுக்கும் பொருத்தமான திடப் பொருள்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுத்தப்படு கின்றன.

இரு வாயுக்கள் வினைவேக மாற்றத்தால் திடப் பொருளின் புறப்பரப்பில் கவர்ச்சியின் காரணமாக இணையும் வினையில், இரு மூலக்கூறுகள் பரப்பில் அடுத்தடுத்து ஒட்டிக்கொண் டிருக்க வேண்டியது அவசியமாகிறது. இப்படி ஒட்டிக்கொண் டிருக்கும் மூலக்கூறுகள் தேவையான ஆற்றலையுடையனவா யிருந்தால் இரண்டும் சேர்ந்து வினைக்குத் தேவையான கிளர்வுற்ற நடுநிலைப் பொருள் உண்டாகிறது. ஒருபடித்தான வினையிலுண்டாகும் கிளர்வுற்ற நடுநிலைப் பொருளுக்கும் இதற்குமுள்ள வேற்றுமை, இப் பொருளும் புறப்பரப்பில் ஒட்டிக்கொள்கிறது. ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருள் குறிப்பிட்ட வேகத்தில் சிதைவுற்று வினையின் விளைபொருள்களைக் கொடுக்க, அவைகள் புறப் பரப்பின் பிடியிலிருந்து விடுபட்டு வாயு நிலைமையுடன் கலந்து விடுகின்றன. ஆகையால், தேவையான ஆற்றலைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகள் திடப் பொருளின் புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டு அங்கு ஒட்டிக்கொள்ளும் தன்மையுடைய கிளர்வுற்ற நடுநிலைப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன என்னும் கருத்துதான் பல படித்தான வினைவேக மாற்றத்தின் அடிப்படையாகும். வினை படு பொருள்களில் ஒன்று புறப்பரப்பில் உறுதியாகக் கவரப் படின், மற்ற வினைபடு பொருள் பரப்பின் அண்மையில் வருவதைத் தடுத்து, வினையின் வேகத்தை வெகுவாகக் குறைக்கும். இதற்கு மாறாக, இரு வாயுக்களுமே புறப்பரப்பில் கணிசமான அளவு கவரப்பட்டு ஒட்டிக்கொள்ளாவிடின், வினைபடு பொருள் மூலக்கூறுகள் அடுத்தடுத்து நின்று செயல் படக்கூடிய நிகழ்ச்சியில் குறைவு ஏற்படுவதால், வினைவேக மாற்ற விளைவும் குறைகிறது. இரு வாயுக்களும் கணிசமான அளவில் திடப்பொருளின் புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டும், ஆனால் இரண்டிலொன்று அதிகமான அளவு கவரப்பட்டுப் புறப் பரப்பு முழுவதையும் அடைத்துக்கொள்ளாமலுமிருந்தால்தான், வினை வேக மாற்றம் நல்ல முறையிலேற்படுவதற்குள்ள சூழ்நிலையாகும்.

கிளர்வுகொள் ஆற்றல் வெகுவாகக் குறைந்துவிடுவதுதான் பலபடித்தான வினைவேக மாற்ற வினைகளின் வேகம் அதிகமாகப் பெருகுவதற்குள்ள முக்கியமான காரணமாகும்.

புறப்பரப்பில் நிகழும் வினையின் கிளர்வுகொள் ஆற்றல், சமச்சீருள்ள அதே வினையினுடையதைவிடக் குறைவாயிருக்கிறது எனச் சோதனைகள் வழியாகக் கண்டறியப்பட்டிருக்கிறது. கிளர்வுற்ற இடைநிலைப் பொருளின் அடர்வு உயருவதற்கு வழி செய்யும் வகையில், வினை வேக மாற்றியின் புறப்பரப்பின் அளவு மிகவும் அதிகரித்திருப்பது மற்றொரு முக்கியமான காரணமாகும். ஆனால், கிளர்வுகொள் ஆற்றலில் குறைவு ஏற்படுவதுதான் பலபடித்தான வினை வேகத்தில் முடுக்கம் அதிகமாவதற்கு முக்கியமான காரணமாகும் என்பது கணித முறையில் கண்ட முடிவாகும்.

லாங்மியூர் பரப்புக் கவர்ச்சிக் கொள்கை (Langmuir's Adsorption Theory)

வாயுக்கள் வினைவேக மாற்றத்தால் திடப்பொருளின் புறப்பரப்பில் கவர்ச்சியின் காரணமாக அடுத்தடுத்து ஒட்டிக்கொண்டிருக்கின்றன என்னும் கருத்தை மேலும் உறுதிப்படுத்தும் வகையில் லாங்மியூர் என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்ட கருத்தின் படி, திடப்பொருளின் பரப்பில் கவரப்படும் வாயு மூலக்கூறுகள் ஒன்றின் மேல் ஒன்றாக இல்லாமல், ஒரே சீராக, ஒரு மூலக்கூறு கனத்தில் ஒட்டிக்கொள்ளுகின்றன. அதாவது, புறப்பரப்பில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் மூலக்கூறுகளின் கனம் ஒரு மூலக்கூறின் விட்டத்தினளவுதான் என்றும், அதற்கு மேல் இருக்க முடியாது என்றும் சொன்னார். இக் கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு அவர் வகுத்த சமன்பாட்டைச் சோதனை முறையிலும் சரிபார்க்கலாம்.

வாயுக்களும், வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படும் திடப்பொருளும் ஒருங்கிருக்கும்பொழுது சில வாயு மூலக்கூறுகள் திடப்பொருளின் , புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டுச் சிறிது நேரம் தங்கி நின்றும் மற்றும் சில மூலக்கூறுகள் பரப்பிலிருந்து விடுபட்டு மீண்டும் வாயுவுடன் கலந்துவிடும் நிலை ஏற்படுகிறது. இச் சூழ்நிலையில் பரப்பில் கவர்ந்து நிற்கும் மூலக்கூறுகளுக்கும் விடுபட்டு வெளியாகும் மூலக்கூறுகளுக்கும் ஒரு சமநிலை (absorption equilibrium) ஏற்படுகிறது. இச் சமநிலையில் மூலக்கூறுகள் புறப்பரப்பில் கவரப்படும் வேகமும், மூலக்கூறுகள் விடுபட்டு வெளியாகும் வேகமும் சமமாகிறது. வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கைப்படி வாயு மூலக்கூறுகள் பரப்பில் முட்டும் வேகம், வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு (p) நேர்விகிதப் பொருத்தமாயிருக்கும். புறப்பரப்பின் மொத்தப் பரப்பில் பின்ன அளவான θ வில் வாயு மூலக்கூறுகள் ஒட்டிக்

கொண்டிருப்பதாகக் கொண்டால், மீதமுள்ள $(1-\theta)$ அளவு மூலக்கூறுகளால் கவரப்படாமல் வெற்றிடமாயிருக்கும். வாயு மூலக்கூறுகள் இவ் வெற்றிடத்தில் மட்டும்தான் மோதி அங்குக் கவரப்பட முடியும். ஆகையால், வாயு மூலக்கூறுகள் புறப் பரப்பில் கவரப்படும் வேகம் $= k_1 p(1-\theta)$. இங்கு k_1 என்பது ஒரு மாறிலியாகும்.

புறப்பரப்பில் கவரப்பட்ட மூலக்கூறுகள் விடுபட்டு வெளியேறும் வேகம் $= k_2 \theta$. இங்கு k_2 என்பது ஒரு மாறிலியாகும். இவ்விரண்டு வேகமும், சமநிலையில் சமமாகையால், $k_1 p(1-\theta) = k_2\theta$ அல்லது $k_1 p - k_1 p\theta = k_2\theta$ அல்லது $k_1 p = k_1 p\theta + k_2\theta$ அல்லது $\theta = k_1 p / k_1 p + k_2$.

வாயுவின் அழுத்தம் குறைவாயுள்ள நிலையில், சமன்பாட்டின் வலப்புறமுள்ள பின்னத்தின் கீழெண்ணிலுள்ள kp-ன் மதிப்பும் மிகக் குறைவாகிவிடுவதால், $\theta = \frac{k_1 p}{k_2}$ அதாவது $\theta \propto p$ வாயு மூலக்கூறுகளால் கவரப்பட்டுள்ள பரப்பு, வாயுவின் அழுத்தத்துடன் நேர்விகிதப் பொருத்தமாயிருக்கும்.

அடுத்து வாயுவின் அழுத்தம் மிக அதிகமான நிலையில், k_2-ன் மதிப்பு $k_1 p$-ன் மதிப்பைவிட மிகக் குறைவாயிருக்குமாகையால்,

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_1 p} = 1.$$

அதாவது, வாயு மூலக்கூறுகளினால் கவரப்பட்டிருக்கும் பரப்பின் அளவு வாயுவின் அழுத்தத்தைப் பொறுத்திருக்காது. எவ்வளவுதான் வாயுவின் அழுத்தத்தை உயர்த்தினாலும், புறப்பரப்பில் கவரப்படும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை உயராது. புறப்பரப்பு முழுவதும் அனேகமாக வாயு மூலக்கூறுகளால் கவரப்பட்டிருக்கும் நிலையில் மேலும் வாயுவின் அழுத்தத்தை உயர்த்துவதால், எவ்வித மாற்றமும் நிகழாது. இவ்விரு முடிவுகளும், சோதனைமூலம் நிரூபிக்கப் பட்டிருக்கின்றன.

வினைவேக மாற்றும் புறப்பரப்பின் பண்புகள்—கிளர்வு கொள் மையங்கள் (Properties of Catalytic Surfaces—Active Centers)

புறப்பரப்பில் வினைவேக மாற்றும் செயல், வேதிமுறை புறப்பரப்புக் கவர்ச்சியைப் போலவே, குறிப்பிட்ட செயலுக்கு

மட்டும் பொருந்தும் வகையில் அமைந்திருக்கிறது. அதாவது, எல்லா வினைகளும் பொருந்துகிற பொது வினை வேகமாற்றி என ஒன்றும் கிடையாது. சில வினைகளின் வேகம் ஒரு பொருளினால் முடுக்கிவிடப்படுகிறது. மற்றும் சில வினைகளுக்கு வேறு பொருள்களின் புறப்பரப்பு, வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன் படுகின்றன. இப்படிப் பல வேற்றுமைகளிருப்பினும், சில பொதுவான ஒற்றுமைகளையும் காணலாம். காப்பர் மற்றும் நிக்கல் ஆகிய இரு உலோகங்களும், ஹைட்ரஜன் வாயுவை வலிமையுடன் ஈர்க்கின்றன. ஹைட்ரஜன் வாயு இவ்விரு உலோகப் புறப்பரப்புகளில் வேதி முறையில் கவரப்பட்டு, அனேகமாக வெவ்வேறு அணுக்களாகப் பிரியக்கூடிய நிலையி லிருப்பதாக நம்பலாம். ஆகையால், ஹைட்ரஜனேற்றம் (hydrogenation), ஹைட்ரஜனிறக்கம் (dehydrogenation) போன்ற வினைகளுக்கு இவ்வாறு உலோகங்களும் மிகப் பொருத்தமான வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுவதில் வியப்பில்லை. கார்பன் மானாக்சைடை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்யும் வினையான $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$இல், நாக ஆக்சைடு, குரோமியம் ஆக்சைடு கலவையை, வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுத்து வது வழக்கம். ஹைட்ரஜன் வாயுவை, வேதி முறையில் இக் கலவை புறப்பரப்புக் கவருவது தெரிந்ததே. நீராவியை அலுமினிய ஆச்சைடு உறுதியாகப் புறப்பரப்பில் கவருகிறது. ஆகையால், நீர் நீக்கும் (dehydration) வினைகளுக்கு, இப் பொருள் பொருத்தமான வினைவேக மாற்றியாக அமைகிறது. ஆகவே, ஈத்தைல் ஆல்கஹால் ஆவியை அலுமினிய ஆக் சைடின் மேல் செலுத்தினால், எத்திலீன் வாயு கிடைக்கிறது. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

ஆயினும், நாக ஆக்சைடு, ஹைட்ரஜன் வாயுவைப் புறப் பரப்பில் கவருவதால், இதைப் பயன்படுத்தினால், அசட்டால் டிஹைடு கிடைக்கிறது. இவ்வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$C_2H_5OH \xrightarrow{ZnO} CH_3CHO + H_2$$

வினைவேக மாற்றியின் வேதித் தன்மையோடு, அப் பொருளின் புறப் பரப்பின் நிலையும் சேர்ந்து, பலபடித்தான வினைவேக மாற்றங்களுக்குட்பட்ட வினைகளின் வேகங்களை

நிர்ணயிப்பதற்கு முக்கியமான உதவி புரிகிறது. பரப்பு முழுவதிலும் வினைவேகமாற்றம் ஏற்படுவதாகச் சொல்வதற்கு இல்லை. பரப்பில் சில இடங்களில் மட்டும் வினை செயல் படுகிறது. பொதுவாக இவைகளைக் கிளர்வுகொள் மையங்கள் எனச் சொல்லுவது வழக்கம். வினைவேக மாற்றிகளைத் தயாரிக்கும்பொழுது, இவ்வகையான கிளர்வுகொள் மையங்கள் முடிந்த அளவு நிறைந்திருக்கும்படியாகப் பார்த்துக் கொள்ள வேண்டும்.

வினைவேக மாற்றிகளின் புறப்பரப்பில் இவ்வகையான தனிச் சிறப்புடைய மையங்கள் இருப்பதைப் பல சான்றுகள் காட்டுகின்றன. எத்திலீன் வாயுவும், ஹைட்ரஜன் வாயுவும் காப்பர் உலோகப் புறப்பரப்பில் கவரப்பட்டு, அங்கு வேதி மாற்றத்தினால் ஈத்தேனைக் கொடுக்கின்றன. சிறு அளவு பாதரச ஆவியைச் சேர்ப்பின், தொடக்கத்திலிருந்ததற்கு 80 சதவீதம் எத்திலீன் வாயுவும், 5சதவீத ஹைட்ரஜன் வாயுவும்தான் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சிக்குட்படுகின்றன. அதே சமயத்தில் எத்திலீனும் ஹைட்ரஜனும் இணைந்து, ஈத்தேனைக் கொடுக்கும் வினையின் வேகம் மிகமிகக் குறைந்து முதலில் இருந்ததற்கு 0·5 சதவீத அளவுதான் உள்ளது. கவர்ச்சி செய்யக்கூடிய பரப்பில், ஒரு சிறு பின்ன அளவுதான் வினைகளேற்படக்கூடிய சூழ்நிலையில் அமைந்திருக்கிறது என்பது, சிறு அளவு பாதரச ஆவி வினைவேக மாற்றத்தின் அளவைப் புறப்பரப்பில் கவரும் அளவைவிடப் பெரிதும் குறைப்பதிலிருந்து தெரிகிறது. பரப்பின் முழு அளவும் வினைகள் செயல்படுவதற்கேற்ற சூழ் நிலையிலிருப்பின், புறப்பரப்பில் கவரப்படும் அளவின் மாற்றமும் வினைவேகத்திலேற்படும் மாற்றமும் ஒரே அளவாக இருந்திருக்க வேண்டும். கிளர்வுகொள் மையங்களின் உண்மையான நிலையை இன்னும் அறிந்துகொள்ள முடியவில்லை. வினைவேக மாற்றும் புறப்பரப்பின் சிறு படிகங்கள் வரிசைப்படுத்தப் பட்டிருக்கலா மென நம்பப்படுகிறது.

தூண்டிகள் (Promoters)

சில வேளைகளில், இரு வினைவேக மாற்றிகளின் கலவை, அவைகள் தனித்தனியாகச் செயல்படும்போதுள்ளதை விட அதிகமான அளவு விளைவை ஏற்படுத்துகிறது. உதாரணமாக, நாக ஆக்சைடு, குரோமிய ஆக்சைடு கலவை, கார்பன் மானாக் சைடை ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்து, மீத்தைல் ஆல்கஹாலை அடையும் வினைக்கு, வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது.

இவ்வகைக் கலவைக்கு, வினைவேக மாற்றிக் கலவை (mixed catalysts) எனப் பெயர். வினைவேக மாற்றும் தன்மை கொஞ்சமும் இல்லாத சிறிதளவுள்ள பொருளைக் கொஞ்சம் சேர்த்தால் ஒரு குறிப்பிட்ட வினைவேக மாற்றியின் கிளர்வுத் தன்மையை அது மிகவும் உயர்த்திவிடுகிறது. வினைவேக மாற்றிக் கலவையில் இது ஓர் எல்லை எனச் சொல்லலாம். இவ்வகைப் பொருளுக்குத் 'தூண்டி' (Promoter) எனப் பெயர். தூண்டிவிடும் செயலுக்குப் பல உதாரணங்களைக் கொடுக்கலாம். அவைகள் வியாபார முறைகளில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. நைட்ரஜனும் ஹைட்ரஜனும் இணையும் வினைக்கு அயம் வினை வேக மாற்றியாகவும், சிறு அளவு பொட்டாசியம் ஆக்சைடு, அலுமினிய ஆக்சைடு கலவை தூண்டியாகவும் பயன்படுகின்றன. வினைவேக மாற்றியின் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சியில் மாற்றமேற்படுத்தியும், வினைவேக மாற்றங்களின் புறப்பரப்பிலுள்ள கிளர்வு கொள் மையங்களில் மாற்றமேற்படுத்தியும், தூண்டிகள் செயல்படுகின்றன என்னும் கருத்து விளக்கமாகத் தரப்பட்டது. ஒரே சமயத்தில் கிளர்வுகொள் மையங்களின் தொகை, அவைகளுக்கிடையிலுள்ள தூரம், அவைகளின் வினைவை நிகழ்த்தும் திறன் போன்ற பல காரணங்களால் ஏற்படும் மாற்றங்களைக் கொண்டுதான் தூண்டிகளின் செயலுக்கு விளக்கம் கூறவேண்டுமெனத் தோன்றுகிறது.

எதிர்முடுக்கமும் நஞ்சூட்டுதலும் (Retardation and poisoning)

வினைபடு பொருள் அல்லது வினைபொருள் இவைகளில் ஏதாவதொன்று வினைவேக மாற்றியின் புறப்பரப்பில் உறுதியாகக் கவரப்பட்டால், வினையின் வேகம் மிகவும் குறைகிறது. இச் செயலுக்குப் பெயர் எதிர்முடுக்கமென்பதாகும். எதிர்முடுக்குத்திறனும், எதிர்முடுக்கம் செய்யும் பொருளின், சாதாரண படியெண்ணைக் கொண்ட அடர்வும் அல்லது அழுத்தமும் நேர் விகித சமமாயிருக்கின்றன. வேறு பல வினைகளில், கொஞ்சமும் தொடர்பில்லாத பொருள்களைச் சிறு அளவு சேர்த்தாலுங்கூட, வினைவேக மாற்றத்துக்குட்பட்ட வினையின் வேகத்தைப் பெரிதும் தடுத்துவிடுகின்றன. இவ்வகைப் பொருள்களுக்கு வினை வேக மாற்ற நஞ்சுகள் எனப் பெயர். எத்திலீனும் ஹைட்ரஜனும் காப்பர் உலோகப் புறப்பரப்பில் இணையும் வினைக்கு, சிறு அளவு பாதரச ஆவி நஞ்சாகச் செயல்படுவது மிகவும் தெரிந்த உதாரணமாகும். சல்ஃபர்டை ஆக்சைடும் ஆக்ஸிஜனும் இணைந்து சல்ஃபர் ட்ரை ஆக்சைடை வியாபார முறையில் தயாரிக்கும் வினையில், ஆர்சனிக் சேர்மங்கள் பிளாட்டினப் பரப்புக்கு நஞ்சு

களாகின்றன என்பது நன்கு தெரிந்ததே. இக் காரணத்தினால் தான், இவ் வினை வியாபார முறையில் வெற்றி காண முடியாது போய்விட்டது. வெனேடியம் பென்ட்டாக்சைடை இவ் வினைக்கு வினைவேக மாற்றியாகத் தற்பொழுது பெரும்பாலும் பயன்படுத்துகிறார்கள். ஏனெனில், இப் பொருள் நஞ்சுகளினால் அதிகமாகப் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

வினைவேக மாற்றிகளின் நஞ்சுகள், கிளர்வுகொள் மையங்களில் உறுதியாகப் புறப்பரப்புக் கவரப்பட்டு, வினைபடு பொருள்கள் அண்மையில் வராதபடி தடுத்துவிடுகின்றன என்று தெரிகிறது. இக் கிளர்வுகொள் மையங்கள் மொத்தப் பரப்பில் ஒரு சிறிய பின்னமாகையால் சிறிதளவு நஞ்சைச் சேர்த்தாலும், வினைவேகமாற்றியின் திறனைப் பெரிதும் குறைத்துவிடுகிறது எனக் கொள்ளலாம்.

என்ஸைம் வழி வினைகள் (Enzyme Reactions)

உயிர்ப் பொருள்கள் வழிவந்த என்ஸைம் என்னும் வினைவேக மாற்றிகள் செயல்படுகின்ற கரைசல்களில் நிகழும் பலபடித்தான வினைவேக மாற்ற வினைகள் மிக முக்கியமானவைகளாகும். இவையெல்லாம், புரதப் பொருள்களாகையால் அவைகளின் மூலக்கூறுகள் உருவில் பெரிதாயிருக்கின்றன. மீள் வினைகளில் மற்ற வினை வேக மாற்றிகளைப் போலவே, நேர்வினையிலும் எதிர் வினையிலும் ஒரே அளவில் விளைவையுண்டாக்கியபோதிலும்கூட இப் பொருள்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட வினைக்குப் பொருந்துகிற தன்மையுடையனவாக உள்ளன. மற்றும், இவைகளைச் சில வகைகளில் ஒத்திருக்கின்ற, கரைதக்கை நிலையிலுள்ள உலோகத் துகள்களைப் போலவே, என்ஸைம்களும் குறைந்த அளவிலுள்ள வெளிப் பொருள்களால் நஞ்சூட்டப்படுகின்றன.

என்ஸைம்கள் வினைவேக மாற்றிகளாகச் செயல்படுவதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P.$$

இங்கு E என்பது என்ஸைம், S என்பது வினைபடுபொருள், ES என்பது வினைபடு பொருளும் என்ஸைமும் இணைந்த நடுநிலைப் பொருள், P என்பது வினையின் விளைபொருள். குறைந்த அடர்வு நிலையில், வினைபடு பொருளின் அடர்வைப் பொறுத்து வினையின் வேகம் அமைகிறது எனச் சோதனை முறையில் கண்ட முடிவு, இச் சமன்பாட்டின் முடிவுக்கு ஒத்திருக்கிறது. ஆயினும், வினைபடு பொருளின் அடர்வு அதிகரித்த நிலையில், இவ் அடர்வுக்கும் வினையின் வேகத்திற்கும் தொடர்பில்லை.

12. சமச்சீரற்ற சமநிலைகள், நிலைமை விதி
(Heterogeneous Equilibria and Phase Rule)

நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தி, ஒருபடித்தான சமநிலைகளை (homogeneous equilibria) ஆராய்ந்தோம். நிலைமை விதி என்னும் கொள்கையைப் பயன்படுத்திப் பலபடித்தான (heterogeneous) சமநிலைகளை இவ்வத்தியாயத்தில் ஆராய்வோம். மாறுபடும் நிலைகளின் (variables) அளவுகளுக்குள்ள தொடர்புகளை நிலைமை விதி எடுத்துரைப்பதில்லை. மாறாக, அமைப்பில் தொடர்புள்ள இம் மாறு நிலைகளின் எண்ணிக்கையை அது நிலை நாட்டுகிறது. நிலைமை விதியின் தன்மையையும் அதைக் கையாளும் முறையையும் அறிந்த பிறகு மேற்சொன்ன கருத்துகளின் முக்கியத்துவம் நன்கு விளங்கும்.

வரையறைகள்

நிலைமை விதியை விரிவாக ஆராய்வதற்கு முன்பாக அங்கு அடிக்கடி பயன்படும் சில தொடர்களையும் (terms), அவைகளின் விளக்கங்களையும் அறிந்துகொள்ள வேண்டும். அவைகளாவன : (1) உண்மையான சமநிலை; (2) போலிச் சமநிலை; (3) நிலையற்ற சமநிலை (true, metastable and unstable equilibria); (4) நிலைமைகள் (phases); (5) கூறுகளின் எண் (number of components); (6) கட்டின்மை எண்கள் (Degrees of freedom).

ஓர் அமைப்பில் இரு புறங்களிலிருந்தும் ஒரே நிலையை எட்ட முடியுமானால், அவ்வமைப்பு உண்மையான சமநிலையிலிருப்பதாகச் சொல்லப்படும். 0°C வெப்பநிலையிலும் ஒரு வா.ம. அழுத்தத்திலும் திரவ நீரும் பனிக்கட்டியும் சேர்ந்திருக்கும் நிலை இதற்குத் தக்க உதாரணமாகும். மேற் குறிப்பிட்ட அழுத்த நிலையில், பனிக்கட்டியின் ஒரு பகுதியை உருக்கியாவது அல்லது நீரின் ஒரு பகுதியை உறையவைத்தாவது அடையும் இரு நிலைமைகளினுடைய சமநிலையின் வெப்பநிலை சமமாகத்தானிருக்கும். இதற்கு

மாறாக — 5°C வெப்ப நிலையிலுள்ள திரவ நீரை, திரவத்தைக் கவனமாகக் குளிரவிட்டு அடையலாம். ஆனால், பனிக்கட்டியை உருக்கி அடைய முடியாது. — 5°C வெப்பநிலையிலுள்ள நீர், போலிச் சமநிலையிலுள்ளது என்று சொல்லப்படும். இவ்வகையான போலிச் சமநிலையை, ஒரு புறத்திலிருந்து கவனமாகச் சென்று அடையலாம். திடீர் அதிர்ச்சி, கலக்குதல், திடப் பொருளைக் கலந்து விதைத்தல் போன்ற செயல்களுக்கு அமைப்பை உட்படுத்தாமலிருப்பின், இச் சமநிலையைப் பாதுகாக்கலாம். பனிக்கட்டிப் படிகங்களைச் சேர்த்தவுடன், அமைப்பு, திடநிலைக்கு வேகமாக மாறி வெப்பநிலை 0°C-க்கு ஏறுகிறது.

அமைப்பின் சமநிலையை அடைவது கால மாறுதலைப் பொறுத்து அமைப்பில் மாற்றம் நேராத விதமாகத் தோன்றுமளவுக்கு மிகவும் தாமதமாக நடந்தால், அவ்வமைப்பு, மாறுபடும் சமநிலையிலிருப்பதாகச் சொல்லலாம். சோடியம் குளோரைடு உப்பு பெரும்பாலும் தெவிட்டிய நிலையிலுள்ள கரைசலில் கரைவது, இவ்வகைக்கு ஒரு சிறந்த உதாரணமாகும். கூர்ந்து கவனிக்காமல் விட்டால், சமநிலையையடைந்து விட்டதாகத் தோன்றினும், உண்மையாக உப்புக் கரையும் செயல் சாவதானமாக நடந்து உண்மையான தெவிட்டிய நிலையை நோக்கி நகர்ந்து கொண்டிருக்கிறது. ஆகையால், போலிச் சமநிலையிலாவது, ஒரு பகுதியளவு சமநிலை நிலவுகிறதாகக் கொள்ளலாம். ஆனால், இங்கு சமநிலை என்று பெயருக்குக் கூடச் சொல்ல முடியாதபடி மிகவும் தாமதமாக மாற்ற மேற்பட்டுக் கொண்டிருக்கிறது.

ஒரு நிலைமை என்பது, சமச்சீருள்ளதும், சடப்பொருள் தெளிவாகத் தெரிவதும், குறிப்பிட்ட எல்லை வரம்புகளால் மற்ற பாகங்களிலிருந்து தனியாகப் பிரிக்கப்பட்டதுமான தாகும். நீர் என்னும் அமைப்பில் திட, திரவ, வாயு ஆகிய மூன்றும் ஒருங்கிருக்கும் (co-exist) நிலையில் ஒவ்வொரு பொருளும் ஒரு நிலைமையிலிருக்கிறது. மற்றும் ஒவ்வொரு நிலைமையும் மற்றவைகளினின்றும் வரம்புகளால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கிறது. மேலும், ஒவ்வொரு நிலைமையும் திரவ நீரையும் நீராவியையும் போன்று சமச் சீருள்ளதாக, அல்லது சிறு பனிக்கட்டிப் படிவங்களைப் போன்று பல சிறு நிலைமைகளாக இருக்கும். வடிகட்டுதல், இறுத்தெடுத்தல் போன்ற விசை முறைகளைப் பயன்படுத்தி ஒவ்வொரு நிலைமையையும் மற்றவைகளிலிருந்து பிரித்தெடுக்கலாம்.

சமநிலையில் பங்கு கொள்ளும் ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் (Composition) வேதிச் சமன்பாட்டால் காட்டக் கூடியதும் ஒன்றுக்கொன்று தொடர்பில்லாமல் மாறக் கூடியதுமான உறுப்புகளின் மிகச் சிறிய எண் ஓர் அமைப்பின் கூறு எண் எனப்படும். உதாரணமாக, நீர் என்னும் அமைப்பு ஒரு கூறெண்ணையுடையது. H_2O என்னும் கூறின் துணை கொண்டு திட, திரவ, ஆவி ஆகிய மூன்று நிலைகளில் ஒவ்வொன்றின் இயைபையும் வெளிப்படுத்தலாம். ஒரு தனித்த வேதிப்பொருளைக் கொண்ட எந்த அமைப்பும் எப்பொழுதும் ஒரு கூறு எண்ணைக் கொண்ட அமைப்பாகத்தானிருக்கும். நன்கு தெரிந்ததும், எளிதானதுமான நீரும் உப்பும் சேர்ந்த அமைப்பு இரு கூறெண்ணைக் கொண்டதாகும். உதாரணமாக, காப்பர் சல்ஃபேட்டும் நீரும் சேர்ந்து $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, நீரற்ற $CuSO_4$, பனிக்கட்டி, கரைசல், ஆவி ஆகிய நிலைமைகளையுடையதாயிருக்கின்றன. ஆயினும், ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் $CuSO_4$ மற்றும் H_2O ஆகிய இரு கூறுகளைக் கொண்டு விளக்கிவிடலாம். ஒரு கூறைக் கொண்டு ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் விளக்க இயலாது. கரைசலின் இயைபை வெளிப்படுத்த மூன்று கூறுகள் தேவையில்லை. வேறொரு வகையான அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது:

$$\underset{\text{திடநிலை}}{CaCO_3} \rightleftharpoons \underset{\text{திடநிலை}}{CaO} + \underset{\text{வாயு}}{CO_2}$$

திட கால்சியம் கார்பனேட்டு, திட கால்சியம் ஆக்சைடு மற்றும வாயு கார்பன் டைஆக்சைடு ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் இங்குள்ளன. மேலெழுந்த வாரியாகப் பார்க்கும்பொழுது $CaCO_3$, CaO, CO_2 ஆகிய மூன்று கூறுகள் உள்ளதாகத் தோன்றும். ஆனால், கூறு எண் வரையறையில் காட்டியபடி இவைகள் ஒன்றுக்கொன்று தொடர்பில்லாமல் மாறக்கூடியவைகளல்ல. $CaCO_3$, உண்மையில் $CaO + CO_2$ என்பதற்குச் சமானமாகும். ஆகையால், CaO வையும் CO_2 வையும் இரு கூறுகளாக எடுத்துக் கொண்டால், $CaCO_3$ நிலைமையின் இயைபை $xCaO + xCO_2$ என்னும் தொடராலும், CaO நிலைமையின் இயைபை $y\,CaO + OCO_2$ என்னும் தொடராலும், CO_2 வின் நிலைமையின் இயைபை $zCO_2 + OCaO$ என்னும் தொடராலும் குறிக்கலாம். $CaCO_3$ மற்றும் CaO ஆகியவைகளை இரு கூறுகளாகக் கொண்டால், வாயு நிலைமையின் இயைபை $CaCO_3 - CaO$ என்று காட்டலாம். கூறுகளின் உண்மையான தன்மைகள் முக்கியமல்ல. அக் கூறு

களின் எண்கள்தான் குறிப்பானவைகளாகும். ஓர் அமைப்பில் கூறுகளைப் பொருத்தமாகப் பொருக்கி எடுப்பின், இந்த எண் ஒரு போதும் மாறாது.

சோடியம் சல்ஃபேட்டும் நீரும் இரு கூறு அமைப்பாகும். இவ்வமைப்பிலுள்ள நிலைமைகளாவன : நீரற்ற Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, கரைசல், பனிக்கட்டி, நீராவி முதலியன. நீரற்ற சோடியம் சல்ஃபேட்டையும், நீரையும் இரு கூறுகளாகக் கொண்டு ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளால் காட்டலாம் :

$$Na_2SO_4 = Na_2SO_4 + OH_2O.$$

$$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O = Na_2SO_4 + 7H_2O.$$

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SO_4 + 10\,H_2O.$$

$$Na_2SO_4 \quad = \quad Na_2SO_4 + x\,H_2O$$

(கரைசல்)

H_2O (திடநிலை), H_2O (திரவம்), H_2O (வாயு) $= ONa_2SO_4 + H_2O$.

சில நிலைமைகளின் இயைபுகளை, இவ்வுறுப்புகளில் ஒன்றைப் பயன்படுத்தியே காட்டிவிட முடியும். ஆனால், மற்றவைகளில் சந்தேகத்துக்கிடமில்லாமல் நிலைமையின் இயைபைக் காட்டுவதற்கு, இரு உறுப்புகளின் அளவுகளும் தெரிய வேண்டியதாயிருக்கிறது. எல்லா நிலைமைகளினுடைய இயைபுகளையும் காட்டுவதற்கு வேண்டிய கூறுகளின் எண் இரண்டைவிடக் குறைய முடியாதாகையால், இவ்வமைப்பில் சோடியம் சல்ஃபேட்டு, நீர் ஆகிய இரு கூறுகளையும் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டியதாயிருக்கிறது.

வெப்பநிலை, அழுத்தநிலை, அடர்வுநிலை போன்ற மாறுபடும் நிலைகளில், எத்தனை நிலைகளை மாறாது நிறுத்தி வைத்தால், சமநிலையின் தன்மைகளை முழுமையும் வரையறுத்துக் கூறமுடியுமோ அவ்வெண்ணுக்கு ஓர் அமைப்பின் கட்டின்மை எண் அல்லது நிலை வேறுபடும் எண் எனப் பெயர்.

ஓர் அமைப்பின் கட்டின்மை எண்ணின் முக்கியத்துவத்தைக் கீழ்வரும் உதாரணத்திலிருந்து அறியலாம். திரவநீரின் அடர்த்தியைச் சந்தேகத்துக்கிடமில்லாமல் தெரிவிப்பதற்கு,

இவ்வடர்த்தியைப் பொறுத்திருக்கும் வெப்பநிலை, அழுத்த நிலை ஆகியவையும் தெரிந்திருக்க வேண்டும். நீரின் நிலையை முழுமையாக வெளிப்படுத்துவதற்கு, மாறுபடும் நிலைகளில் இரண்டு தெரியவேண்டியதாயிருப்பதால், நீர் தனித்து எந்த நிலையிலிருப்பினும், அதன் கட்டின்மை எண் இரண்டாகிறது. திடநீரும் திரவ நீரும் சமநிலையிலுள்ள அமைப்பில் நிலைமைகளின் வெப்ப நிலையும் அடர்த்தியும் அழுத்த நிலையைச் சார்ந்திருப்ப தால், ஏதாவதோர் அழுத்த நிலையைக் குறிப்பிட்டால் மற்ற இரு நிலைகளையும் வரையறுப்பதற்குப் போதுமானதாகும். ஆகையால், பனிக்கட்டியும் திரவ நீரும் ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் சம நிலையிலிருப்பது தெரிந்தால் வெப்பநிலை 0°C ஆகத்தானிருக்க வேண்டும். மற்றும் இரு நிலைகளின் அடர்த்திகளும் நிலைத்து விடுகின்றன. வெப்ப நிலையைத் தொடர்பற்ற மாறுநிலையாகக் கொண்டாலும் இம் முடிவே கிடைக்கும். தன்னிச்சையாகப் பொறுக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு வெப்ப நிலையிலும் ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்த நிலையில்தான் சமநிலை செயல்பட முடியும். ஆகையால், அமைப்பை, ஒரே மாறுபடும் நிலையைக் கொண்டு குறிக்க முடிகிறது. நிலைமையின் வெப்ப நிலை மற்றும் அழுத்தம் ஆகிய இரு நிலைகளையும் நிலைத்து நிற்க வைத்தால், ஒரே நிலைமையை யுடைய அமைப்பை உதாரணமாக, திடப்பொருள் அல்லது திரவப் பொருள் அல்லது ஆவிப் பொருளையுடைய அமைப்பை முழுமையும் வரையறுத்துவிடலாம். வெப்பநிலை அல்லது அழுத்தம் மட்டும் அமைப்பின் சூழ்நிலைகளை வரையறுக்கப் போதுமானதல்ல. வரை படத்தில் ஒரு புள்ளியைச் சந்தேகத்துக்கிடமின்றிக் காட்டுவதற்கு வெப்பநிலை, அழுத்தம் ஆகியவைகளை அச்சுகளாக எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும்.

இரு நிலைமைகள் சமநிலையிலிருப்பின், வெப்பநிலை அல்லது அழுத்த நிலை மட்டும் தெரிந்திருந்தால் போதும். அமைப்பை, குறிப்பிட்ட வரைகோட்டிலுள்ள ஒரு புள்ளி குறிக்குமாகையால், வெப்பநிலை, அழுத்த நிலை இரண்டும் தெரிய வேண்டியதில்லை. இவ்விரு மாறும் நிலைகளில் ஒன்றைத் தன்னிச்சையாகப் பொறுக்கி எடுத்து நிலையான அளவாகக் கொண்டால், மற்றொன்று தானுகவே நிலைத்துவிடும். இரு நிலைமைகளுள்ள ஒரு கூறின் அமைப்பு, ஒரு மாறுநிலை கொண்டதாக அதாவது, அமைப்பின் கட்டின்மை எண் ஒன்று எனத் தெரிகிறது.

கடைசியாக, ஒரு கூறுள்ள அமைப்பில், திடம், திரவம், வாயு ஆகிய மூன்று நிலைகளும் ஒருங்கிருந்தால் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். அதாவது, அமைப்பு வேறுபடும் நிலையற்றதாகக் கருதப்படும். மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையிலிருப்பதன்

பொருள், அமைப்பு மும்மை நிலையிலிருப்பதாகும் (Triple point). ஆகையால், வெப்ப நிலையை அல்லது அழுத்த நிலையைக் குறிக்க வேண்டிய அவசியமில்லை.

கிப்ஸ் நிலைமை விதி
(Gibb's Phase Rule)

ஓர் அமைப்பின் கட்டின்மை எண்ணுக்கும், கூறு எண்ணுக்கும் மற்றும் நிலைமைகளின் எண்ணுக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட தொடர்பு உள்ளது என முதன்முதலாக 1876 ஆம் ஆண்டில் J. வில்லார்டு கிப்ஸ் என்னும் விஞ்ஞானி வெளியிட்டார். இத் தொடர்பு நிலைமை விதி எனப்படும். இவ் விதி பெருமளவுக்குப் பயன்படுகிறது. அணுவின் மற்றும், மூலக்கூறின் அமைப்புகளுக்குச் சிறிதும் தொடர்பில்லாது இவ் விதி செயல்படும்.

நிலைமைகளின் சமநிலை, புவிஈர்ப்பு, மின் அல்லது காந்த ஆற்றல், அல்லது புறப்பரப்பின் இழுவிசை இவைகளினால் பாதிக்கப்படாமல்; வெப்பநிலை, அழுத்தநிலை, அடர்வு நிலை ஆகியவைகளுக்கு மட்டும் கட்டுப்பட்டிருந்தால், நிலைமை விதியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$P + F = C + 2.$$

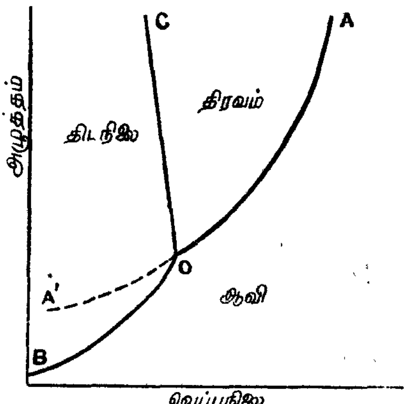
இங்கு P என்பது நிலைமைகளின் எண்ணாகவும், F என்பது கட்டின்மை எண்ணாகவும், C என்பது கூறு எண்ணாகவும் கொள்ள வேண்டும்.

ஒரு கூறு கொண்ட அமைப்புகள்
(One - component Systems)

1. நீர்

ஒரு பொருளின் பல தன்மைகள் அதாவது, பல நிலைமைகள் சமநிலையிலிருக்க வேண்டிய சூழ்நிலைகளைச் சித்திரிக்கும் படத்துக்கு நிலைமை விளக்கப் படம் அல்லது சமநிலை விளக்கப் படம் எனப் பெயர். படத்தில், நீரின் நிலையை விளக்கப் படம் காட்டப்பட்டிருக்கிறது (படம் 67). OA, OB ஆகிய இரு கோடுகளும் முறையே திரவப் பொருள், திடப் பொருள் இவைகளின் ஆவியழுத்தம் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுவதைக் காட்டுகின்றன. OC என்னும் கோடு திடப் பொருளின் உருகு நிலை, அழுத்தத்தைப் பொறுத்து மாறுவதைக் காட்டுகிறது. வேறு வகையாகச் சொன்னால் வரைபடக் கோடுகள் குறிக்கும் வெப்ப நிலையிலும் அழுத்த நிலையிலும் OA என்னும் கோட்டின் வழியாகத் திரவமும் ஆவியும்

OB என்னும் கோட்டின் வழியாகத் திடப்பொருளும் ஆவியும், OC என்னும் கோட்டின் வழியாகத் திடப்பொருளும் திரவமும் சமநிலைகளில் செயல்படுகின்றன. மூன்று வரைகோடுகளும் சந்திக்கும் மும்மைநிலையான O என்னும் புள்ளியில் திடப்பொருள், திரவம், ஆவி ஆகிய மூன்று நிலைகளும் சமநிலையிலிருக்கின்றன. ஆகையால், மூன்று நிலைமைகளும் ஒருங்கிருப்பது ஒரே புள்ளியில்தான் என்பது தெரிகிறது. வரைகோடுகளுக்கிடையேயுள்ள பரப்புகளின் சூழ்நிலைகளைக் கவனிக்குமிடத்து, திடப்பொருள், திரவப்பொருள் அல்லது வாயுப்பொருள் ஆகிய மூன்றில் ஒன்றுதான் ஒவ்வொரு பரப்பிலும் செயல்படமுடியும். OA என்னும் கோட்டுக்கும், OC என்னும் கோட்டுக்கும் இடையேயுள்ள பரப்பில் திரவப்பொருள் மட்டும் தங்கியிருக்கும். OB மற்றும் OC ஆகிய கோடுகளின் இடப்புறமுள்ள பரப்பு திடப்பொருள்கள் மட்டும் நிற்கும் வெப்ப நிலைகளையும் அழுத்தங்களையும் காட்டுகிறது. OA மற்றும் OB என்னும் கோடுகளுக்குக் கீழேயுள்ள பரப்பில் வாயு மாத்திரம் நிற்கும். ஒரே பொருளான நீரின் நிலைமை விளக்கப் படத்தில் ஒவ்வொரு பரப்பிலும் ஒவ்வொரு நிலைமையுள்ளதாக மூன்று பரப்புகள் உள்ளன. இப்பரப்புகள் மூன்று கோடுகளில் கூடுகின்றன. அக் கோடுகளில் இரண்டு நிலைமைகள் சமநிலைகளிலிருக்கின்றன. இம் மூன்று கோடுகளும் வெட்டும் ஒரே புள்ளியில் மூன்று நிலைமைகளும் ஒருங்கிருக்கின்றன. இப்பொழுது நிலைமை விதியைப் பயன்படுத்துவோம். பரப்புகளால் சுட்டப்படும் திடப்பொருள், திரவப்பொருள் அல்லது வாயுப்பொருள் போன்றவைகளிலுள்ள ஒரு நிலைமையை அதன் வெப்ப நிலையும் அழுத்தமும் தெரிந்திருந்தால் முழுமையாக வரையறுத்துவிடலாம். வெப்பநிலை மட்டும் அல்லது அழுத்தம் மட்டும் தெரிந்திருந்தால் போதாது. வரைபடத்தில் ஏதாவதொரு புள்ளியைச் சந்தேகத்துக்கிடமில்லாமல் வரையறுக்க வெப்ப நிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரு அளவுகளையும் அச்சுகளாக வைக்கவேண்டும். அமைப்பில் Pயின் மதிப்பு ஒன்றாகவும், இது ஒரு கூறு அமைப்பாதலால், Cயின் மதிப்பும் ஒன்றாக இருப்பதாலும் நிலைமை விதிப்படி,



படம்-67

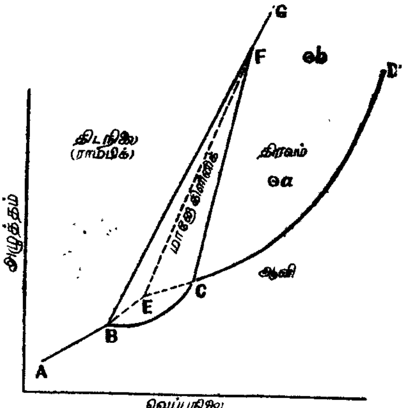
$P + F = C + 2$ அல்லது, $1 + F = 1 + 2$ அல்லது $F=2$. ஆகவே, ஒரு கூறு அமைப்புக்கு ஒரு நிலைமையிருந்தால், கட்டின்மை எண் இரண்டென நிலைமை விதி காட்டுகிறது.

இரு நிலைமைகள் சமநிலையிலிருப்பின், *OA*, *OB* அல்லது *OC* என்னும் கோடுகளிலுள்ள ஏதாவதொரு புள்ளி இவ்வமைப்பைக் குறிக்கும். இவ்வகையான அமைப்பை முழுமையாக வரையறுப்பதற்கு வெப்ப நிலையாவது அல்லது அழுத்த நிலையாவது தெரிந்தால் போதும். குறிப்பிட்ட கோட்டிலுள்ள புள்ளியை வரையறுப்பதற்கு, வெப்ப நிலையும் அழுத்தமும் தெரிந்திருக்க வேண்டியதில்லை. இவ்விரண்டில் ஒன்றைத் தன்னிச்சையாகக் குறித்தால், மற்றது தானுகவே, *OA*, *OB* அல்லது *OC* என்னும் கோடுகளில் பொருத்தமான கோட்டில் நிலைத்துவிடும். இரண்டு நிலைமைகளைச் சமநிலையிலுடைய ஒரு கூறு அமைப்புக்குக் கட்டின்மை எண் ஒன்ருகிறது. நிலைமை விதிப்படி, $P = 2$, $C = 1$ ஆகையால், $P + F = C + 2$ அல்லது $2 + F = 1 + 2$ அல்லது $F = 1$. முடிவாக, மும்மை நிலையில் மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையிலிருப்பதால், நிலைமை விதிப்படி $P + F = C + 2$ அல்லது $3 + F = 1 + 2$ அல்லது $F = 0$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையிலிருப்பதால், அமைப்பு மும்மை நிலையில்தானிருக்க வேண்டும். ஆகையால் வெப்பநிலை, அழுத்தம் முதலிய எதையும் குறிக்க வேண்டியதில்லை.

2. சல்ஃபர்

மேலே கண்ட ஒரு கூறு அமைப்பைவிடச் சற்றுக் கடினமான உதாரணம் சல்ஃபர் தனிமம் கொடுக்கும் அமைப்பாகும். இத் தனிமம் ராம்பிக் (rhombic) மற்றும் மானேக்ளினிக் (monoclinic) என இரு படிக் வடிவங்களில் கிடைக்கிறது. குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில் இடைநிலை வெப்பநிலை (transition temperature) எனனும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஓர் அமைப்பு மற்ரென்றுக்கு மீள் தன்மையுடன் மாறும். சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் நிலைத்திருக்கும் ராம்பிக் சல்ஃபர் ஒரு வா. ம. அழுத்தத்தில் இடைநிலை வெப்பநிலையான 95·6°C வெப்ப நிலைக்கு உயர்த்தினுல், மானேக்ளினிக் வகையாக மாறும். 95·6°C வெப்ப நிலைக்கு மேலிருந்து திரும்பவும் குளிரவிட்டால், மானேக்ளினிக் வகை மீண்டும் ராம்பிக் வகைக்கு மாறும்.

சல்ஃபர் கொடுக்கக்கூடிய அத்தனை நிலைமைகளின் சமநிலைகளினுடைய வெப்பநிலை, அழுத்தம் முதலியவைகளை முழுமையாக நிலைமை விளக்கும் படம்(படம் 68)காட்டுகிறது. *AB* என்பது ராம்பிக் படிகங்களின் ஆவியழுத்தக் கோடாகும். *BC* என்பது மானோகிளினிக்வகையின் ஆவியழுத்தக் கோடாகும். *B* என்னும் புள்ளி, இடைநிலை வெப்பநிலையாக அதே வெப்ப நிலையிலுள்ள ஆவியழுத்தத்திற்குச் சமமான அழுத்தத்தில் இருக்கிறது. இருவகைகளின் உருகுநிலைகளை முறையே *E* (113°C) மற்றும் *C* (119°C) என்னும் புள்ளிகள் காட்டுகின்றன. முதற் புள்ளி குறிக்கும் 113°C வெப்ப நிலையை *B* என்னும் புள்ளி குறிக்கும் வெப்ப நிலையில் இடை நிலை மாற்றமேற்பட்டு மானோகிளினிக் வகையாக மாறுதபடி துரிதமாகச் சூடு செய்வதாலடையலாம். *BF* மற்றும் *CF*என்னும் கோடுகள், முறையே இடைநிலை வெப்ப நிலையிலும், மானோகிளினிக் திடப் பொருளின் உருகு நிலையிலும் அழுத்தத்தாலேற்படும் மாற்றங்களைக் காட்டுகின்றன. வேறு விதமாகச் சொன்னால் ராம்பிக் மற்றும் மானோகிளினிக் ஆகியவைகளின் சமநிலை ஏற்படும் சூழ்நிலைகளை *BF* என்னும் கோடு வழியாகவும், மானோ கிளினிக் மற்றும் திரவம் ஆகியவைகளின் சமநிலை ஏற்படும் சூழ்நிலைகளை *CF* என்னும் கோடு வழியாகவும் காட்டுகின்றன. இக் கோடுகளும் *F* என்னும் புள்ளியில் சந்திக்கின்றன.



படம் - 68

BE, *EC* மற்றும் *EF* ஆகிய மூன்று புள்ளிக் கோடுகளும் போலிச் சமநிலைகளைச் சித்திரிக்கின்றன. மாறுநிலை வெப்ப நிலையிலிருந்து ராம்பிக் வகையாக, துரிதமாகச் சூடுசெய்தால் ராம்பிக்குக்கும் ஆவிக்குமுள்ள போலிச் சமநிலையைக் காட்டும் *BE* என்னும் கோடு வழியாக மாறுகிறது. இச் சூழ்நிலையில் அமைப்பு உண்மையான சமநிலையான *BC* வழியாகச் செல்லாமல், *AE* வழியாகத் தொடர்ந்து செல்கிறது. போலி உருகுநிலையான *E* என்னுமிடத்தில், சல்ஃபர் உருகி, திரவமாக மாறி, திரவத்துக்கும் ஆவிக்குமுள்ள போலிச் சமநிலையான *EC* வழியாகச் செல்கிறது. இக் கோடு தொடர்ந்து திரவத்துக்கும் ஆவிக்கு

முள்ள உண்மையான சமநிலைக் கோடான CD யுடன் சேர்ந்து விடுகிறது. திரவ சல்ஃபருக்கும் ராம்பிக் வகைக்குமுள்ள போலிச் சமநிலையை EF என்னும் கோடு காட்டுகிறது. திரவத்துக்கும் ராம்பிக்குக்குமுள்ள உண்மையான சமநிலையைக் காட்டும் FGயுடன் EF என்னும் கோடு சேர்ந்துவிடுகிறது.

சல்ஃபர் அமைப்பில் நான்கு மும்மை நிலைகளிருப்பதையும் ஒவ்வொன்றிலும் மூன்று நிலைமைகள் சமநிலையிலிருப்பதையும் படத்தில் காணலாம். இந் நான்கு நிலைகளும் அவைகளிலுள்ள நிலைமைகளும் வருமாறு :

B—ராம்பிக், மானோகிளினிக், ஆவி.

C—மானோகிளினிக், திரவம், ஆவி.

E—ராம்பிக், திரவம், ஆவி.

F—ராம்பிக், மானோகிளினிக், திரவம்.

இப் புள்ளிகளில் $C=1$, $P=3$ ஆகையால், நிலைமை விதிப்படி $P + F = C + 2$ அல்லது $3F = 1+2$ அல்லது $F = O$.

ஆகையால், இந் நான்கும் மாறும் நிலையற்ற புள்ளிகளாகும். அதாவது, அவைகளின் கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாகும். மூன்று நிலைமைகள் இப் புள்ளிகளில் சம நிலையிலிருப்பதால், வெப்ப நிலையும் அழுத்தமும் நிலைத்துவிடுகின்றன.

மற்றும் ஆறு கோடுகள், இரு நிலைமைகள் சமநிலைகளிலிருப்பதைக் காட்டுகின்றன.

$AB(E)$	—	ராம்பிக், ஆவி.
BC	—	மானோகிளினிக், ஆவி.
$(E)CD$	—	திரவம், ஆவி.
BF	—	ராம்பிக், மானோகிளினிக்
$(E)\ FG$	—	ராம்பிக், திரவம்.
CF	—	மானோகிளினிக், திரவம்.

இக் கோடுகளில், $P = 2$, ஆகையால் நிலைமை விதிப்படி $P + F = C + 2$; $2 + F = 1 + 2$ அல்லது $F = 1$.

ஆகவே, ஆறு வகையான, ஒரு மாறு நிலை அமைப்புகள் உள்ளன. எந்த நிலைமை சமநிலையிலிருக்கின்றது என்று தெரிந்து வெப்பநிலையையாவது அல்லது அழுத்தத்தையாவது குறித்து, அமைப்பு முழுமையும் வரையறுத்துவிடலாம். நிலைமைகளின் தன்மைகள் ஆறு கோடுகளில் எந்தக் கோடு பொருந்துகிறது எனக் காட்டுகின்றன. வெப்ப நிலை அல்லது அழுத்தம் ஆகிய இரண்டு அச்சுகளிலொன்றை வைத்துச் சந்தேகத்துக்கிடமின்றி அமைப்பைக் காட்டும் புள்ளியை நிர்ணயித்துவிடலாம்.

சல்ஃபரின் நான்கு தனித்த நிலைமைகளான திட ராம்பிக், திட மானோகிளினிக், திரவம், ஆவி ஆகியவைகளை நிலைமை விளக்கும் படத்தில் நான்கு பரப்புகள் காட்டுகின்றன. ஒரு தனி நிலைமை இரு மாறுநிலை கொண்ட அமைப்பாகும். நிலைமை விதிப்படி, $P+F=C+2$. ஆகையால், $1+F=1+2$ அல்லது $F=2$ ஆகும். அமைப்பை முழுமையும் வரையறுப்பதற்கு வெப்ப நிலை, அழுத்தம் ஆகிய இரண்டும் தெரிய வேண்டும்.

ராம்பிக் சல்ஃபரை, மானோகிளினிக் வகையாக மாறுதபடி துரிதமாகச் சூடு செய்தால், நிலைமை விளக்கும் படத்தில், AE, ED மற்றும் EG ஆகிய மூன்று கோடுகள் மட்டும் இருக்கும். அவைகள் E என்னும் மும்மை நிலைப்புள்ளியில் வெட்டும். அவ்வகையான படம், நீரின் நிலைமை விளக்கும் படத்தை ஒத்திருக்கும்.

F என்னும் மும்மை நிலைப்புள்ளி 151°C வெப்ப நிலையையும், 1290 வா.ம. அழுத்தத்தையும் காட்டுகிறது. BF, CF மற்றும் BC ஆகிய மூன்று கோடுகளாலான முக்கோணம் BCF - ன் பரப்பிலுள்ள வெப்ப நிலைகளிலும், அழுத்தத்திலும்தான் மானோகிளினிக் சல்ஃபர் திட வடிவில் இருக்க முடியுமென்பது தெரிகிறது. F என்னும் புள்ளிக்கு மேல் சல்ஃபர் ராம்பிக் வகையின் திட உருவில் மட்டும்தான் நிலைத்திருக்க முடியும். படத்தில் 'a' என்னும் புள்ளி காட்டும் திரவ சல்ஃபரை, அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துக் குளிரவிட்டால், FG என்னும் கோட்டைத் தொட்டவுடன் மானோகிளினிக் சல்ஃபர் திட உருவில் வெளியாகும். ஆனால், 'b' என்னும் புள்ளி சுட்டிக் காட்டும் வெப்ப நிலையிலும் அழுத்தத்திலுமுள்ள திரவ சல்ஃபரை, அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துக் குளிரவிட்டால், FG என்னும் கோட்டை அடைந்தவுடன் ராம்பிக் சல்ஃபர் திட வடிவில் வெளியாகும்.

E என்னும் புள்ளி சுட்டிக்காட்டும் போலிச் சமநிலைக்கும் மற்ற உண்மையான சமநிலைகளுக்குமுள்ள வேறுபாட்டை நிலைமை விதியைக் கொண்டு காணமுடியாது.

இரு கூறு அமைப்புகள்
(Two - component Systems)

இரு திரவக் கலவைகள் குறிக்கோள் நிலை அமைப்புகளும் ரௌல்ட் விதியும் (Ideal Systems and Raoult's Law)

எளிதில் ஆவியாகிற இரு திரவங்களின் கலவை அமைப்பும் எளிதில் ஆவியாகிற திரவத்தில் ஒரு வாயு கரைந்த கரைசலமைப்பும் ஒத்திருக்கின்றன. இங்கு, உட்படுத்தப்பட்டிருக்கின்ற அழுத்தத்தில், வாயு திரவமாக மாறுவதற்கு வேண்டிய வெப்ப நிலையை விடக் குறைவாயிருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. நடைமுறையில், திரவக் கலவைகளை, அவைகளின் ஆவியழுத்தங்களை வைத்து ஆராய்வது பொருத்தமாயிருக்கும்.

நீர், ஈத்தைல் ஆல்கஹால், மற்றும் பென்ஸீன், டாலுவீன் போன்ற ஒன்றிலொன்று எல்லா விகிதங்களிலும் கரையும் அல்லது முழுமையும் கலக்கும் திரவ ஜோடிகள் சேர்ந்த கலவைகளில், கரைப்பான் எது கரைபொருள் எது என்று வேறுபடுத்தத் தேவையுமல்ல; அது முடியவும் முடியாது. இவ்வகை அமைப்புகளில் A, B என இரு திரவங்களையும் குறிப்பது வழக்கம். திரவ நிலைமையும் ஆவி நிலைமையும், சம நிலையிலிருக்கும்பொழுது, ஆவியில் p_A என்பது A என்னும் கூறுன திரவ ஆவியின் பகுதியழுத்தமாகவும் p_B என்பது, B என்னும் திரவ ஆவியின் பகுதியழுத்தமாகவும் கொள்வோம். டால்டனின் பகுதி ஆவியழுத்த விதியின்படி, P என்பது ஆவியின் மொத்த அழுத்தமானுல்,

$$P = p_A + p_B \text{ ஆகும்.}$$

இங்கு ஆவிகள், குறிக்கோள் நிலை வாயுக்களை ஒத்திருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது.

எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய இரு திரவக் கலவையுடன் சமநிலையிலிருக்கும் அத்திரவங்களின் ஆவிகளுடைய பகுதியழுத்தங்களை, ஆவியின் இயைபையும் (Composition), மொத்த ஆவியழுத்தத்தையும் அளந்து முடிவு செய்யலாம். இயைபுகளை மோல் பின்ன அளவுகளில் குறித்தால், டால்ட்டன் விதிப்படி,

$$p_A = x'_A\, P\,; \quad p_B = x'_B P$$

இங்கு x'_A, x'_B என்பன முறையே A, B ஆகிய வாயு நிலையிலுள்ள இரு கூறுகளின் மோல் பின்னங்களாகும்.

ஆவியின் பகுதியழுத்தங்கள், திரவங்களின் தன்மை, அவைகள் கலவையிலிருக்கும் விகிதம், வெப்பநிலை இவைகளைப் பொறுத்திருக்கின்றன.

வரையறைப்படி, இரு திரவங்கள் கொண்ட கலவை, குறிக்கோள் நிலையிலிருக்கிறது என்று சொன்னால், இரு உறுப்புகளும் எல்லா அடர்வு விகிதங்களிலும், எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும், ரௌல்ட் விதிக்குட்பட்டிருக்கின்றன எனப் பொருள்.

அதாவது $p_A = x_A p^\circ A$ மற்றும் $p_B = x_B p^\circ B$.

இச் சமன்பாடுகள் எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும் திரவத்தின் x_A x_B என்ற மோல் பின்ன எண்களின் எல்லா மதிப்புகளுக்கும் பொருந்தும். $p^\circ A$, $p^\circ B$ என்பன ஒவ்வொரு வெப்ப நிலையிலும் முறையே A,B ஆகிய சுத்தமான திரவங்களின் ஆவியழுத்தங்களாகும்.

பொதுவாக, Aயின் மூலக்கூறுகள், Bயினுடைய மூலக்கூறுகளினிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு அல்லது வெறுப்பு ஆற்றலை மற்றும் நேரெதிர்மாறாக பாதிக்காதிருப்பின், ஒரு கலவைக்கு ரௌல்ட் விதி பொருந்துமெனத் தெரிகிறது. இவ்வகையான திரவக் கலவையில், ஒரு திரவத்தை மற்றதுடன் சேர்க்கும் பொழுது வெப்ப மாற்றம் அல்லது பரும மாற்றம் ஏற்படுவதில்லையாதலால், இதைக் குறிக்கோள் நிலைக் கலவையெனச் சொல்லலாம். கிடைக்கக்கூடிய மூலக்கூறுகளின் தொகையையும், அவைகள் வெளியேற முற்படும் போக்கையும் பொறுத்துச் சுத்தமான திரவத்தின் ஆவியழுத்தத்தின் மதிப்பு அமைகிறது. மூலக்கூறுகளினிடையேயுள்ள ஆற்றல் கலவையில் மாறாதிருப்பின், மூலக்கூறுகள் வெளியேற முற்படும் போக்கு, கலவையிலும் சுத்தத் திரவத்திலும் சமமெனக் கொள்ளலாம். ஆனால், ஒரு திரவ மூலக்கூறுகளின் தொகை மற்றதைவிடக் குறைவாயிருப்பின், Aயின் பகுதி ஆவியழுத்தமும் குறைவாயிருக்கும். n_A, n_B என்பன முறையே கலவையிலுள்ள Aயின் மோல் எண்களையும் Bயின் மோல் எண்களையும் குறித்தால், கலவையில், Aயின் மூலக்கூறுகளின் விகிதத்தை $n_A/n_A + n_B$, என்னும் மோல் பின்னமாகக் காட்டலாம். இம் மோல் பின்னத்தை x_A என்னும் குறியாலும் காட்டலாம். ஆகையால், கலவையில் Aஎன்ற கூறின் பகுதியழுத்தமான p_Aவும், x_A என்ற Aயின் மோல் பின்னமும் நேர்விகித சமமாயிருக்க வேண்டும்.

அதாவது,

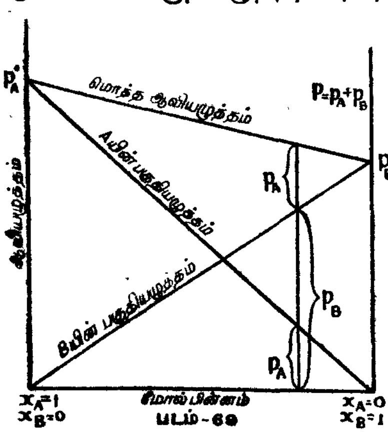
$$p_A \propto \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ அல்லது } p_A = k \frac{n_A}{n_A + n_B} = k.\ x_A.$$

இங்கு k என்பது கரைசலில் Aயின் மூலக்கூறுகள் வெளியேற முற்படும் போக்குடன் தொடர்பு கொண்டிருக்கிறது. சுத்தமான திரவத்தில் $x_A = 1$ ஆகையால், மூலக்கூறுகள் வெளியேற முற்படும் போக்கு, சுத்தமான திரவத்தினுடையதை ஒத்திருக்கும். ஆகையால், $p_A = p°A$ எனக் கொள்ளலாம். இம் மதிப்புகளை மேற் சொன்ன சமன்பாட்டில் புகுத்தினல் kயின் மதிப்பு $p°A$ என்று தெரிகிறது. ஆகையால், அச் சமன் பாட்டைக் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$p_A = p°A.\ x_A.$$

ரௌல்ட் விதியைக் கணித முறையில் காட்டினல் A என்னும் உறுப்புக்கு இச் சமன்பாடுதான் கிடைக்கிறது. B என்னும் உறுப்புக்கும் இதே விதமான முடிவுதான் கிடைக்கிறதாகையால், Aயையும் Bயையும் கலக்கும்போது Aயின் மூலக்கூறுகளும், Bயின் மூலக்கூறுகளும் ஒன்றுக் கொன்று ஈர்ப்பு வெறுப்பு கொள்ளாவிடின், இரு உறுப்பு களுக்கும் ரௌல்ட் விதி பொருந்த வேண்டும்.

ஒரு குறிக்கோள் நிலை அமைப்பில் இரு திரவங்களின் முழுமையானதும், பகுதியானதுமான ஆவியழுத்தங்கள் குறிப் பிட்ட வெப்பநிலையில் அத் திரவங்களின் இயைபைப் பொறுத்து மாறுபடுவதைப் படம் காட்டுகிறது (படம் 69). ஒவ்வோர் உறுப்பின் பகுதியழுத்தத்தையும் அதன் திரவ மோல் பின்னத்தையும் அச்சுகளாக வைத்து வரைந்தால் படத் தில் காட்டியபடி ஆய ஆதி (Origin) வழியாகச் செல்லும் நேர்க்கோடு கிடைக்கும். பகுதி யழுத்தங்களின் கூட்டுத் தொகையான மொத்த ஆவி யழுத்தத்தையும் ஒரு நேர் கோட்டால் காட்டலாம். உண்மையிலேயே கலவை, குறிக்கோள் நிலையானதாக இருப்பின், திரவங்களின் வெப்பநிலையில் வெவ்வேறு



படம்-69

பகுதியழுத்த முடையவையாக இருப்பினும் இதை ஒத்த கோடுகள்தான் கிடைக்கும். நிலைமை விதிப்படி இரு நிலைமையிலுள்ள இருகூறு அமைப்புக்கு இரு கட்டின்மை எண்கள் உள்ளன. இதில் வெப்பநிலையை மாறாது வைத்தால், இரண்டாவது கட்டின்மை எண்ணானது திரவத்தின் இயைபு அமைப்பின் அழுத்தத்தை வரையறுத்துவிடும்.

மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு எதிர்ப்பு ஆற்றலைப் பற்றியும், ரௌல்ட் விதியைப்பற்றியும் நமக்குத் தெரிந்ததைக் கொண்டு எதிர்பார்த்தபடி, ஒத்த தன்மையுள்ள இரு திரவங்களைக் கலந்தால் அக்கலவை குறிக்கோள்நிலை அல்லது பெரும்பாலும் குறிக்கோள்நிலைக் கலவைகளைப்போல் செயல்படுகின்றன. கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கும் திரவக் கலவைகள், ஒரு வெப்ப நிலையில் எல்லா இயைபு விகிதங்களிலும் ரௌல்ட் விதிக்குக் கீழ்ப்படிகின்றன.

(1) எத்திலீன் புரோமைடு மற்றும் எத்திலீன் குளோரைடு.

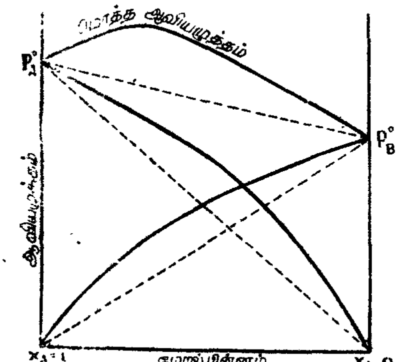
(2) நார்மல் ஹெக்சேன் மற்றும் நார்மல் ஹெப்டேன்.

(3) கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு மற்றும் ஸிலிகான் டெட்ரா குளோரைடு.

குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து விலகிய, முற்றிலும் கலக்கும் திரவக் கலவைகள் (Non-ideal mixtures of miscible liquids)

ஒரு திரவக் கலவையிலுள்ள *A*, *B* என்னும் கூறுகள் வெவ்வேறு பண்புகளையுடையனவாக யிருப்பின், *A*யின் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஆற்றலும், *B*யின் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஆற்றலும் வேறுபாடுள்ளவைகளாயிருக்கும். இதன் காரணமாக *A*யின் மூலக்கூறுகள் வெளியேற முற்படும் போக்கை *B*யின் மூலக்கூறுகளும், நேரெதிர் மாறாகவும் விளைவுகளை ஏற்படுத்துகின்றன. ஆகையால், ரௌல்ட் விதி இவ்வமைப்புக்குப் பொருந்தாது. வெவ்வேறு தன்மைகளுள்ள திரவங்களின் கலவைகள் குறிக்கோள் நிலையை விட்டு விலகும் என நாம் எதிர்பார்ப்பதைப் போலவே அவைகளும் செயல்படுகின்றன. *B*யின் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றல் *A*யின் மூலக்கூறுகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு ஆற்றலைவிடக் கூடுதலாக இருப்பின், பின்னத்தின் மூலக்கூறுகளை முன்னது ஆவிநிலைக்கு வெளியாக்கும். வேறுவிதமாகச் சொன்னால்

Bஎன்னும் திரவமிருப்பதனால் Aயினுடைய மூலக்கூறுகளின் வெளியேறும் போக்கு அதிகரிக்கிறது. ரௌல்ட் விதியின்படி எதிர்பார்த்ததைவிட Aயின் பகுதி ஆவியழுத்தம் கூடுதலாயிருக்கும். இவ்வகையான விளைவுக்கு, குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து 'நேர் விலகல்' (positive deviation) எனப் பெயர். அறிமுறைப்படி பார்த்தால், ஒரு கூறில் நேர் விலகலேற்பட்டால் மற்றக் கூறிலும் நேர் விலகல்தான் ஏற்படவேண்டும். அப்படியானால், குறிக்கோள் நிலையை விட்டு விலகும் அமைப்பு முழுமையும் ரௌல்ட் விதியிலிருந்து 'நேர் விலகல்' செய்வதாகச் சொல்லப்படும். இவ்வகையான கலவைகளின் ஆவியழுத்தங்களைக் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் காட்டும் வரைபடக் கோடுகளைப் படம் காட்டுகிறது. படத்தில் குறிக்கோள் நிலையின் போக்கைப் புள்ளிக் கோடுகள் காட்டுகின்றன. சுத்தமான திரவங்களின் ஆவியழுத்தங்கள் ஒன்றுக்கொன்று வெகுவாக மாறுபடாமலும் 'நேர் விலகல்' அதிகமாகவும் உள்ள நிலைகளில் கலவையின் மொத்த ஆவியழுத்தத்தைக் குறிக்கும் கோடு மேல் மட்டத்தைக் (maximum) காட்டும். காய்ச்சி வடிக்கும் முறையில் இவ்வகையான உச்ச நிலையைக் காட்டும் திரவக் கலவைகள் பல முக்கிய இடம் பெறுகின்றன.



படம்-70

கார்பன் - டெட்ராகுளோரைடு மற்றும் ஹெப்டேன் போன்ற இரு திரவங்களும் முனைவற்றவை (nonpolar) களாயிருப்பினும், அல்லது ஈத்தர் மற்றும் அசிட்டோன் போன்ற இரு திரவங்களும் ஓர் அளவுக்கு முனைவுள்ளவை (moderately polar) களாயிருப்பினும், குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து நேர் விலகல் செய்வது அதிகமாயிருக்காது. மாறாக ஒரு கூறு குறைந்த அளவு முனைவுள்ளதாகவும், மற்றொரு கூறு அதிக அளவு முனைவுள்ளதாகவும் அல்லது ஈத்தைல் ஆல்கஹால் மற்றும் ஒரு ஹைட்ரோ கார்பன் போன்ற ஒரு முனைவுற்ற சேர்மமும் மற்றொரு முனைவற்ற சேர்மமும் உள்ள கலவையாயிருப்பின், கணிசமான அளவு நேர் விலகல் ஏற்படும்.

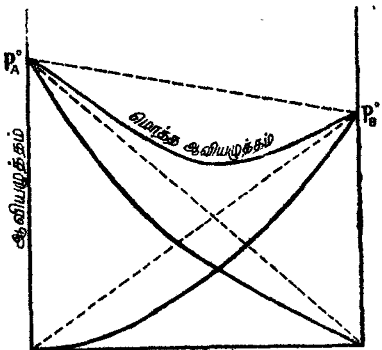
கலவையின் இரு உறுப்புகளான A, B இவைகளினுடைய மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று உறுதியாக ஈர்த்துக் கொண்

டால், அதாவது Aயும் Bயும் திரவ நிலையில் சேர்ந்து ஓர் அளவு சேர்மத்தைக் கொடுத்தால், ரௌல்ட் விதியின்படி எதிர் பார்ப்பதைவிட ஒவ்வோர் உறுப்பின் ஆவியழுத்தமும் குறைவா யிருக்கும். குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து இவ்வகையாக விலகு வதற்கு ரௌல்ட் விதியிலிருந்து 'எதிர் விலகல்' (negative deviation) எனப் பெயர். குறித்த வெப்ப நிலையில் ஆவியழுத்தங் களைக் காட்டும் கோடுகளைப் படத்தில் (படம் 71) காணலாம். இங்கும் புள்ளிக் கோடுகள் குறிக்கோள் நிலையின் போக்கைக் காட்டுகின்றன. உண்மையில், குறிப்பிட்ட இயைபைக் கொண்ட அமைப்பின் ஆவியழுத்தக் கோடு நாம் எதிர் பார்ப்பதைப் போலவே, கீழ்மட்டத்தைக் கொண்டிருக்கிறது. ரௌல்ட் விதியிலிருந்து எதிர் விலகலைக் கொடுக்கும் அமைப்பு களாவன :

(1) பிரிடீன் மற்றும் அசட்டிக் அமிலம்,

(2) குளோரோபாரம் மற்றும் ஈத்தைல் ஈத்தர்,

(3) உப்பீனிகளின் அமிலங்கள் மற்றும் நீர்.



படம்-71

ஒவ்வோர் உதாரணத்திலும் இரு உறுப்புகளின் மூலக் கூறுகளும் இணைவுபடுமள வுக்கு அல்லது திரவ நிலையில் சேர்மமுண்டாகுமளவுக்கு உறுதியாக ஈர்த்துக் கொள் கின்றன என நம்புவதற்கு இடமிருக்கிறது.

படங்களை நன்கு ஆராய்ந் தால், அமைப்பு சுத்தமான A ஐ நெருங்கும்பொழுது அதாவது Bயின் அடர்வு மிகக் குறைவாயுள்ள நிலையில், அல்லது Bஐ நெருங்கும்பொழுது அதா வது Aயின் அடர்வு மிகக் குறைவாயுள்ள நிலையில், A,B ஆகியவை களினுடைய ஆவியழுத்தங்கள் திரவங்களின் மற்ற இயைபு களின் நேர் விலகலேற்படினும் எதிர் விலகலேற்படினும், ரௌல்ட் விதியின்படி குறிக்கோள் நிலையை எட்டுகின்றன என்பது தெரிகிறது. இக் காரணத்தினால்தான், நீர்த்த கரைசல் களில், ரௌல்ட் விதி கரைப்பான்களுக்குப் பெருமளவில் பொருந்துகிறது எனக் கொள்ளப்படுகிறது.

திரவம் மற்றும் ஆவியின் இயைபுகள்

ஆவிகள் குறிக்கோள்நிலை வாயுக்களைப் போல் செயல் பட்டால், கீழ்வரும் சமன்பாடுகளை எழுதலாம்.

$$P = p_A + p_B \text{ மற்றும் } x'_A = \frac{p_A}{p_A + p_B}$$

வாயுக்களுடன் சமநிலையிலிருக்கும் திரவங்களும், குறிக் கோள் நிலைத் திரவங்களைப் போல் செயல்பட்டால் p_A, p_B இவை களை, முறையே $x_A p^\circ_A$, $x_B p^\circ_B$, என எழுதலாம். இங்கு x_A, x_B என்பன திரவத்திலுள்ள மோல் பின்னங்களாகும். ஆகையால், கீழ்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$x'_A = \frac{x_A p^\circ_A}{x_A p^\circ_A + x_B p^\circ_B} \text{ மற்றும் } \frac{x'_A}{x_A} = \frac{x_A p^\circ_A}{x_A p^\circ_A + x_B p^\circ_B}$$

$$\times \frac{1}{x_A} = \frac{1}{x_A + x_B \frac{p^\circ_B}{p^\circ_A}}$$

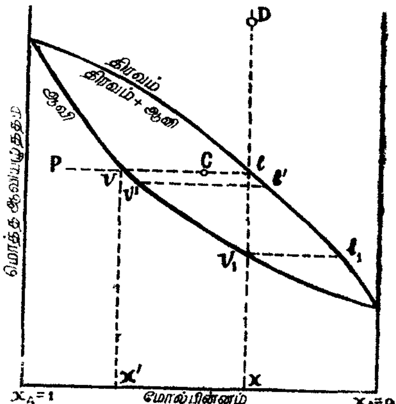
x'_Aயும், x_Aயும் முறையே ஆவியிலும், திரவத்திலுமுள்ள மோல் பின்னங்களாகையால்,

$$\frac{\text{ஆவியில் Aயின் மோல் பின்னம்}}{\text{திரவத்தில் Aயின் மோல் பின்னம்}} = \frac{1}{x_A + x_B \frac{p^\circ_B}{p^\circ_A}} \text{ என்னும்}$$

சமன்பாடு கிடைக்கிறது. $x_A + x_B = 1$ ஆகையால், மேற்கண்ட சமன்பாட்டின்படி p°_Aயும் p°_Bயும் சமமாக அதாவது சுத்தமான திரவங்களான *A*யும், *B*யும் சம அளவுள்ள ஆவியழுத்தங்களுடை யனவாயிருப்பின், திரவக் கலவையிலும் ஆவி நிலையிலும் *A*யின் விகிதம் சமமாயிருக்கும். சுத்தமான திரவ *B*யின் ஆவியழுத்தம் *A*யினுடையதைவிட அதிகமாயிருப்பின், $\frac{p^\circ_B}{p^\circ_A}$. என்னும் விகிதத்தின் மதிப்பு ஒன்றுக்கு மேற்பட்டதாயிருக்கும். மேற் கண்ட சமன்பாட்டிலும் கீழெண்ணின் மதிப்பும் ஒன்றுக்கு மேற்பட்டதாயிருக்கும். ஆகையால், சமன்பாட்டின் வலப் புறத்தின் ஈவு ஒன்றுக்குக் குறைவதால், ஆவி நிலையில் *A*யின் மோல் பின்னம், திரவநிலையிலுள்ளதைவிடக் குறைவாயிருக்கும். சுத்தமான திரவ *B*யின் ஆவியழுத்தம் *A* யினுடையதைவிட அதிகமாயிருப்பின், சமநிலையிலுள்ள திரவத்திலிருப்பதைவிட,

ஆவியில் Bயின் அளவு அதிகமாயிருக்கும். ரெளல்ட் விதிக்குக் கீழ்ப்படியும் அமைப்புக்குப் பொதுவான முடிவுகளாவது: எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய திரவத்தின் ஆவி அதாவது அதிக அளவு ஆவியழுத்தத்தைக் கொண்ட உறுப்பின் ஆவி, திரவ நிலைமையைவிட ஆவி நிலைமையில் அதிகமாயிருக்கும். குறிக்கோள் நிலையில் இருப்பினும், இல்லாவிடினும், எல்லாத் திரவக் கலவைகளும் இம் முடிவுகளையே கொடுக்கின்றன.

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், இரு உறுப்புகளின் தெரிந்த அளவுகளைக் கொண்ட திரவக் கலவையுடன் சமநிலையிலிருக்கும் ஆவியுடைய இயைபையும் திரவக் கலவையுடைய இயைபையும் அச்சுகளாக வைத்து வரைந்த கோடுகளைப் படம் (படம் 72) காட்டுகிறது.



படம்-72

மொத்த அழுத்தமான Pயின் ஏதாவதொரு மதிப்பில் 'திரவம்' எனக் குறிக்கப்பட்ட கோட்டிலுள்ள 'l' என்னும் புள்ளி, ஆவியெனக் குறிக்கப்பட்ட கோட்டிலுள்ள 'v' என்னும் புள்ளி காட்டும் 'x' அளவு மோல் பின்னத்தைக் கொண்ட ஆவியுடன் சமநிலையிலிருக்கும் திரவத்தின் x அளவு மோல் பின்னத்தைக் குறிக்கிறது. சமநிலையிலுள்ள நிலைமைகளை இணைப்பதால், vl என்னும் கோட்டுக்குப் பிணைப்புக் கோடு (tie line) எனப் பெயர். எந்தத் திரவத்துடனும் சமநிலையிலிருக்கும் ஆவியில் (சுத்தமான திரவங்களான Aயையும் Bயையும் தவிர) இங்கு Aயைப் போல, அதிக ஆவியழுத்தத்தைக் கொண்ட உறுப்பினளவு ஒப்பிட்டுப் பார்க்கையில் அதிகமாயிருப்பதைப் படம் காட்டுகிறது.

குறிக்கோள் நிலையிலுள்ளதைப் போல அல்லது குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து சிறிதளவு விலகும் அமைப்புகளைக் கொண்டு வரைந்த கோடுகளைப் படம் காட்டுகிறது. குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், மேல் மட்டம் அல்லது கீழ்மட்டம் கொண்ட மொத்த அழுத்த நிலைகளையுடைய அமைப்புகளுக்கும் இவ்விதமான வரை கோடுகளை வரையலாம். மிக எளிதில் ஆவியாகக் கூடிய உறுப்பை, ஆவிக்கலவை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கும்போது

அதிகமாகக் கொண்டிருக்கும் வகையில் 'திரவம்' மற்றும் 'ஆவி' எனக் குறிப்பிட்ட வரைகோடுகள் ஒன்றுக்கொன்று சார்ந்திருக்கும். ஆனால், மேல்மட்டத்திலும் கீழ்மட்டத்திலும், 'திரவம்' மற்றும் 'ஆவி' எனக் குறிக்கப்பட்ட கோடுகள் ஒன்றை ஒன்று தொடுகின்றன. ஆகையால், அப் புள்ளிகளில் சமநிலையிலுள்ள ஆவியும் திரவமும் சமமான இயைபுகளைக் கொண்டிருக்கும்.

'திரவம்' எனக் குறிக்கப்பட்ட கோட்டிற்கு மேலுள்ள பரப்பு திரவம் மட்டும் நிலைத்திருப்பதற்கு வேண்டிய அழுத்தம், இயைபு போன்ற சூழ்நிலைகளைக் கொண்டிருக்கிறது. 'ஆவி' எனக் குறிக்கப்பட்ட கோட்டுக்குக் கீழுள்ள பரப்பு, ஆவிமட்டும் நிலைத்திருப்பதற்கு வேண்டிய சூழ்நிலைகளைக் கொண்டிருக்கிறது. இரு கோடுகளுக்குமிடையேயுள்ள பரப்பு திரவம், ஆவியாகிய இரு நிலைமைகளும் ஒருங்கிருப்பதற்கு வேண்டிய சூழ்நிலைகளைக் கொண்டிருக்கிறது. நிலைமை விதிப்படி இரு கூறுடைய அமைப்பு $(C = 2)$, ஒரு நிலைமையிலிருப்பின் $(P = 1)$, உச்சவரம்புக் கட்டின்மை எண் $F = 2 - 1 + 2 = 3$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது. படத்தில் வெப்ப நிலை நிலைத்து விட்டதால், மற்றும் இரண்டு கட்டின்மை எண்கள் உள்ளன. ஆகையால், கலவை முழுவதும் ஆவியாக அல்லது திரவமாக இருப்பின், இயைபும் அழுத்தமும் ஒன்றுக்கொன்று தொடர்பில்லாமல் மாறுகின்றன. இரு நிலைமைகளுள்ள பரப்பில் கட்டின்மை எண் ஒன்றாகையால், இயைபை நிலைத்து நிற்க வைத்தால், இரு நிலைமைகளும் குறிப்பிட்ட அழுத்தத்தில்தான் ஒருங்கிருக்க முடியும். C என்னும் புள்ளி குறிக்கும் கலவையை Pயின் அளவு அழுத்த நிலைக்குக் கொண்டு வந்தால், அக்கலவையில் மோல் பின்ன அளவு xஐக் கொண்ட திரவமும், மோல் பின்ன அளவு x'ஐக் கொண்ட ஆவியும் ஒருங்கிருக்கும். திரவத்தின் மோல் அளவும், ஆவியின் மோல் அளவும் vc, cl என்னும் கோடுகளின் நீளத்தின் விகிதத்தைக் கொண்டு கணக்கிடலாம்.

D என்னும் புள்ளி காட்டும் அழுத்தத்திலுள்ள கரைசலின் இயைபு x ஆனால், அங்கு திரவம் மாத்திரம்தானிருக்கும். அழுத்தத்தை உயர்த்திக் கொண்டு போனால் அழுத்தத்தினளவு Pயாகக் கொண்ட 'l' என்னும் புள்ளி வரும்வரை நிலைமை மாற்ற மெதுவும் நிகழாது. இப்பொழுது 'v' என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயைபையுடைய ஆவி வெளியாகும். இந்த ஆவியில் A என்னும் கூறின் அளவு திரவத்திலிருப்பதைவிட அதிகமா

யிருப்பதால், ஒரு பகுதி ஆவியை நீக்கிவிட்டால், திரவத்தில் Bயின் அளவு உயரும். இத் திரவத்தின் இயைபை lக்கு வலப் புறமுள்ள l' என்னும் புள்ளி படத்தில் காட்டுகிறது. ஆகையால், ஆவியாக்கல் நடைபெற வேண்டுமாயின், அழுத்தத்தை மேலும் குறைக்க வேண்டும். l' என்னும் புள்ளி காட்டும் திரவம், குறைந்த அழுத்தத்திலுள்ள v' என்னும் புள்ளி குறிக்கும் ஆவியுடன் சமநிலையிலிருக்கிறது. அழுத்தத்தைச் சீராகக் குறைத்தால் திரவத்தின் இயைபு lலிருந்து l_1க்கும், ஆவியின் இயைபு vயிலிருந்து v_1க்கும் சீராக மாறுகின்றன. ஆவியாக வெளியேறும் கடைசி துளி திரவத்தின் இயைபை l_1 என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது. சமநிலையிலுள்ள ஆவியின் இயைபு தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட திரவத்தினியைபுக்குச் சமமான v' என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது. மேலே விவரித்த கிரியைக்கு 'சமவெப்பக் காய்ச்சி வடித்தல்' (isothermal distillation) எனப் பெயர்.

திரவக் கலவைகளைக் காய்ச்சி வடித்தல்

(Distillation of Liquid Mixtures)

மேற்கூறியபடி வெப்பநிலை நிலைத்திருக்க, அழுத்தத்தை மாற்றிக் காய்ச்சி வடிக்காமல், ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தமாக வைத்துக் காய்ச்சி வடிப்பது பொதுவான வழக்கமாகும். மொத்த ஆவியழுத்தம் ஒரு வா. ம. அழுத்த நிலையிலுள்ள வெப்ப நிலை, கலவையின் கொதிநிலையாகையால், கொதிநிலையில் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. கலவையின் இயைபைப் பொறுத்து ஆவியழுத்தம் மாறுவதைப் போல், கொதிநிலையும் மாறிக் கொண்டேவரும். இதைப்போன்ற மூன்று வகையான மாற்றங்களை வேறுபடுத்திக் காட்டலாம்.

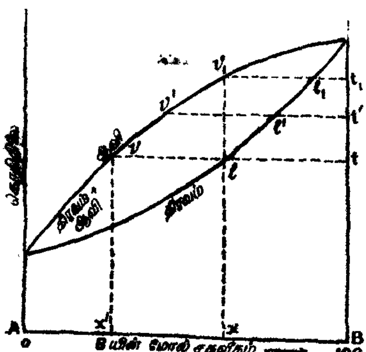
முதலாவதாக, குறிக்கோள்நிலை அமைப்பு, அல்லது குறிக் கோள் நிலையிலிருந்து அதிகமாக விலகாத அமைப்பாக இருப்பின், இயைபுடன் கூட ஆவியழுத்தமும் சேர்ந்து மாறிக் கொண்டேவரும். படத்தில் காட்டியபடி உச்ச வரம்பு அல்லது கீழ்வரம்பு இரண்டுமிருக்காது. இப்படியிருப்பின், கொதி நிலையும், சுத்தமான ஒரு கூறின் கொதிநிலையிலிருந்து மற்றச் சுத்தமான இரண்டாவது கூறின் கொதிநிலைக்குச் சீராக மாறும். இரண்டாவதாக அமைப்பு, ஆவியழுத்தம் இயைபு இவை களின் மாற்றங்களைக் காட்டும் கோட்டில் மேல் மட்டம் கிடைக்கும் வரை, ரௌல்ட் விதியிலிருந்து நேர் விலகலைக் கொண்டதாயிருப்பின், அதைச் சார்ந்த கொதிநிலை வரைகோடு

கீழ் மட்டத்தைக் கொண்டதாயிருக்கும். ஒவ்வொரு வெப்ப நிலையிலும், ஒரு குறிப்பிட்ட கலவையின் மொத்த ஆவியழுத்தம் வேறெந்தக் கலவையின் ஆவியழுத்தத்தையும்விட அதிகமாயிருப்பதால், அதைச் சார்ந்த ஒரு கலவையின் கொதிநிலை வேறெந்தக் கலவையின் கொதிநிலையையும்விடக் குறைந்திருக்கவேண்டும். மூன்றாவதாக அமைப்பு குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து எதிர் விலகலைக் கொடுக்கும் வகையாயிருப்பின், ஆவியழுத்தக் கோட்டில் கீழ்மட்டம் இருக்கும். இப்படியிருப்பின், கொதிநிலை-இயைபு இவைகளைக் காட்டும் வரைகோடு மேல் மட்டமுள்ளதாகவுள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட கலவை இருக்கும்.

கொதிநிலையைப்பொறுத்து இயைபு மாறும் இம் மூன்று வகையான மாற்றங்களை ஒவ்வொன்றாகப் பார்ப்போம்:

I. கொதிநிலை சீராக உயரும் வகை (Boiling Point increases regularly)

இவ்வகையான அமைப்பின் பண்புகளை, ஒரு வா.ம. அழுத்தத்தில் செய்முறையில் கண்ட வரைகோடுகளைப் படத்தில் காணலாம் (படம் 73). இப் படத்திலுள்ள கோடுகளை, வெப்பநிலையை நிலைக்கவைத்து வரைந்த வரைபடக் கோடுகளுடன் ஒப்பிட்டுப் பார்க்கவேண்டும். இவ்விரு தொகுதி வரைகோடுகளும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர் சமமான தொடர்பு கொண்டிருக்கின்றன. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் எவ்வளவுக்கெவ்வளவு ஒரு கலவையின் ஆவியழுத்தம் கூடியிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அதன் கொதிநிலை குறைந்திருக்கும்.



படம்-73

சென்ற படத்தில் A என்னும் கூறின் ஆவியழுத்தம் அதிகமாக இருக்க B யின் விகிதம் உயரும்பொழுது இவ்வாவியழுத்தம் குறைகிறது. ஆகையால், இப்படத்தில் (படம் 73) கொதிநிலை A யிலிருந்து B-க்குச் சீராக நகர்கிறது.

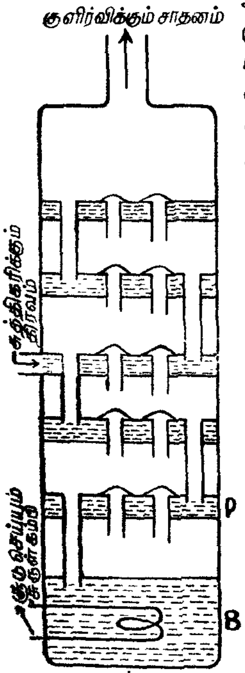
திரவம் எனப் படத்தில் குறிக்கும் கோடு வெவ்வேறு இயைபுகளையுடைய திரவங்களின் ஆவியழுத்தம் ஒரு வா.ம. அழுத்தமாக இருக்கும் வெப்பநிலையைக் காட்டுகிறது. வறுவிதமாகச் சொன்னால், கொதிநிலை, இயைபைப் பொறுத்து

மாறும் நிலையை இக் கோடு காட்டுகிறது. ஆவி என்று குறிக்கப் பட்ட, கொதிநிலையிலுள்ள திரவத்துடன் சமநிலையிலுள்ள ஆவியின் இயைபைக் காட்டுகிறது. உதாரணமாக, t°C வெப்ப நிலையிலுள்ள இணைப்புக் கோடு (tie line), மோல் பின்னம் x' ஐக் கொண்ட, l என்னும் புள்ளி காட்டும் திரவமும், மோல் பின்னம் x' ஐக் கொண்ட v என்னும் புள்ளி காட்டும் ஆவியும் இச் சமநிலையில் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. மோல் பின்னம் xஐக் கொண்ட திரவத்தைக் காய்ச்சினால், அது t°C வெப்ப நிலையில் கொதித்து, மோல் பின்னம் x' ஐக் கொண்ட ஆவியைக் கொடுக்கத் தொடங்கும். இவ்வாவியைக் குளிரவிட்டால், கிடைக்கும் திரவமும் இவ்வாவியையே கொண்டிருக்கும்.

அதிக் ஆவியழுத்தத்தைக் கொண்ட A என்னும் கூறு திரவ நிலையைவிட ஆவி நிலையில் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது என்பதைப் படம் காட்டுகிறது. ஆகையால், வடிகலனில் எஞ்சிய திரவத்தில் B என்னும் கூறின் அளவு கூடிக்கொண்டேபோகும். அதனால் அதன் கொதிநிலையும் கூடிக்கொண்டேபோகும். திரவக் கலவையைக் காய்ச்சி வடித்தால், கொதிநிலை கூடிக்கொண்டே போவதற்கு இதுதான் காரணம். வெளியாகும் ஆவியைக் குளிர விடாமலும், வெளியே போகவிடாமலும், கொதிக்கும் திரவத்துடன் ஒரு வா.ம. அழுத்தத்தில் சமநிலையில் நிறுத்தினால் ஆவியாதல் தொடர்ந்து நடக்கும்பொழுது வெப்ப நிலையும் கூடிக்கொண்டேபோகும். t' என்னும் வெப்ப நிலையில் வடிகலத்திலிருக்கும் திரவத்தின் இயைபை l' என்னும் புள்ளியும், இத் திரவத்துடன் சமநிலையிலிருக்கும் ஆவியின் இயைபை v' என்னும் புள்ளியும் காட்டுகின்றன. எளிதில் ஆவி யாகாத கூறான B என்னும் உறுப்பு தொடக்கத்திலிருந்ததைவிட திரவத்தில் கூடிவிடுகிறது. மாறாக எளிதில் ஆவியாகும் கூறான A என்னும் உறுப்பினளவு ஆவிநிலையில் மிகவும் கூடியிருக்கிறது. திரவம் t_1° வெப்ப நிலையில் ஆவியாதல் முடிந்துவிடின், சமநிலையி லிருக்கும் v_1 என்னும் புள்ளிகாட்டும் ஆவியின் இயைபு x ஆக, வடிகலத்திலிருக்கும் கடைநிலைத் திரவத்தின் இயைபை l_1 என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது.

மேலே விளக்கிய முடிவுகளை அடிப்படையாக வைத்து பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறை (fractional distillation) பயன் படுத்தப்படுகிறது. இங்கு வெவ்வேறு கொதிநிலைகளைக் கொண்ட இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட திரவங்களின் கலவையிலிருந்து இவைகளைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுக்க முடியும். வியாபாரமுறையில் இக் காரியத்துக்குப் பயன்படும் பின்னக்காய்ச்சி வடிக்கும் தூபியைப் (fractionating tower)படம்

காட்டுகிறது. (படம் 74). B என்ற கொதிகலனுடன் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் தூபியில் P எனக் காட்டியதைப் போன்ற ஆழமில்லாத பல தட்டுகள் இணைந்திருக்கும். இத் தட்டுகளில் ஆவி திரவமாக மாறிப் படியும். ஒவ்வொரு தட்டிலும், வழிந்து கீழேயுள்ள தட்டிற்குத் திரவம் விழுவதற்குத் துளைகளும், கீழிருந்து வரும் ஆவி திரவத்தின் வழியாகக் குமிழ்த்துக் கொண்டு செல்ல குமிழ் மூடிகளும் (bubble caps) உள்ளன. தூபியின் உச்சியில் செல்லும் ஆவியைக் குளிரவிட்டுத் திரவமாக விலக்கலாம். மீள் கொதிப்பு (reflux) எனச் சொல்லப்படும் ஆவியின் ஒரு பகுதி திரவமாக மாறிக் கீழிறங்கிவிடுகிறது. காய்ச்சி வடித்தல் இடைவிடாது நடக்கும் பொருட்டு, தூபியின் மத்தியில் மேலும் மேலும் திரவக் கலவை செலுத்தப்படுகிறது. இரு திரவ வினைப் பொருள்கள் (இரு திரவங்களைக் கொண்ட கலவைகள்) தூபியின் உச்சியிலும் அடியிலும் விலக்கப்படுகின்றன.

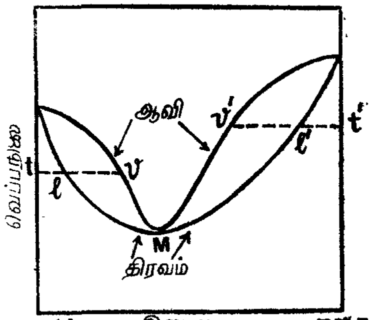


படம்-74

கொதிகலனிலிருந்து, ஆவி மேலெழும் பொழுது, கீழ்நோக்கி வரும் குளிர்ந்த திரவத்துடன் கலக்கிறது. ஆவியின் வெப்பநிலையைக் குறைத்தால், ஒரு பகுதி திரவமாக மாறி மற்றப் பகுதி எளிதில் ஆவியாகக்கூடிய திரவமான Aயின் ஆவியை அதிகமாகக் கொண்டிருக்குமெனப் படத்திலிருந்து தெரிகிறது. ஆனால், Bயின் பகுதியளவு, திரவத்தில் கூடி நிற்கும். அதே நேரத்தில் திரவத்தின் வெப்பநிலை அதிகரிப்பதால், அதன் ஒரு பகுதி ஆவியாகிறது. மீண்டும், ஆவியில் Aயின் பகுதி அதிகரிக்கிறது. திரவத்தில் Bயின் பகுதி கூடுகிறது. ஆவியாதல்—குளிரவிட்டுத் திரவமாதல்—மாற்று முறை ஒவ்வொரு தட்டிலும் நடப்பதால் மேலெழும் ஆவியில் Aயின் பகுதியளவு கூடிக்கொண்டும், கீழ்வரும் திரவத்தில் Bயின் பகுதியளவு கூடிக்கொண்டுமிருப்பது இம்முறையின் முடிவாகும். தூபியைச் சரியான வகையில் உருவாக்கினால், எளிதில் ஆவியாகும் A என்னும் கூறைப் பெரும்பாலும் சுத்தமான நிலையில் தூபியின் உச்சியிலும், எளிதில் ஆவியாகாத B என்னும் கூறைப் பெரும்பாலும் சுத்தமான நிலையில் தூபியின் அடியிலும் கிடைக்கும்படி செய்யலாம்.

II. கீழ்மட்டக் கொதிநிலை கொண்ட அமைப்பு (System with a Minimum Boiling Point)

மற்றெந்தக் கலவையினுடைய கொதிநிலையைவிடக் குறைவாயிருக்கும் ஒரு திரவக்கலவையின், கொதிநிலை-இயைபு வரைபடக் கோட்டைப் படம் காட்டுகிறது (படம் 75). திரவம் மற்றும் ஆவி இவைகளினுடைய வரைகோடுகள் M என்னும் கீழ் மட்டத்தில் ஒன்றையொன்று தொடுகின்றன. இப் புள்ளியில் சமநிலையிலிருக்கும் திரவம் மற்றும் ஆவி ஆகியவைகளின் இயைபுகள்சமமாயிருக்கின்றன. ஆகையால், M என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயையைக் கொண்ட திரவத்தைக் கொதிக்கவைத்தால் அது திட்டமான வெப்ப நிலையில் கொதித்துக் கொஞ்சமும் இயைபு மாருமல் முழுவதும் ஆவியாக மாறும். சுத்தமான



படம்-75

சேர்மங்களாகாத, ஆனால் திட்டமான வெப்ப நிலையில் இயைபு மாற்றமில்லாமல் காய்ந்து வடியும் பண்பைக் கொண்ட இவ்வகை திரவக் கலவை, திட்டக் கொதிநிலைக் கலவை அல்லது கொதிநிலை மாருக் கலவை (constant-boiling mixture or azeotropic mixture) எனப்படும். இவ்வகைக் கலவைகளின் இயைபுகள், அழுத்தத்தைப் பொறுத்து மாறுவதைக் கொண்டு இவைகள் திட்டமான சேர்மங்கள் அல்ல என முடிவு கட்டலாம்.

கீழ்மட்டக் கொதிநிலைகளைக் கொண்ட கலவைகள் (1. வா ம. அ.)

A	கொதிநிலை	B	கொதிநிலை	கீழ்மட்டக்கொதிநிலையுள்ள கலவையின் கொதிநிலை
ஈத்தைல அசிட்டேட்	77·1°C	ஈத்தைல் ஆல்கஹால்	78·26°C	71·8°C
ஈத்தைல் ஆல்கஹால்	78·26°C	நீர்	100°C	78·15°C
கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு	76·5°C	ஈத்தைல் ஆல்கஹால்	78·26°C	64·95°C

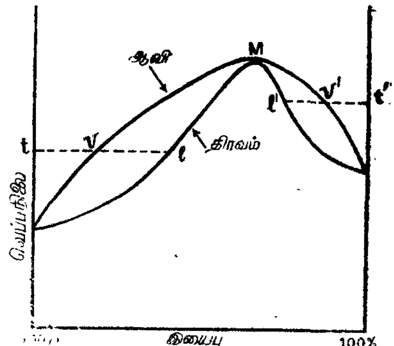
கீழ்மட்டக் கொதிநிலைகளைக் கொண்ட அமைப்புகளைக் காய்ச்சிவடித்தல் முறைக்குட்படுத்தினாலேற்படும் விளைவுகளை வரைபடம் காட்டுகிறது. l என்னும் புள்ளி காட்டும் திரவத்தை

$t°C$-ல் கொதிக்கவைத்தால், முதலில் வெளிவரும் ஆவியின் இயைபை v என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது. இவ்வாவியில் Bயின் பகுதியளவு திரவத்திலிருப்பதைவிட அதிகமாயிருக்கிறது. காய்ச்சி வடித்தல் தொடர்ந்து நடந்துகொண்டிருப்பின், கொதிகலனிலுள்ள திரவத்தில் *A*யின் பகுதியளவு கூடிக்கொண்டேபோய் சுத்தமான *A*யை நெருங்கும். குளிரவிட்டு திரவமாகிய ஆவியை மீண்டும் காய்ச்சி வடித்தால் வெளிவரும் ஆவியின் இயைபு கீழ்மட்டக் கொதிநிலையைக் கொண்ட கலவையின் இயைபை நெருங்கும். *M* என்னும் புள்ளி காட்டும் இயைபையுடைய வடிதிரவமும், பெரும்பாலும் *A*யைக் கொண்ட வடிகலனில் எஞ்சிய திரவமும், பின்னக்காய்ச்சி வடிக்கும் முறையில் முடிவான திரவங்களாகப் பெறலாம். இரு உறுப்புகளையும் தனித் தனியாகச் சுத்தமான முறையில் பிரித்தெடுப்பது இயலாது. l' என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திரவக் கலவையை யெடுத்துக் கொண்டாலும் இதே விதமான முடிவு தான் கிடைக்கும். வடிதிரவத்தின் இயைபு, *M* என்னும் கலவையும் வடிகலத்தில் எஞ்சிய திரவத்தின் இயைபு சுத்தமான *B* யையும் நெருங்குகின்றன. கீழ்மட்டக் கொதிநிலையைக் கொண்ட திரவக் கலவையிலிருந்து பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில், கொதிநிலை மாறாக் கலவையைக் கொடுக்கத் தேவையான அளவுக்கு மேலுள்ள திரவத்தை மட்டும்தான் சுத்தமான நிலையிலடையலாம். இந்தக் கூறு வடிகலத்தில் கடைசியில் எஞ்சி நிற்கும். வடிதிரவத்தின் இயைபு எப்பொழுதும் கீழ்மட்டக் கொதிநிலையுள்ள திரவத்தின் இயைபை நெருங்கும். *M* என்னும் புள்ளி வழியாகச் செல்லும் செங்குத்துக் கோட்டால் படத்தை இரு கூறுக்கினால், கொதிநிலையைப் பொறுத்துச் சீராக மாறும் இயைபையுடைய இரு கூறுகளைக் கொண்ட படத்தைப் போன்ற இரு பாகங்கள் கிடைக்கும். இவ்விரு பாகங்களுக்குமுள்ள உறுப்புகள் இடப்புறத்தில் *A*யும், M_2ம் (கொதிநிலை மாறாத கலவை) வலப்புறத்தில் *B*யும் M_2ம் ஆக உள்ளன. எந்தக் கலவையின் செயல்படும் முறையையும் பிறகு இரு அமைப்புகளாகக் கொண்டு ஆராயலாம்.

III. மேல்மட்டக் கொதிநிலையுடைய அமைப்புகள் (System with a Maximum Boiling Point)

ரௌல்ட் விதியிலிருந்து, எதிர் விலகலைக் கொண்ட அமைப்புகள் கீழ்மட்ட ஆவியழுத்தத்தைக் கொண்ட வரைகோடுகளை, அதாவது மேல்மட்டக் கொதிநிலையைக் கொண்ட வரைகோடுகளைக் கொடுப்பதை

வரைபடம் காட்டுகிறது (படம் 76). திரவக் கோடும் ஆவிக் கோடும் மேல்மட்டக் கொதிநிலைப் புள்ளியான M-ல் கூடுகின்றன. இப் புள்ளியில் இருநிலைமைகளும் சமமான இயைபைக் கொண்டிருக்கின்றன. ஒரு மேல்மட்ட வெப்ப நிலையைக் கொண்ட கொதிநிலை மாறாத திரவத்தை M என்னும் புள்ளி குறிக்கிறது. இத் திரவம் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் இயைபு மாறாமல் காய்ந்து வடிகிறது வெளியழுத்தத்தைப் பொறுத்து, திரவத்தின் இயைபு மாறுவதால் கொதிநிலை மாறாத கலவை, சேர்மமன்று; ஆனால் கலவைதான் என உறுதிப்படுத்துகிறது. நீர் மற்றும் உப்பீனிகளின் அமிலங்கள் ஆகியவைகள் இவ்வகை அமைப்புகளைக் கொடுக்கின்றன. குறிப்பிட்ட வெளியழுத்தத்தில் மேல்மட்ட கொதிநிலையில் வடியும் திரவத்தின் இயைபு கொஞ்சமும் மாறாதிருத்தலால், ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் திட்ட அளவு (standard)கரைசல்களைத் தயாரிப்பதற்கு இவ்வழியைப் பருமனறி முறைகளில் சோதனைச் சாலைகளில் பயன் படுத்தலாம். M என்னும் புள்ளியின் வழியாக ஒரு செங்குத்துக் கோட்டைக் கொண்டு படத்தை இரு எளிய அமைப்புகளாகப் பிரிக்கலாம். இடப் புறத்திலுள்ள அமைப்பின் கூறுகள் Aயும் M_2ம், வலப்புறத்திலுள்ள அமைப்பில் Bயும், M_2ம் உள்ளன. ஆகையால், பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையைப் பயன்படுத்தி Aயும் Bயுமுள்ள கலவையிலிருந்து Aயையும், Bயையும் தனித் தனியாகப் பிரித்தெடுக்கமுடியாது. தொடக்கத்திலெடுத்துக் கொண்ட கலவை இடப்புறமுள்ள அமைப்பை ஒத்திருந்தால், ஆவியின் இயைபு அதாவது வடி திரவத்தின் இயைபு சுத்தமான Aயை நெருங்கும். அல்லது வலப்புறமுள்ள அமைப்பை ஒத்திருந்தால், ஆவியின் இயைபு அதாவது வடிதிரவத்தின் இயைபு சுத்தமான Bயை நெருங்கும். இரு வகைகளிலும் கொதிகலத்திலுள்ள எஞ்சிய திரவத்தினியைபு மேல்மட்டக் கொதிநிலையைக் கொண்ட கலவையின் இயைபை நெருங்கும். ஆகையால், கொதிநிலை மாறாத கலவையினுடையதை விடப் பகுதியளவு அதிகமாகவுள்ள உறுப்பை மட்டும்தான் காய்ச்சி வடிக்கும் முறையில் சுத்தமான திரவமாக அடையலா மெனத் தெரிகிறது.



படம்-76

நிலைமை விதிப்படி. கொதிநிலை மாறாத கலவையின் கொதிநிலை குறிப்பிட்ட அழுத்த நிலையில் திட்டமான அளவு இருக்குமெனத் தெரிகிறது. இரு கூறு அமைப்புகள் இரு நிலைமைகளிலிருந்தால், அவைகளின் கட்டின்மை எண் இரண்டாகும். ஆனல், இங்கு நாம் ஆராய்ந்து கொண்டிருக்கும் அமைப்புக்கு இரு கட்டுப்பாடுகள் விதிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அவைகளாவன : திட்டமான அழுத்தம் மற்றும் சமமான திரவ, ஆவி இயைபுகள். ஆகையால், கொதிநிலை மாறாத கலவை ஒரு மாறாத நிலைக் கலவையாகச் செயல்படுகிறது. இங்கு ஆவியும் திரவமும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில்தான் சமநிலையிலிருக்க முடியும்.

வாயு-திடப் பொருள் அமைப்புகள் (Gas-Solid Systems) நீருள்ள உப்புகள் (Salt Hydrates)

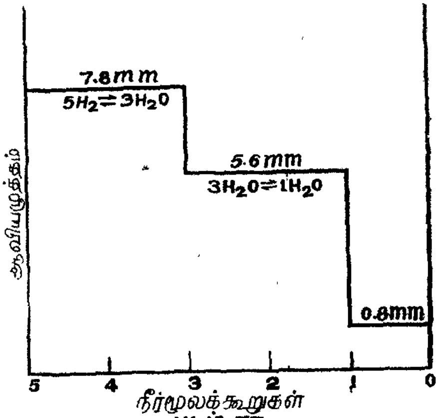
திடப் பொருளும் வாயுவும் இரு கூறுகளாக இயங்கும் சமநிலையின் தன்மை இரு பொருள்களும் இணைந்து சேர்மத்தைக் கொடுக்கின்றனவா அல்லவா என்பதைப் பொறுத்திருக்கும். இரு பொருள்களும் சேர்ந்து சேர்மத்தைக் கொடுக்கும் அமைப்புகளை மட்டும் இங்குக் கவனிப்போம். நீருள்ள உப்புகள் பிரிகை புரிவது இவ்வகையைச் சேர்ந்த அமைப்பாகும்.

திடநிலை $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, பிரிகை புரிந்து $CuSO_4 \cdot 3H_2O$வும் நீரும் கொடுக்கும் சமநிலையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\underset{\text{(திடப்பொருள்)}}{CuSO_4\, 5H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{(திடப்பொருள்)}}{CuSO_4 .\, 3H_2O} + \underset{\text{(வாயு)}}{2H_2O}$$

இது ஓர், இருகூறு அமைப்பாகும். $CuSO_4$ மற்றும் H_2O ஆகிய ஒன்றுக்கொன்று தொடர்பில்லாத இரு பொருள்களின் விகித அளவுகளைக் கொண்டுதான் ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் குறிக்க முடியும். இரண்டு திட நிலைமைகளும், ஒரு வாயு நிலைமையுமாக மூன்று நிலைமைகள் ($P = 3$) உள்ளன. ஆகையால், நிலைமை விதிப்படி $P + F = C + 2$ அல்லது $3 + F = 2 + 2$ அல்லது $F = 1$ ஆகும். சமநிலையிலுள்ள அமைப்பு ஒரு மாறாத நிலை உள்ளதாகிறது. உதாரணமாக, சமநிலையை முழுமையாக வரையறுப்பதற்கு வெப்பநிலையைத் திட்டமாக வைத்தால் போதும். தெரிந்த வெப்ப நிலையில் நீருள்ள இரு படிகங்களுடன் ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்த நிலையில்தான் நீராவி சமநிலையிலிருக்க முடியும். மற்றும் இரு திட நிலைமைகளுடன்கூட ஆவி நிலைமையும் ஒருங்கிருக்க

வேண்டும். அப்படி இல்லாவிடில் அமைப்பு ஒரு மாறு நிலையுள்ளதாகாது. ஆகையால், ஒரு நீருள்ள உப்பின் நீராவியழுத்தத்தை அல்லது பிரிகை புரியும் அழுத்தத்தைப் பற்றி விவரிக்கும்பொழுது, இரு திட நிலைமைகளையும் பெயரிட்டுக் குறிப்பிடவேண்டும். நீருள்ள உப்பின் பிரிகை அழுத்தம் (dissociation pressure of salt hydrate) என மட்டும் குறிப்பிட்டால் அத்தொடர் எதையும் திட்டமாகக் குறிக்காது.



படம்-77

நீருள்ள உப்பின் மொத்த இயைபுடன், சமநிலை ஆவியழுத்தம் மாறுவதை ஆராய்ந்தால் சில குறிப்பான முடிவுகள் கிடைக்கின்றன. உதாரணமாக, அழுத்தமானி (manometer) மற்றும் வெற்றிடமுண்டாக்கும்பம்பு (vacuum pump) இவைகளுடன் இணைத்த மூடியிருக்கும் கலத்தில் சுத்தமான $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ வை எடுத்துக்கொள்வோம். உள்ளிருக்கும் நீராவியை வெளியிலிழுத்து நீருள்ள உப்பைச் சீராக நீரற்றதாக்கி, திட்டவெப்ப நிலையில் அடிக்கடி அழுத்தத்தையும் அளப்போம். இப்படிக் கண்ட முடிவுகளை 25°C வெப்ப நிலையில் படம் காட்டுகிறது. ஆவியைச் சீராக வெளியிலிழுக்கும்பொழுது உள்ளிருக்கும் ஆவியினழுத்தமும் சீராகக் குறைந்து 7·8 மி.மீ. அழுத்தத்தை அடையும். இந்நிலையில் $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ பிரிகைபுரிந்து $CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$ என மாறத் தொடங்கும். அமைப்பில் $CuSO_4 \cdot 3H_2O$வுக்குள்ள நீராவியைவிட அதிகமாயிருக்கும் வரை அழுத்தம் திட்டமான நிலையிலிருக்கும். $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ மட்டும் அமைப்பிலிருக்கும்பொழுது திடீரென அழுத்தம் 5·6 மி. மீட்டருக்கு விழுந்துவிடுகிறது. அமைப்பின் இயைபு $CuSO_4 \cdot H_2O$ வாக மாறும் வரை இவ்வழுத்தம் திட்டமாக 5·6 மி. மீட்டரில் நிற்கிறது. $CuSO_4 \cdot H_2O$ வாக மாறியவுடன் மீண்டும் அழுத்தம் திடீரெனக் குறைந்து 0·8 மி.மீ. ஆகிறது. உப்பு முழுமையும் நீரற்ற $CuSO_4$ ஆக மாறும்வரை இவ்வழுத்தம் நிலைத்திருக்கிறது. முழுதும் நீரற்ற $CuSO_4$ ஆக மாறியவுடன் அழுத்தம் பூஜ்யமாகிறது. மேற்கூறிய முடிவுகளிலிருந்து நீருள்ள $CuSO_4$ படிகங்களைக் கொண்ட தொடர்ச்சியான மூன்று

சமநிலைகளிருப்பது தெரிகிறது. அவைகளைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன :

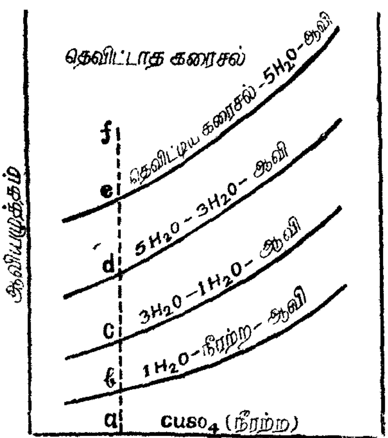
$$CuSO_4 5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots P = 7{\cdot}8 \text{மி.மீ.}$$
$$CuSO_4 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots P = 5{\cdot}6 \text{மி.மீ.}$$
$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots P = 0{\cdot}8 \text{மி.மீ.}$$

இரு குறிப்பிட்ட திடப் பொருள் நிலைமைகள், எந்த விகிதத்திலிருப்பினும். சமநிலையழுத்தம் திட்டமான அளவு இருப்பதைப் படம் 77 காட்டுகிறது. இம் முடிவை நிலைமை விதியைக் கொண்டும் அடையலாம்.

சுத்தமான, நீரற்ற $CuSO_4$ ஐ எடுத்துக்கொண்டு நீராவியைச் சிராகச் செலுத்தினல், மேலே விவரிக்கப்பட்ட மாற்றங்கள் படிப் படியாகக் கீழிருந்து நடக்கும். தொடக்கத்தில் அமைப்பு படத்தின் வலப்புறத்திலிருந்து கிளம்பி, சிராக இடப்புறத்துக்கு நகரும்.

நீருள்ள உப்புகளின் சமநிலைகளும் வெப்பநிலையும்

மற்ற வெப்ப நிலைகளில் மேற்குறிப்பிட்ட முடிவுகளே கிடைத்தன. ஆயினும், வெப்பநிலை உயரும்பொழுது பிரிகை அழுத்தமும் கூடுகிறது. 50°C வெப்ப நிலையில், மூன்று அமைப்புகளும் 45·4, 30·9, 4·5 மி.மீ. பிரிகை அழுத்தங்களைக் கொடுக்கின்றன. 102°C வெப்ப நிலைக்கு மேல், $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ அமைப்பு நிலைத்திருப்பதில்லை. $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ தான் முதலாவதான நிலைத்திருக்கும் உப்பாகும். இப்படியுள்ள வெப்ப நிலைகளில் ஆவியழுத்தம்—நீர் நீக்கம்—வரைகோட்டில் இருபடிகள் தான் உள்ளன.



படம்-78

ஆவியழுத்தம வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுவதை வரைகோடுகள் காட்டுகின்றன (படம் 78). அடியிலுள்ள மூன்று கோடுகளும் மேற்சொன்ன மூன்று அமைப்புகளையும் குறிக்கின்றன. மேலேயுள்ள கோடு, நீரில் தெவிட்டிய $CuSO_4 \cdot 5H_2O$வின் ஆவியழுத்தத்தைக் குறிக்கிறது.

அமைப்பின் வெப்ப நிலையைத் திட்டமாக வைத்து நீராவியை நீரற்ற உப்பின்

மேல் செலுத்திக் கொண்டிருந்தால், கீழ்வரும் மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. ஆவியழுத்தம் பூஜ்யமான (நீரற்ற உப்பு) *a* என்னும் புள்ளியிலிருந்து *af* என்னும் செங்குத்துக் கோட்டின் வழியாக அழுத்தம் உயர்ந்து கொண்டிருக்கிறது (மாறாத வெப்பநிலையில்). *a* மற்றும் *b* ஆகிய புள்ளிகளின் இடைவெளியில், நீரற்ற உப்பும் நீராவியும் ஒன்றுக்கொன்று இணையாமல் நிற்கின்றன. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் $CuSO_4$ — $CuSO_4 \cdot H_2O$ என்னும் அமைப்பின் ஆவியழுத்தத்தைக் குறிக்கும் *b* என்னும் புள்ளியில் ஒரு நீர் மூலக்கூறுள்ள உப்பு உருவாகத் தொடங்கும். நீரற்ற உப்பு அமைப்பிலிருக்கும் வரை நீராவியைச் செலுத்திக் கொண்டிருந்தபோதிலும், ஆவியழுத்தத்தின் மதிப்பு மாறாது. ஆகையால், முன் படத்திலுள்ள கீழ் மட்டக் கிடக்கை நிலைப்படியை இப்படத்தில் *b* என்னும் புள்ளி குறிக்கிறது. $CuSO_4 \cdot H_2O$ என்னும் உப்பு உருவாவது முடிந்து விட்ட நிலையில் மேலும் நீராவியைச் செலுத்தினால், அமைப்பின் ஆவியழுத்தம் திடீரென உயர்ந்து *C* என்னும் புள்ளியை அடையும். உப்பு முழுமையும் காப்பர் சல்ஃபேட், ட்ரை ஹைட்ரேட்டாக மாறும் வரை மீண்டும் ஆவியழுத்தம் மாறாது நிற்கும். முந்திய படத்தின் இரண்டாவது படியை *C* என்னும் புள்ளி இங்குக் காட்டுகிறது. திரும்பவும் நீராவியைச் செலுத்திக் கொண்டிருந்தால், ஆவியழுத்தம் *d* என்னும் புள்ளி குறிக்கும் நிலைக்கு மாறுகிறது. உப்பு முழுவதும் பென்ட்டா ஹைட்ரேட்டாக மாறும் வரை அழுத்தம் *d* என்னும் புள்ளியில் நிற்கிறது. ஆகவே, முந்திய படத்திலுள்ள மேல்மட்டக் கோட்டை இங்கு *d* என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது.

மேலும் நீரைச் சேர்த்தால், பென்ட்டா ஹைட்ரேட் கரையத் தொடங்கி தெவிட்டிய கரைசலைக் கொடுக்கும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் தெவிட்டிய கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தை *e* என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது. இப் புள்ளியில் திடநிலைமை ஒன்றாயிருப்பினும், $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, கரைசல், நீராவி ஆகிய மூன்று நிலைமைகள் உள்ளன. மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையிலிருப்பின் ஒவ்வொரு வெப்பநிலையும் ஒவ்வோர் ஆவியழுத்தத்தைக் கொண்டிருக்கும். முடிவாக, நீரைச் சேர்த்துக் கொண்டேபோனால், திடநிலையிலுள்ள காப்பர் சல்ஃபேட்டு முழுமையும் கரைந்து, தெவிட்டிய நிலைக் கரைசலைக் கொடுக்கும். இப்பொழுது இரண்டு நிலைமைகள் மட்டுமுள்ளதால் கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்து ஆவியழுத்தம் மாறிக்கொண்டிருப்பதை *ef* என்னும் கோடு காட்டுகிறது.

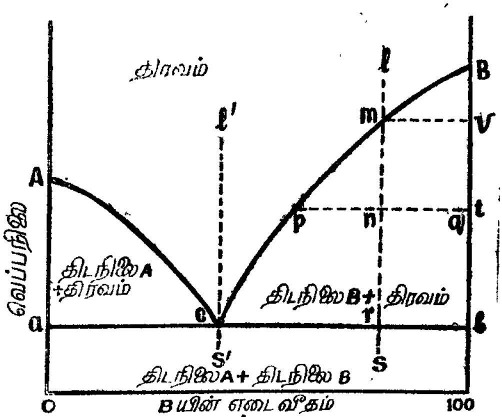
சுருக்கப்பட்ட அமைப்புகள்
(Condensed Systems)

திடப்பொருள் — திரவம் — சமநிலையை ஆராயும்பொழுது, ஆவி நிலைமையைப் புறக்கணித்துவிட்டு, ஆவியழுத்தத்தைத் தன்னிச்சையாக ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தமாகத் திட்டம் செய்வது வழக்கம். திறந்திருக்கும் கலன்களில் சோதனைகளை நிகழ்த்துவது வழக்கம். திடநிலை—திரவநிலை—சமநிலைகள் ஆவியழுத்த மாற்றங்களால் அதிகமாகப் பாதிக்கப்படுவதில்லையாதலால், வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் கண்ட முடிவுகளும் அமைப்பு ஆவியுடன் சமநிலையிலிருக்கும் நிலையில் காணும் முடிவுகளும் அனேகமாகச் சமமாகத்தானிருக்கும். திடநிலையையும், திரவ நிலையையும் மட்டும் கொண்ட அமைப்புக்கு 'சுருக்கப்பட்ட அமைப்பு' எனப் பெயர். இருகூறு அமைப்புகளின் உச்ச நிலை கட்டின்மை எண் மூன்றாகையால், அழுத்தத்தைத் திட்டமான நிலையில் வைத்ததனால், வெப்பநிலை, இயைபு ஆகிய இரண்டு மாறும் நிலைகள் எஞ்சியுள்ளன. சாதாரணமான நீள் சதுர ஆயத் தொலைகளைப் (rectangular coordinates) பயன்படுத்தி இரு கூறுகள் கொண்ட சமநிலையிலுள்ள சுருக்கப்பட்ட அமைப்புகளை வரைபடம் மூலமாக உருவாக்கிக் காட்டலாம் என்பது தெளிவாகிறது. பலவகையான திட-திரவ அமைப்புகள் ஆராயப்பட்டிருக்கின்றன. சில எளிய உதாரணங்களைப் பார்ப்போம்.

சுத்தமான கூறுகளைக் கொண்டிருக்கும் திட நிலைமைகள்
(Solid Phases Consist of Pure Components)

ஒத்த தன்மையுள்ள *A*, *B* ஆகிய இரு திடக் கூறுகளைக் கொண்ட திரவத்தைக் குளிரவிட்டால் உறைநிலையாகிய குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் திடப் பொருள் பிரியும். உறைநிலையின் உண்மையான மதிப்பு திரவத்தின் கலவையின் இயைபைப் பொறுத்திருக்கும். சுத்தமான *A*யிலிருந்து சுத்தமான *B*வரையுள்ள பல இயைபுகளையுடைய கலவைகளின் உறைநிலைகளை அளந்து கண்ட முடிவுகளை வரைபடத்தில் காட்டினால், *AC*, *BC* போன்ற கோடுகள் கிடைக்கின்றன (படம் 79). படத்தில் *A*யும் *B*யும் சுத்தமான கூறுகளின் உறைநிலைகளைக் குறிக்கின்றன. *B*யை *A*யுடன் சேர்த்தால், *AC* என்னும் கோடு வழியாகக் கலவையின் உறைநிலை மாறுகிறது. இதே விதமாக *A*யை *B*யுடன் சேர்த்தால் *BC* என்னும் கோடு வழியாகக் கலவையின் உறைநிலை மாறுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட கலவையின் உறைநிலை-இயைபு மாறுதல் *AC* என்னும் கோடு வழியாக்

ஏற்பட்டால் உறைந்து பிரியும் திடப்பொருள் சுத்தமான Aஆக இருக்கும். எதிராக, குறிப்பிட்ட கலவையை BC என்னும்



படம்-79

கோட்டிலுள்ள ஏதாவதொரு புள்ளியால் குறித்தால், திரவத்திலிருந்து உறைந்து பிரியும் திடப்பொருள் சுத்தமான B ஆகும். திடநிலைமையிலுள்ள A அல்லது B என்னும் கூறு பல இயைபுகளையுடைய திரவநிலையுடன் சம நிலைகளிலிருக்கும் வெப்ப நிலைகளை முறையே AC, BC என்னும் கோடுகளைக் கொண்டு கண்டறியலாம். வெவ்வேறு நிலைமைகள் சமநிலையிலிருப்பதற்கு வேண்டிய சூழ்நிலைகளைக் காட்டுவதால் இப் படம் இரு கூறு நிலைமைகளின் விளக்கப் படமாகும்.

AC, BC ஆகிய இரு கோடுகளும் வெட்டும் புள்ளியான Cயில், A என்னும் திடப்பொருள், B என்னும் திடப்பொருள், திரவம் ஆகிய மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையிலிருக்கின்றன. நிலைமை விதிப்படி இரு கூறு கொண்ட அமைப்பில், மூன்று நிலைமைகளிருப்பின் கட்டின்மை எண் ஒன்றாகும். அதாவது, $P+F=C+2$. $3+F=2+2$ அல்லது $F=1$. அழுத்தத்தைத் தன்னிச்சையாக ஒரு வா.ம. அழுத்தமாகத் திட்டப்படுத்தியதால் ஒரு கட்டின்மை எண்ணும் மறைந்து அமைப்பிலுள்ள கட்டின்மை எண் பூஜ்யமாக அமைந்துவிடுகிறது. அதாவது, சுருக்கப்பட்ட மாறாத நிலை அமைப்பாக அமைந்துவிடுகிறது. ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் சுத்தமான Aயும் Bயும் திரவத்துடன் சமநிலையிலிருக்கின்றன என்று சொன்னால், C என்னும் புள்ளி வரையறுக்கப்பட்டுவிடுகிறது எனப் பெயர். நிலைமை விளக்கப் படம் காட்டுவது போன்று சமநிலை ஒரு திட்டமான வெப்ப

நிலையில்தான் செயல்பட முடியுமெனத் தெரிகிறது. AC, BC ஆகிய கோடுகள் வெட்டும் புள்ளியான Cயின் வெப்ப நிலைதான் Aஎன்னும் திடப் பொருளுடன் அல்லது B என்னும் திடப் பொருளுடன் திரவம் சமநிலையிலியங்கக்கூடிய கீழ்மட்ட வெப்ப நிலையாகும். ஆகையால், Aயையும் Bயையும் கொண்ட எந்தக் கலவையின் உருகு நிலையும் C என்னும் புள்ளி குறிக்கும் வெப்ப நிலைக்குக் கீழ் இருக்க முடியாது. இக் காரணத்தால்தான் இப் புள்ளிக்கு நல்லுருகப் புள்ளி (eutectic point) எனப் பெயர். தன்னிச்சையாகக் குறிக்கப்பட்ட ஒரு வாயுமண்டல அழுத்தத்தில் அமைப்பில் திரவம் நிலைத்திருக்கக்கூடிய கீழ்மட்ட வெப்ப நிலை எனவும் சொல்லலாம்.

இவ்வகையான சமநிலை விளக்கப் படத்தைக் கொடுக்கும் இரு கூறு அமைப்புகளில் பலவற்றைக் கீழ்வரும் பட்டியலில் காணலாம். இரு கூறுகளும் உலோகங்களாகவும் அல்லது ஒன்று உலோகம் மற்றொன்று அலோகமாகவுமிருக்கலாம். சில உதாரணங்களில் இரு கூறுகளும் உப்புகளாகவும் அல்லது அங்ககச் சேர்மங்களாகவும் இருக்கின்றன.

எளிய, நல்லுருகப் புள்ளி கொண்ட ஈருறுப்பு அமைப்புகள்

A	உருகு நிலை	B	உருகு நிலை	நல்லுருகப் புள்ளி
ஆன்டிமனி	630°C	காரீயம்	326°C	246°C
பிஸ்மத்	268°C	காட்மியம்	317°C	146°C
பொட்டாசியம் குளோரைடு	790°C	ஸில்வர் குளோரைடு	451°C	306°C
O. நைட்ரோ ஃபினைல்	44·1°C	p.டாலுடீன்	43·3°C	15·6°C

நிலைமை விளக்கப் படத்தின் துணை கொண்டு, எந்த அமைப்பையும் வெப்பநிலையை உயர்த்தினால் அல்லது தாழ்த்தினால் ஏற்படும் விளைவுகளைத் தெரிந்து கொள்ளலாம்.

படத்தில் *ls* என்னும் கோடு குறிக்கும் இயைபையுடைய அமைப்பில் உறைநிலைக்கு மேலுள்ள நிலையை *l* என்னும் புள்ளியும், முழுவதும் திடப்பொருளாலான அமைப்பில் உருகு நிலைக்குக் கீழுள்ள நிலையை *s* என்னும் புள்ளியும் காட்டுகின்றன. திரவத்தைக் குளிரவிட்டால், உறைநிலைக் கோடான BC யிலிருக்கும் *m* என்னும் புள்ளியினுடைய வெப்பநிலை வரும்

வரை திடப்பொருள் பிரியாது. இவ் வெப்பநிலையை அடைந்தவுடன் mv என்னும் இணைவுக் கோடு காட்டுவதுபோல் திடப்பொருள் பிரியும். மேலும் வெப்பநிலையைக் குறைத்தால் A, B ஆகிய கூறுகளினுடைய மொத்த எடை மாறுதிருப்பதால், m, r என்னும் புள்ளிகளுக்கிடையிலுள்ள பல புள்ளிகள், அமைப்பு முழுவதும் உள்ள நிலைகளைக் காட்டுகின்றன. அப் புள்ளிகளில் ஒன்றான nஐ எடுத்துக்கொண்டால், திடப்பொருளான Bயும், வெப்பநிலை மாறுவதால் இயைபு மாறி Aயின் பகுதியளவை அதிகமாகக் கொண்டிருக்கும் திரவமும் உள்ள கலவையைக் குறிக்கிறது. ஆகையால், $t°$ வெப்பநிலையிலுள்ள n என்னும் புள்ளியின் வழியாகச் செல்லும் திட்டமான வெப்ப நிலையிலுள்ள இணைவுக் கோட்டின் முடிவிலுள்ள q என்னும் புள்ளி காட்டும் சுத்தமான B என்னும் திட நிலைமையும், p என்னும் புள்ளி காட்டும் இயைபையுடைய திரவ நிலைமையும் ஒருங்கிருக்கின்றன. திரவக் கலவையிலுள்ள திரவம் திடப்பொருள் ஆகியவைகளின் விகிதம் $np : nq$ என்ற விகிதத்திலிருக்கிறது.

m என்னும் புள்ளியிலிருந்து r என்னும் புள்ளிக்கு வெப்பநிலை குறைந்தால், திரவ நிலைமையின் இயைபும் m-லிருந்து C-க்கு மாறும். இம் மாற்றம் முழுவதிலும் சுத்தமான B என்னும் திடப் பொருள் திடநிலையில் வெளியாகும் r என்னும் புள்ளியின் நல்லுருக வெப்ப நிலையையடைந்தவுடன், திடப் பொருளான Bயுடன்கூட மற்றொரு திடப் பொருளான Aயும் வெளியேறத் தொடங்கும். இப்பொழுது திரவம் முழுமையும் உறையும் வரை வெப்பநிலை திட்டமாகத்தானிருக்கும். ஏனெனில், நிலைமை விதிப்படி இரு திட நிலைமைகளும் ஒரு திரவ நிலைமையும் ஒரே யொரு வெப்ப நிலையில்தான் சமநிலையிலிருக்க முடியும். இம் முடிவை Cயின் வழியாகச் சென்று 'a', 'b' ஆகிய புள்ளிகளில் முடியும் இணைவுக் கோடு காட்டுகிறது. அமைப்பு முழுவதும் உறைந்த பிறகு A,B ஆகியவைகளின் திடப்பொருள் கலவையின் வெப்பநிலை r-லிருந்து s-க்கு மாறுகிறது. திடப்பொருளை முழுவதும் உருகும்வரை சூடு செய்தால் மேலே விவரித்த மாற்றங்களெல்லாம் தலைகீழாகச் செயல்படுகின்றன.

தொடக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட திரவம் நல்லுருகப் புள்ளியின் இடப்புறமிருப்பின் அதாவது A என்னும் கூறின் பகுதியளவு அதிகமாயிருப்பின், குளிரவிடும்பொழுது மேலே விவரித்த மாற்றங்களை ஒத்த மாற்றங்களேற்படும். இங்கு முதலில் A என்னும் திடப்பொருள் பிரியும். அமைப்பின் வெப்பநிலை

குறைந்து கொண்டு, நல்லுருகப் புள்ளி வரும்வரை திரவத்தின் இயைபு மாறிக்கொண்டே வரும். இப்பொழுது இரண்டாவது திடப்பொருளான *B* வெளியாகி, அமைப்பு முற்றிலும் திடநிலையடையும்வரை வெப்பநிலை திட்டமான அளவில் இருக்கும்.

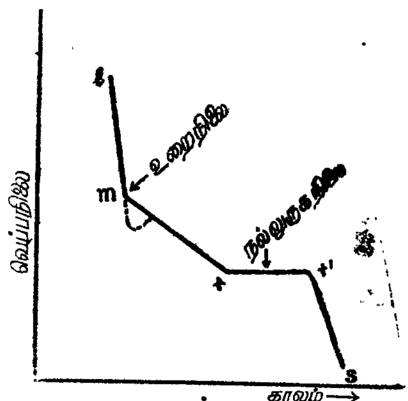
l' என்னும் புள்ளி காட்டும் திரவத்தின் இயைபும், நல்லுருகக் கலவையின் இயைபுக்குச் சமமான சிறப்பு வகையை எடுத்துக் கொண்டால், நல்லுருகப் புள்ளியான *C* வந்தவுடன்தான் திடப் பொருள் பிரியும். *A*, *B* ஆகிய இரு திடப் பொருள்களும் ஒருங்கே பிரிந்து திரவநிலை மறைவது வரை, வெப்பநிலை திட்டமானதாக இருக்கும். நல்லுருகக் கலவையை நுண்ணோக்கி வழியாகப் பார்க்கும்பொழுது *A*, *B* ஆகிய இரு திடப் பொருள்களும் நுண்ணிய வடிவங்களாக இங்குமங்கும் சிதறுண்டு கிடப்பது தெரிகிறது. பொதுவாக, திடப் பொருளுடன் சமநிலையிலிருக்கும் திரவ நிலைமையின் இயைபைக் காட்டும் கோட்டுக்கு நீர்மநிலைக் கோடு (liquidus curve) எனப் பெயர். இதே விதமாகத் திடப் பொருளின் இயைபைக் காட்டும் வரைகோட்டுக்குத் திண்மநிலைக் கோடு (solidus curve) எனப் பெயர்.

குளிரவிடும் வரைகோடுகள்—வெப்பமறிமுறை (Cooling Curves—Thermal Analysis)

சென்ற பிரிவில் விவரித்தபடி, திரவக் கலவையைக் குளிர்விக்க வெப்பநிலை *AC* அல்லது *BC* என்னும் கோடுகளில உள்ள புள்ளியை அடைந்தவுடன் முறையே *A* அல்லது *B* ஆகிய திடப் பொருள்கள் வெளியேறத் தொடங்கும். வெப்ப நிலை மேலும் குறையும்பொழுது திடப் பொருள் படிந்து கொண்டேயிருக்கும். ஆனால், நல்லுருகப் புள்ளியில் இரு திரவப் பொருள்களும் படியத் தொடங்கியவுடன் வெப்பநிலை திட்டமாக நின்றுவிடுகிறது. *A* அல்லது *B* என்னும் திடப் பொருள் திரவத்திலிருந்து படியும்பொழுதெல்லாம் வெப்பம் வெளியாகிறது. ஆகையால், சென்ற படத்தில் காட்டிய *m* என்னும் புள்ளியில் குளிர்வடையும் வேகம் குறைகிறது. *m*-லிருந்து *r*-க்குக் குளிர்ச்சியடைவது தாமதமாக நடக்கும். நல்லுருகப் புள்ளியை அடைந்தவுடன் வெப்பநிலை மாறாமல் நின்றுவிடுகிறது.

l என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திரவத்தைக் குளிரவைக்கும் பொழுது அமைப்பின் வெப்ப நிலைகளையும் நேரத்தையும்

அச்சுகளாக வைத்து வரைந்தால், படத்தில் காட்டியபடி (படம் 80) குளிரவிடும் வரைபடம் கிடைக்கும். இப் படத்திலுள்ள எழுத்துகளெல்லாம் முந்திய படத்திலுள்ளவைகளை ஒத்திருக்கும். l-லிருந்து m-க்கு மாறும்பொழுது, திரவம் துரிதமாகக் குளிர்வடைகிறது. m-ல் திடப்பொருள் வெளிவரத் தொடங்கி குளிரடையும் வேகமும் குறைகிறது. குளிரவிடும் வரைகோட்டில் m என்னும் புள்ளியில், அதாவது திடப்பொருள் முதன் முதலாகப் படியும் உறைநிலையில் ஒரு திருப்பமிருக்கும். திரவ நிலைமையின் இயைபு மாறியவுடன், வெப்பநிலை m-லிருந்து r-க்கு மாறுகிறது. r என்னும் நல்லுருகப் புள்ளியில் திடப்பொருள் பிரிவது முடியும்வரை வெப்பநிலை rr' வழியாக மாருத நிலையிலிருக்கிறது. அமைப்பில் திரவம் முழுவதும் உறைந்தவுடன், திடப்பொருள் குளிரடைவதை r'-லிருந்து s வரையுள்ள கோடு காட்டுகிறது. மிகைக் குளிர்வு (supercooling) ஏற்படுவதால், m என்னுமிடத்தில் கோடு சற்று வளைந்து காணப்படுகிறது.



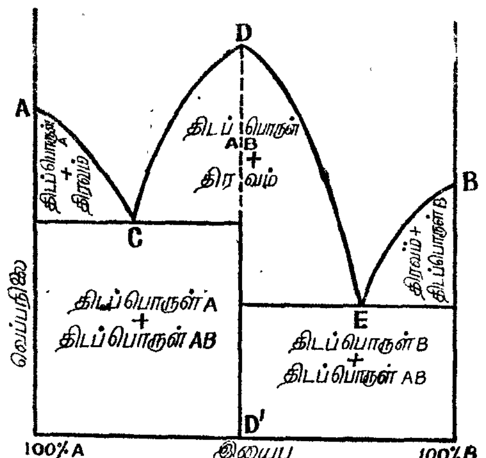
படம்-80

குறிப்பிட்ட இயைபுள்ள கலவையைக் குளிரவிட்டு அதன் உறை நிலையையும் அமைப்பின் நல்லுருக வெப்பநிலையையும் கண்டு கொள்ளலாம் எனக் கண்டோம். உறைநிலை இயைபைப் பொறுத்து மாறிக்கொண்டும், மற்றது மாருமலுமிருக்கும். திரவக் கலவையின் இயைபு நல்லுருகக் கலவையின் இயைபை ஒத்திருந்தால் mr என்னும் கோடு இருக்காது. குளிரவிடும் வரைகோட்டில் நல்லுருக நிலை வரும்வரை திருப்பமே இருக்காது.

மேலே கொடுத்திருக்கும் விவரங்களைக் கொண்டு வெப்பமறி முறையில் உலோகங்களின் திட, திரவ, நிலைமைச் சமநிலைகளை ஆராயலாம். இவ்வகைச் சமநிலைகளை நிலைமை விளக்கும் படங்களாக வரைவதற்கு மேற்குறித்த முறையைத்தான் பயன்படுத்துகிருர்கள். இப் பிரிவில் நாம் காணும் நிலைமை விளக்கப் படங்களெல்லாம் இவ்வகையில் உருவாக்கியவைகள் தாம்.

இரு கூறுகளும் திடச் சேர்மத்தைக் கொடுத்தல்

இரு கூறுகளான *A*யும் *B*யும் இணைந்து *AB* என்னும் நிலையான சேர்மத்தைக் கொடுத்தால், வெப்பமறி முறையில் கண்டறிந்த முடிவுகளை வரைகோட்டில் காட்டும் நிலைமை விளக்கும் படம் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. *A*, *B* ஆகிய இரு திடப் பொருள்களுடன் பல வெப்ப நிலைகளில் சமநிலையிலிருக்கும் திரவங்களின் இயைபுகளைக் காட்டும் *AC*, *BC* ஆகிய கோடுகளுடன் படத்தின் நடுவில் உச்ச நிலையைக் கொண்ட *CDE* என்னும் வளைவுக் கோடும் காணப்படுகிறது. *AB* என்னும் சேர்மத்துடன் சமநிலையிலிருக்கும் திரவக் கலவைகளின் சூழ்நிலைகளை நிலைமை விளக்கும் படத்தின் இப் பாகம் காட்டுகிறது (படம் 81). அறிமுறையிலும் சோதனையிலும் காணும் முடி



படம்-81

வின்படி வரைகோட்டின் உச்சநிலையான *D*யில் காணப்படும் திரவத்தின் இயைபும், *AB* என்னும் சேர்மத்தின் இயைபும் சிறிதளவு வேற்றுமையின்றி ஒத்திருக்கின்றன. படத்தில் காட்டியுள்ள சேர்மத்தில் *A*யும் *B*யும் சமானமான மூலக் கூறெடையளவுகளிலிருக்கின்றன. ஆகையால், *D* அல்லது *D'* என்னும் புள்ளிகளினுதவியால் சேர்மத்தில் *A* மற்றும் *B* ஆகிய கூறுகளின் விகிதங்களைக் கணக்கிடலாம். *D*யில் உள்ள திரவமும் திடப் பொருளும் சமநிலையிலிருப்பதால், அங்குள்ள வெப்பநிலை சேர்மத்தின் உருகுநிலையாகும். உருகுநிலையில் நிலையாயிருப்பதாலும் ஒரே இயைபையுடைய திரவமும் திடப் பொருளும் ஒருங்கிருப்பதாலும் *A*, *B* என்னும் சேர்மத்திற்கு உச்ச உருகுநிலை (congruent melting point) கொண்ட

சேர்மம் எனப் பெயர். A, B ஆகிய பொருள்களின் உருகுநிலைகள் எப்படி திட்டமான அளவுகளாக இருக்கின்றனவோ அதே விதமாக Dயின் வெப்ப நிலையும் திட்டமான அளவுள்ளதாக இருப்பதால், அதன் குளிரவிடும் வரைகோடுகளும் ஒத்ததாகவே இருக்கும். சேர்மத்தின் உருகுநிலை A, B ஆகியவைகளினுடைய உருகுநிலைகளைவிட மிகுந்து அல்லது குறைந்து அல்லது இரண்டுக்குமிடையில் அமையலாம்.

C, E என இரு நல்லுருகப் புள்ளிகள் படத்தில் காணப்படுகின்றன. C-ல் A, AB ஆகிய திடப்பொருள்கள் படிகின்றன. E-ல் B, AB ஆகிய திடப்பொருள்கள் படிகின்றன. முந்திய படத்தில் காட்டியபடி எளிய நல்லுருகப் புள்ளி கொண்டதும், அடுத்தடுத்துள்ளதுமான இரண்டு நிலைமை விளக்கப் படங்களாக இப் படத்தைப் பிரித்து ஆராய்ந்தால் நன்கு விளங்கும். DD' என்னும் கோட்டுக்கு இடப்புறம் A,AB என்னும் இரு திடக்கூறுகளும அவைகளின் திரவமும் சமநிலையிலிருக்கும் சூழ்நிலைகளை விளக்கும் படமாகவும், வலப்புறம் B, AB என்னும் இரு திடக கூறுகளும் அவைகளின் திரவமும் சமநிலையிலிருக்கும் சூழ்நிலைகளை விளக்கும் படமாகவும் கொள்ளலாம். இப் படத்தின் ஒவ்வொரு பாகமும் முந்திய படத்தை எல்லா வகைகளிலும் ஒத்திருப்பதால், எந்த திரவத்தைக் குளிரவிட்டாலும் அல்லது எந்தத் திடப் பொருள்கள் கலவையைச் சூடு செய்தாலும் ஏற்படும் மாற்றங்களை எளிதில் கண்டு கொள்ளலாம்.

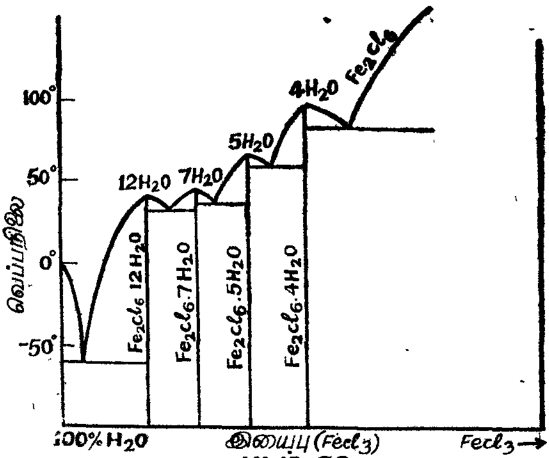
நிலைத்திருக்கும் தன்மையுள்ள சேர்மங்களைக் கொடுக்கும் இரு கூறுள்ள அமைப்புகள் பலவுள்ளன. அவைகளில் சில வற்றைக் கீழேயுள்ள பட்டியலில் காணலாம்:

திட்மான சேர்மங்களைக் கொடுக்கும் இருகூறுள்ள அமைப்புகள்
(Two Component Systems with Solid Compounds)

A	உருகுநிலை	B	உருகுநிலை	சேர்மம்	உருகுநிலை
அலுமினியம்	657°C	மக்னீசியம்	650°C	A_3B_4	463°C
தங்கம்	1064°C	வெள்ளீயம்	232°C	AB	425°C
டைஃபீனைல் அமீன்	52·8°C	பென்ஸோஃபீனோன்	47·7°C	AB	40·2°C

இரு கூறுகள் சேர்ந்து ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட சேர்மங்களைக் கொடுத்தால் ஒவ்வொரு சேர்மத்துக்கும் ஒரு CDE

போன்ற கோட்டினை நிலைமை விளக்கப் படத்தில் காணலாம். ஒவ்வொரு பிரிவிலும் உள்ள வரைகோட்டின் உச்ச நிலையிலுள்ள சேர்மத்தின் இயைபும் அக் கோடு சுட்டிக் காட்டுகின்ற திரவ நிலைமைகளிலிருந்து படிகின்ற திடச் சேர்மத்தின் இயைபும் எல்லா விதத்திலும் ஒத்திருக்கின்றன. உச்ச நிலையிலுள்ள புள்ளியின் வெப்பநிலை, அங்குள்ள சேர்மத்தின் உருகுநிலையாகும். நன்கு தெரிந்த உச்ச உருகு நிலையுள்ள சேர்மங்களைக் கொடுக்கும் நீருள்ள உப்புகளில்

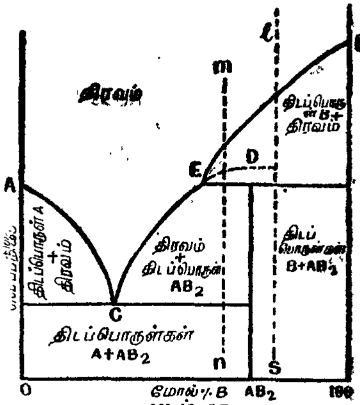


படம்-82

ஃபெர்ரிக் குளோரைடும் நீரும் உள்ள அமைப்பைப் படத்தில் காணலாம். நிலைத்திருக்கும் நீருள்ள உப்புகளில் நான்கு நன்கு தெரிந்தவை. அவைகளாவன : $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$; $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$; $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ மற்றும் $Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$. ஒவ்வொரு சேர்மமும் திட்டமான உருகுநிலையைக் கொண்டிருப்பதைப் படத்தில் காணலாம் (படம் 82).

நிலைமை விளக்கப் படத்தில், உச்சநிலை கூர்மையாயிருப்பின், அங்கு உண்டாகும் சேர்மம் உருகுநிலையில் நிலைத்திருக்கும் தன்மையுடையது எனத் தெரிகிறது. உச்சநிலை தட்டையாயிருப்பின், சேர்மம் சிதறுண்டு போகும் தன்மையுடையது எனக் கொள்ளலாம். சில வேளைகளில் சேர்மம் உருகுநிலைக்குக் கீழுள்ள வெப்பநிலையிலும்கூட முற்றிலும் சிதைவுறும் தன்மையுள்ளதாக அமைகிறது. இவ்வகையான திடப்பொருள் அதன் இயைபை ஒத்த இயைபையுடைய திரவத்தோடு

சமநிலையிலிருக்க முடியாது. இச் சேர்மத்திற்கு (திரவமும் திடமும்) 'இணையாத உருகுநிலையுள்ள சேர்மம்' (Compound with Incongruent Melting Point) எனப் பெயர். இம்மாதிரியான தன்மையுடைய சமநிலை விளக்கப் படத்தைக் காணலாம் (படம் 83). இங்கு AB_2 என்னும் சேர்மம் உண்டாவதாகக் காட்டப்பட்டிருக்கிறது. E என்னும் புள்ளி குறிக்கும் வெப்பநிலை, D என்னும் புள்ளி குறிக்கும் உண்மையான வெப்பநிலையை விடக் குறைவாயிருக்கிறது. E என்னும் புள்ளியில் AB_2 என்னும் சேர்மம் சிதைவுற்று, சுத்தமான திடப் பொருளான Bயையும் E என்னும் புள்ளி காட்டும் இயைபையுடைய திரவத்தையும் கொடுக்கிறது. CE என்னும் கோடுவழியாக, திடநிலையிலுள்ள AB_2 என்னும் சேர்மம் படிகிறது. ஆனல், EB என்னும் கோடு வழியாகச் சுத்தமானதும் திடநிலையிலுள்ளதுமான B படிகிறது. D என்னும் புள்ளிக்கு வலப்புறமுள்ள l என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயைபுள்ள திரவக் கலவையைக் குளிரவிட்டால், முதலில் சுத்தமான B திடநிலையில் படியும். ஆனல், திரவத்தின் இயைபு E என்னும் புள்ளி காட்டும் இயைபை நோக்கி நகரும். பிறகு வெப்பநிலை E குறிக்கும் நிலையை அடைந்தவுடன் AB_2 என்னும் திடநிலைச் சேர்மம் படியத் தொடங்கும். இப்பொழுது இரண்டு நிலைமைகளும் ஒரு திரவநிலைமையுள்ளதால், சுருக்கப்பட்ட அமைப்பு மாருத நிலையை அடைகிறது. ஆகையால், E என்னும் புள்ளியில் வெப்பநிலை திட்டமான அளவாயிருக்கிறது. l என்னும் புள்ளி குறிக்கும் நிலையிலுள்ள திரவத்தில் B என்னும் திடப்பொருள், சேர்மத்திலுள்ளதைவிட அதிகமாக இருப்பதால், திரவம் முற்றிலும் AB_2 என்னும் திடநிலைச் சேர்மமாக உறையும்போது ஒரு பகுதி B என்னும் திடப் பொருளும் படிகிறது. மாருக, E மற்றும் D ஆகிய புள்ளிகளுக்கிடையேயுள்ள m என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயைபையுடைய திரவத்தைக் குளிரவிட்டால், E என்னும் புள்ளியில் உறையும் திடப்பொருள் முற்றிலும் AB_2 ஆகவும், மிகுந்து நிற்பது திரவமாகவும் இருக்கும். மேலும் n என்ற புள்ளிவரை குளிரவிட்டால, எளிய நல்லுருக அமைப்புப் போன்று, சுத்தமான Aயும் AB_2வும் படிகின்றன.



படம் 83

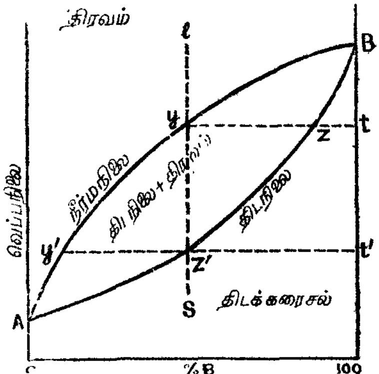
தங்கம், ஆன்டிமொனி, பிக்ரிக் அமிலம், பென்ஸீன் போன்ற அமைப்புகள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை.

இடைவிடாது தொடர்புள்ள திடநிலைக் கரைசல்கள் (Continuous Series of Solid Solutions)

திரவ நிலையிலிருந்து படியும் திடப்பொருள், சுத்தமான திடப்பொருளாயில்லாது, சமச்சீருள்ள திடநிலைக் கரைசலானால், நிலைமை விளக்கப் படத்தில் சில முக்கியமான மாறுதல்களேற் படுகின்றன. இரு பொருள்களைக் கொண்ட திரவக் கரைசலை உறையவைத்தால் படியும் திடப் பொருள் சமச்சீருள்ளதாயிருக் கிறது. கரைசலின் விகித அளவு இயைபைப் பொறுத்துப் படியும் திடப் பொருளில் இரண்டு பொருள்களும் காணப்படு கின்றன. திடப் பொருள் சமச்சீருள்ளதாயிருப்பதால், அது கரைசலை ஒத்திருக்கிறது. ஆகையால்தான் திடநிலைக் கரைசல் என்னும் தொடர் பயன்படுத்தப்படுகிறது. முதலாவதாக, ஒரு கூறின் உறைநிலையை மற்றொரு கூறைச் சேர்ப்பதனால் கூட்ட முடியும். இரண்டாவதாக A, B ஆகிய இரு திடப்பொருள்களும் முற்றிலும் கலக்கும் திரவங்களைப் போன்று ஒன்றிலொன்று முற்றிலும் கரையும் தன்மையுடையனவாயின், ஒரு திட நிலையைவிட அதிகமாகப் பெறுவது இயலாது. இயைபு எந்த விகிதத்திலிருப்பினும் ஒரு சமச்சீருள்ள திடநிலைக் கரைசல் ஒரே நிலைமையுடையதாகத்தானிருக்கும். மற்றும் ஒரே திரவ நிலையுமிருப்பதால், சுருக்கப்பட்ட அமைப்பில், இரண்டு நிலைமை களுக்கு மேல் எப்பொழுதும் காண முடியாது. நிலைமை விதிப் படி மேல்மட்ட அளவு நிலைமைகளுக்குத் தொடர்பான, கீழ்மட்ட அளவு கட்டின்மை எண்ணைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் காணலாம்: $P+F=C+2$; $2+F=2+2$; அல்லது $F=2$. சுருக்கப்பட்ட அமைப்பில் அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்திருப்ப தால், கட்டின்மை எண் குறைந்த அளவு ஒன்றாகத்தானிருக்கும்; பூஜ்யமாக எந்தச் சூழ்நிலையிலும் மாறாது. மாறாத நிலையை இவ்வமைப்பில் காண முடியாதாகையால், நிலைமை விளக்கப் படத்தில், தனித்து நிற்கும் புள்ளியை அதாவது நல்லுருகப் புள்ளியைக் காணமுடியாது. மூன்று வகையான உறைநிலைக் கோடுகளைக் கொடுக்கும் அமைப்புகளுள்ளன. அவையாவன: (1) எல்லாக் கலவைகளின் உறைநிலைகளும் சுத்தமான இரு கூறுகளின் உறைநிலைகளுக்கிடையிலமைவது; (2) கலவை மேல் மட்ட உறைநிலையை அடைவது; (3) கலவை கீழ்மட்ட உறை நிலையை அடைவது.

உறைநிலை தொடர்ந்து சீராக மாறுவது (Freezing Point Varies Regularly)

எல்லாத் திரவக் கலவைகளின் உறைநிலைகளும் A, B ஆகிய இரு கூறுகளின் உறைநிலைகளுக்கிடையிலுள்ள, எடுத்துக் காட்டான உதாரணத்தை நிலைமை விளக்கப் படத்தில் காணலாம் (படம் 84). திட நிலைக் கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும் திரவத்தின் இயைபுகளை மேலுள்ள நீர்ம நிலைக் கோடும், திடநிலையின் இயைபுகளைக் கீழுள்ள திட நிலைக் கோடும் காட்டுகின்றன. உதாரணமாக, t° வெப்ப நிலையில், y என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயைபையுடைய திரவம், z என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயைபையுடைய திடநிலைக் கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும்.



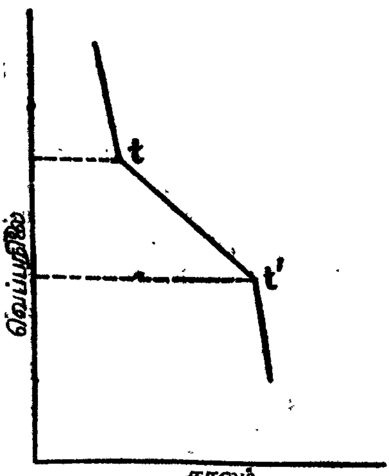
படம்-84

எந்தத் திரவத்தினின்று, திடப்பொருள் கரைசல் படிகிறதோ அத்திரவத்தின் இயைபுக்குத் தொடர்பு இல்லாமல் திடநிலையின் இயைபு இடைவிடாது மாறிக்கொண்டேயிருக்குமென்பது படத்திலிருந்து தெரிகிறது. ஆயினும், எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும் எந்தக் கூறைச் சேர்த்தால் உறைநிலை குறைகிறதோ அந்தக் கூறின் பகுதியளவு திரவத்தில் அதிகமாயிருக்கும். இங்கு A என்பது அக் கூறாகும்.

l என்னும் புள்ளி குறிக்கும் இயைபையுடைய திரவத்தைக் குளிரவிட்டால், t° வெப்ப நிலையிலுள்ள y என்னும் புள்ளியில் கலவை உறையத் தொடங்கிப் படியும் திட நிலைமையின் இயைபை z என்னும் புள்ளி காட்டுகிறது. மேலும் கலவையைக் குளிரவிட்டால், முழுமையான அமைப்பின் இயைபுகளை ls என்னும் செங்குத்துக் கோட்டில், y, z' ஆகிய புள்ளிகளுக்கிடையேயுள்ள புள்ளிகளால் காட்டலாம். இப் புள்ளிகள் திரவமும், திடநிலைக் கரைசல்களும் சேர்ந்த கலவைகளைக் குறிக்கின்றன. இக் கலவைகளின் இயைபுகளை, நீர்மநிலைக் கோடு, திடநிலைக் கோடுகளிலுள்ள பொருத்தமான புள்ளிகள் காட்டுகின்றன. திரவத்தின் இயைபு y யிலிருந்து y'-க்குச் சீராக மாறுகிறது. குளிரவிடும்பொழுது அமைப்பு சமநிலையிலிருக்க வேண்டுமாயின், திரவநிலைமை, திடநிலைமை ஆகிய இரு நிலைமை

களின் இயைபுகளும் இடைவிடாது மாறிக்கொண்டேயிருக்க வேண்டுமென்பதை மனத்திலிருத்த வேண்டும். t'°வெப்ப நிலையில் திரவத்தின் இயைபு y'என்னும் புள்ளியை அடையும் பொழுது, இத் திரவத்தோடு சமநிலையிலிருக்கும் திடப்பொருளின் இயைபும் தொடக்கத்திலெடுத்துக்கொண்ட திரவத்தினியையும் z'என்னும் புள்ளியில் சமமாகின்றன. வேறு விதமாகச் சொன்னல், இந்த வெப்ப நிலையில், திரவம் உறைவது முடிவடைந்து, $z's$ என்னும் கோடு திடப்பொருள் குளிர்வதைக் குறிக்கிறது. திடப்பொருள் படிவது y என்னும் புள்ளியில் தொடங்கி z'என்னும் புள்ளியில் முடிவடைகிறது. இக் காரணத்தினல்தான் நீர்மநிலைக் கோட்டை உறைநிலைக் கோடு எனவும், திடநிலைக் கோட்டை உருகுநிலைக் கோடு எனவும் சில வேளைகளில் சொல்லப்படுகிறது. l என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திரவத்தைக் குளிரவிட்டால், உறைநிலையான t° வெப்பநிலையில் திடப் பொருள் முதன்முதலில் படிகிறது. இதற்கு மாருக அதே இயைபையுடைய s என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திடப் பொருளைச் சூடு செய்தால், முதலில் t'° வெப்ப நிலையில் திரவம் தெரிகிறது.

முன்னல் வெப்பமறி முறையில் கண்ட குளிரவிடும் வரைகோடும் திரவத்திலிருந்து திடநிலைக் கரைசல் படிவதைக் காட்டும் குளிரவிடும் வரைகோடும் வேறுபடுகின்றன. l என்னும் புள்ளி குறிக்கும் திரவத்தைக் குளிரவிட்டால், y என்னும் புள்ளியில் t° வெப்ப நிலையில் திரவம் படியத் தொடங்குமாகையால், குளிரவிடும் வரைபடத்தில், குளிரடையும் வேகம் மாறுவதால், ஒரு திருப்பமேற்படும். மேலும் குளிரவிட்டால், வெப்பநிலை குறையக் குறைய மேலும் மேலும் திடப் பொருள் படியும். முடிவாக t'° வெப்ப நிலையில் உறைவது முடிவடைவதால், திடப் பொருள் வேகமாகக் குளிரடையும் (படம் 85). t, t' ஆகிய இரு புள்ளிகளில் வரைகோட்டில் இரு திருப்பங்களுள்ளன. தெரிந்த இயைபையுடைய எந்தக் கலவைக்கும் y, z' ஆகிய இரு புள்ளிகளையும் முறையே நீர்மநிலைக் கோட்டிலும், திடநிலைக்



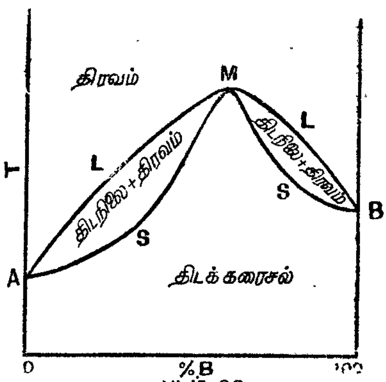
படம்-85

கோட்டிலும் இவ்வகையில் அடையலாம். பல திரவக் கலவை களையும் சுத்தமான A, B ஆகியவைகளின் திரவங்களையும் குளிர விட்டுக் கிடைக்கும் முடிவுகளையும் பயன்படுத்தி நிலைமை விளக்கப் படம் முழுவதையும் வரையலாம்.

கோபால்ட்—நிக்கல்; தங்கம்—வெள்ளி; நாஃப்த்தலீன்—β நாஃப்த்தால் போன்ற ஜோடிகள் முற்றிலும் கலக்கும் திரவக் கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன.

மேல்மட்டமுள்ள உறைநிலைக் கோடுகளைக் கொடுக்கும் அமைப்புகள் (System having Maximum in Freezing Point Curve).

வரைபட விளக்கப் படத்தில் காட்டியுள்ள முறையில் கோடுகளைக் கொடுக்கும் அமைப்புகள் அதிகமாகக் கிடையாது (படம் 86). ஒவ்வொரு கூறும் மற்றதன் உறைநிலையை உயர்த்தி, நீர்மநிலைக் கோடும், திடநிலைக் கோடும் M என்ற மேல்மட்டப் புள்ளியில் கூடுகின்றன. இப் புள்ளியில் சமநிலையிலுள்ள திரவமும் திடப் பொருளும் சமான இயைபுடையவைகளாகத்தான் இருக்க வேண்டும். சுத்தமான பொருளைப் போன்று, திட்டமான வெப்ப நிலையிலுள்ள M என்னும் மேல்மட்டப் புள்ளியில் திரவக் கரைசல் உறையும், மற்றும் திடக் கரைசல் உருகும் இருந்தபோதிலும், மேல்மட்டப் புள்ளி ஒரு சேர்மத்தைக் குறிக்காது. நீர்மநிலைக் கோடும் திடநிலைக் கோடும் மேல் மட்டப் புள்ளியில் தொடவேண்டுவதால்தான் இம் முடிவு கிடைக்கிறது. *d*, *l* ஆகிய கார்வாக்சைம் (*d* and *l* carvoxime) என்னும் பொருள்கள் இவ்வகையான நிலைமை விளக்கப் படத்தைக் கொடுக்கின்றன.

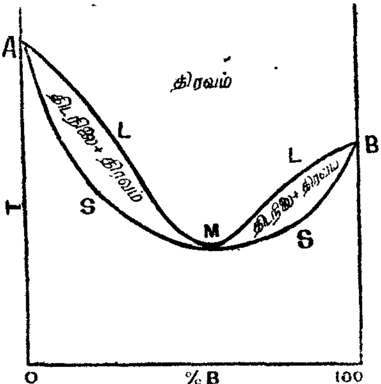


படம்-86

கீழ்மட்டமுள்ள உறைநிலைக் கோடுகளைக் கொடுக்கும் அமைப்பு (System with a Minimum in Freezing Point Curve)

முற்றிலும் கலக்கும் திடநிலைகளைக் கொடுக்கும் கீழ்மட்ட உறைநிலையைக் கொண்ட இரட்டைகளின் நிலைமை விளக்கப்

படம் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது (படம் 87). இவ்வகைப் படத்தைக் கொடுக்கும் இரட்டைகள் பலவுள்ளன. மற்றவைகளைப் போலவே இங்கும் நீர்மநிலைக் கோடு திடநிலைக் கோட்டிற்குமேல் இருக்கிறது. ஆனால், இரு கோடுகளும் M என்னும் கீழ்மட்டப் புள்ளியில் சந்திக்கின்றன. சுத்தமான பொருளைப் போன்று, திட்டமான வெப்ப நிலையிலுள்ள M என்னும் கீழ்மட்டப் புள்ளியில் திரவக் கரைசல் உறையும். மற்றும் திடக் கரைசல் உருகும். திடப் பொருள், உண்மையில் குறிப்பிட்ட இயைபையுடைய திடநிலைக் கரைசலாயினும், உண்மையான சேர்மத்திலுள்ளதைப் போல் Aயும் Bயும் திட்டமான விகிதத்திலிருப்பதில்லை. இவ்விதமான நிலைமை விளக்கப் படத்தைக் கொடுக்கும் அமைப்புகளாவன: செம்பு — தங்கம்; ஆர்சனிக் — ஆன்டிமொனி.



படம்-87

13. வெப்ப வேதியியல்

(Thermochemistry)

வேதி வினை, பௌதிக மாற்றம் இவைகளுடன் ஏற்படும் வெப்ப மாற்றங்களை ஆராய்வது வெப்ப வேதியியல் எனும் பௌதிக வேதியியலில் ஒரு பிரிவு ஆகும். இப்படிப் பல வகையான வினைகளுடன் சேர்ந்து மாறும் ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக வெளிவிடப்படுவதை அல்லது உட்கொள்ளப்படுவதை நிர்ணயிப்பது இப் பிரிவின் நோக்கமாகும்.

சில வினைகளில் வெப்ப ஆற்றல் வெளிவிடப்படுவதாலும், மற்றும் பல வினைகளில் உட்கொள்ளப்படுவதாலும் இவைகள் எந்த அளவுக்கு நிகழ்கின்றன என்பதைச் செய்முறையில் அளந்து அவைகளின் மதிப்புகளை அறிய வேண்டும். ஏனெனில், வினை நிகழும்பொழுது வெப்ப ஆற்றல் வெளிவிடப்பட்டால், அவ் வெப்பத்தை அப்புறப்படுத்தியும், வெப்பம் உட்கொள்ளப் பட்டால், வெப்ப ஆற்றலை வழங்கியும் வினை தொடர்ந்து செயல்படுவதற்கு வழிவகைகளைச் செய்யவும் வேண்டும். மற்றும் பௌதிக வேதிமுறையில் பல வகையான கணக்குகளைச் செய்வதற்கு, எல்லா வகை மாற்றங்களிலும் ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றங்களின் மதிப்புகள் தெரிந்திருக்க வேண்டும். இக் காரணங்களினால், வினைகளோடு தொடர் கொண்ட வெப்ப ஆற்றலை எப்படி சோதனைகள் வழியாகக் கண்டறிவது எனவும் மற்றும் இவ்வகையான வெப்ப ஆற்றல் மாற்றங்களைச் சோதனைகள் வழியில்லாமல் வெப்ப இயக்க இயல் துணை கொண்டு கண்டறிந்த வழிமுறைகளைப் பயன்படுத்தி, எப்படிக் கணித முறையில் அறிவது எனவும் தெரிந்துகொள்வது தேவையாகிறது.

வெப்ப ஆற்றல் மாற்றங்களை காலரி அல்லது கிலோ காலரி அலகுகளில் குறிப்பிடுவது வழக்கம். 1000 காலரிகள் கொண்டது

ஒரு கிலோ காலரியாகும். ஆற்றல் அழியாமை விதி என்று சொல்லப்படும் வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியை அடிப்படையாக வைத்துத்தான் வெப்ப வேதியியலில் எல்லா விதிகளும் வரையறுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியைப் பற்றி அடுத்து வரும் அத்தியாயத்தில் விரிவாக விவரிப்போம். அவ் விதியைப் பல முறைகளில் விவரிக்கலாமெனினும், எளிய முறையைக் கீழ்க்கண்டவாறு சொல்லலாம்:

'ஆற்றலை ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகைக்கு மாற்றலாமெனினும், அதை ஆக்கவோ அழிக்கவோ இயலாது.'

வெவ்வேறு பொருள்கள் வெவ்வேறு அளவு உள் ஆற்றல் (internal energy) அதாவது வேதி ஆற்றல் (chemical energy) கொண்டவைகளாயிருப்பதால், எல்லா வினைபொருள்களின் மொத்த ஆற்றலின் கூட்டுத் தொகையும், எல்லா வினைபடு பொருள்களின் உள் ஆற்றலின் கூட்டுத் தொகையும் சமமாக இருக்குமென்று எதிர்பார்க்க முடியாது. ஆகையால், வேதி வினை நிகழும்பொழுது இவ்விரண்டுக்குமுள்ள வேறுபாடு, வெப்ப ஆற்றலாக வெளிப்படுகிறது அல்லது உட்கொள்ளப்படுகிறது. வினை செயல்படும்பொழுது வெப்ப ஆற்றல் வெளிவிடப்பட்டால், அதற்கு வெப்பம் உமிழ் வினை (exothermic reaction) என்றும், உட்கொள்ளப்பட்டால் வெப்பம்கொள் வினை (endothermic reaction) எனவும் சொல்லப்படும். சாதாரண வெப்ப நிலையில் முடிவுபெறும்வரை நிகழும் பெரும்பாலான வினைகள் வெப்பம் உமிழ் வினைகளாகத்தான் காணப்படுகின்றன. ஆனல், எல்லா வினைகளையும் இவ்வகையில் சேர்க்கமுடியாது.

திட்டமான அழுத்தத்திலும், திட்டமான பருமனிலும் நிகழும் வினைகளின் வெப்ப ஆற்றல்கள் (Heats of reaction at constant pressure and at constant volume)

வெப்ப வேதியியலில் காட்சிப் பதிவு (observation) இரு முறைகளில் செய்யலாம். அவைகளாவன: (1) திட்டமான பரும நிலையில்; (2) திட்டமான அழுத்த நிலையில். முதல் வகையில் எந்த அமைப்பின் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் தேவைப்படுகிறதோ அதன் பருமனை, சோதனைகள் முடியும் வரை நிலையாக வைத்திருக்கவேண்டும். இரண்டாவது வகையில் பெரும்பாலும், வினைபடு பொருள்களைக் கொண்ட கலத்தைத் திறந்து வைத்து, ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தத்தில்

சோதனைகள் நிகழ்த்தப்படுகின்றன. அல்லது வினை பொருள் களைக் கொண்ட மூடிய கலத்தின் மேல் வெளியிலிருந்து குறிப்பிட்ட அழுத்தம் செயல்பட்டுக் கொண்டிருக்கும் இச் சூழ்நிலையில், வினை செயல்படும் பொழுது பருமனில் ஏதாவது மாற்றமேற்பட்டால் திட்டமான வெளியழுத்தத்தைப் பொறுத்து அமைப்பு தன்னைத் தகுந்தபடி மாற்றிக்கொள்ளும்.

திடப் பொருள்கள் அல்லது திரவப் பொருள்களை மட்டும் வினைபடு பொருள்களாகக் கொண்ட வினைகளில் ஏற்படும் பருமனளவு மாற்றம் மிகவும் குறைவாயிருப்பதால், அதைப் புறக்கணித்துவிடுவது வழக்கம். Qp என்பது திட்டமான அழுத்த நிலையில் நிகழும் வினையின் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றமாக வும், Qv என்பது திட்டமான பரும நிலையில் நிகழும் வினையின் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றமாகவும் கொண்டால், மேற் சொன்ன வகைக்கு $Qp = Qv$ என்னும் முடிவு கிடைக்கிறது. வினைகளில் வாயுக்கள் சம்பந்தப்பட்டிருப்பின், பரும மாற்றம் அதிகமான அளவுமிருக்கலாம். இவ்வகையான மாற்றங்களில் Qp - க்கும் Qv-க்கும் உள்ள வேறுபாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் கணக்கிடலாம் :

(1) வாயுவின் பருமன் அதிகரிக்கும் வினை

இவ்வகை வினையை, அழுத்தத்தைத் திட்டமான அளவில் வைத்து நடத்தினல், பருமனில் பெருக்க மேற்படுவதால் வெளியழுத்தத்தை எதிர்த்து வேலை செய்ய வேண்டியதா கிறது. இதற்குத் தேவையான ஆற்றல் செலவாகிறது. ஆகையால், பருமனை நிலையாக வைத்து வினையைச் செயல்பட விட்டால் ஏற்படும் வெப்பமாற்றலைவிட இவ்வகை வினையில், அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்துச் செயல்படவிட்டாலேற்படும் வெப்ப ஆற்றல் குறைவாகக் காணப்படுகிறது. அதாவது, $Qv = Qp +$ பருமப் பெருக்கத்தால் நடக்கும் வேலை. அழுத்தத்தை p என்ற மாருத அளவாக வைக்கும் பொழுது, பருமப் பெருக்கம் Δv ஆனல் இப் பெருக்கத்தால் நடக்கும் வேலை யினளவு $p\Delta v$ ஆகிறது. ஒரு கிராம் மோல் வாயு உண்டாவதன் காரணமாக வாயுவின் பருமன் கூடுவதனல், $p\Delta v = RT = 2T$ காலரிகள். 'n' கிராம் மோல் வாயு உண்டாவதன் காரணமாக வாயுவின் பருமன் கூடுவதால் $p\Delta v = nRT$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. ஆகையால், பருமப் பெருக்கத்தால் நடைபெறும் வேலையளவு $= 2nT$ ஆகிறது. ஆகையால், $Qv = Qp + 2nT$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

ஒரு கிராம் அணு எடை துத்த நாகத்தை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் திறந்த கலத்தில் வினைபுரிய விட்டால் 18°C வெப்ப நிலையில் 36,200 காலரி வெப்ப ஆற்றல் வெளியாகிறது. இதே வினையை அதே வெப்ப நிலையில் பருமனை நிலையாக வைத்து நடத்தினுல் வெளியாகும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடு.

வினையைக் கீழ்வரும் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2.$$

இங்கு ஒரு மோல் ஹைட்ரஜன் வாயு உண்டாகிறது. ஆகையால், $Qp = Qv - 2nT$ அல்லது $36{,}200 = Qv - 2 \times 1 \times (273+18) = Qv - 2\,(291) = Qv - 582$

அல்லது $Qv = 36782$ காலரிகள்.

2. வாயுவின் பருமன் குறையும் வினைகள்

அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்து வினை புரியவிட்டால், பருமனில் குறைவேற்படுவதால், வெளியிலிருந்து அமைப்பின் மேல் வேலை செய்யப்படுகிறது. 'n' மோல் வாயுவினுல், பருமனில் குறைவேற்பட்டால், அமைப்பின் மேல் செய்யப்படும் வேலையினளவு $= 2nT$ காலரிகள்.

ஆகையால், $Qv = Qp - 2nT$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

மாதிரிக் கணக்கு

கார்பன் மாருக்சைடும் ஆக்ஸிஜனும் இணைந்து, கார்பன்-டை ஆக்சைடைக் கொடுக்கும் வினையை 17°C வெப்ப நிலையில், அழுத்தத்தைத் திட்டமாக வைத்து நடத்தியதில் 1,36,000 காலரிகள் வெப்ப ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. பருமனைத் திட்டமாக வைத்து நடத்தினுல் வெளிப்படும் வெப்ப ஆற்றலைக் கணக்கிடு.

இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2.$$

இங்கு ஒரு கிராம் மோல் வாயுவின் பருமன் குறைகிறது. ஆகையால், $Qv = Qp - 2nT$ அல்லது $Qv = 1,36,000 - (2 \times 290) = 1,35,420$ காலரிகள்.

பொதுவாக, 'n' கிராம் மோல் வாயுவின் பருமனில் மாற்ற மேற்பட்டால், $Qv = Qp \pm nRT$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. பருமனில் குறைவு ஏற்பட்டால், $Qv = Qp - nRT$ என்றும், பருமனில் உயர்வு ஏற்பட்டால், $Qv = Qp + nRT$ என்றும் கொள்ள வேண்டும்.

வெப்ப வேதியியலில் பயன்படும் வரையறைகள்

உருவாதல் வெப்பம் (Heat of formation)

தனிமங்கள் இணைந்து, ஒரு கிராம் மோல் சேர்மமுண்டாகும் வினையிலேற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றத்தைக் காலரிகளில் காட்டினால் அதற்கு உருவாதல் வெப்பம் எனப் பெயர். உதாரணமாக, $C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94,000$ காலரிகள். கார்பன்டை ஆக்சைடின் உருவாதல் வெப்பம் $= 94,000$ காலரிகள்.

எரிதல் வெப்பம் (Heat of combustion)

தேவைக்கு அதிகமான ஆக்ஸிஜன் வாயுவில் ஒரு கிராம் மோல் அங்கக சேர்மம் அல்லது ஏதாவதொரு தனிமம் எரிவதாலுண்டாகும் வெப்ப ஆற்றலுக்கு, எரிதல் வெப்பம் எனப் பெயர்.

கரைசல் வெப்பமும் நீர்த்தல் வெப்பமும் (Heat of solution and dilution)

ஒரு பொருள் மற்றொன்றில் கரையும் பொழுது வெப்பம் வெளியாகிறது அல்லது உட்கொள்ளப்படுகிறது. இவ் வெப்பத்திற்குக் கரைசல் வெப்பம் எனப் பெயர். குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் ஒரு மோல் கரைபொருளைக் கரைக்கும் கரைப்பானின் அளவை, கரைசல் வெப்பம் பொறுத்திருக்கும். இதனால்தான் கரைசல்சார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடும்பொழுது, ஒரு மோல் கரைபொருளைக் கொண்டிருக்கிற கரைப்பானின் அளவு எத்தனை மோல்கள் என்பதை வரையறுத்துவிடவேண்டும். கீழ்வரும் சமன்பாடு ஓர் உதாரணத்தைக் காட்டுகிறது.

H_2SO_4 (திரவ) $+ 10H_2O$ (திரவ) $\longrightarrow H_2SO_4 \cdot 10H_2O + 16,240$ காலரிகள் ......(1)

இங்கு ஒரு மோல் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை 10 மோல் நீரில் கரைத்திருக்கிறது.

ஒரு மோல் கரைபொருள் ஏராளமான கரைப்பானில் கரைந்திருந்தால் மேலும் கரைப்பானைச் சேர்க்கும்பொழுது வெப்ப ஆற்றல் மாற்ற மெதுவும் குறிப்பிடுமளவுக்கு நிகழாது. இம் மாதிரியான நிலையையடைந்தவுடன் Aqua என்னும் குறியைப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் கரைசல் சார் வெப்பத்தின் எல்லையளவைக் கீழ்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$H_2SO_4\ (\text{திரவ}) + aqua \longrightarrow H_2SO_4\ aq + 22{,}990\ \text{காலரிகள்} \quad \ldots\ldots(2)$$

ஒரு பொருளின் இரு கரைசல் வெப்பங்களின் வேறுபாடு அதாவது, தொடக்க நிலையிலிருந்து முடிவு நிலைக்கு நீர்த்துவதில் தொடர்பு கொண்ட வெப்பம், நீர்த்தல்சார் வெப்பமெனப்படும். ஒரு மோல் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை இரண்டு மோல் நீரில் கொண்ட கரைசலில் 8 மோல் நீரைச் சேர்த்தால் வெளியாகும் வெப்ப ஆற்றலைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 8H_2O\ (\text{திரவ}) \longrightarrow H_2SO_4 \cdot 10H_2O + 6280\ \text{காலரிகள்} \quad \ldots\ldots(3)$$

மற்றும், $$H_2SO_4\ (\text{திரவ}) + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 9960\ \text{காலரிகள்} \quad \ldots\ldots(4)$$

$$H_2SO_4 \cdot 2H_2O + aq. \longrightarrow H_2SO_4 \cdot aqua + 13{,}030\ \text{காலரிகள்} \quad \ldots\ldots(5)$$

இங்கு $H_2SO_4 . 10\ H_2O$ கரைசல் வெப்பத்தை, 3 மற்றும் 4 ஆகிய இரண்டு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால் அடையலாம். அதாவது,

$$H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 8\ H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \cdot 10H_2O + 6280\ \text{காலரிகள்}$$

$$H_2SO_4\ (\text{திரவ}) + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \cdot 2H_2O + 9960\ \text{காலரிகள்}$$

$$H_2SO_4\ (\text{திரவ}) + 10\ H_2O(\text{திரவ}) \longrightarrow H_2SO_4\ (\text{திரவ}) + 16{,}240\ \text{காலரிகள்}$$

இதேவிதமாக $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ கரைசல் வெப்பத்தை இரண்டாவது சமன்பாட்டிலிருந்து 5ஆவது சமன்பாட்டைக் கழித்தால் அடையலாம்.

நடுநிலையாக்குதல் வெப்பம் (Heat of Neutralisation)

நீர்த்த நிலையிலுள்ள ஒரு கிராம் சமான எடை அமிலம் நீர்த்த நிலையிலுள்ள ஒரு கிராம் சமான எடை காரத்தை நடுநிலையாக்கும் பொழுது வெளிப்படும் வெப்பத்துக்கு, நடுநிலையாக்குதல்சார் வெப்பம் எனப் பெயர். நீர்த்த கரைசலென்பது, மேலும் கரைப்பானைச் சேர்த்தால், வெப்ப மாற்றமேற்படாத கரைசலாகும்.

நீர்த்த வீரியமுள்ள அமிலங்களைக் கொண்டு, நீர்த்த வீரியமுள்ள காரங்களை சாதாரண வெப்ப நிலையில் நடுநிலையாக்கினால், ஒரு மோல் நீருண்டாவதற்கு வேண்டிய நடுநிலையாக்கல் வெப்பம், அமிலம், காரம் இவைகளின் தன்மைகளைக் கொஞ்சமும் சார்ந்திராமல், திட்டமான அளவாயிருக்கிறது. வீரியமுள்ள அமிலம், காரம், உப்பு இவைகள் நீர்த்த கரைசல்களில் முழுவதும் அயனிகளாக நிற்கின்றன என்னும் உண்மையை மனத்திலிருத்தினால், நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் திட்டமான அளவுடையதாயிருப்பதை எளிதில் விளக்கலாம். நடுநிலையாக்கல் வினையில், ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும் இணைந்து, பிரிகை புரியாத நீர் மூலக் கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. எல்லா நடுநிலையாக்கல் வினைகளிலும் இம் மாற்றமே ஏற்படுவதால், நடுநிலையாக்கல் வெப்பம், அயனிகளிலிருந்து ஒரு மோல் நீருண்டாகும் வினையில் மாறிலியாகிறது. 25°C வெப்ப நிலையில் இம் மாறிலியின் மதிப்பு 13,360 காலரிகள்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் ஒரு மாறிலி எனச் சொன்னால், அது, வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமுள்ள காரமும், அல்லது வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் அல்லது வீரியமற்ற காரமும் அமிலமும் செயல்படும் நடுநிலையாக்கல் வினைகளுக்குப் பொருந்தாது. ஏனெனில், இம் மூன்று வினைகளிலும், ஹைட்ரஜன் அயனிகள், ஹைட்ராக்சில் அயனிகளுடன் சேர்ந்து நீர் மூலக் கூறுகளைக் கொடுப்பது மாத்திரம் நடப்பதில்லை. ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலம் நீரில் அனேகமாகப் பிரிகை புரியாத நிலையில்தானிருக்கிறது. அமிலத்தின் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் காரத்தின் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளுடன் இணைவதற்கு முன்பாக அமில மூலக் கூறுகள் பிரிகை புரிந்து ஹைட்ரஜன்

அயனிகளைக் கொடுக்க வேண்டும். இப் பிரிகை புரிவது, நடுநிலையாக்கல் வினையுடன்கூட ஒருங்கே செயல்படுவதால், அமிலம் பிரிகை புரிவதாலேற்படும் வெப்ப மாற்றத்தையும் ஹைட்ரஜன் அயனி நடுநிலையாக்கப்படுவதாலேற்படும் வெப்ப மாற்றத்தையும் ஒன்றுசேர்த்தால் இவ்வினையிலேற்படும் வெப்ப மாற்றம் கிடைக்கும். மேற் சொன்ன வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் விளக்கலாம்.

$$HCN + OH^- \longrightarrow CN^- + H_2O\ (\text{திரவ}) + 2460\ \text{காலரிகள்}.$$

இவ் வினை உண்மையில் கீழ்வரும் இரு வினைகளின் சேர்க்கையாகும்.

$$HCN \longrightarrow H^+ + CN^- + Q\ \text{காலரிகள்}$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O\ (\text{திரவ}) + 13{,}360\ \text{காலரிகள்}$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளையும் கூட்டினால்,

$$HCN \longrightarrow H^+ + CN^- + Q\ \text{காலரிகள்}$$

$$\underline{H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O\ (\text{திரவ}) + 13{,}360\ \text{காலரிகள்}}$$

$$HCN + OH^- \longrightarrow CN^- + H_2O\ (\text{திரவ}) + 13{,}360 + Q$$

அல்லது $13{,}360 + Q = 2460$ அல்லது $Q = -10{,}900$ காலரிகள்.

ஒரு மோல் ஹைட்ரோ சயனிக் அமிலத்தின் பிரிகை வெப்பம் (Heat of ionisation) = — 10,900 காலரிகளாகும். இதே விதமாக, வீரியமற்ற காரமும், வீரியமுள்ள அமிலமும் மற்றும் வீரியமற்ற அமிலமும் காரமும் செயல்படும் நடுநிலையாக்கல் வினைகளையும் விளக்கலாம்.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பங்களை அளந்து, இரு அமிலங்களின் பிரிகை புரியும் திறன்களை ஒப்பிடலாம்.

HCl மற்றும் HNO_3 ஆகிய இரு அமிலங்களின் திறன்களையும் ஒப்பிடுவோம். முதலில் HCl, HNO_3 ஆகிய அமிலங்களைக் கொண்டு NaOHஐ, நடுநிலையாக்கல் புரிந்து வெளியாகும் வெப்பத்தை அளப்போம். கடைசியாக ஒரு கிராம் சமான எடை அளவுHCl ஐயும், ஒரு கிராம் சமான எடையளவு HNO_3

ஐயும் சேர்த்த கலவையில், ஒரு கிராம் சமான எடையளவு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்ப்போம். இச் சோதனையின் முடிவைக் கீழ்வரும் முறையில் கணக்கிடலாம்.

Q_1, Q_2, Q_3 ஆகிய வெப்ப ஆற்றல்கள் முறையே இம் மூன்று வினைகளிலும் வெளிப்பட்டதாகக் கொள்வோம். x கிராம் சமான எடையளவு காரத்தை மூன்றாவது வினையில் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும், $(1-x)$ கிராம் சமான எடையளவு காரத்தை நைட்ரிக் அமிலமும் நடு நிலையாக்குவதாகக் கொண்டால்,

$$Q_3 = Q_1 \cdot x + Q_2(1-x)$$
$$= Q_1 x + Q_2 - Q_2 \cdot x = Q_2 + x(Q_1 - Q_2)$$

அல்லது $x = \dfrac{Q_3 - Q_2}{Q_1 - Q_2}$ மற்றும் $\dfrac{x}{1-x}$ என்னும் விகிதத்தைக் கணக்கிட்டு இரு அமிலங்களின் திறனையும் ஒப்பிடலாம்.

உப்புக் கரைசல்களின் வெப்ப நடுநிலை
(Thermoneutrality of salt solutions)

வீரியமுள்ள காரமும் வீரியமுள்ள அமிலமும் சேர்ந்த உப்புகள் நீர்த்த கரைசல்களில் முழுமையும் அயனிகளாக நிற்பதால் இவ்வகைக் கரைசல்களைக் கலக்கும் பொழுது வினையேற்பட்டு வீழ்படிவேற்படாமலிருந்தால், வெப்ப ஆற்றல் மாற்றமெதுவும் நிகழாது என நாம் எதிர்பார்க்கலாம். உண்மையில் இப்படித்தான் நடக்கிறது. ஆகையால், பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு நீர்த்த கரைசலை சோடியம் புரோமைடு நீர்த்த கரைசலுடன் கலப்பதைக் கீழ்வரும் சமன்பாடு குறிக்கிறது.
$KNO_3aq + NaBraq \longrightarrow KBraq + NaNO_3aq + O$ காலரிகள்.

இவ்வுப்புகள் கரைசலில் அயனிகளாகப் பிரிந்திருப்பதை சமன்பாட்டில் காட்டினால்,

$$K^+aq + NO_3^-aq + Na^+aq + Br^-aq \longrightarrow K^+aq + Br^-aq + Na^+aq + NO_3^-aq.$$

வினைபடு பொருள்களும், வினைபொருள்களும் வேறுபாடின்றிக் காணப்படுவதால், இங்கு வேதிவினையேதும் நிகழவில்லை எனத் தெரிகிறது.

இவ்வகையான உப்புகளைக் கலப்பதால், வெப்ப ஆற்றல் மாற்றமெதுவும் ஏற்படாமலிருப்பதை 'உப்புக் கரைசல்களின் வெப்ப நடுநிலை' என்று சொல்லுவது வழக்கம்.

உப்புக் கரைசல்களைக் கலக்கும்பொழுது வினை நடந்து, ஏதாவது வீழ்படிவேற்பட்டால் இவ் விதி பொருந்தாது. ஆகையால், $BaCl_2$ நீர்த்த கரைசலை, Na_2SO_4 நீர்த்த கரைசலுடன் சேர்க்கும்பொழுது $BaSO_4$ வீழ்படிவதால், இங்கு வெப்ப மாற்ற மேற்படுகிறது. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$BaCl_2aq + Na_2SO_4aq \longrightarrow BaSO_4$ (திட) $+ 2NaClaq + 4630$ காலரிகள்.

ஹெஸ்ஸின் மாரு வெப்பக் கூட்டல் விதி

(Hess' Law of Constant Heat Summation)

இவ் விதியாவது, 'ஒரு வினை எவ் வழியாகச் செயல்படினும், அவ் வினையிலேற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் திட்டமான அளவிலிருந்து மாறுவதில்லை.'

வினைபடு பொருள்களுள் வெப்ப ஆற்றல் வெளியாவதும், உட்கொள்ளப்படுவதும், அமைப்பின் தொடக்க நிலை, முடிவு நிலை ஆகியவைகளை மட்டும் பொறுத்திருக்கும் வேறு விதமாகச் சொன்னால் ஒரு வினை பல படிகளின் வழியாகச் செயல்படுமாயின், வினையின் மொத்த வெப்ப ஆற்றலானது எல்லாப் படிகங்களிலும் நிகழும் வினைகளின் வெப்ப மாற்றங்களின் எண்ணியல் தொகையாகும் (algebraic sum). வினை ஒரே படியில் நிகழ்ந்தாலேற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றமும் இவ்வெண்ணியல் தொகையும் இம்மியும் வழுவாது சமமாயிருக்கும். இவ் விதியை கீழ்க்கண்டவாறு நிரூபிக்கலாம் :

A என்னும் பொருள் நேரிடையாக *B* என்னும் பொருளாக மாறுவதாகக் கொள்வோம். இவ் வினையின் வெப்ப மாற்றம் *Q* காலரிகள் எனக் கொள்வோம். மற்றும் இதே வினை கீழ்க்கண்ட படிகளில் நிகழ்ந்தால்,

$$A \longrightarrow C + x_1 \; ; \; C \longrightarrow D + x_2 \; ; \; D \longrightarrow B + x_3$$

இவ் வினைகளின் மொத்த வெப்ப மாற்றம் $x_1 + x_2 + x_3 = Q$ எனக் கொள்வோம். ஹெஸ்ஸின் விதிப்படி $Q_1 = Q_2$ ஆக

இருக்க வேண்டும். இவ் விதி உண்மையில்லையெனில், $Q_1 \neq Q_2$. அதாவது, Q_1உம், Q_2உம் வெவ்வேறான மதிப்புகளையுடையன வாயிருக்க வேண்டும். அப்படியாயின், $Q_2 > Q_1$ எனக் கொள்வோம். C,D ஆகியவைகளின் வழியாக Aஐ, Bஆக மாற்றி Q_2 காலரிகளை அடைந்து, பிறகு முதல் வினையின் வழியாக அதாவது நேரிடையாக Bஐ Aஆக மாற்றி Q_1 காலரிகளை மட்டும் செலவழிக்கலாம். இப்படிப் பார்த்தால் $Q_2 - Q_1$ காலரிகள் வெப்ப ஆற்றல் எவ்விதமான செயலும் செய்யாமல் கிடைக்கிறது. இம் முடிவு ஆற்றலழியா விதிக்குப் புறம்பாயுள்ளது. ஆகையால், Q_1உம் Q_2உம் சமமாகத்தானிருக்க வேண்டும்.

இவ் விதியின் பயன்கள்

சோதனை முறைகளில் கண்டறிய முடியாத பல வினைகளின் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றங்களை இவ் விதியைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிட்டுவிடலாம். இக் கணக்கிடும் முறைகளில், வேதி வெப்பச் சமன்பாடுகளைச் சாதாரண எண்ணியல்·தொகை சமன்பாடுகளைப் போல் கூட்டியும், கழித்தும், பெருக்கியும், வகுத்தும் முடிவு காணலாம். கீழ்வரும் உதாரணங்கள் இதை விளக்குகின்றன.

$$\underset{(\text{திட})}{2C} + \underset{(\text{வாயு})}{2H_2} + \underset{(\text{வாயு})}{O_2} \longrightarrow \underset{(\text{திரவ})}{CH_3COOH} + Q \qquad \ldots\ldots(1)$$

$$\underset{(\text{திரவ})}{CH_3COOH} + \underset{(\text{வாயு})}{2O_2} \longrightarrow \underset{(\text{வாயு})}{2CO_2} + \underset{(\text{திரவ})}{2H_2O} + 2,80,340 \text{ காலரிகள்} \qquad \ldots\ldots(2)$$

$$\underset{(\text{திட})}{C} + \underset{(\text{வாயு})}{O_2} \longrightarrow \underset{(\text{வாயு})}{CO_2} + 94,500 \text{ காலரிகள்} \qquad \ldots\ldots(3)$$

$$\underset{(\text{வாயு})}{H_2} + \underset{(\text{வாயு})}{\tfrac{1}{2}O_2} \longrightarrow \underset{(\text{திரவ})}{H_2O} + 68,320 \text{ காலரிகள்} \qquad \ldots\ldots(4)$$

Q வின் மதிப்பைக் கணக்கிடுக.

3 மற்றும் 4 ஆகிய இரு சமன்பாடுகளையும் இரண்டால் பெருக்கி வந்த பெருக்குத் தொகைகளைக் கூட்டினால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\underset{(\text{திட})}{2C} + \underset{(\text{வாயு})}{2O_2} \longrightarrow \underset{(\text{வாயு})}{2CO_2} + 1,88,100 \text{ காலரிகள்}$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 1{,}36{,}640 \text{ காலரிகள்}$$
(வாயு) (வாயு) (திரவ)

$$2C + 2(H_2) + 3(O_2) \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 3{,}24{,}740 \text{ காலரிகள்}$$
(திட) (வாயு) (வாயு) (வாயு) (திரவ)

இச் சமன்பாட்டிலிருந்து 2 ஆவது சமன்பாட்டைக் கழித்தால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$2C + 2H_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 324740 \text{ காலரிகள்}$$
(வாயு) (வாயு) (வாயு) (வாயு) (திரவ)

$$CH_3COOH + 2O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 208{,}340 \text{ காலரிகள்}$$
(திரவ) (வாயு) (வாயு) (திரவ)

$$2C + 2H_2 + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + 1{,}16{,}400 \text{ காலரிகள்}$$
(வாயு) (வாயு) (வாயு) (திரவ)

ஆகையால், CH_3COOH இன் உருவாதல்சார் வெப்பம் $Q = + 1{,}16{,}400$ காலரிகள்.

வெப்ப வேதியியலில் கணக்கிடுதல்

ஓர் அமைப்பு (ஒரு பொருள் அல்லது பல பொருள்கள்) அதன் தன்மை, சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்து, குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும். இவ்வாற்றலுக்கு, உள் ஆற்றல் அல்லது உள்ளார்ந்த ஆற்றல் (internal or intrinsic energy) எனப் பெயர். ஓர் அமைப்பின் உள் ஆற்றலின் மொத்த மதிப்பை நிர்ணயிக்க முடியாது. கணக்கிடுவதற்கு வசதியாக கீழ்க்கண்ட முறையைக் கையாள்வது வழக்கம். எல்லா வெப்ப நிலைகளிலும், எல்லாத் தனிமங்களின் உள் ஆற்றல்களையும், தன்னிச்சையாக பூஜ்யமென எடுத்துக் கொள்வது வழக்கம். இப்படியானால் ஒரு சேர்மத்தினுடைய உள் ஆற்றலின் குறியை எதிராக மாற்றினால் அச் சேர்மத்தின் உருவாதல் சார் வெப்ப ஆற்றல் கிடைக்கும்.

ஓர் எளிய உதாரணமான HCl உருவாதலைப் பார்ப்போம்.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 44{\cdot}12 \text{ கி.காலரிகள்.}$$
(வாயு) (வாயு) (வாயு)

அல்லது, $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow HCl + 22{\cdot}06$ கி.காலரிகள்.
(வாயு) (வாயு) (வாயு)

ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறு அதன் தனிமங்களிலிருந்து உண்டாகும்பொழுது, அதன் உள் ஆற்றலில் 22·06 காலரிகள் குறைகிறது. ஆகையால், நாம் மேற்கொண்ட மரபின்படி தனிமங்களின் உள் ஆற்றலை பூஜ்யமாகக் கொண்டால், ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் உள் ஆற்றல் —22·06 கி.காலரிகள் என விடை கிடைக்கிறது. உண்மையில் தனிமங்களின் உள் ஆற்றல் பூஜ்யமில்லை. கணக்கிடுதலுக்காகத்தான் இந்த ஏற்பாடு.

மாதிரிக் கணக்கு 1: கீழ்க்கண்ட வினையின் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றம் = 256·8கி. காலரிகள்: $Al_2Cl_6 + 6Na \longrightarrow 2Al + 6NaCl$.
(திட) (திட) (திட) (திட)

சோடியம் குளோரைடின் உருவாதல்சார் வெப்பம் = 98·2 கி. காலரிகளானால் Al_2Cl_6இன் உருவாதல் சார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

Al_2Cl_6இன் உள்ஆற்றல் — x காலரிகள் எனக்கொள்வோம். அப்படியானால் அதன் உருவாதல்சார் வெப்பம் x காலரிகள் ஆகையால் கீழ்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$-x + 0 \longrightarrow 0 - (6 \times 98{\cdot}2) + 256{\cdot}8.$$

அல்லது $-x = -589{\cdot}2 + 256{\cdot}8 = -332{\cdot}4$ அல்லது $x = 332{\cdot}4$ ஆகையால், Al_2Cl_6 இன் உருவாதல்சார் வெப்பம் = + 332.4 கி. காலரிகள்.

மாதிரிக் கணக்கு 2: கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளிலிருந்து புரோப்பேன் வாயுவின் உருவாதல் சார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடு.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 96{,}600 \text{ காலரிகள்}$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 1{,}37{,}200 \text{ காலரிகள்}$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O + 5{,}29{,}200 \text{ காலரிகள்}$$

ஆகையால், CO_2வின் உருவாதல்சார் வெப்பம் = 96,600 காலரிகள்.

H_2Oவின் உருவாதல்சார் வெப்பம் = 68,600 காலரிகள். புரோப்பேனின் உள் ஆற்றல் —x ஆனால் அதன் உருவாதல் சார் வெப்பம் = x காலரிகள்.

ஆகையால் $-x + O = -3 \times 96{,}600 - 4(68{,}600) + 5{,}29{,}200$
$= -35{,}000$ காலரிகள்.

ஆகையால், புரோப்பேனின் உருவாதல்சார் வெப்பம் $= x = 35{,}000$ காலரிகள்.

மாதிரிக் கணக்கு 3: கீழ்க்கண்ட பட்டியலிலிருந்து பொட்டாசியம் குளோரைடின் உருவாதல்சார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.

$KOHaq + HClaq \longrightarrow KClaq + H_2O + 13{\cdot}7$கி. காலரிகள்......(1)

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 68{\cdot}4$ கி. காலரிகள்......(2)

$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 + aq \longrightarrow HClaq + 39{\cdot}3$ கி. காலரிகள்......(3)

$K + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}H_2 + aq \longrightarrow KOHaq + 116{\cdot}5$கி. காலரிகள்......(4)

$KCl + aq \longrightarrow KClaq - 4{\cdot}4$ கி. காலரிகள்......(5)

$KClaq$, $KOHaq$, H_2O ஆகியவைகளின் உருவாதல் சார் வெப்பம் முறையே $39{\cdot}3$, $116{\cdot}5$, $68{\cdot}4$கி. காலரிகள் (2, 3, 4ஆவது சமன்பாடுகளின்படி) KCl இன் உள்ஆற்றல் $-x$ ஆனால்,
முதல் சமன்பாட்டின்படி,

$$-39{\cdot}3 - 116{\cdot}5 = -x - 68{\cdot}4 + 13{\cdot}7$$

அல்லது $-155{\cdot}8 = -x - 54{\cdot}7$ அல்லது $-x = -101{\cdot}1$.

ஆகையால், $KClaq$வின் உருவாதல் சார்வெப்பம் $= 101{\cdot}1$ கி. காலரிகள். KCl இன் உள் ஆற்றல் y எனக் கொள்வோம்.

பிறகு, $-y + O = -101{\cdot}1 - 4{\cdot}4 = -105{\cdot}5$ (5ஆவது சமன்பாட்டின்படி) அல்லது KClஇன் உருவாதல் சார்வெப்பம் $=$ $105{\cdot}5$கி. காலரிகள்.

மாதிரிக் கணக்கு 4: 25°C வெப்பநிலையிலும் திட்டமான அழுத்தநிலையிலும் கீழ்க் கண்ட வினை நிகழ்கிறது. திரவ நிலையிலுள்ள பென்ஸீனின் திட்டமான பருமனில் எரிதல் சார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடு.

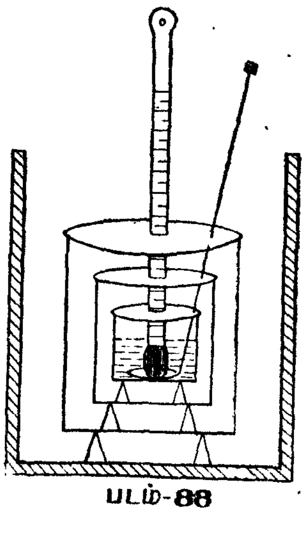
C_6H_6 (திரவ) $+ 7\frac{1}{2}O_2$ (வாயு) $\longrightarrow 6CO_2$ (வாயு) $+ 3H_2O$ (திரவ) $+ 7{,}80{,}980$ காலரிகள். இங்கு பென்ஸீனும் நீரும் திரவ நிலையிலிருக்கின்றன. ஆகையால், அவைகளின் பருமமாறுதல்களைக் கணக்கிலெடுத்துக்கொள்ள வேண்டியதில்லை. வினை நிகழும்பொழுது $7\frac{1}{2}$ பருமனளவிலிருந்து 6 பருமனளவுக்குக் குறைகிறது. ஆகையால் $1\frac{1}{2}$ பருமனளவு குறைகிறது.

ஆகையால் $Qp = Qv + (1{\cdot}5 \times 2 \times 298)$.

அதாவது $7,80,980 = Qv + (1{\cdot}5 \times 2 \times 298)$
$= Qv + 894$ அல்லது $Qv = 7,80,086$ காலரிகள்.

வினைகளின் வெப்ப மாற்றங்களைச் சோதனைகள் வழியாக அளந்தறிதல். ஆஸ்வால்டு கலோரிமீட்டர் : (Experimental determination of heats of reactions)

தாமிரத்தால் செய்யப்பட்ட இக் கலோரி மீட்டரின் உட்புறமும் வெள்ளி முலாம் பூசப்பட்டிருக்கும். இக் குவளையை தாமிரத்தால் செய்த மற்ருெரு பெரிய குவளையினுள், எபொனைட் கட்டைகளின் (ebonite stand) மேல் ஒன்றையொன்று தொடாமல் வைக்கவேண்டும். மீண்டும் இப் பெரிய குவளையைச் சுற்றிலும் ஃபெல்ட் என்னும் கம்பளியால் சுற்றப்பட்ட அதை விடப் பெரிய குவளைக்குள் வைத்து, கடத்து, தகைப்பு, கதிர்கள் (conduction, convection, radiation) முதலிய வழிகளில் வெப்பம் வெளியேருமல் பாதுகாக்கப்படுகிறது. இம் மூன்று குவளைகளையும், எபொனைட்டினுல் செய்த தட்டுகளால் மூடிவைக்க வேண்டும் (படம்-88). இம் மூடிகளிலுள்ள சிறு துளைகள் வழியாக ஒரு கலக்கியைச் செருகி, உள்ளுக்குள்ளிருக்கும் கலோரி மீட்டரிலுள்ள திரவத்தில் அமிழ்ந்திருக்கும்படி வைக்க வேண்டும். இம்முறையில் வெப்ப மாற்றங்களை அளந்தறிய பெக்மன் வெப்பமானி பயன்படுகிறது. மூடிகளிலுள்ள துளைகளின் வழியாகக் கலக்கியைப் போலவே இவ் வெப்பமானியையும் செருகிவைக்கவேண்டும். கரைசல் சார் வெப்பத்தையும் நடுநிலையாக்கல் சார் வெப்பத்தையும் இவ் வெப்பமானியினுதவி கொண்டு அளக்கலாம்.



படம்-88

கரைசல் வெப்பத்தை அளந்தறிதல்

சோதனைக் குழாயைப் பழுக்கச் சூடு காட்டி, ஊதித் தயாரித்த மெல்லிய சுவருடைய கண்ணுடிக் குமிழை, முதலில் எடைபோட்டு பிறகு கரைபொருளை வைத்து, வாயைத் தீயில்

காட்டி மூடிவிட்டு மீண்டும் எடைபோட வேண்டும். ஆஸ்வால்டு கலோரி மீட்டரில் தெரிந்த அளவு நீரை எடுத்துக் கொண்டு, இக் குமிழை அதற்குள் அமிழ்த்தி வைக்க வேண்டும். கலக்கியினுதவி கொண்டு நீரைக் கவனமாகக் கலக்கி, பெக்மன் வெப்பமானியில் வெப்பநிலை திட்டமாயிருக்கும் வரை காத்திருக்க வேண்டும். கலக்கியினால் அழுத்தமாகத் தட்டிக் குமிழை உடைத்து, கரை பொருள் நீரில் ஒன்று சேரும்படி நன்றாகக் கலக்கி, அதே நேரத்தில் நிறுத்து கடிகாரத்தைத் (stop watch) துவக்கி விட வேண்டும். காலத்தையும் வெப்ப நிலையையும் அச்சுகளாக வைத்து வரைந்த வரைபடக் கோட்டிலிருந்து உச்ச வெப்ப நிலையைக் காணலாம். (இம்முறையை விரிவாக அடுத்த பகுதியில் காணலாம்.) கணக்கிடும் முறை கீழே கொடுக்கப் பட்டிருக்கிறது.

எடுத்துக்கொண்ட கரைபொருளின் எடை	...	g கிராம்கள்
கலக்கி, கலோரி மீட்டரின் வெப்பச் சமநீர்	...	w கிராம்கள்
கலோரி மீட்டரிலுள்ள நீரின் எடை	...	W கிராம்கள்
தொடக்கத்தில் வெப்ப நிலை	...	t_1°C
முடிவில் வெப்ப நிலை	...	t_2°C
கரைபொருளின் மூலக் கூறெடை எண்	...	M
கண்ணாடிக் குமிழின் எடை	...	x கிராம்கள்
கண்ணாடியின் வெப்ப எண் (specific heat)	...	s

வினையில் வெளியான வெப்ப ஆற்றலினளவு =

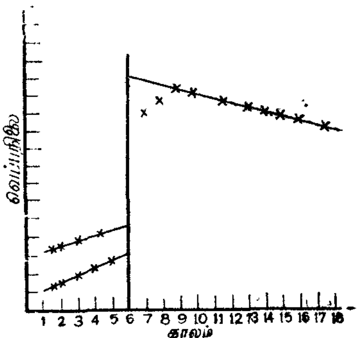
$w(t_2 - t_1) + x{\cdot}s.\ (t_2 - t_1) + W(t_2 - t_1)$ காலரிகள், g கிராம் கரை பொருளை W கிராம் நீரில் கரைத்ததனால் வெளியான வெப்ப ஆற்றலினளவாகும். ஆகையால், M கிராம் கரை பொருளை W கிராம் நீரில் கரைத்தாலேற்படும் வெப்ப

$$\text{ஆற்றலினளவு} = \frac{M}{g}\left[(w + x{\cdot}s + W)(t_2 - t_1)\right] \text{ காலரிகள்.}$$

இங்கு கரைசலின் அடர்த்தியும் கரைப்பானான நீரின் அடர்த்தியும் சமமெனக் கொள்ளப்பட்டிருக்கிறது. இவ்விரண்டுக்குமுள்ள வேறுபாடு சிறியதாயிருப்பதால், தள்ளுபடி செய்யப் பட்டது.

நடுநிலையாக்கல் வெப்பத்தை அளந்தறிதல்

கலக்கி மற்றும் பெக்மன் வெப்பமானி இவைகளுடன் உள்ள, ஆஸ்வால்டு கலோரி மீட்டரில் 250க.செ.மீ. N/2 சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை முதலில் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். வேறொரு கண்ணாடிக் குடுவையின் உட்புறத்தை முதலில் N/2 ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நனைத்துப் பிறகு, 250 க.செ.மீ. அமிலத்தை எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இக்குடுவையிலும் ஒரு பெக்மன் வெப்பமானியைச் செருகி வைக்கவேண்டும். ஒவ்வொரு 30 விநாடிகளுக்கும், இரு வெப்பமானிகளின் காட்சிப் பதிவுகளைக் குறிக்கவேண்டும். சுமார் 10 நிமிடங்கள் சென்ற பிறகு, அமிலக் கரைசலைக் காரத்துடன் வேகமாகக் கலந்து, நன்றாகக் கலக்க வேண்டும். தொடக்க வெப்ப நிலையையும் முடிவு வெப்ப நிலையையும் வரைபடத்திலிருந்து (படம் 89) குறித்துக்கொள்ளலாம்.



படம்-89

கணக்கிடுதல்

காரக் கரைசலின் தொடக்க வெப்பநிலை	...	t_1°C
அமிலக் கரைசலின் தொடக்க வெப்பநிலை	...	t_2°C
நடுநிலைக் கரைசலின் (சோடியம் குளோரைடின்) வெப்பநிலை	...	t_3°C
கலோரிமீட்டரின் வெப்பச் சமநீரின் அளவு	...	W கிராம்
சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் அடர்த்தி	...	d
சோடியம் குளோரைடு கரைசலின் வெப்பஎண்	...	s

(250 க.செ.மீ. N/2 கரைசல் ≡ N/8 சமான அளவாகும்.)

ஆகையால் N/8 சமான அளவு காரத்தை $\frac{N}{8}$ சமான அளவு அமிலத்தால் நடுநிலையாக்குவதில் கிடைக்கும் வெப்ப ஆற்றலும், கலக்கி மற்றும் கலோரி மீட்டர் ஆகிய இரு சாதனங்களையும் t_1°யிலிருந்து t_3°-க்கு உயர்த்த, வேண்டிய வெப்ப ஆற்றல் மற்றும் 250க.செ.மீ. சோடியம் குளோரைடு கரைசலை t_1°யிலிருந்து t_3°க்கு

உயர்த்தவும், அடுத்த 250 க.செ.மீ. சோடியம் குளோரைடு கரைசலை t_2°யிலிருந்து t_3°-க்கு உயர்த்தவும் தேவையான வெப்ப ஆற்றலும் சமமாகும்.

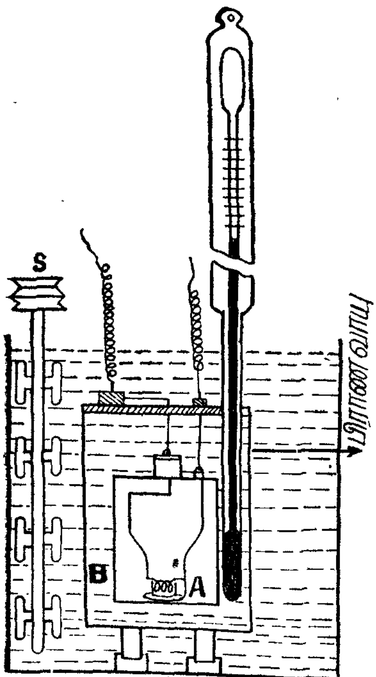
ஆகையால் $Q = [\{ 250 \times d \times s\ (t_3 - t_1) \} + \{ 250 \times d \times s\ (t_3 - t_2) \} + W\ (t_3 - t_1)]$

அதாவது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு காரத்தால் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் = $8Q$ காலரிகள்.

எரிதல் வெப்பத்தை அளந்தறிதல்

பாம் கலோரிமீட்டர் (Bomb Calorimeter)

பாம் கலோரிமீட்டர் என்னும் சாதனத்தை முதன் முதலில் பெர்த்தலாட் என்னும் விஞ்ஞானி தயாரித்தார். இச் சாதனத்தைப் படத்தில் காணலாம் (படம் 90). துருப்பிடிக்காததும், மொத்தமானதுமான எஃகு தகட்டால் இச் சாதனம் செய்யப்பட்டிருக்கிறது. காற்றுப் புகாத திருகு மூடியினால் மூடப்பட்டிருக்கும். படத்தில் காட்டியுள்ளதைப் போன்று இரு மின் முனைகளுடன் பொருத்தப்பட்ட சிறு தட்டில் எடை தெரிந்த அளவு எரிதல் சார் வெப்பத்தைக் கண்டறிய வேண்டிய பொருளை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். சாதனத்தின் மேற்புறத்திலுள்ள சிறு துளை வழியாக மிகக்கூடுதலான அளவு அழுத்தத்தில் ஆக்ஸிஜன் வாயுவைச் செலுத்த வேண்டும். இச் சாதனம் முழுமையும் பெரிய அண்டாநிறைய அளவு தெரிந்த நீரில் அமிழ்த்திவிட வேண்டும். S என்னும் கலக்கியும்



படம்-90

சாதாரண வெப்பமானியும் படத்தில் காட்டியுள்ளபடி எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். சோதனை தொடங்குவதற்கு முன்னுள்ள வெப்பநிலையைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். மின்னோட்டத்தைச் செலுத்த, மின் முனைகளில் பொருத்தியிருக்கும் கம்பி பழுத்து, எரிபொருளைப் பற்றவைக்கும். எரிபொருள் முற்றிலும் எரிந்து அதனாலேற்படும் வெப்பம் நீருக்குச் செல்கிறது. நீரை நன்றாகக் கலக்கிவிட்டு முடிவிலுள்ள வெப்ப நிலையைக் குறிக்க வேண்டும். கலோரிமீட்டரின் வெப்பச் சமநீர், வெப்பநிலை உயர்வு, எரிபொருளின் எடை, நீரின் எடை ஆகியவைகளின் மதிப்புத் தெரிந்திருப்பதால், எரிதல் வெப்பத்தை அளவிடலாம். எரிதல் வெப்பம் தெரிந்த ஒரு பொருளை முதலில் எரியவிட்டுக் கலோரிமீட்டரின் வெப்பச் சமநீரைக் கணக்கிட வேண்டும். மின்முனைகளில் பொருத்தப்பட்ட நுண் கம்பி எரிந்துவிடுவதா லுண்டாகும் வெப்பத்தையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

பயிற்சி

1. கீழ்க்கண்ட விவரங்களிலிருந்து சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடு.

$$Na + H_2O + aq \longrightarrow NaOHaq + \tfrac{1}{2} H_2 + 98{,}000 \text{ காலரிகள்}$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + 68{,}380 \text{ காலரிகள்}$$

$$NaOH + aq \longrightarrow NaOHaq + 13{,}300 \text{ காலரிகள்}$$

$q = 153{,}080$ காலரிகள் (பாம்பே—'56)

2. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு ஆகிய இரு காரங்களையும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தினால் நடுநிலைப்படுத்தியதில் ஒரு மோலுக்கு முறையே 13·68, 12·27கி. காலரிகள் வெப்ப ஆற்றல் வெளியாயிற்று. முதலில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு முற்றிலும் பிரிகை புரியாது நிற்பதாகக் கொண்டால், அதன் பிரிகை புரிதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடு.

(விடை : 1·41 கி. காலரிகள்) (அண்ணாமலை—'62)

3. கீழ்க்கண்ட விவரங்களிலிருந்து எதிலீனின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடு.

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 65{,}000$ காலரிகள்

$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 97{,}000$ காலரிகள்

$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 340{,}000$ காலரிகள்

(விடை : 16,000 காலரிகள்) (டெல்லி—'60)

4. காம்ஃபரின் எரிதல் வெப்பம் = 141,000 காலரிகள்

C_2வின் உருவாதல் வெப்பம் = 97,000 காலரிகள்

H_2Oவின் உருவாதல் வெப்பம் = 68,000 காலரிகள்

காம்ஃபரின் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடு. காம்ஃபரின் வாய்பாடு $C_{10}H_{16}O$ ஆகும்.

(விடை : 1,373,000 காலரிகள்).

5. திட்டமான அழுத்த நிலையில் கார்பன் மானுக்சைடின் உருவாதல் வெப்பம், 20J°C வெப்பநிலையில், 26,000காலரிகளாகும். அதே வெப்ப நிலையிலும் ஆனால், திட்டமான பரும நிலையிலும் அதன் உருவாதல் வெப்பத்தினளவு என்ன?

(விடை :—Q_v = 26,473 காலரிகள்).

14. மின் இயக்க விசை
(Electromotive Force)

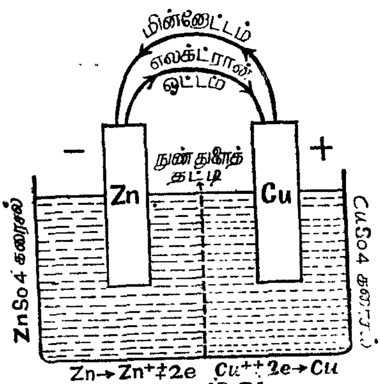
வேதி ஆற்றலும் மின் ஆற்றலும்

மின் வேதியியல் கலங்களைக் கீழ்க்கண்ட வேலைகளைச் செய்யப் பயன்படுத்தலாம். (1) வேதி ஆற்றலை மின் ஆற்றலாக மாற்றலாம். (2) மின் ஆற்றலை வேதி ஆற்றலாக மாற்றலாம். சாதாரண ஈரமில்லாத மின் செல்லிலும், காரீய தேக்க மின்கல அடுக்கிலும் (storage battery) வேதிமாற்றம் மின்னாற்றலாக மாற்றப்படுகிறது. காரீய மின்கல அடுக்கு மின்னேற்றப்படும் பொழுதும், மின் பகுப்பு முறையில் செம்பைச் சுத்தம் செய்யும் பொழுதும் வேதிவினை செயல்பட மின் ஆற்றல் பயன்படுகிறது. செல் என்பதற்கும் மின்கல அடுக்கு என்பதற்கும் ஒரு வேறுபாடுள்ளது. ஒரு செல் என்பது அதனுள்ளேற்படும் வேதிவினையின் வழியாக மின்னோட்டத்தை யுண்டாக்கும் மின் பகு பொருளையும், இரு மின் முனைகளையும் கொண்ட தனித்த அமைப்பாகும். அல்லது செல்லின் வழியாக மின் ஆற்றலைச் செலுத்தினால் வேதிவினை நிகழும். ஆனால், தேக்க மின்கல மென்பது இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட செல்களைத் தொடர்ந்து அல்லது ஒன்றின் பக்கத்தில் மற்றொன்றை அடுக்கி வைப்பதாகும். சாதாரண 6 வோல்ட் தேக்க மின்கலத்தில் ஒவ்வொன்றும் இரண்டு வோல்ட்டுகளுள்ள மூன்று செல்கள் தொடர்பாக இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

மீள்தன்மையுள்ளதும் மீள்தன்மையில்லாததுமான செல்கள்

மீள் மின்கல வகைக்கு டேனியல் செல் ஒரு சரியான உதாரணமாகும். நாகக் கம்பியை, நாக சல்ஃபேட்டுக் கரைசலிலும், காப்பர் கம்பியை காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலிலும் அமிழ்த்திவைத்து நடுவில் நுண்துளை மலிந்த மண்சுவர்த்

தட்டியை வைத்து, இரு கரைசல்களும் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும். நாகம், காப்பர் ஆகிய இரு தண்டுகளையும் ஒரு கம்பியைக் கொண்டு இணைத்தால் மின்னோட்டம் பாயும். செம்பை நேர்மின் முனையென்றும், நாகத்தை எதிர் மின் முனையென்றும் சொல்வது வழக்கம். நடைமுறையில், தாமிரத்தண்டிலிருந்து நாகத் தண்டிற்கு மின்னோட்டம் வெளிச் சுற்றில் (external circuit) செல்லுவதாகக் கொள்வது மரபு. இப்படி மின்னோட்டம் செல்வது வெளிச் சுற்றில் நாகத் தண்டிலிருந்து தாமிரத் தண்டிற்கு எலெக்ட்ரான்கள் பாய்ந்து செல்வதை ஒத்திருக்கிறது (படம் 91). நாகத்தண்டு, நாக அயனிகள் கொண்ட கரைசலில் அமிழ்ந்திருப்பதால், தண்டிலிருந்து சில நாக அணுக்கள், ஒவ்வொன்றும் இரண்டிரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இழந்து, நாக அயனிகளாக மாறுகின்றன. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.



படம் 91

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e.$$

நாக அயனிகள் கரைசலுடன் சேர, எலெக்ட்ரான்கள் தனித்து, நாகத் தண்டிலிருந்து வெளியேறுகின்றன. தாமிரத் தண்டு காப்பர் அயனிகளைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கிறது. சில காப்பர் அயனிகள் காப்பர் தண்டில் படிந்து அங்குள்ள எலெக்ட்ரான்களினால் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன. அதாவது அணுக்களாக மாறுகின்றன. இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu.$$

எலெக்ட்ரான்கள் நாகத் தண்டிலிருந்து செம்புத் தண்டிற்குள் பாய்ந்து செல்வதைத்தான் மின்னோட்டம் எனச் சொல்கிறோம்.

அரைமின் செல்கள் எனச் சொல்லப்படும் இரு மின்முனைகளிலும் நிகழும் வினைகளையும் ஒன்று சேர்த்து மின்செல் வினை

என அழைக்கப்படுகிறது. இதைக் கீழ்வரும் சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$Cu^{++} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{++}$$

இவ் வேதிவினையில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம் மின்னோட்டமாக வெளியேறுகிறது. வினை செயல்பட்டுக்கொண்டிருக்கும்பொழுது நாகத் தண்டின் எடை குறைந்துகொண்டும், செம்புத் தண்டின் எடை கூடிக்கொண்டுமிருக்கின்றன. கரைசல்களில் தாமிர அயனிகளின் அடர்வு குறைந்துகொண்டும் நாக அயனிகளின் அடர்வு கூடிக்கொண்டும் செல்கின்றன. நாகம் மற்றும் காப்பர் அணுக்கள் அயனிகளாக மாறும் போக்கைப் பொறுத்து மின்னோட்டம் பாய்ந்து செல்லும் திசை அமைகிறது. காப்பரைவிட மிக எளிதாக நாக அயனிகளுண்டாவதனால்தான் எலெக்ட்ரான்கள் நாகத்திலிருந்து காப்பரை நோக்கி வெளிச் சுற்றில் பாய்ந்து செல்கின்றன.

செல் அமைப்பிலிருந்து வெளிப்பட்ட அளவுக்குச் சமமான அளவு மின்னோட்டத்தை, முதலில் செல்லில் மின்னோட்டம் பாய்ந்து சென்றுகொண்டிருந்த திசைக்கு நேர் எதிர்மாறான திசையில் செலுத்தினால், காப்பர் தண்டிலிருந்து காப்பர் அயனிகள் வெளிப்பட்டுக் கரைசலுக்குள் புக, அதே நேரத்தில் நாக அயனிகள் கரைசலிலிருந்து நாகத் தண்டின்மேல் படிந்து, மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டு நாக உலோகமாக மாறுகின்றன. முந்திய வினையில் படிந்த காப்பரின் எடை மாற்றம், கரைந்த நாகத்தின் எடை ஆகிய இவைகளும் இப்பொழுது கரையும் காப்பரின் எடை மற்றும் படிந்த நாகத்தின் எடை ஆகியவைகளும் இம்மியளவு வேறுபாடின்றிச் சமமாயிருக்கும். மின்கலம் தொடக்கத்திலிருந்த நிலையை அடைந்துவிடுகிறது. ஆகையால், டேனியல் செல் முற்றிலும் மீள்தன்மையுள்ளது எனச் சொல்லப்படுகிறது. முற்றிலும் மீள்தன்மை பெற்றிருக்கின்ற நிலைக்குள்ள இரு தகுதிகள் வருமாறு: (1) தள்ளு விசையும், எதிர்க்கும் விசையும் (driving and opposing forces) ஒன்றுக்கொன்று மிகச் சிறிய அளவுதான் (infinitesimal) வேறுபட்டிருக்க வேண்டும். (2) செயல்பட்டுக்கொண்டிருக்கும் மாற்றத்தின் மேல் இயங்கும் விசையின் அளவை ஓர் இம்மியளவு உயர்த்தினாலும் மாற்றம் நிகழும் திசை நேர் எதிராகத் திரும்ப வேண்டும். இவ்விரு தகுதிகளையும் டேனியல் பெற்றிருக்கிறது. டேனியல் செல்லின் மின் இயக்க விசைக்கு எதிராக அதைவிட மிகச் சிறிய அளவில் வேறுபட்ட மின்

இயக்க விசையைச் செலுத்தினால் செல்லிலிருந்து மிகச் சிறிய அளவு மின்னோட்டம் வெளிப்படலாம் அல்லது செல்லுக்குள் செலுத்தபடலாமெனத் தெரிகிறது. மற்றும் செல்லின் மின் இயக்க விசையைவிட மிகச் சிறிய அளவில் வெளியிலிருந்து செலுத்தும் மின் இயக்க விசை கூடுதலாக இருப்பின், செல்லில் நிகழும் வேதிவினை எதிர் திசைக்கு மாறுகிறது. அதாவது காப்பர் அயனிகளுண்டாகி, நாக அயனிகள் படிகின்றன.

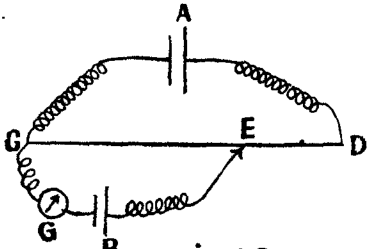
நாக உலோகத் தண்டையும் காப்பர் உலோகத் தண்டையும் நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் அமிழ்த்தப் பட்டிருக்கும் செல்லிலிருந்து மின் ஆற்றல் வெளிப்படுகிறது. இங்கு நாக உலோகம் கரைசலுக்குள் செல்லுகிறது. ஹைட்ரஜன் வாயு காப்பர் உலோகத் தண்டின் புறப்பரப்பி லிருந்து வெளியாகிறது. இப்பொழுது வெளியிலிருந்து எதிர்த் திசையில் மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தினால், காப்பர் உலோகம் கரைகிறது; ஹைட்ரஜன் வாயு நாக மின் முனையில் வெளிப் படுகிறது. ஆகையால், இது மீளும் தன்மையற்ற செல் எனத் தெரிகிறது. வெளியிலிருந்து மின்னோட்டத்தைச் செலுத்து வதனால் தொடக்கத்திலிருந்த நிலைக்குச் செல்லைக் கொண்டுவர முடியாதாகையால் இது மீளாத் தன்மையுள்ளதாகிறது.

மின் ஆற்றலுக்கும், வேதி ஆற்றலுக்கும் உள்ள திட்டமான தொடர்பைக் காண்பதற்கு, ஒரு மீள்தன்மையுள்ள செல்லைத் தான் பயன்படுத்த வேண்டும். ஒரு மீள்தன்மையுள்ள செல்லை, மிகச் சிறிய அளவு மின்னோட்டத்தை வெளிப்படுத்துவதால், ஒவ்வொரு வினாடியிலும் சமநிலையிலிருக்கும்பொழுது, மீள் தன்மையுள்ள வேலையைச் செய்ய வைத்தால் அது செய்யும் வேலைதான் அதனால் செய்ய முடிந்த உச்ச அளவு வேலை (maximum work) ஆகும். ஒவ்வொரு கிராம் அயனிக்குரிய இந்த உச்ச அளவு வேலையை nFE என்னும் குறிகளால் காட்டலாம். இங்கு, E என்பது, மின் இயக்க விசையையும், n என்பது இடம் பெயர்ந்த அயனியின் இணைதிறனையும், F என்பது ஒரு ஃபாரடே என்று சொல்லப்பட்ட 96500 கூலங்களையும் (coulombs) குறிக்கின்றன.

மின் இயக்க விசையை அளந்தறிதல்

ஒரு செல் அமைப்பின் மின் இயக்க விசையை அளக்க வழக்கமாகப் பயன்படுத்தப்படும் முறைக்கு, போகன் டார்ஃப்பின் (Poggendorf) ஈடு செய்தல் முறை எனப்படும். இம் முறையின் சுருக்கம் அடுத்துத் தரப்பட்டிருக்கிறது.

திட்டமான அளவுள்ள மின் உந்து விசையையுடைய, A என்னும் மின்னோட்டத் தோற்றுவாயை (source of electricity) CD என்னும் கம்பியின் இரு முனைகளிலும் படத்தில் காட்டியபடி பொருத்த வேண்டும். (படம் 92). கம்பி நெடுகவுள்ள மின்னழுத்த வீழ்ச்சி (fall of potential) சமச்சீராக (uniform) இருக்கும். கம்பியின் C என்னும் புள்ளிக்கும் E என்னும் புள்ளிக்குமிடையே யுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடும், CE என்னும் நீளமும்



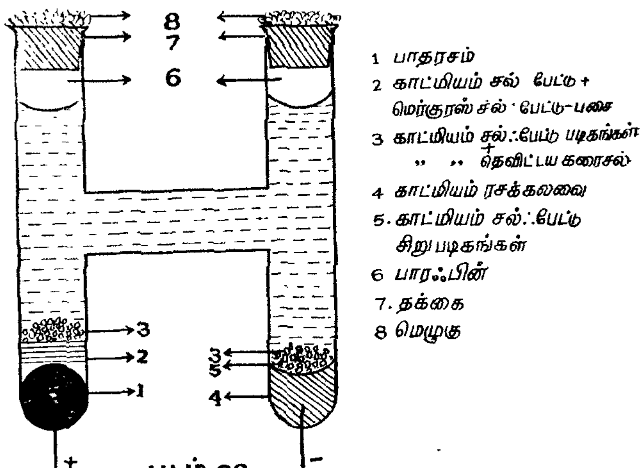
படம்-92

நேசர்விகிதச் மமாயிருக்கும். இம் மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் மதிப்புக் கம்பி நெடுகவுள்ள மொத்த மின்னழுத்த வீழ்ச்சியின் $\frac{CE}{CD}$ என்னும் பின்ன அளவுக்கு இருக்கும். A என்னும் செல் அமைப்பின் மின் இயக்கவிசைக்குக் குறைவான மின் இயக்க விசையைக் கொண்ட B என்னும் செல்லை, G என்னும் கால்வனுமீட்டரைத் தொடர்ச்சியாகப் பொருத்தி A-க்கு நேர் எதிராகப் பிணைத்து, படத்தில் காட்டியுள்ள $CEGB$ என்னும் மின்சுற்றுக் கிடைக்கும்படி செய்து, வழுக்குத் தொடர்பைக் (sliding contact) கம்பி நெடுகத் தள்ளிக்கொண்டு போனால், E என்னுமிடத்தில் வரும்பொழுது கால்வனுமீட்டரில் மின்னோட்டம் செல்லாத நிலை ஏற்படும். இந்நிலையில், Aயின் மின்னியக்க விசையை $\frac{CE}{CD}$ என்னும் பின்னத்தால் பெருக்கினால் Bயின் மின்னியக்க விசை கிடைக்கும்.

மேலே காட்டிய அமைப்பில் வேலை செய்யும் செல்லான A-ன் மின்னியக்க விசை திட்டமானதாகவும், சரியான மதிப்புத் தெரிந்ததாகவும் இருப்பின், இம்முறையைப் பயன்படுத்தி வேறு செல்களின் மின் இயக்க விசையின் மதிப்பை அளந்தறியலாம். அநேகமாக இவ்விரு தகுதிகளும் அமைப்பில் பொருந்துவதில்லை. ஆகையால், மின் இயக்க விசை சரியாகத் தெரிந்த படித்தர மின்கலம் (standard cell) பயன்படுத்தப்படுகிறது. B என்னும் செல், இருக்குமிடத்தில் படித்தர மின் கலத்தை வைத்துக் கம்பிப் பாலத்தில் (bridge wire) இப்பொழுது E என்னும் புள்ளி எங்குள்ளது எனக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். பிறகு மின் இயக்க விசையை அளந்தறிய வேண்டிய செல்லை வைத்து E' என்னும் புள்ளியைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். இப்படியானல் கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\frac{CE}{CE'} = \frac{\text{படித்தர மின்கலத்தின் மின்னியக்க விசை}}{\text{அளந்தறிய வேண்டிய மின்னியக்க விசை}}$$

வேலை செய்யும் செல்லாகக் காரீய மின்கல அடுக்கையும், படித்தரமாகப் படத்தில் காட்டியுள்ள காட்மிய படித்தர மின் கலத்தையும் பயன்படுத்துவது வழக்கம். 12·5% காட்மிய ரசக் கலவையையும், மின்பகுப்புப் பொருளாகக் கரைசலில், நீருள்ள காட்மியம் சல்ஃபேட்டையும் ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) கொண்டது



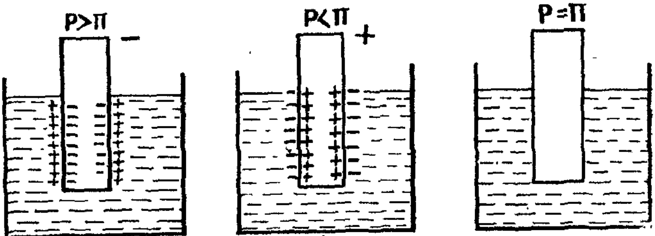
படம்-93

இப் படித்தர செல்லாகும் (படம் 93). இதன் மின் இயக்க விசை 25°C வெப்ப நிலையில் 1·081 வோல்ட் ஆகும். பாதரசம் நேர் மின்முனையாகவும், காட்மிய ரசக் கலவை எதிர் மின்முனை யாகவும் செயல்படுகின்றன.

ஒற்றை மின்முனையழுத்தம்–நேர்ன்ஸ்டின் மின் இயக்கக் கொள்கை

நாக உலோகத் தண்டை, நாக சல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் அமிழ்த்தி வைத்தால், கரைசலை ஒப்பிடும்பொழுது நாக உலோகம் எதிர்மின்னேற்றப்படுகிறது. இச் செயலை விளக்கும் பொருட்டு, நேர்ன்ஸ்ட் என்னும் விஞ்ஞானி மின்பகு கரைசலழுத்தம் (electrolytic solution pressure) என்னும் கருத்தை வெளியிட்டார். எப்படி ஒரு திரவத்திலிருந்து மூலக்கூறுகள், ஆவியழுத்தம் திட்டமான அளவு வரும்வரை வெளியாகின்றனவோ

அப்படி நாக உலோகத்தை ஏதாவதொரு நாக உப்பைக் கொண்ட கரைசலில் அமிழ்த்தினுல், நாக அயனிகள் கரைசலுக்குள் செல்கின்றன. ஆகையால், கரைசலை ஒப்பிடும்பொழுது, நாக உலோகத் தண்டு எதிர் மின்னேற்றமடைகிறது. இவ்வயனிகள் மின்னேற்றப்பட்டவைகளாதலால், நாகத் தண்டினுடைய மின் கவர்ச்சியின் காரணமாக அதிக தூரம் சென்றுவிடாமல், ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் இரட்டை அடுக்கு (Helmholtz double layer) எனப் பெயர்கொண்ட இரட்டை மின் அடுக்கை (electrical double layer) உண்டாக்குகின்றன. சிறு அளவு நாக அயனிகள் வெளியானவுடன் சமநிலை ஏற்பட்டுவிடுகிறது. உலோகத்தின் அயனிகளை வெளிவிடும் போக்கும், அயனிகள் தங்களுடைய மின்னேற்றத்தை இழக்கும் போக்கும் சமமாயிருக்கும். அயனிகளினடர்வு கரைசலில் கூடக்கூட அவைகளின் மின்னேற்றத்தை இழக்கும் போக்கும் கூடுகிறது. ஆகையால், மின் முனையழுத்தம் (electrode potential) அல்லது ஓர் உலோகத்திற்கும் அதன் உப்புக் கரைசலுக்குமுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாடு, அக் கரைசலிலுள்ள உலோக அயனிகளினடர்வைப் பொறுத்திருக்கும் என்பது தெளிவாகிறது. நாக உலோகத்தைப் பொறுத்தவரை மின் கரைசலழுத்தம் மிக அதிகமாயுள்ளதால்,



படம்-94

அவ்வுலோகத்தின் எந்தக் கரைசலிலும் நாக உலோக அயனிகள் வெளிப்படுகின்றன. ஆகையால்தான், நாக உலோகம் எப்பொழுதும் கரைசலை ஒப்பிடும்பொழுது எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டதாயிருக்கிறது. ஆனுல், காப்பர் உலோகத்தின் மின் கரைசலழுத்தம் மிகக் குறைவாயிருப்பதால் மிகவும் நீர்த்த கரைசலாயினும் அதிலுள்ள காப்பர் அயனிகளின் ஊடு பரவலழுத்தத்தினளவு (osmotic pressure) கூடுதலாயிருக்கிறது. ஆகையால், கரைசலை ஒப்பிடும்பொழுது உலோகம் நேர் மின்னேற்றம் கொள்கிறது. ஒரு கரைசலின் ஊடு பரவலழுத்தமும் அதிலமிழ்த்தப்பட்ட உலோகத் தண்டின் மின் கரைசலழுத்தமும் சமமானுல் அவ்வுலோகத் தண்டு நடுநிலையிலிருக்கும் (neutral). மேலே குறிப்பிட்ட நிலைகளைக் மேற்கண்ட படங்கள் விளக்குகின்றன (படம் 94). இங்கு π என்பது மின் கரைசலழுத்தத்தையும்

P என்பது ஊடு பரவலழுத்தத்தையும் குறிக்கின்றன. ஓர் உலோகத்திற்கும் அதன் உப்புக் கரைசலுக்குமுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டின் குறியும் (sign) அதன் மதிப்பும் (value) அவ்வுலோகத்தின் தன்மையைப் பொறுத்தும் கரைசலிலுள்ள உலோக அயனிகளினடர்வைப் பொறுத்துமிருக்கின்றன. கரைசலுடன் ஒப்பிடும்பொழுது உலோகம் நேர்க் குறியுள்ளதாயிருப்பின் அது நேர் மின்னழுத்தமுடையது எனவும், எதிர்க் குறியுடையதாயிருப்பின், எதிர் மின்னழுத்தமுடையது எனவும் கொள்வது மரபு. இங்கு விவரிக்கப்பட்ட மின் முனைகளெல்லாம் எதிர் அயனிகளைப் பற்றிய வகையில் மீள்தன்மையுள்ளனவாக இருக்கின்றன. இவைகள் முதல் வகுப்பு மின் முனைகள் (electrodes of the first class) எனப்படும். நேர் அயனிகளைப் பற்றிய வகையில் மீள்தன்மையுள்ள மின் முனைகள் இரண்டாம் வகுப்பு மின் முனைகள் (electrodes of the second class) எனப்படும். ஆகையால், திட நிலையிலுள்ள சில்வர் குளோரைடைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும் சில்வர் உலோகத் தண்டைப் பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலில் அமிழ்த்திவைத்தால், கீழ்க் கண்ட முறையில் மின்முனையை உண்டாக்கலாம்.

$$Ag \mid AgCl_{(\text{திட})} \cdot KCl \parallel$$

இங்கு, மின்னழுத்தம் குளோரைடு அயனிகளினடர்வைப் பொறுத்தும், மின்முனை, குளோரைடு அயனிகளைப்பற்றிய வகையில் சமநிலையிலும் இருக்கும். உலோகத்திலிருந்து கரைசலுக்கு மின்னோட்டம் செலுத்தப்பட்டால் சில்வர் அயனிகள், குளோரைடு அயனிகளுடன் இணைந்து சில்வர் குளோரைடைக் கொடுக்கின்றன. மாறாக, கரைசலிலிருந்து உலோகத்துக்கு மின்னோட்டம் சென்றால், சில்வர் அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டுக் குளோரைடு அயனிகள் தனித்துவிடப்படும்.

ஒரு செல்லினுடைய மின்னியக்க விசையின் இருப்பிடம்

கீழ்க்கண்ட வகையில் உருவாக்கப்பட்ட ஒரு வோல்ட்டா செல்லின் மின் முனைகளை மின்தடைக் கம்பியாலிணைத்தால், திடீரென மின்னழுத்த வேறுபாடு கீழ்க்கண்ட இடங்களில் நிகழலாம்.

உலோகம் I	உலோகம் I-ன் அயனிகளைக் கொண்டகரைசல்	உலோகம் II-ன் அயனிகளைக் கொண்டகரைசல்	உலோகம் II

(1) மின்முனைகளும் இணைக்கும் கம்பியும் கூடுமிடம்; (2) உலோகம் I-ம் கரைசலும் கூடுமிடம்; (3) இரு கரைசல்களும் கூடுமிடம்; (4) உலோகம் II-ம் கரைசலும் கூடுமிடம். சாதாரணச் சூழ்நிலைகளில் வெப்பநிலை திட்டமாயிருப்பின், முதல் காரணத்தினு லேற்படும் மின்னழுத்த வேறுபாடு மறைந்துவிடுகிறது. இரு கரைசல்களும் கூடுமிடத்திலேற்படும் மின்னழுத்தம் (liquid junction potential) எனச் சொல்லப்படும். இது எளிதில் மறைவதில்லை. நேர் அயனிகள், எதிர் அயனிகள் ஆகியவைகளின் ஊடுருவு வேகத்தின் வேறுபாட்டைக்கொண்டு இம் மின்னழுத்த வேறுபாட்டைக் கணக்கிட்டுவிடலாமாயினும் இதைக் கழித் தகற்றுவதுதான் சரியான முறையாகத் தெரிகிறது. இரு கரைசல் களுக்கிடையில் 'உப்புப் பாலம்' (salt bridge) எனப் பெயர் கொண்ட பொட்டாசியம் குளோரைடு அல்லது அமோனியம் நைட்ரேட்டு தெவிட்டிய கரைசலை வைத்து, இம் மின்னழுத்த வேறுபாட்டைக் கழித்தகற்றலாம். இப்படிச் செய்தால், செல்லின் மின் இயக்க விசை முழுவதும் கரைசல்களுக்கும், உலோகங்களுக்குமிடையிலுள்ளதைத் தவிர வேறு எதுவும் சேராது.

படித்தர மின்முனையழுத்தம் (Standard Electrode Potential)

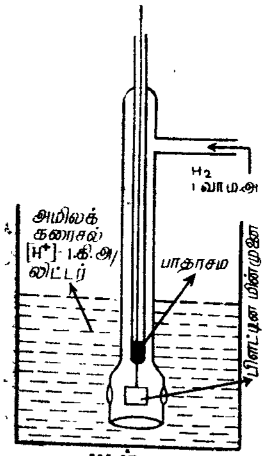
ஓர் உலோகத்தின் மின்முனையழுத்தம் அதனுடன் ஒருங் கிருக்கும் கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் அடர்வைப் பொறுத் திருக்கும். உலோகத்தின் மின்கரைசலழுத்தம் திட்டமாக இருக்க, கரைசலின் ஊடுபரவலழுத்தம் அதன் அடர்வைப் பொறுத்து மாறும். கரைசல்களிலுள்ள அயனிகளினடர்வு உயர்ந்தால் மின்முனையழுத்தமும் உயரும்; அதே போல் கரைசல் களிலுள்ள அயனிகளின் அடர்வு தாழ்ந்தால் மின் முனையழுத்த மும் தாழும்.

ஓர் உலோகத்தின் நியம மின்முனை யழுத்தமென்பது உலோக அயனிகள் ஒரு கிராம் அயனி/லிட்டர் அளவுள்ள கரைசலுடன் ஒருங்கிருக்கும் அவ்வுலோகத்தின் மின்முனை யழுத்தமாகும். சரியான அளவைக் கொள்ளவேண்டுமெனின் அயனிகளின் 'கிளர்ச்சி'யைப் (activity) பயன்படுத்த வேண்டும்.

நியம மின்முனை யழுத்தத்தை அளந்தறிதல்

ஒற்றை மின்முனையழுத்தத்தின் தனி மதிப்பை அளக்க முடியாது. ஓர் உலோகத்துக்கும் கரைசலுக்குமிடையிலுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அளப்பதற்கு, உலோகத்தையும்

கரைசலையும் மின் தொடர்பு செய்ய வேண்டும். அப்படிச் செய்தால் அவ்வுலோகமும் கரைசலும் இணையுமிடத்தில் மின்னழுத்த வேறுபாடு ஏற்பட்டுவிடும். இச் சிக்கலைத் தீர்ப்பதற்குப் படத்தில் காட்டியுள்ளபடி ஒரு நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனை பயன்படுத்தப்படுகிறது (படம் 95). பிளாட்டினக் கருமையைக் (Platinum black) கொண்டு பூசப்பட்ட பிளாட்டின உலோக மின் முனையை, ஒரு வா.ம. அழுத்தத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் வாயு கொப்பளித்துக் கொண்டிருக்கும், ஒரு கிராம் அயனி/லிட்டர் அடர்வு கொண்ட கரைசலில் அமிழ்த்திவைக்க வேண்டும். ஹைட்ரஜன் வாயு பிளாட்டின உலோக மின் முனையால் புறப்பரப்புக் கவர்ச்சி செய்யப்பட்டு, கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் புறப்பரப்பில் ஒட்டிக்கொண்டிருக்கும் ஹைட்ரஜன் வாயுவும் சமநிலையிலிருக்கின்றன. இச் சூழ்நிலையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

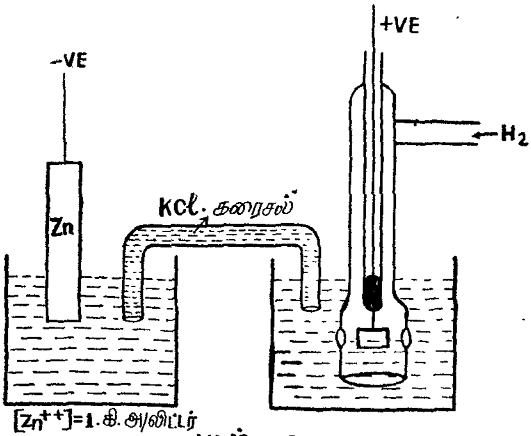


படம்-95

$$H \rightleftharpoons H^+ + 1e \text{ அல்லது } \tfrac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + 1e$$

பிளாட்டினக் கருமை, இச் சமநிலை உருவாவதற்கு வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. உண்மையில் புறப்பரப்பில் கவரப்பட்ட ஹைட்ரஜனுக்கும் கரைசலுக்குமிடையில் மின்னழுத்த வேறுபாடு கணிசமான அளவில் அமைந்திருக்கிறது. இதை நாம் தன்னிச்சையாக பூஜ்யமென எடுத்துக்கொள்கிறோம். இப்படிச் செய்வதனால் மற்ற மின் முனைகளில் அமைந்திருக்கும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டை அளப்பதற்கு இது ஓர் அலகாகப் பயன்படுகிறது. உதாரணமாக நாக உலோகத்தின் நியம மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பை அளப்பதற்குப் படத்தில் காட்டியபடி ஒரு செல்லை உருவாக்க வேண்டும் (படம் 96). நாக நியம மின் முனையும், ஹைட்ரஜன் நியம மின் முனையுமாக இரு அரை செல்களை, பொட்டாசியம் குளோரைடு உப்புப் பாலத்தின் வழியாக இணைப்பதால், இம் முழு செல் உருவாகிறது. 25°C வெப்பநிலையில் ஒரு மின்னழுத்தமானியுடன் (Potentiometer) இச் செல்லை இணைத்து அதன் மின் இயக்க விசை 0·76 வோல்ட் என அளந்தறியப்பட்டது. உண்மையில், நாக உலோகத்தின் நியம மின்னழுத்தத்திற்கும்

ஹைட்ரஜன் வாயுவின் நியம மின்னழுத்தத்திற்குமுள்ள எண்ணியல் வேறுபாடுதான் (algebraic difference) இத் தொகை

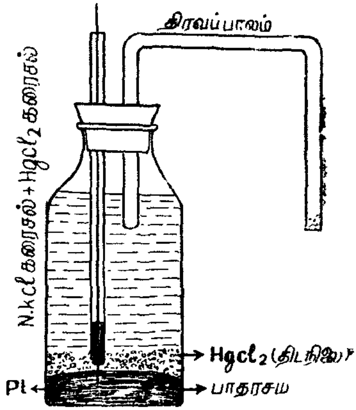


படம்-96

யாகும். இவ்விரண்டு மதிப்புகளில் முந்தியதைப் பூஜ்யமென நாம் கொண்டுள்ளதால் நாகத்தின் நியம மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு —0·76 எனக் கொள்ளப்படுகிறது. தன்னைச் சூழ்ந்துள்ள கரைசலைப்பற்றிய வகையில் நாக மின்முனை எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டிருப்பதால், இம் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக்கு எதிர்க்குறி கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. மற்ற நியம மின்னழுத்தங்களையும் இம் முறையைப் பின்பற்றி அளந்தறியலாம். ஆயினும் சோதனை முறைகளில் நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனைகளைக் காட்டிலும் ஒரு மேற்கோள் மின் முனையைப் (reference electrode). பயன்படுத்தினால் மிகவும் வசதியாயிருக்கிறது. நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையைப் பற்றிய வகையில், மேற்கோள் மின் முனையின் மின்னழுத்தம் தெரிந்திருந்தால்தான் இம்முறையைப் பயன்படுத்தலாம்.

ஹைட்ரஜன் மின் முனையைவிட காலமல் மின் முனை (calomel electrode) அடிக்கடி பயன்படுகிறது. படத்தில் காட்டப் பட்டுள்ள இம் மின் முனை நிலையுள்ளதாகவும், எளிதில் கையாளக்கூடியதாகவுமிருக்கிறது (படம் 97). இச் சாதனத்தில் மெர்குரஸ் குளோரைடால் தெவிட்டிய நிலையடைந்த பொட்டாசியம் குளோரைடு நார்மல் (normal) கரைசலைப் பாதரசம் தொட்டுக்கொண்டிருக்கும். ஒரு கண்ணாடிக் குழாயில் பொருத்தப்பட்ட பிளாட்டின உலோகக் கம்பி, பாதரசத்தைத் தொட்டுக்கொண்டிருக்கிறது. நேர்

அயனியான குளோரைடு அயனியைப்பற்றிய வகையில் காலமல் மின் முனை மீள் தன்மையுடையதாயிருக்கிறது. ஆகையால், கலத்திலுள்ள பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலின் அடர்வைப் பொறுத்து, நார்மல் காலமல் மின் முனை, தெவிட்டிய காலமல் மின் முனை அல்லது டெசி நார்மல் காலமல் மின் முனை எனப் பெயரிட்டு அழைக்கப்படுகிறது. நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தை ஒப்பிடும்பொழுது, ஒரு டெசி நார்மல் காலமல் மின் முனையின் மின்னழுத்தம் +0·334 வோல்ட் என அளந்தறியப்பட்டிருக்கிறது. ஆகையால்,



படம் 97

டெசி நார்மல் காலமல் மின் முனையுடன் இணைத்து ஏதாவதொரு மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தை அளக்கும்பொழுது சோதனை முறையில் கண்ட மதிப்புடன் + 0·334 வோல்ட் அளவை கூட்டிக்கொண்டால்தான் அம் மின் முனையின் மின்னழுத்தம் நியம ஹைட்ரஜன் மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தைப்பற்றிய வகையில் கிடைக்கும். உதாரணமாக டெசி நார்மல் காலமல் மின் முனையைப்பற்றிய வகையில், நியம நாக மின் முனையின் மின்னழுத்தம் —1·094 வோல்ட்டுகள் எனச் சோதனையில் கண்டறியப்பட்டது.

நியம மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகள்

நியம மின்னழுத்தங்களின் மதிப்புகளைக் குறிக்கும் எண்களை அளந்தறியும்பொழுதும், அவைகளுக்குக் குறியிடும்பொழுதும் தன்னிச்சையாக நியமிக்கப்பட்ட அலகில் காட்டப்படுகிறது. ஒரு கரைசலுடன் சமநிலையிலிருக்கும்பொழுது உலோகத் தண்டு நேர் மின்னேற்றம் கொண்டதானால், அவ்வுலோக மின் முனை, நேர் மின்னேற்ற மின் முனையுள்ளதாகக் கருதப்படுகிறது. இதே விதமாக ஒரு மின் முனை தன்னைச் சுற்றியுள்ள கரைசலை ஒப்பிடும்பொழுது எதிர் மின்னேற்றம் கொண்டால் இம் மின் முனை எதிர் மின்னேற்ற மின்முனையாகக் கருதப்படுகிறது.

கீழ்க்கண்ட பட்டியலில் 25°C வெப்பநிலையில், சில நியம மின்னழுத்தங்கள் கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

Li, Li^+	...	—3·04	Fe, Fe^{++}	...	—0·44
K, K^+	...	—2·92	Co, Co^{++}	...	—0·28
Ba, Ba^{++}	...	—2·90	Ni, Ni^{++}	...	—0·25
Na, Na^+	...	—2·71	Sn, Sn^{++}	...	—0·14
Mg, Mg^{++}	...	—2·37	Pb, Pb^{++}	...	—0·13
Al, Al^{+++}	...	—1·66	$\frac{1}{2}H_2$, H^+	...	—0·00
Zn, Zn^{++}	...	—0·76	Cu, Cu^{++}	...	+0·34
			Ag, Ag^+	...	+0·80

இப் பட்டியலில் கொடுத்திருக்கும் நியம மின்னழுத்த மதிப்புகளைக் கொண்டு, கரைசலகள் கூடுமிடத்திலமைந்துள்ள மின்னழுத்தத்தைக் கழித்தகற்றிவிட்டு, இவைகளில் ஏதாவது இரண்டு மின்முனைகளை இணைப்பதாலேற்படும் மின் அழுத்த விசையினளவை எளிதில் கணக்கிடலாம். கீழ்க்கண்ட செல் அமைப்பில், நாக அயனி, காப்பர் அயனி ஆகியவைகளின் அடர்வுகள் ஒரு அலகு அளவாயிருக்கின்றன.

$$Zn \left| Zn^{++} \right\| Cu^{++} \left| Cu \right.$$

$$\underset{0\cdot76}{\longrightarrow} \qquad \underset{0\cdot34}{\longrightarrow}$$

ஆகையால், இச் செல்லமைப்பின் மொத்த மின் இயக்க விசையினளவு 0·76 + 0·34 = 1·1 வோல்ட் ஆகும்.

மேலே ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டுள்ள உலோகங்களின் வரிசை, உலோகங்களின் மின்னழுத்த வரிசை அல்லது மின் வேதி வரிசை (Potential series or electrochemical series) எனச் சொல்லப்படும். எவ்வளவுக்கெவ்வளவு உலோகம் அதிகமாக எதிர் மின்னழுத்தத்தைக் கொண்டிருக்கிறதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு அவ்வுலோகத்தின் அயனிகளாக மாறும் தன்மையும் கூடுகிறது. கூடுதலான அளவு எதிர் மின்னழுத்தத்தைக் கொண்ட உலோகம் அதன் உப்புக் கரைசலிலுள்ளதும், இப் பட்டியலில் அவ் வுலோகத்திற்குப் பின் காணப்படுவதும், அதனுடையதைவிடக் குறைவாக மின்னழுத்தம் கொண்டதுமான ஏதாவதோர் உலோகத்தை வீழ்படிவாக்கும். ஆகையால், நாகம் அல்லது அயர்ன் உலோகம், காப்பரை அதன் உப்புக்கரைசலிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்து வீழ்படிவாக்கும். மற்றும்

காப்பர் உலோகம் சில்வரை அதன் உப்புக் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவாக்கும். பட்டியலில் ஹைட்ரஜனுக்கு முன்னால் காணப்படும் உலோகங்களை, ஹைட்ரஜன் அயனிகளை நார்மல் அடர்வில் கொண்ட கரைசல்களில் அமிழ்த்தினால் ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியாகு மென்பதும், ஹைட்ரஜனுக்கும் பின்னால் காணப்படும் உலோகங்கள் ஹைட்ரஜன் வாயுவை அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து வெளியேற்ற இயலாதவை என்பதும் விளங்குகிறது.

அயனி அடர்வு மாற்றத்தால் மின்முனை மின்னழுத்த மாற்றம்
(Influence of Concentration on Electrode Potential)

வெப்ப இயக்க இயலில் (thermodynamics) அறிமுறையில் கணக்கிட்டுள்ளபடி, M என்னும் உலோகத்தை, M^{Z+} என்னும் அதன் அயனிகள் $[M^{Z+}]$ அடர்வளவுள்ள கரைசலில், அமிழ்த்தப்பட்டதனாலேற்படும் E என்னும் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$E = Eo + \frac{RT}{Z^{+}F} \log e \; {}^{a}M^{Z+}$$

இங்கு Eo என்பது அவ்வுலோகத்தின் நியம மின்னழுத்தமாகும். ${}^{a}M^{Z+}$ என்பது உலோக அயனிகளின் கிளர்ச்சியளவாகும். Z^{+} என்பது உலோக அயனியின் இணைதிறனாகும். கரைசல் குறிக்கோள் நிலையிலிருப்பதாக அனுமானித்துக் கொண்டால் கிளர்ச்சியளவை அடர்வு அளவில் காட்டலாம். ஆகையால், 25°C வெப்ப நிலையில் R, T ஆகியவைகளின் மதிப்புகளைப் புகுத்தினால், மேற்கண்ட சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$E = Eo + \frac{0{\cdot}059}{Z} \log_{10} [M^{Z+}]$$

அடர்வுசார் செல் அமைப்புகள்
(Concentration Cells)

ஒரு மின் முனை, ஒரு கிராம் அயனி லிட்டர் அடர்வளவாயுள்ள கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும் பொழுது அளந்தறியப்படுவது, அம் மின் முனையின் நியம மின்னழுத்தமாகும். கரைசலில் அயனிகளினடர்வு இதைவிடக் குறைந்திருப்பின், மின் முனையில் மின்னழுத்த மதிப்பும் குறையும். உதாரணமாக, காப்பர் உலோ

கத்தின் நியம மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு + 0·344 வோல்ட்டாகவும், காப்பர் சல்ஃபேட்டின் அடர்வு 0·01*M* ஆகவும் இருந்தால் காப்பரின் மின் அழுத்தத்தின் மதிப்பு + 0·285 வோல்ட்டாகக் குறைகிறது. இவ்வித வேறுபாடு உண்டாவதைக் கொண்டு பார்த்தால் கரைசல்களின் அடர்வுவேறுபாட்டின் ஒரே காரணமாக மின் இயக்க விசை பெறலாமெனத் தெரிவதால், அடர்வுசார் செல்லமைப்புகளை உருவாக்கலாம் எனத் தெரிகிறது. ஓர் எடுத்துக்காட்டான அடர்வுசார் செல் அமைப்புக் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது.

$$\overset{-}{Cu} \left| \begin{array}{c} Cu^{++} \\ 0{\cdot}01M \end{array} \right\| \begin{array}{c} Cu^{++} \\ (1M) \end{array} \overset{+}{\Big|} Cu$$

$$Cu \longrightarrow Cu^{++} + 2e \,;\, Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu$$

இச் செல் அமைப்பின் தொடக்க மின் இயக்க விசையினளவு 0·344 − 0·285 = 0·059 வோல்ட்டாகும். வலப்புறமுள்ள கரைசலில் காப்பர் அயனிகளினடர்வு உயர்ந்திருப்பதால், காப்பர் அயனிகள் மின்முனையில் படிவது இடப்புறமுள்ள கரைசலில் அடர்வு குறைந்திருப்பதால் அங்கு படிவதைக் காட்டிலும் அதிக அளவிலிருக்கும். ஆகையால், இடப்புறத்தில் காப்பர் அணுக்கள் காப்பர் அயனிகளாக மாறுகின்றன. இவ் வினை தொடர்ந்து நடந்துகொண்டிருந்தால், இருபுறமுள்ள கரைசல்களினடர்வும் சமமாகும்பொழுது, செல்லின் மின்னழுத்தம் பூஜ்யமாகிறது 1, 2 ஆகிய இரு கரைசல்களில் அயனிகளினடர்வுகள் முறையே C_1,C_2வாக இருப்பின், அச்செல் அமைப்பின் மின் இயக்க விசையினளவைக் கீழ்க்காணும் வகையிலடையலாம். E_2, E_1 என்பன இரு அரைச் செல் அமைப்புகளின் தனித் தனி மின்னழுத்தங்களானால்,

$$E_2 - E_1 = E_o + \frac{RT}{ZF} \log_e C_2 - \left[E_o + \frac{RT}{ZF} \log_e C_1 \right]$$

$$= \frac{RT}{ZF} \log_e \frac{C_2}{C_1} = \frac{0{\cdot}059}{Z} \log_{10} \frac{C_2}{C_1}$$

மேலே காட்டியுள்ள காப்பர் செல்லின் மின்னியக்க விசையினளவு,

$$\frac{0{\cdot}059}{2} \log_{10} \frac{1}{0{\cdot}01} = 0{\cdot}059 \text{ வோல்ட்டாகும்.}$$

இரசக் கலவை மின்முனைகளைக் கொண்ட செல் அமைப்புகள் (Cells with Amalgam Electrodes)

இரசக் கலவையை மின் முனையாகப் பயன்படுத்தி, இரசத்தில் கரைந்திருக்கும் உலோகத்தின் அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில், மின் முனையை அமிழ்த்தினால், இம் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு, கரைசலிலுள்ள உலோக அயனிகளின் அடர்வை மாத்திரமின்றி இரசக் கலவையில் உலோகத்தின் அடர்வையும் பொறுத்திருக்கிறது. ஓர் உலோகத்தின் வெவ்வேறான அடர்வு மதிப்புகளையுடைய இரசக் கலவை மின் முனைகளை, அவ்வுலோக உப்புக் கரைசலில் அமிழ்த்தினால் ஒரு செல் அமைப்பு உருவாகிறது. உலோகத்தினடர்வு C_1 ஆகவுள்ள இரசக்கலவை மின் முனையிலிருந்து அடர்வு C_2 ஆகவுள்ள இரசக் கலவை மின் முனைக்கு இரசத்தில் கரைந்து நிற்கும் உலோகத்தை இடமாற்றம் செய்யும் வேலை தான் இச்செல் அமைப்பின் ஆற்றலாகும். உலோகம் இரசத்தில் கரையும்பொழுது அதன் தன்மையில் மாற்றமேற்படாது எனக் கொண்டால், C_1, C_2 வாக அடர்வு அளவுகளைக் கொண்ட இரசக் கலவை செல் அமைப்பின் மின் இயக்க விசையின் மதிப்பு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் தரப்பட்டிருக்கிறது.

$$\left.\begin{array}{l}\text{இரசக் கலவை மின் முனை செல்}\\ \text{அமைப்பின் மின் இயக்கவிசை}\end{array}\right\} = 2{\cdot}303 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{C_1}{C_2}$$

ஆக்ஸிஜனேற்ற, ஆக்ஸிஜனிறக்க மின்னழுத்தங்கள் (Oxidation—Reduction Potentials)

வேதிச் சமன்பாட்டை, அயனிக் கொள்கையின்படி அயனிகளினால் காட்டினால், கீழ்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது :—

$$6FeSO_4 + 3Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3 + 2\,Fe_2(SO_4)_3.$$

$$6Fe^{++} + 3Cl_2 \longrightarrow 6\,Fe^{+++} + 6Cl^-$$

இச் சமன்பாட்டைக் கொண்டு பார்த்தால், ஃபெர்ரஸ் உப்பை ஃபெர்ரிக் உப்பாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினையில் ஒவ்வொரு கிராம் அணு அளவுள்ள ஃபெர்ரஸ் அயனிகளும் ஓர் அலகு (ஃபாரடே) அளவுள்ள நேர் மின்னேற்றத்தைப் பெறுகின்றன; அல்லது அதே அளவுள்ள எதிர் மின்னேற்றத்தை இழக்கின்றன என்பது தெரிகிறது. இவ்வகையில் இழந்த

எதிர் மின்னேற்றத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றி (oxidising agent) ஆகிய குளோரின் பெறுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றமென்பது எலெக்ட்ரான் இழத்தல் என்றும், ஆக்ஸிஜனிறக்கமென்பது எலெக்ட்ரான் கொள்ளல் என்றும் சொல்லலாம். ஆகையால், ஃபெர்ரஸ் அயனியை ஃபெர்ரிக் அயனியாக மாற்றும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையைக் கீழ்க்கண்ட எளிய சமன்பாட்டால் எழுதலாம் :

$$Fe^{++} - 1e \longrightarrow Fe^{+++}$$

ஒரு நேர் அயனியை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அல்லது ஆக்ஸிஜனிறக்கம் செய்தால், முன் கூறியதைப் போலவே, ஆக்ஸிஜனேற்றம் எதிர் மின்னேற்றத்தை இழத்தலையும், ஆக்ஸிஜனிறக்கம் எதிர் மின்னேற்றத்தைக் கொள்ளலையும் குறிக்கின்றன. ஆகையால், ஃபெர்ரோசயனைடு அயனியை ஃபெர்ரிசயனைடு அயனியாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

$$Fe(CN)_6^{----} - 1e \longrightarrow Fe(CN)_6^{---}$$

இவ் விளக்கத்தின்படி பார்த்தால், வோல்ட்டா செல் அமைப்பில் நிகழும் எல்லா வினைகளும் ஆக்ஸிஜனேற்ற—ஆக்ஸிஜனிறக்க வினைகள்தான் என்பது புலப்படுகிறது. ஆகையால், டேனியல் செல்லமைப்பில் நிகழும் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu$$

இங்கு நாக அணு எலக்ட்ரான்களை இழக்கிறது (ஆக்ஸிஜனேற்றம்). காப்பர் அயனி எலக்ட்ரான்களைப் பெறுகிறது (ஆக்ஸிஜனிறக்கம்).

ஃபெர்ரஸ், ஃபெர்ரிக் ஆகிய இருவகை அயனிகளைக்கொண்ட அல்லது வேறு ஏதாவது ஒரு பொருளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை, ஆக்ஸிஜனிறக்க நிலை ஆகிய இரு நிலைகளையும் கொண்ட கரைசலில், பிளாட்டினம் போன்ற தாக்குதலுக்கு உடன்படாத மின்முனையை அமிழ்த்தினால், அதன் புறப்பரப்பில் மின் முனையழுத்தம் செயல்படுகிறது. இம் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு அயனிகள் மின் ஆற்றலைக் கொள்ளும் தன்மை அல்லது அதிக அளவு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையிலிருந்து குறைந்த அளவு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைக்கு (higher to a lower state of oxidation) மாறும் போக்கு ஆகியவைகளைப் பொறுத்திருக்கும். அமைப்பு ஆக்ஸிஜனேற்றப் பண்பு கொண்டதாயிருப்பின், மின்முனையிலிருந்து

எலெக்ட்ரான்களை எடுத்துக்கொண்டு, மின்முனையைக் கரைசலுடன் ஒப்பிடும்பொழுது நேர் மின்னேற்ற நிலைக்கு மாறும். ஆனால், அமைப்பு ஆக்ஸிஜனிறக்கப் பண்பு கொண்டதாயிருப்பின் மின்முனைக்கு எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுத்து, மின்முனையைக் கரைசலுடன் ஒப்பிடும்பொழுது எதிர் மின்னேற்ற நிலைக்கு மாறும். ஆகையால், மின்முனை மின்னழுத்தத்தின் குறி, மதிப்பு ஆகியவைகள் அமைப்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற அல்லது ஆக்ஸிஜனிறக்கத் திறனின் அளவைக் குறிப்பதாகக் கொள்ளலாம். இதற்குப் பெயர் ஆக்ஸிஜனேற்ற—ஆக்ஸிஜனிறக்க மின்னழுத்தம் (oxidation—reduction potential) என்பதாகும். சுருக்கமாக இறக்க-ஏற்ற (redox) மின்னழுத்தம் எனச் சொல்வது வழக்கம்.

பிளாட்டின மின் முனையை ஃபெர்ரஸ், ஃபெர்ரிக் அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் அமிழ்த்திவைத்தால், அங்கு ஏற்படும் மின்னழுத்தத்தினளவு இவ்விரு அயனிகளின் கிளர்ச்சி விகிதங்களைப் பொறுத்திருக்கும். (அதாவது, $\frac{a_{Fe^{+++}}}{a_{Fe^{++}}}$ என்னும் விகிதத்தைப் பொறுத்திருக்கும்.) அதன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$E = E_0 + 2{\cdot}303\ \frac{RT}{F}\ \log_{10} \frac{a_{Fe^{+++}}}{a_{Fe^{++}}}$$

இங்கு E_0 என்பது, $\frac{a_{Fe^{+++}}}{a_{Fe^{++}}}$ என்னும் விகிதத்தின் மதிப்பு ஒன்றாக இருக்கும்பொழுதுள்ள மின்னழுத்தமாகும். 25°C வெப்ப நிலையில் E_0-ன் மதிப்பு $+0{\cdot}772$ வோல்ட் எனத் தெரிகிறது.

மேற்கூறியவற்றை இம்மாதிரியான வினைகளுக்கும் பொதுக் கருத்தாக உருவாக்கலாம். ஆக்ஸிஜனிறக்க நிலையிலுள்ள பொருளை ரிடக்டான்ட் (reductant) எனவும், ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையிலுள்ள பொருளை ஆக்ஸிடான்ட் (oxidant) எனவும் கொண்டால், ஆக்ஸிஜனேற்ற வினையைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்.

ரிடக்டான்ட் — n எலக்ட்ரான்கள் $\rightleftharpoons$ ஆக்ஸிடான்ட்
(ரெட்) (ஆக்ஸ்)

தாக்குதலுக்குட்படாத மின் முனையை, ஆக்ஸிடான்ட், ரிடக்டான்ட் ஆகிய இரு பொருள்களையும் கொண்ட கரைசலில் அமிழ்த்தினால் ஏற்படும் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$E_h = E_0 + 2{\cdot}303\ \frac{RT}{ZF}\ \log_{10} \frac{a_{\text{ஆக்ஸ்}}}{a_{\text{ரெட்}}}$$

இங்கு E_h என்பது, நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைப் பூஜ்யமாக வைத்துக் கணக்கெடுத்த மின் னழுத்தமாகும். Z என்பது ரிடக்டான்ட், ஆக்ஸிடான்ட்டாக மாறும்பொழுது இழந்த எதிர் மின்னேற்றத்தின் எண்ணாகும். E_h-ன் மதிப்பு நேர்மின் குறியுள்ள மின்முனை ஹைட்ரஜனை ஒப்பிடும்பொழுது ஆக்ஸிஜனேற்றப் பண்பு அதிகமாகவுள்ளதா யிருக்கும். E_h-ன் மதிப்பு எதிர் மின் குறியுள்ள மின் முனை, ஹைட்ரஜனை ஒப்பிடும்பொழுது ஆக்ஸிஜனிறக்கப் பண்பு அதிகமாகவுள்ளதாயிருக்கும்.

குவின்ஹைட்ரோன் மின்முனை (Quinhydrone Electrode)

ஏராளமான பிரிகை புரியாத அங்ககப் பொருள்கள் மேலே கூறியபடி ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க அமைப்புகளைக் கொடுக் கின்றன. இவ்வமைப்புகளின் மின்னழுத்தம், ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்கப் பொருள்களினுடைய அடர்வுகளின் விகிதத்தைப் பொறுத்திருக்கிறது. இவ்வகையான ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க வினைகளில், பெரும்பான்மையானவற்றில எலெக்ட்ரான்களை இடம் பெயரச் செய்வது ஹைட்ரஜன் அயனிகளாக இருப்பதால், மின்முனையழுத்தம் அமைப்பினுடைய ஹைட் ரஜன் அயனியினடர்வைப் பொறுத்திருக்கும். குவினோன் என்னும் பொருளை ஹைட்ரோகுவினோனாக மாற்றும் ஆக்ஸிஜ னிறக்க வினை ரெட்ஆக்ஸ் மின்னழுத்தத்திற்கு உதாரணமாக ஓர் அங்கக அமைப்பாகும்.

இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் எழுதலாம்.

$$\underset{\substack{\text{குவினோன்}\\(Q)}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ஹைட்ரோகுவினோன்}\\(QH_2)}}{C_6H_6O_2}$$

குவினோன், ஹைட்ரோகுவினோன் ஆகிய இரு பொருள் களையும் கொண்ட ஓர் அமிலக் கரைசலில், பிளாட்டினம்

அல்லது கோல்ட் மின் முனையை அமிழ்த்தினால், ஆக்ஸிஜனேற்ற-இறக்க மின்னழுத்தமேற்படும். அதன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$E = E_0 + \frac{0.0577}{2} \log_{10} \frac{[Q]\,[H^+]^2}{[QH_2]}$$
$$= E_0 + \frac{0.0577}{2} \log_{10} \frac{Q}{[QH_2]} + 0.0577 \log_{10} [H^+]$$

தன்னுடைய மூலக்கூறில், குவினோனின் ஒரு மூலக்கூறையும் ஹைட்ரோகுவினோனின் ஒரு மூலக்கூறையும் ஒருங்கே கொண்ட க்வின் ஹைட்ரோன் எனும் பொருளைக் கரைத்தால், கரைசல் மேற்குறித்தபடி செயல்படும். இச் சூழ்நிலையில் எப்படி ஹைட்ரஜன் மின் முனையின் மின்னழுத்தம் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வைப் பொறுத்து மாறுகிறதோ அப்படியே இவ்வமைப்பிலும் மின் முனையின மின்னழுத்தம் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வைப் பொறுத்திருக்கும். 18°C வெப்ப நிலையில் நார்மல் ஹைட்ரஜன் மின் முனையின் மின்னழுத்தத்தை ஒப்பிடும் பொழுது E_0-ன் மதிப்பு + 0·7042 வோல்ட்டாகும். கரைசல்களின் pH மதிப்பு 8-க்குள் இருப்பின், இம் மின் முனையைக் கொண்டு pH மதிப்பைப் பிழையில்லாமல் அளக்கலாம். மற்றும் ஹைட்ரஜன் வாயு மின் முனைக்குக் கேடு விளைவிக்கும் பல உலோக அயனிகளைக் கொண்ட கரைசல்களின் pH மதிப்பை இம் மின் முனையைக் கொண்டு அளக்கலாம்.

கண்ணாடி மின்முனை (Glass Electrode)

ஒரு கண்ணாடித் தகடு, ஒரு கரைசலைத் தொட்டுக் கொண்டிருந்தால, கண்ணாடியின் பரப்பிற்கும் கரைசலுக்கு மிடையில் மினனழுத்த வேறுபாடு ஏற்படுகிறது. இம மின்னழுத்தத்தின் மதிப்புக் கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிகளினடர்வைப் பொறுத்திருக்கும். ஆகையால், கீழ்க் கண்ட அமைப்பில்,

$$\text{Hg}\left|\begin{matrix}\text{Hg}_2\text{Cl}_2,\\ \text{NKCl}\end{matrix}\right\|\begin{matrix}\text{H}^+\\ C_1\end{matrix}\left|\begin{matrix}\text{கண்ணாடி}\\ \text{மின் முனை}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\text{H}^+\\ C_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}\text{N.KCl}\\ \text{Hg}_2\text{Cl}_2\end{matrix}\right|\text{Hg.}$$

மின் இயக்க விசையினளவு, மெல்லிய கண்ணாடித் தகட்டின் இரு புறங்களிலுமுள்ள கரைசல்களின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வுகளைப் பொறுத்திருக்கும். இம் மின்னழுத்தத்தின் அளவைக் பின் கண்ட சமன் பாடு காட்டுகிறது.

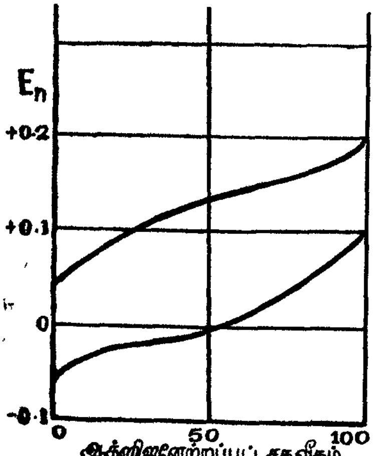
$$E = K + \frac{2 \cdot 303}{F} \log_{10} \frac{t_2}{C_1}$$

இங்கு K என்பது கண்ணாடியின் தன்மையைப் பொறுத்த சமச்சீரற்ற மின்னழுத்தம் (asymmetry potential) ஆகும். C_1, C_2 என்பன கரைசல்களின் ஹைட்ரஜன் அயனிகளினடர்வாகும். கண்ணாடி மின்முனை செயல்படும் முறையில், கண்ணாடி ஒரு சவ்வாகச் செயல்பட்டு, ஹைட்ரஜன் அயனிகளை ஊடு செல்ல விட்டு மற்ற அயனிகளைத் தடுத்துவிடுகிறது என்னும் விளக்கம் சந்தேகத்துக்கிடமில்லாத உண்மையாகும். அளவு தெரிந்த pH-ன் மதிப்புகளைக் கொண்ட தாங்கல் கரைசல்களைப் (Buffer solutions) பயன்படுத்திச் சமச்சீரற்ற மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பை அளந்தறியலாம். pH-ன் மதிப்பு ஒன்றிலிருந்து ஒன்பது வரையிலுள்ள எல்லா வகையான நீர்க் கரைசல்களிலும் கண்ணாடி மின்முனையைப் பயன்படுத்தலாம். அளந்தறியக் கூடிய pH - ன் அளவெல்லை விரிவாகவும், ஆக்ஸிஜனேற்றிகள், உலோக அயனிகள், நஞ்சுகள் ஆகியவைகளினால் தாக்கப்படாமலும் உள்ளதால், கண்ணாடி மின்முனையைப் பயன்படுத்தி, வேதிமுறை, உயிரியல் முறை ஆகியவைகளில் pH மதிப்பை அளந்தறியலாம்.

ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க ரெட்ஆக்ஸ் காட்டிகள் (Redox Indicators)

மீள்தன்மையுள்ள ரெட்-ஆக்ஸ் அமைப்பைக் கொடுக்கும் அங்ககச் சேர்மங்களில் பல, ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையிலும் ஆக்ஸிஜனிறக்க நிலையிலும் வெவ்வேறு நிறங்களைக் கொண்டிருக்கின்றன. மெத்திலீன் நீலம் (methylene blue) என்னும் சேர்மம் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் நீல நிறமும், ஆக்ஸிஜனிறக்க நிலையில் (லியுகோ சேர்மம்—leuco compound) நிறமற்றதாகவும் இருக்கிறது. ஒரு மின்முனையை ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க அமைப்புக் கொண்ட கரைசலில் அமிழ்த்தினால் அதன மின்முனையழுத்தம் இரு நிலைகளின் அடர்வு விகிதத்தைப் பொறுத்திருப்பதால், அமைப்பின் நிறமும், மின்முனையழுத்தத்தைப் பொறுத்திருக்கும் என்பது தெளிவாகிறது. ஆகையால், ஆக்ஸிஜனேற்றியாகிய $K_3Fe(CN)_6$ஐக் கொஞ்சம் கொஞ்சமாக, ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்ட மெத்திலீன் நீலத்தைத் திட்டமான pH மதிப்புக் கொண்ட கரைசலில் சேர்த்து அமைப்பின் மின்முனையழுத்தத்தை அளந்தறிந்து, அதன் மதிப்பையும், ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட சேர்மத்தின் வீத அளவையும் அச்சுகளாக

வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், கீழ்க்கண்டவிதமான படம் கிடைக்கிறது (படம் 98). வரைபடத்தில் E_h அச்சின் மேல், கோடு அமைந்திருக்குமிடம், காட்டியின் தன்மையையும் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வையும் பொறுத்திருப்பினும், குறிப்பிட்ட pH மதிப்பில், மின்முனையழுத்தத்தின் மதிப்பு திட்டமான அளவுள்ளதாகத்தானிருக்கும். படத்தைப் பார்த்தால், pH மதிப்பு 7·4 ஆக இருக்கும்பொழுது கரைசலின் மின் முனையழுத்தம் $-0 \cdot 1$ வோல்ட் அல்லது அதற்குக் கீழான மதிப்பைக் கொண்டிருக்கையில், மெத்திலீன் நீலம் ஆக்ஸிஜனிறக்கப்பட்ட நிலையான லியூகோ நிலையில் இருக்கிறது. மாறாக, கரைசலின் மின் முனையழுத்தம் $+0 \cdot 1$ வோல்ட் அல்லது அதற்கு அதிகமான மதிப்பைக் கொண்டிருக்கையில், மெத்திலீன் நீலம் ஆக்ஸிஜனேற்றப்பட்ட நிலையிலிருக்கிறது. மின் முனையழுத்தம் $-0 \cdot 1$க்கும் $+0 \cdot 1$க்குமிடையிலுள்ள மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும் கரைசலில், pH மதிப்பு 7·4 ஆனால், மெத்திலீன் நீலத்தின் ஒரு பகுதி ஆக்ஸிஜனிறக்க நிலையிலும் மற்றப் பகுதி ஏற்ற நிலையிலுமிருக்கும். ஆகையால், கரைசலின் pH மதிப்பைத் திட்டமாக வைத்தால், அமைப்பின் நிறத்தை நிர்ணயிக்கும் இரு வகை நிலைகளின் அடர்வைப் பொறுத்து மின்முனையழுத்தம் மாறுபடும். அமைப்பின் மின் முனையழுத்தத்தைப் பொறுத்து அதன் நிறம் மாறுபடுவதால், மின்முனையழுத்தம், ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க அமைப்புக் காட்டியாகப் பயன்படுமென்பது தெளிவாகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க அமைப்பில் சிறிதளவு நிறங்காட்டியைச் சேர்த்தால், அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற இறக்க நிலைகளும் அமைப்பிலுள்ள மின்முனை யழுத்தத்திற்குச் சமமாகத் தங்களுடையதையும் மாற்றிக்கொள்கின்றன. அதாவது, நிறங்காட்டி தன்னுடைய நிறத்தை மாற்றிக்கொள்வதன் வழியாக அமைப்பின் உண்மையான ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க நிலையைக் காட்டுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்ற, இறக்க தரம் பார்க்கும் வினையின் முடிவில் அமைப்பின் மின்முனையழுத்தம் வெகு வேகமாக ஏறுவதால், பொருத்தமான நிறங்காட்டியைத் தேர்ந்தெடுத்தால் வினை



படம்-98

முடிவுபெறும் சமயத்தில் அதன் நிறமும் வெகு வேகமாக மாறும். மீள்தன்மையுள்ள ரெடாக்ஸ் அல்லது ஏற்ற ஒடுக்க அமைப்புகளைக் கொடுக்கவல்ல, வெவ்வேறு நிறங்களைக் கொண்ட அங்ககச் சேர்மங்களைப் பயன்படுத்திப் படத்தில் காட்டியுள்ள வகையில் வெவ்வேறு வரை கோடுகளையடையலாம். இக்கோடுகளைப் பயன்படுத்தி வெவ்வேறு ஏற்ற ஒடுக்க மின்முனையழுத்தங்களைக் கொண்ட அமைப்புகளில் E_h-ன் மதிப்பிற்கும் ஏற்ற ஒடுக்க விகிதத்திற்குமுள்ள தொடர்பை அறியலாம். ஆகையால், இவ்வகையான பொருள்களைப் பயன்படுத்தி, pH மதிப்பு திட்டமாகவுள்ள அமைப்பின் ஏற்ற ஒடுக்க மின்முனையழுத்தத்தை அளந்தறியலாம்.

மின் இயக்க விசையை அளந்தறிந்து கண்ட முடிவுகள்
(Applications of e m f measurements)

1. **வினைகளின் வெப்பங்களை அளத்தல்** (வெப்ப இயக்கவியலில் காணவும்).
2. **மிகக்குறைவாகக் கரையும் உப்புகளின் கரைதிறன்** (Solubility of sparingly soluble salts).

சில்வர் குளோரைடு உப்பின் கரைதிறனை அளந்தறிய, கீழ் வரும் முறையில் சில்வர் அயனி-அடர்வு செல் அமைப்பை உருவாக்க வேண்டும்.

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{l}\mathrm{AgCl},\\ 0{\cdot}01N\mathrm{-KCl}\end{array}\right\|\begin{array}{l}\text{அமோனியம்}\\ \text{நைட்ரேட்டு தெவிட்}\\ \text{டிய கரைசல்}\end{array}\left\|\begin{array}{l}0{\cdot}01N\\ \mathrm{AgNO_3}\end{array}\right|\mathrm{Ag}$$

சில்வர் அயனியினளவு தெரிந்த சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலில் ஒரு சில்வர் மின்முனையும், சில்வர் குளோரைடைத் தெவிட்டிய நிலை வரை கரைத்த குளோரைடு உப்பின் அடர்வு தெரிந்த கரைசலில் மற்றொரு சில்வர் மின்முனையும் அமிழ்த்தப் பட்டிருக்கின்றன. கரைசலின் மின் கடத்து திறனைக் கணிசமான அளவு உயர்த்துவதற்கும், குளோரைடு அயனியினடர்வைத் திட்டமாக அறிவதற்கும், பொட்டாசியம் குளோரைடு உப்பு உதவுகிறது. 15°C வெப்ப நிலையில் இச் செல் அமைப்பின் மின்முனையழுத்தத்தின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$\text{மின் இயக்க ஆற்றல்} = 0{\cdot}0571 \log_{10} \frac{0{\cdot}0098}{x}$$

இங்கு, 0·01N சில்வர் நைட்ரேட்டு உப்புக் கரைசலில், சில்வர் அயனியினடர்வு 0·0093 ஆகவும், KCl·AgCl கரைசலில் சில்வர் அயனியினடர்வு x ஆகவும் உள்ளது. பொட்டாசியம் குளோரைடு முழுமையும் பிரிகை புரிந்து அயனிகளாக நிற்பதாகக் கொண்டால் குளோரைடு அயனியினடர்வு 10^{-2} கிராம் அயனி/லிட்டர் ஆகிறது. ஆகையால், சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் பெருக்கமான $K_{AgCl} = [Ag^+]\ [Cl^-]$. இங்கு சில்வர் அயனி, குளோரைடு அயனிஆகியவைகளின் மதிப்புத் தெரிந்திருப்பதால், K_{AgCl} இன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். பிறகு சில்வர் குளோரைடின் கரைதிறன் $= \sqrt{K_{AgCl}}$ ஆகிறது.

3. ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வு—pH மதிப்பை அளந்தறிதல்

(a) நியம ஹைட்ரஜன் மின்முனையையாவது, காலமல் மின்முனையையாவது ஒரு புறத்திலும், கொடுத்திருக்கும் கரைசலில் அமிழ்த்தப்பட்ட ஹைட்ரஜன் மின்முனையை மற்றொரு புறத்திலும் கொண்ட செல் அமைப்பின் மின் இயக்க விசையை அளந்தறிந்து ஒரு கரைசலின் pH மதிப்பைக கணக்கிடலாம்.

(b) குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையைப் பயன்படுத்தி pH மதிப்பை அளக்கலாம்.

(c) கண்ணாடி மின்முனையைப் பயன்படுத்தி pH மதிப்பை அளக்கலாம்.

4. உப்புகளின் நீரால் பகுப்பை அளத்தல்

C என்பது உப்பின் அடர்வானால், h என்னும் நீரால் பகுப்பின் விதத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கொடுக்கிறது.

$$h = \frac{[OH^-]}{C} \text{ அல்லது } \frac{[H^+]}{C}$$

ஆகையால், ஒரு கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனி அல்லது அதன் மூலமாக ஹைட்ராக்சில் அயனியினடர்வு கண்டால், h-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

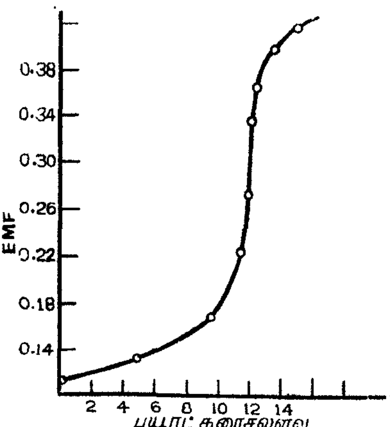
5. அழுத்தமானி முறை தரம்பார்த்தல் (Potentiometric titration)

ஒரு மின்பகு பொருளின் கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும் மின்முனையின் மின்னழுத்தம், அக்கரைசலிலுள்ள சில அயனிகளின் அடர்வைப் பொறுத்திருப்பதால், பருமனறி வினைகளில், மின்

னழுத்தத்தை அளந்து அதன் மதிப்பை ஒரு காட்டியாகப் பயன் படுத்தலாமெனத் தெரிகிறது. ஆகையால், கீழ்வரும் செல் அமைப்பில்,

Ag | $AgNO_3$ கரைசல் || KNO_3 || காலமல் அல்லது படித்தர மின்முனை

சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலிலுள்ள சில்வர் அயனியி னடர்வைப் பொறுத்து மின்னழுத்தம் வேறுபடும். அடர்வு தெரிந்த பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலை, சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலுடன் சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்தால், அமைப்பின் மின்னழுத்தம் முதலில் சிறிதுசிறிதாக மாறும். ஏனெனில், மொத்த அளவிலுள்ள சில்வர் அயனிகளில் நீக்கப்படும் சில்வர் அயனிகளின் விகிதத்தைப் பொறுத்து மின்னழுத்தம் மாறுபடும். சேர்க்கும் குளோரைடு அயனியி னடர்வு கரைசலிலுள்ள சில்வர் அயனியினடர்வுக்குச் சமான மான அளவு நிலையை அடையும் தருணத்தில், ஒவ்வொரு சொட்டு குளோரைடு கரைசல் சேரும்பொழுதும் நீக்கப்படும் சில்வர் அயனியினளவு, மொத்த சில்வர் அயனியினளவில் பெரும் பாகமாக இருப்பதால், மின் இயக்க விசையின் மதிப்பும் வேகமாக மாறுகிறது. மின் இயக்க விசையையும், படித்தர குளோரைடு கரைசலின் பருமனையும் இரு அச்சுகளாக வைத்து வரைந்த படத்தைக் கீழே காணலாம் (படம் 99). படத்தின் உள் வளைவு, வெளி வளைவு நிலைகளிலிருந்து, வினையின் முடிவு நிலையைக் காணலாம்.



படம்-99

இதேவிதமாக, ஹைட்ரஜன் மின் முனையை அமிலக் கரைசலிலமிழ்த்தி, அமிலம்-காரம் தரம் பார்க்கும் வினையில் முடிவு நிலையை அறியலாம். பிளாட்டின மின்முனையைப் பயன்படுத்தி, ஃபெர்ரஸ் உப்புக் கரைசலை, பொட்டாசியம் குரோமேட்டுடன் தரம் பார்க்கலாம்.

6. வினை வலிவு எண்ணை (Activity Coefficient) அளந்தறிதல்

நேர் அயனி, எதிர் அயனி ஆகிய இரு அயனிகளும், மீள் தன்மையிலுள்ள அடர்வு செல் அமைப்பின் (Concentration Cell), மின் இயக்க விசையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கொடுக்கிறது.

உதாரணமாக, கீழ்வரும் செல்லில்,

$$Pt \left| \begin{matrix} H_2 \\ (1\ atm) \end{matrix} \right| \begin{matrix} HCl \\ (a_1) \end{matrix} \left| \begin{matrix} AgCl \\ (s) \end{matrix} \right| Ag \left| \begin{matrix} AgCl \\ (s) \end{matrix} \right| \begin{matrix} HCl \\ (a_2) \end{matrix} \left| \begin{matrix} H_2 \\ (1\ atm) \end{matrix} \right. Pt$$

நடக்கும் வேதிவினையாவது,

$$H_2^+{}_{(a_2^+)} + Cl^-{}_{(a_2^-)} \longrightarrow H^+{}_{(a_1^+)} + Cl^-{}_{(a_1^-)}$$

$E = \dfrac{2{\cdot}303RT}{ZF} \log_{10} \dfrac{a_2+a_2-}{a_1+a_1-}$. இங்கு $a+$, $a-$ என்பன எதிர் அயனி, நேர் அயனி ஆகியவைகளின் கிளர்ச்சிகளாகும் (activities). மற்றும் $\sqrt{a+a-} = vC$ என்னும் சமன்பாட்டில் v என்பது வினை வலிவு எண்ணுகையால், முதல் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்.

$$E = \frac{2{\cdot}303}{ZF} \log_{10} \frac{v_2^2 C_2^2}{v_1^2 C_1^2} = \frac{2 \times 2{\cdot}303}{ZF} \log_{10} \frac{v_2 C_2}{v_1 C_1}$$

ஓர் இணைதிறனைக் கொண்ட இரு அயனிகளின் மின்பகு பொருளுக்கு 25°C வெப்பநிலையில்,

$$E = 0{\cdot}1183 \log_{10} \frac{v_2 C_2}{v_1 C_1} \text{ ஆகும்.}$$

C_1 என்னும் அடர்வின் மதிப்பு பூஜ்யத்தை எட்டும்பொழுது v_1-ன் மதிப்பு ஒன்றுகிறது. இந்நிலையில், செல்லமைப்பின் மின் இயக்க விசையினளவு $E = 0{\cdot}1183 \log_{10} \dfrac{v_2 C_2}{C_1}$ ஆகிறது. இச் சமன்பாட்டின் மதிப்பை வரைபடக் கோட்டை நீட்டிவிட்டு அளந்தறியலாம். ஆகையால், பல அடர்வு நிலைகளிலுள்ள ஒரு மின்பகு பொருளின் வினை வலிவு எண்ணை அளந்தறியலாமெனத் தெரிகிறது.

7. நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை அளத்தல்

கீழ்க்கண்ட செல் அமைப்பை உருவாக்கி அதன் மின் இயக்க விசையை அளப்பதன்மூலம், நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை அளந்தறியலாம்.

$$\begin{array}{c|c||c|c} H_2Pt & 0{\cdot}01M & 0{\cdot}01M & H_2Pt \\ (1\text{வா.ம.அ.}) & KOH & HCl & (1\text{வா.ம.அ.}) \end{array}$$

ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வு தெரியும். பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் ஹைட்ரஜன அயனியினளவைச் செல்லின் மின் இயக்க விசையை அளந்து கணக்கிடலாம்.

$$E = \frac{2{\cdot}303RT}{F} \log_{10} \frac{[H^+]\ \text{அமிலக் கரைசலில்}}{[H^+]\ \text{காரக் கரைசலில்}}$$

காரக் கரைசலில் ஹைட்ராக்சில் அயனியினடர்வு 0·01 ஆகையாலும், அக் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனியினடர்வை மேற்கண்ட முறையில் கணக்கிட்டாலும், நீரின் அயனிப் பெருக்கமாகிய K_wவைக் கணக்கிடலாம்.

15. மின்பகுப்பும் தள விளைவும்
(Electrolysis and Polarization)

நீரில் கரைத்த அல்லது உருகிய நிலையிலுள்ள மின்பகு பொருளின் வழியாக மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தி, அப் பொருளைச் சிதைவுறச் செய்வது மின்பகுப்பு முறையின் நோக்கமாகும். மின்பகு பொருளுடன் அல்லது மின் பகுப்பாலேற் படும் வினைபொருள்களுடன் இணையும் திறனற்ற மின் முனைகளைக் கரைசலில் அமிழ்த்தி மின்னோட்டம் செலுத்தப்படுகிறது. நேர் மின்முனையிலிருந்து எதிர்மின் முனைக்கு மின்னோட்டம் பாய்ந்து செல்வதாகக் கொள்வது வழக்கம். ஆயினும், எலெக்ட்ரான்கள் எதிர்மின் முனையிலிருந்து நேர்மின் முனைக்குப் பாய்ந்து செல்வது தான் உண்மையில் மின்னோட்டமாகும். ஆகையால், மின் பகுப்பு நிகழும்பொழுது எலெக்ட்ரான்கள் மின்கலத்திலிருந்து வெளிக் கிளம்பி எதிர் மின்முனை வழியாகக் கரைசலுக்குள் சென்று நேர் மின்முனை வழியாக வெளியாகின்றன. எலெக்ட்ரான்கள் மின் பகு பொருள்கள் வழியாகச் செல்வதற்குச் சாதகமாக, கரைசலி லுள்ள நேர் அயனிகள் நேர் மின்முனைக்கும், எதிர் அயனிகள் எதிர் மின்முனைக்கும் நகருகின்றன. நேர் அயனிகள் மின் முனையில் எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுத்து, மின்னிறக்கம் செய்யப் படுகின்றன. எதிர் அயனிகள் மின்முனையில் எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டு, மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன. இவ் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் குறிக்கின்றன.

$$A^{-} \longrightarrow A + 1e; \quad C^{+} + 1e \longrightarrow C$$

நேர் அயனி   எதிர் அயனி

இங்கு Aயும் Bயும் மின் பகுப்பின் விளைபொருள்களாகும். நேர் மின்முனையில் Aயும், எதிர் மின்முனையில் Bயும் வெளியா கின்றன. நேர் மின்முனையில் எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுப்பதும், எதிர் மின்முனையில் அவைகளைக் கொள்வதும்தான் மின் னோட்டம் தொடர்ந்து செயல்படுவதற்குரிய காரணமாகும். நேர்

மின் முனையில் நிகழும் வினைக்கு (எலெக்ட்ரான்களைக் கொடுத்தல்) ஆக்ஸிஜனேற்றம் எனப் பெயர். எதிர்மின்முனையில் நிகழும் வினைக்கு (எலெக்ட்ரான்களைக் கொள்ளல்) ஆக்ஸிஜனிறக்கம் எனப் பெயர்.

உருகிய நிலையிலுள்ள சோடியம் குளோரைடில், சோடியம், குளோரைடு ஆகிய இரு அயனிகளும் மின்னிறக்கப்படவேண்டிய நிலையில் உள்ளன. நேர்மின்முனையில் குளோரின் அயனி மின்னிறக்கப்பட்டு குளோரின் வாயுவாகவும், எதிர் மின் முனையில் சோடியம் அயனி மின்னிறக்கப்பட்டு சோடிய உலோகமாகவும் மாறுகின்றன. இவ் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன.

$$Na^+ + 1e \longrightarrow Na \text{ (எதிர் மின் முனையில்)}$$

$$Cl^- \longrightarrow \tfrac{1}{2} Cl_2 + 1e \text{ (நேர் மின் முனையில்)}$$

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நேர், எதிர் அயனிகளைக் கொண்ட மின்பகு பொருள்களில் சிக்கல்கள் ஏற்படுகின்றன. நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலில் கீழ்க்கண்ட அயனிகளுள்ளன. H^+, OH^-, HSO_4^-, SO_4^{--} ஹைட்ரஜன் அயனிகள் எதிர் மின் முனைக்குச் சென்று மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன. ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உண்டாகி, ஒன்று சேர்ந்து மூலக் கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன.

$$H^+ + 1e \longrightarrow H;\ 2H \longrightarrow H_2$$

நேர் மின்முனையைச் சுற்றி மூன்று நேர் அயனிகள் உள்ளன. எலெக்ட்ரான்களை நேர் மின்முனைக்குச் செலுத்துவதால் ஆக்ஸிஜன் வாயு வெளியேறுவதற்குப் பல வழிகளுள்ளன. SO_4^{--} அயனிகள், HSO_4^- அயனிகள் இவைகளைவிட OH^- அயனிகள் எளிதில் மின்னிறக்கப்படுகின்றன.

$$OH^- \longrightarrow OH + 1e$$

$$4OH \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

ஹைட்ராக்சில் அயனி தெரிந்தெடுத்து மின்னிறக்கப்பட்டது என்று சொல்லப்படும்.

தெரிந்தெடுத்து மின்னிறக்கம் செய்தல்
(Selective discharge)

நேர் மின்முனை அல்லது எதிர் மின்முனை இவைகளில் நிகழும் மின்னிறக்க வினை, மற்ற அயனிகள் அம் மின்முனைகளில்

மின்னிறக்கமாவதைவிட வெகு எளிதில் நிகழுவதைத் தெரிந்தெடுத்து மின்னிறக்கம் செய்தல் எனச் சொல்லுகிறோம். அவைகளின் தனிமங்களிலிருந்து வெகு எளிதில் உண்டாகும் அயனிகளை மின்னிறக்கம் செய்வது மிகக் கடினமாயிருக்கும். படித்தர மின்முனை மின்னழுத்தத்தை வைத்துப் பார்த்தால் கூடுதலான அளவு படித்தர மின்முனை எதிர் மின்னழுத்தத்தையுடைய தனிமங்கள், எதிர் மின்முனையில் மின்னிறக்கப்படுவது வெகு கடினமாகவும், கூடுதலான அளவு படித்தர மின்முனை நேர் மின்னழுத்தத்தையுடைய தனிமங்கள் நேர் மின்முனையில் மின்னிறக்கப்படுவது வெகு கடினமாகவுமிருக்கும்.

நாக அயனிகளும் சோடிய அயனிகளும் ஒருங்கிருக்கும் நிலையில் சோடிய அயனிகளைவிட நாக அயனிகள் எளிதில் மின்னிறக்கப்படுகின்றன. ஏனெனில், நாக அயனி எலெக்ட்ரான்களுடன் கூடி நாக அணுவைக் கொடுக்கும் வினை, சோடியம் அயனி எலெக்ட்ரானுடன் கூடி சோடிய அணுவைக் கொடுக்கும் வினையைவிட எளிதில் செயல்படுகிறது.

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

$$Na^{+} + 1e \longrightarrow Na$$

குப்ரிக் அயனிகள், நாக அயனிகளைவிட எளிதாக மின்னிறக்கப்படுகின்றன. மின்பகு பொருள்களைக் கொண்ட கலவையிலிருந்து தெரிந்தெடுத்த மின்னிறக்க முறையில் அளவறி வழியில் உலோக அயனிகளின் அளவை, கொஞ்சமும் பிசகாமல் அறியலாம். ஒவ்வோர் உலோகத்தையும் தனித்தனியே மின்முனையில் படியவைத்து, எடையை அறியலாம். வெள்ளி செம்பு ஆகிய இரு உலோகங்களையும் கொண்ட வெள்ளி நாணயத்தை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை மின்பகுப்புக்குள்ளாக்கினால் குறிப்பிட்ட குறைந்த மின்னழுத்தத்தில் முதலில் வெள்ளி உலோகம் படியும். வெள்ளி முழுவதும் படிந்த பிறகு, மின்னழுத்தத்தை உயர்த்தினால் செம்பு படியத் தொடங்கும்.

தள விளைவு (Polarisation)

பிளாட்டினத் தகடுகளைப் பயன்படுத்தி மின்பகு பொருள் கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்தால், மின்முனைகளில் உலோகம் படிகிறது; அல்லது வாயு வெளியாகிறது. ஆகையால் படியும்

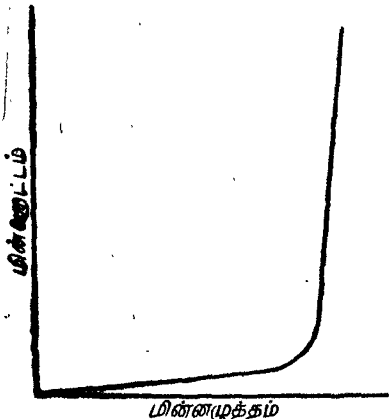
உலோகம் அல்லது வெளிப்படும் வாயு இவைகளின் தன்மைகளைப் பொறுத்து மின்முனைகள் ஓரளவு மின்னழுத்தம் கொள்கின்றன. இச் சூழ்நிலையில் மின்முனைகள் தளவிளைவுக்குட்பட்டிருக்கின்றன என்று சொல்வது வழக்கம். மின்பகு பொருளுடன்கூட இவைகளும் சேர்ந்து வோல்ட்டா செல் அமைப்பை உண்டாக்குகின்றன. இதனாலுண்டாகும் மின்னழுத்தத்திற்குத் தளவிளைவு மின் இயக்க விசை (Polarization Electromotive Force) என்பெயர். இது மின்பகுப்புக்குப் பயன்படும் மின்னோட்ட திசைக்கு எதிர்த்திசையில் செயல்படும். ஹைட்ரஜன் வாயு எதிர் மின்முனையிலும், ஆக்ஸிஜன் வாயு நேர் மின்முனையிலும் வெளியேறும்பொழுது உண்டாகும் தளவிளைவுகளை, ஆக்ஸிஜனேற்றியை எதிர் மின்முனையைச் சுற்றிலும், ஆக்ஸிஜனிறக்கியை நேர்மின்முனையைச் சுற்றிலும் எடுத்துக் கொள்வதால், நீக்கிவிடலாம். இவ்வகைப் பொருள்கள் தளவிளைவு நீக்கிகள் (depolarizers) எனச் சொல்லப்படும். லெக்லாஞ்ச் (Leclanche) செல் அமைப்பில் மாங்கனீஸ் டைஆக்சைடு தளவிளைவு நீக்கியாகப் பயன்படுகிறது.

மின்பகுப்பு வினையில் விளைபொருள்கள் மின்முனையில் படிவதால்மட்டும் தள விளைவுகள் உண்டாவதில்லை. மின்முனைகளைச் சுற்றிக் கரைசல்களின் அடர்வு மாற்றங்களினாலும் தள விளைவு உண்டாகலாம். செம்பு மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி காப்பர் சல்ஃபேட்டு கரைசலை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, நேர் மின்முனையில் செம்பு கரைந்து, எதிர் மின்முனையில் படிகிறது. இக்காரணத்தால் இரு மின்முனைகளைச் சுற்றிலும் காப்பர் சல்ஃபேட்டின் அடர்வு சமமாயிருக்க முடியாது. ஆகையால் காப்பர் சல்ஃபேட்டு அடர்வு செல் அமைப்பு உண்டாகி, அதன் மின் இயக்க விசை, மின் பகுப்புக்குப் பயன்படுத்தப்படும் மின்னோட்டத்தை எதிர்த்துச் செயல்படும். இதற்குப் பெயர் அடர்வு தளவிளைவு என்பதாகும். கரைசலை வேகமாகக் கலக்குவதால் இவ்வகையான தளவிளைவுகளை அறவே ஒழிக்கலாம்.

மின்பகு பொருள்களின் பிரிகை அழுத்தம்
(Decomposition Potential)

நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்திலமிழ்ந்திருக்கும் பிளாட்டின மின்முனைகள் வழியாகச் சுமார் 0·5 வோல்ட் மின்னழுத்தத்தைச் செலுத்தினால், மின்னோட்டம் கரைசல் வழியாகச் செல்கிறது.

இரு மின்முனைகளிலும் குறைந்த அளவு ஹைட்ரஜன் அயனி களும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும் மின்னிறக்கப்படுவதால் வெளியிலிருந்து செலுத்தப்படும் மின்னோட்டத்திற்குச் சமமானதும் எதிராகவுமுள்ள தளவிளைவு மின்னியக்க விசை யுண்டாகி, செலுத்தப்படும் மின்னோட்டம் பூஜ்யமாகி விடுகிறது. வெளியிலிருந்து செலுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்தின் அளவை உயர்த்திக் கொண்டேபோனால், பாய்ந்து செல்லும் மின்னழுத்தத்தினளவும் சிராகக் கூடிக் கொண்டே போய், ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பையடையும் பொழுது செலுத்தப்படும் மின் இயக்க விசையுடன் கூட, பாய்ந்து செல்லும் மின்னோட்டத்தின் அளவும், திடீரென உயருகிறது. இவ்விதம் மின் பகுப்புச் செய்யும் மின்னோட்டம் திடீரென உயரத் தொடங்கும் நிலையில் செலுத்திக்கொண்டிருக்கும் மின் இயக்க விசைக்குக் கரைசலி லுள்ள மின்பகு பொருளின் பிரிகை மின்னழுத்தம் (decomposition potential) எனப்பெயர். மின்னோட்டத் திறனையும், செலுத்திக்கொண்டிருக்கும் மின் இயக்க விசையையும் அச்சு களாக்கி வரைந்தால், படத்தில் காட்டியுள்ளபடி வரைகோடு கிடைக்கும் (படம் 100). நாக அயனிகள், குளோரைடு அயனி கள் இவைகளின் அடர்வு ஓர் அலகு அளவுள்ளதாயுள்ள கரைசலில், நாககுளோரைடு உப்பின் பிரிகை மின்னழுத்தம் கீழே தரப்பட்டிருக்கிறது.



படம்-100

$$+\,1{\cdot}3594 - (-0{\cdot}7618) = 2{\cdot}1212 \text{ வோல்ட்.}$$

இங்கு + 1·3594 என்பது, நார்மல் குளோரைடு மின் முனையின் படித்தர மின்னழுத்தமாகும். — 0·7618 என்பது நார்மல் நாக மின்முனையின் படித்தர மின்னழுத்தமாகும்.

வெவ்வேறு உலோகங்களை, அவைகளின் உப்புக் கரைசல் களில் மின் முனைகளாக அமிழ்த்தும்பொழுது, சென்ற அத்தி யாயத்திலுள்ள படித்தர மின்முனையழுத்தப் பட்டியலில் கண்ட படி வெவ்வேறு மதிப்புள்ள மின்முனையழுத்தங்களை அவைகள் கொள்வதால் ஒரே உலோக எதிர் அயனியையும் வெவ்வேறு நேர் அயனிகளையும் கொண்ட உப்புகளின் பிரிகை மின்னழுத்தம்

வெவ்வேறாயிருக்கும். கீழ்க்கண்ட பட்டியலில் இவ்விவரத்தைக் காணலாம்.

பிரிகை மின்னழுத்தம்

	வோல்ட்கள்		வோல்ட்கள்
நாக சல்ஃபேட்டு ...	2·55	காப்பர் சல்ஃபேட்டு ...	1·49
நிக்கல் சல்ஃபேட்டு ...	2·09	சில்வர் நைட்ரேட்டு ...	0·70
லெட் நைட்ரேட்டு ...	1·52	சல்ஃபூரிக் அமிலம் ...	1·67

பிரிகை மின்னழுத்தத்தை இரு கூறுகப் பிரிக்கலாம். ஒவ்வொரு மின்முனை வழியாகவும் செலுத்தப்பட வேண்டிய மின்னழுத்தத்தின் கூட்டுத் தொகைதான் பிரிகை மின்னழுத்தமெனப்படும். நாகபுரோமைடு உப்புக் கரைசலைத் தொடர்ந்து மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, எதிர் மின்முனையில் செலுத்தப்படவேண்டிய மின்னழுத்தத்தினளவு $Zn \mid ZnBr_2$ (கரைசல்) அரை செல்லின் மின்னழுத்தத்தைவிடச் சற்று அதிகமாகவும், நேர் மின்முனையில் செலுத்தப்பட வேண்டிய மின்னழுத்தத்தினளவு $ZnBr_2$ (கரைசல்) $\mid Br_2\, Pt$ அரை செல்லின் மின்னழுத்தத்தை விடச் சற்று அதிகமாகவும் இருக்க வேண்டும். எந்த மின்முனையிலும் செலுத்தப்பட வேண்டிய மின்னிறக்க மின்னழுத்தம் (discharge potential) அல்லது படியவைக்கும் மின்னழுத்தம் (deposition potential) என்று சொல்லப்படுவது, அம் மின்முனையில் தொடர்ந்து பொருள் படிவது அல்லது அயனிகள் மின்னிறக்கப்படுவது தொடங்குவதற்கு வேண்டிய மின்னழுத்தமாகும். கரைசலிலுள்ள மின்முனையில் படியும் பொருளின் மீள்தன்மையுள்ள மின்னழுத்தத்தின் (reversible potential) மதிப்பும் மேலே சொன்ன மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பும் சமமாயிருக்கும். சில மின்பகு பொருள் கரைசல்களில், நேர் அயனிகள் எளிதில் மின்னேற்றமடையாமல் இதற்குச் சமானமான மற்றொரு விளை நிகழ்கிறது; அதாவது உலோகத்தாலான நேர் மின்முனை கரைந்துவிடுகிறது. ஆகவே சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலை சில்வர் மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது நேர் மின்முனையில் நிகழும் விளை நைட்ரேட்டு அயனிகள் மின்னிறக்கப்படுவது அல்ல. ஆனால், வெள்ளி உலோகம் கரைந்து சில்வர் அயனிகளாகக் கரைசலில் செல்கிறது. சில்வர் நைட்ரேட்டு மீள் மின்னழுத்தத்தைவிட இங்கு நேர்மின்முனையில் செலுத்தப்படவேண்டிய மின்னழுத்தம் சற்று அதிகமாயிருக்கிறது.

ஆனால், எதிர் மின்முனையில் ஹைட்ரஜன் அயனி மின்னிறக்கப்பட்டு ஹைட்ரஜன் வாயுவாக மாறும்பொழுதும், ஹைட்ராக்சில் அயனி, நேர் மின்முனையில் மின்னிறக்கப்பட்டு, ஆக்ஸிஜன் வாயுவாக மாறும்பொழுதும் சிக்கல்கள் உண்டாகின்றன. எல்லா நீர்க் கரைசல்களிலும் ஒரு வா. ம. அழுத்தத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் வாயு மின்முனை, ஆக்ஸிஜன் வாயு மின்முனையாக இரு மின்முனைகளைக் கொண்ட மீள்தன்மையுள்ள செல்லின் மின் இயக்க விசையினளவு 1·2 வோல்ட் ஆகும். ஆகையால் ஹைட்ரஜன் அயனிகளும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளும், மீள்தன்மையுடன் மின்னிறக்கம் செய்யப்பட்டால், அமிலம் அல்லது காரத்தின் பிரிகை மின்னழுத்தத்தினளவு 1·2 வோல்ட்கள் இருக்கவேண்டும். பிளாட்டின உலோகத்தை நேர் எதிர் மின்முனைகளாகப் பயன்படுத்திச் செய்த பரிசோதனைகளின் முடிவுகளைக் கீழ்க்கண்ட பட்டியலில் காணலாம்.

அமில, காரக் கரைசல்களின் பிரிகை மின்னழுத்தம்
(Decomposition Voltage of Aqueous Solutions of Acids and Bases)

அமிலங்கள்	வோல்ட்	காரங்கள்	வோல்ட்
நைட்ரிக்	1·69	அமோனியா	1·74
சல்ஃப்யூரிக்	1·67	சோடியம்ஹைட்ராக்சைடு	1·69
பெர்குளோரிக்	1·65	பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு	1·67

ஒவ்வொரு வகையிலும் ஹைட்ரஜனும், ஆக்ஸிஜனும் வாயுவாக அதற்குரிய மின்முனைகளில் வெளிப்படுகின்றன.

அமிலங்கள் காரங்கள் இவைகளின் கரைசல்களில், பிரிகை மின்னழுத்தங்கள் 1·2 வோல்ட் அளவிலிருந்து மாறுபடுவதும் ஆனால் 1·7 வோல்ட் அளவாக திட்டமாயிருப்பதும் பட்டியலிலிருந்து தெரிகிறது. ஆகவே, எல்லா அமிலங்களிலும் காரங்களிலும் பிளாட்டின நேர் மின்முனை, எதிர் மின்முனையாகிய இரு மின்முனைகளிலும் தளவிளைவின் மதிப்பு 0·5 வோல்ட் எனத் தெரிகிறது. ஆயினும் மின்முனை உண்டாக்கப் பயன்படுத்தப்படும் பொருளின் தன்மைகளைப் பொறுத்து இத் தளவிளைவின் மதிப்பு அமையும்.

மின்முனைகள் தாக்குதலுக்குள்ளாகாமலிருப்பின், ஒரு குறிப்பிட்ட மின்முனை உண்டாக்கப் பயன்படும் பொருளின் பிரிகை மின்னழுத்தம் பல அமிலங்களுக்கும் காரங்களுக்கும் சமமா

யிருக்கும். இம் முடிவைக் கொண்டு பார்க்கும்பொழுது எல்லா நீர்க் கரைசல்களிலும் நேர் மின்முனை, எதிர் மின்முனை ஆகிய இரு மின்முனைகளிலும் நிகழும் மின்பகுப்புச் செயல்கள் முழுதும் ஒத்திருக்கின்றன என்பது தெரிகிறது. நீர் சிதைவடைவதுதான் இவ்வினைகளெல்லாவற்றிற்கும் பொதுவானது. ஹைட்ரஜன் அயனிகள் எதிர் மின்முனையில் மின்னிறக்கப்பட்டு ஹைட்ரஜன் வாயுவாகவும், ஹைட்ராக்சில் அயனிகள் நேர்மின்முனையில் மின்னிறக்கப்பட்டு ஆக்ஸிஜன் வாயுவாகவும் வெளியேறுகின்றன.

மிகை மின்னழுத்தம் (Over Voltage)

முன் பகுதியில் கூறியுள்ளபடி ஹைட்ரஜன வாயுவும் ஆக்ஸிஜன் வாயுவும் வெளியேறும் கரைசலின் பிரிகை மின்னழுத்தம், நேர் மின்முனை எதிர் மின்முனையாகிய இரு மின் முனைகளின் தன்மைகளைப் பொறுத்திருக்கும். பொதுவாக, ஒவ்வொரு மின்முனையும் தளவிளைவடைகிறது. இத் தளவிளைவின் மின்னழுத்த மதிப்பு, கணக்கிடப்பட்ட மீள்தன்மையுள்ள மின்னழுத்த மதிப்பைவிடச் சற்று அதிகமாயுள்ளது. இவ் வேறுபாட்டின் மதிப்பு, உலோகம் நேர் மின்முனை அல்லது எதிர் மின்முனையாகப் பயன்படுகிறதா என்பதைப் பொறுத்தும் அவ்வுலோகத்தின் தன்மையைப் பொறுத்துமிருக்கும். ஒரு மின்முனையில் வாயு வெளியேறுவதற்கு வேண்டிய மின்னழுத் தத்திற்கும் அதே கரைசலில் அறிமுறையில் கணக்கிடப்பட்ட மீள்தன்மையுள்ள மின்னழுத்தத்திற்குமுள்ள வேறுபாடு தான் மிகை மின்னழுத்தமாகும். ஹைட்ரஜன் வாயுவும் ஆக்ஸிஜன் வாயுவும் வெளியாகும் எதிர் மினமுனை நேர் மின் முனையாகிய இரு மின்முனைகளின் மின்னழுத்தங்களைத் தனித் தனியே அளந்து, இம் மதிப்பிலிருந்து அதே கரைசலில் அறிமுறையில் கணக்கிடப்பட்ட மீள்தன்மையுள்ள மின் னழுததத்தின் மதிப்பைக் கழித்தால், எதிர் மின்முனை மிகை மின்னழுத்தம் (cathodic over voltage) நேர் மின்முனை மிகை மின்னழுத்தம் (anodic over voltage) ஆகியவைகளை உறுதி செய்யலாம். ஆகையால் கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது :

$$\text{செய்முறையில் கண்ட பிரிகை மின்னழுத்தம்} = \text{அறிமுறையில் கணக்கிடப்பட்ட பிரிகை மின்னழுத்தம்} + \text{நேர்மின் முனை மிகை மின்னழுத்தம்} + \text{எதிர் மின்முனை மிகை மின்னழுத்தம்}$$

மற்றும், மிகை மின்னழுத்தமில்லாமலிருப்பின், செய்முறை யில் கண்டதும் அறிமுறையில் கணக்கிட்டதுமான பிரிகை மின்னழுத்தம் சமமாயிருக்கும்.

பளபளப்பான பிளாட்டின மின்முனைகளைப் பயன்படுத்தி N சல்ஃபூரிக் அமிலத்தை மின்பகுப்புச் செய்யும்பொழுது, எதிர் மின்முனையில் ஹைட்ரஜனின் மிகை மின்னழுத்தம் குறைவாயிருக்கிறது (சுமார் 0·03 வோல்ட்). ஆனால், நேர்மின் முனையில் ஆக்ஸிஜன் வாயுவின் மிகை மின்னழுத்தம் கூடுதலாக இருக்கிறது (சுமார் 0·44 வோல்ட்). செய்முறையில் கண்ட பிரிகை மின்னழுத்தமான 1·7 வோல்ட் என்பது, அறிமுறை பிரிகை மின்னழுத்தமான 1·2 வோல்ட் + மிகை மின்னழுத்தங்களான 0·03 + 0·44 = 1·67 வோல்ட் ஆகிறது.

மற்றும் சில குறிப்பிடத்தக்க மிகை மின்னழுத்த மதிப்புகளைக் கீழ்வரும் பட்டியல் காட்டுகிறது.

ஹைட்ரஜன் வாயு, சில்வர் எதிர்மின்முனையில்	0·15 வோல்ட்
ஹைட்ரஜன் வாயு, நாக எதிர் மின்முனையில்	0·70 வோல்ட்
ஹைட்ரஜன் வாயு, மெர்க்குரி எதிர் மின்முனையில்	0·78 வோல்ட்
ஆக்ஸிஜன் வாயு, பிளாட்டின நேர் மின்முனையில்	0·31 வோல்ட்
ஆக்ஸிஜன் வாயு, கோல்ட் நேர்மின் முனையில்	0·53 வோல்ட்
குளோரின் வாயு, மெருகிடப்பட்ட பிளாட்டின நேர் மின்முனையில்	0·7 வோல்ட்

உலோக அயனிகளின் மிகை மின்னழுத்தம் எப்பொழுதும் சிறிய அளவிலிருப்பதால், அவைகளை மின்னிறக்கம் செய்யத் தேவைப்படும் மின்னழுத்தமும், உலோகத்தின் மின்முனையழுத்தமும், அனேகமாகச் சமமாயிருக்கின்றன. அலோக அயனிகளை மின்னிறக்கம் செய்யத் தேவைப்படும் மின்னழுத்தத்தின் மதிப்பு, மின்முனையின் தன்மையைப் பொறுத்துப் பெருமளவு மாறுபடுவதால் மின்முனையினழுத்தமும் மாறுபடுகிறது.

மிகைமின்னழுத்தம் தோன்றுவதன் காரணத்தைச் சரியாக விளக்க முடியவில்லை. அணுக்கள் கூடி வாயு மூலக்கூறுகளாக வெளியேறும் வினை தாமதமாக நடப்பது இதற்கு ஒரு காரணமாக இருக்கலாம். ஏனெனில், இவ்வினைக்கு, உலோக மின்முனை, வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுவதில்லை.

செயலறுநிலை (Passivity)

அயம், நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் வினைபுரிந்து, அதன் நைட்ரேட்டு உப்பையும், நைட்ரஜன் ஆக்சைடுகளையும் கொடுக்கிறது. ஆனால் முதலில், உலோகத்தை அடர்ந்த நைட்ரிக்

அமிலத்தில் அமிழ்த்திஞல், பிறகு அது நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. இதே விதமாக, குரோமியம், நிக்கல் போன்ற உலோகங்களும் செயல்படுகின்றன. உலோகம் செயலற்ற நிலையை அடைகிறது. இங்கு விவரித்த நிகழ்ச்சிக்குப் பெயர் வேதிச் செயலற்ற நிலை (Chemical Passivity) என்பதாகும். ஆணியால் உலோகத் தளத்தில் கீறிஞலும், சுத்தியாலடித்தாலும், அல்லது மினபகுபொருள் கரைசலில் அமிழ்த்தி பிளாட்டினக் கம்பிகொண்டு தொட்டாலும், செயலற்ற நிலையிலுள்ள உலோகம் மீண்டும் செயலுறு நிலைக்கு மாறுகிறது.

அயத்தைப் போன்ற ஓர் உலோகத்தின் வழியாக மின்ளேட்டத்தைச் செலுத்துவதன்மூலமாகவும் அதைச் செயலறு நிலைககு மாற்றலாம். உலோக அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் அவ்வுலோகத்தை எதிர் மின்முனையாகப் பயன்படுத்தி நிகழ்த்தும் மினபகுப்பு வினையில் உலோகம் கரையும். அயம அலலது குரோமியம போன்ற உலோகங்களை எதிர் மின்முனையாக்கி இவ்வுலோக அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் மினளேட்டத்தைச் செலுத்திஞல், மின்பகுப்பு நிகழ்வதற்குத் தேவைப்படும் மினனழுத்தத்தின் அளவு மிக அதிகமாயிருக்கிறது. மின்ளேட்டத் திறனே மேலும் அதிகப்படுத்திஞல் உலோகம் கரைவது நிலைறுவிடுகிறது. மற்றும் நேர் மின்முனே மின்னழுத்தம் திடீரென உயர்ந்து, மின சுற்று வழியாகச் செல்லும மின்ளேட்டத்தின் அளவு குறைந்துகொண்டுவிடுகிறது. மேலும் மினளேட்டத் திறனைக் கூட்டிஞல், உலோகம் கரைவதில்லை. ஆஞல், ஹைட்ரஜன் வாயு வெளியேறுகிறது. உலோகம் தாக்குதலுக்குட்படாத மின்முனையாகச் செயல்படுகிறது. அயம் அல்லது குரோமியம ஆகிய உலோகங்களை மின்பகு முறையில் படிய வைககும்பொழுதும் இதே விதமான மாறுதல்கள் நிகழ்கின்றன. இப்பொழுது மின்ளேட்டத் திறனைச் சீராகக் குறைததால் முன்பு செயலறு நிலைக்கு மாறிய அதே சூழ்நிலையில் இப்பொழுது உலோகம் செயலறு நிலைக்கு மாறுவதில்லை. ஆகையால் இது ஒரு மீளாத்தன்மையுள்ள நிகழ்ச்சியாகும் (irreversible phenomenon). இப்பொழுது மின்ளேட்டத் திறனை மேலும் குறைத்தால், உலோகம் எப்பொழுதும்போல் இயல்பான முறையில் செயலபடுகிறது. எவ்விதமான சிக்கலுமில்லாமல் கரைகிறது. செயலறு நிலையிலுள்ள இரும்புத் துண்டை, மின்பகுப்பு வினையில் எதிர் மின்முனையாகப் பயன்படுத்திஞல் மீண்டும் செயலறு நிலைக்கு மாறுகிறது.

கண்ணுக்குத் தெரியாத மென்படலமாக உலோக ஆக்சைடு உலோகப் பரப்பின்மேல் படிவதால, உலோகப் பரப்புக்கும்

அமிலத்துக்கும் தொடர்பில்லாமல், அல்லது உலோகப் பரப்பை மின்முனையாகச் செயல்படாமல் தடுப்பதுதான் செயலறு நிலைக்கு மாறுவதன் காரணமாகும். இவ்விதமான மென்படல ஆக்சைடுகள் உலோக மின்முனையின்மேல் படிந்திருப்பதைப் பல சோதனைகள்மூலமாகக் கண்டறிந்திருக்கிறார்கள். உண்மையில் இவான்ஸ் என்னும் விஞ்ஞானி, உலோகத்தை நீர்த்த அமிலத்தில் மிகக் கவனமாகக் கரைத்து, மேலுரையான ஆக்சைடு மென்படலத்தைத் தனியாகப் பிரித்துக் காட்டினார்.

உலோகங்கள் துருப்பிடித்தல் (Corrosion of Metals)

உலோகத்தின் புறப்பரப்பு, அதைச் சூழ்ந்துள்ள வாயு அல்லது திரவ ஊடகத்தின் (medium) காரணமாக எளிதில் சீர்கேடுற்ற நிலையடைகிறது. காற்றில் அல்லது நீரில் கரைந்துள்ள வேதிப் பொருள்களும் உலோகமும் இணைந்து வேதி மாற்றங்களேற்படுவதால்தான் இம் முடிவுண்டாகிறது. சூழ்ந்துள்ள ஊடகத்தின் காரணமாக உலோகம் வேதி மாற்றத்தால் சீர்கேடுற்ற நிலையடைவதைத் துருப்பிடித்தல் எனச் சொல்கிறோம்.

வாயுக்களுடன் சேர்ந்திருக்கும்பொழுது உலோகங்கள் துருப்பிடிக்கின்றன. நீர் போன்ற திரவங்கள் மற்றும் அதில் கரைந்துள்ள வேதிப் பொருள்களின் காரணமாக உலோகம் சீராகக் கரைந்து, அதனுட்புறத்தில் சீர்கேடு அடைகிறது. பொருத்தமான உலோகச் சேர்மங்களான ஆக்சைடுகள், சல்ஃபைடுகள், காரத்துவமுள்ள கார்பனேட்டுகள் முதலியவைகளை உலோகத்தின் புறப்பரப்பில் பூசுவதனால் இச்சேர்மங்கள் மெல்லிய படலமாக நின்று துருப்பிடிக்காது பாதுகாக்கின்றன.

தூய்மையான உலோகங்கள் பெரும்பாலும் துருப்பிடிப்பதில்லை. அயம் போன்ற உலோகங்கூட மிகத் தூய்மையான நிலையிலிருப்பின் துருப்பிடிக்காது. ஆனால், சாதாரணமாக வியாபார முறையில் பயன்படும் உலோகங்களிலெல்லாம் வேறு பொருள்கள் சிறிதளவு கலந்திருப்பதால் எளிதில் துருப்பிடித்துவிடுகின்றன. உலோகத்துடன் சேர்ந்திருக்கும் மாசு பொருள்கள் எவ்விதமாகத் துருப்பிடித்தலைத் தூண்டுகின்றன என்பதைப் பார்ப்போம். ஓர் அலுமினிய ஆணியைச் செப்புத் தகட்டில் அறைந்திருப்பதாகக் கொள்வோம். எல்லாத் திடப் பொருள்களும் தங்களுடைய புறப்பரப்பில் நீராவியைக் காற்றிலிருந்து கவர்ந்துகொள்வதைப் போலவே அலுமினியம், செம்பு ஆகிய

உலோகங்களும் நீராவியைக் கவருவதனால், அவைகளின் புறப் பரப்பில் மெல்லிய படலமாக நீர் படிகிறது. நீர் மிகக் குறைந்த அளவில் ஹைட்ரஜன் மற்றும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளாகப் பிரிகிறது. மேலும் நீரில் கார்பன் டைஆக்சைடு கரைந்து கார்பானிக் அமிலமுண்டாகி, அதுவும் பிரிவதனால், ஹைட்ரஜன் அயனிகளும், பை கார்பனேட்டு அயனிகளும் உண்டாகின்றன.

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

ஆகவே, செம்பும் அலுமினியமும், H^+, OH^-, HCO_3^- ஆகிய அயனிகளைக் கொண்ட கரைசலில் அமிழ்ந்திருப்பதாகக் கொள்ளலாம். இச் சூழ்நிலையில், அலுமினியம் எதிர் மின்முனையாகவும், செம்பு நேர் மின்முனையாகவும் உள்ள மின்னோட்டமுண்டாக்கும் செல் அமைப்பு உருவாகிறது. இரு உலோகங்களும் ஒன்றுக்கொன்று நெருங்கியிருப்பதால் செல்லமைப்பு குறுக்குச் சுற்று (short circuit) செய்யப்பட்டு, தொடர்ந்து செயல்பட்டுக்கொண்டிருக்கிறது. அதாவது அலுமினிய உலோகம் தொடர்ந்து அலுமினிய அயனிகளைக் கரைசலில் செலுத்திக்கொண்டிருக்கிறது. எலெக்ட்ரான்கள், செம்பு மின்முனைக்குச் சென்று அதன் புறப்பரப்பில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளை மின்னிறக்கம் செய்கின்றன. கரைசலிலுள்ள அலுமினிய அயனிகள் ஹைட்ராக்சில் அயனிகளுடன் கலந்து அலுமினியம் ஹைட்ராக்சைடு சேர்மமுண்டாகி, அலுமினிய உலோகத்தின்மேல் படிகிறது. இவ் வினைகளைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன :

$$2Al - 6e \longrightarrow 2Al^{+++}$$

$$6H^+ + 6e \longrightarrow 3H_2$$

$$2Al^{+++} + 6OH^- \longrightarrow 2Al(OH)_3$$

இவ்விதமாக அலுமினியம் துருப்பிடித்தல் வேகமாக நடைபெறுகிறது. அயம் போன்ற உலோகம் அதைவிடக் குறைந்த செயல் திறமுடைய உலோகமான செம்பைப் போன்ற உலோகத்துடன் ஒருங்கிருக்கும்பொழுது எப்படித் துருப்பிடித்தல் நிகழ்கிறது என்பதை ஆராய்வோம். இரு இணைதிறன்களைக் கொண்ட ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை அயம் கரைசலுக்குள் செலுத்த இவ்வயனிகள் கரைசலிலுள்ள ஹைட்ராக்சில் அயனிகளுடன் இணைந்து ஃபெர்ரஸ் ஹைட்ராக்சைடு சேர்மமாக மாறுகின்றன. அதே நேரத்தில் எலெக்ட்ரான்கள் செம்பு மின்முனைக்குப் பாய்ந்து சென்று அம் மின்முனையின் புறப்பரப்பில் ஹைட்ரஜன் அயனிகளை மின்னிறக்கம் செய்துவிடுகின்றன. காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜன், நீர் ஆகியவைகள் ஃபெர்ரஸ் ஹைட்ராக்சைடை

ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து விடுகின்றன. ஆகவே, இவ்விருவகைகளிலும், அலுமினியமும் அயமும் அவைகளைவிடக் குறைந்த செயல்திறனுடைய உலோக மான செம்புடன் இருப்பதால் துருப்பிடிக்கின்றன. வியாபார முறையில் பயன்படும் உலோகங்களில் வேறு பல உலோகங்கள் எப்பொழுதும் சிறு அளவில் கலந்திருப்பதால், அவைகள் மேற் சொன்ன உதாரணங்களில் செம்பு எப்படிச் செயல்படுகிறதோ அதேவிதமாகச் செயல்பட்டு, உலோகங்களைத் துருப்பிடிக்க வைக்கின்றன.

தூய்மையான நாகத் துண்டுகளைக் கொண்ட அமிலக் கரை சலில் சிறிது காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்தால் இதே காரணத்தால்தான் வினை செயல்படுகிறது. நாகம், செம்பை இடப்பெயர்ச்சி செய்து, நாகத்தின் புறப்பரப்பில் செம்பு மெல்லிய படலமாகப் படிகிறது. இதன் முடிவாக, நாகமும் செம்பும் மின்முனைகளாகச் செயல்படும் செல் அமைப்பு உருவா கிறது. ஆகையால் செம்புப்படலம் படிந்த நாகத்துண்டு, அமிலத்திலிருந்து ஹைட்ரஜன் வாயுவை இடப்பெயர்ச்சி செய்கிறது. ஆனால், இங்கு ஹைட்ரஜன் வாயு செம்பு உலோகப் புறப்பரப்பிலிருந்துதான் வெளியாகிறது; நாக உலோகப் பரப்பிலிருந்தன்று. சாதாரணமாக வியாபார முறையில் பயன்படும் நாக உலோகத் துண்டுகள் இவ்வகையில்தான் செயல்படுகின்றன.

தனிமங்களை அவைகளின் படித்தர மின்முனை மின்னழுத் தங்களைக் கொண்டு செயல்திறன் குறையும் வரிசையில் அடுக் கினால் வரிசையில் மேல்புறத்திலுள்ள தனிமங்கள் எளிதில் துருப்பிடிக்கும் நிலையிலிருக்குமென எதிர்பார்க்கலாம். உண்மை யில் எப்பொழுதும் இப்படி நடப்பதில்லை. உதாரணமாக அலு மினிய உலோகம் வரிசையில் மேல்புறத்திலிருப்பினும் எளிதில் துருப்பிடிப்பதில்லை. அலுமினிய ஆக்சைடு சேர்மம் மெல்லிய படலமாக அலுமினிய உலோகத்தின் புறப்பரப்பை மறைத்துக் கொண்டு நின்று, சுற்றுப்புறத்திலிருந்து அலுமினிய உலோ கத்தைக் காப்பாற்றுகிறது. இப்படலத்தை ஏதாவது வழியி லழித்தால் உலோகம் எளிதில் துருப்பிடிக்கத் தொடங்குகிறது.

உலோகப் புறப்பரப்பில் துருப்பிடிப்பதைத் தவிர்க்கப் பல முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. எண்ணெய்ப் பூச்சு (oil paint), எண்ணெய் மெருகு (varnish), எனாமல் (enamel), வேறோர் உலோகத் தின் மெல்லிய படலம் ஆகிய பல வழிமுறைகளைப் பயன்படுத்தி, உலோகங்களின் புறப்பரப்பு, சுற்றுப்புறங்களுடன் நேரடியாகத்

தொடர்பு கொள்ளாமல் எளிய முறையில் பாதுகாக்கலாம். இம் முறைகளின் முடிவில் சொல்லப்பட்டிருக்கும் வேறோர் உலோகத்தின் மெல்லிய படலத்தால் பாதுகாக்கும் முறை சிறப்பு மிக்கதாகும். உலோகத்தின் புறப்பரப்பில் முதலில் துருப்பிடித்தல் தொடங்குவதால் மெல்லிய படலமாகவுள்ள உலோகப் பூச்சு கெட்டியாக அமர்ந்திருக்கும்வரைதான் அது துருப்பிடித்தலைத் தவிர்க்க முடியும். ஆனால், இப்படலத்தில், கோடுகள், விரிவுகள் முதலியன ஏற்பட்டால் இவ்விடங்களில் முதலில் துருப்பிடித்தல் வேகமாகத் தொடங்கிவிடும். வெள்ளீயம் பூசப்பட்ட அயத்தகடு இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். வெள்ளீயப் படலம் கெட்டியாக அமர்ந்திருக்கும்வரை எளிதில் சீர்கேடு அடையாமல் உள்ளிருக்கும் அய உலோகப் புறப்பரப்பை நன்கு பாதுகாக்கிறது. ஆனால், படலத்தின் கெட்டித்தன்மை அழிந்து அல்லது சிறு இடைவெளிப் புள்ளிகளேற்பட்டால், நீர் அவைகளின் ஊடேசென்று, வெள்ளீயமும் அயமும் மின்முனைகளாகச் செயல்படும் செல் அமைப்பு உருவாகிறது. இடைவெளிப் புள்ளிகளின் வழியாக அயப் புறப்பரப்பிலிருந்து, எலெக்ட்ரான்கள் கிளம்பி வெள்ளீயத்துடன் கலப்பதால் ஹைட்ரஜன் அயனிகள் மின்னிறக்கம் செய்யப்படுகின்றன. ஃபெர்ரஸ் அயனிகளை அயம் மேலும் மேலும் கரைசலுக்குள் செலுத்துவதால் சீர்கேடுற்று துருப்பிடிக்கிறது. ஆகையால் புறப்பரப்பில் வெள்ளீயம் பூசப்பட்ட அயத்தகடு வெள்ளீயப் படலத்திற்குச் சிறிது குந்தக மேற்பட்டாலும் பூச்சுப் பூசாத நிலையிலுள்ள அயத்தகட்டைவிட அதிவேகமாகத் துருப்பிடிக்கிறது. பாதுகாக்கப்படும் உலோகத்தைவிடப் படித்தர மின்னழுத்த வரிசையில் மேற்புறத்திலுள்ள உலோகத்தைப் பாதுகாக்கும் பூச்சாகப் பயன்படுத்தினால் துருப் பிடிக்கும் முறை வேறு வழிகளில் செயல்படுகிறது. உதாரணமாக அயத்தின்மேல் நாகத்தைப் பூசுவதை எடுத்துக்கொள்வோம். மேல்பூச்சுக்குக் குந்தக மேற்பட்டால் மின்னோட்டத்தைக் கொண்ட செல் அமைப்பு இங்கும் உருவாகத்தான் செய்கிறது. ஆனால், எலெக்ட்ரான்கள் நாகத்திலிருந்து அயத்துக்குச் செல்கின்றன. இதன் விளைவாக நாகம் சீர்கேடுற்று அயம் நல்ல நிலையிலிருக்கிறது. நாக உலோகப்பூச்சு முழுவதும் அழிவதற்கு நீண்ட காலமாவதால், அயம் அதுவரை பாதுகாக்கப்படுகிறது. இங்குக் காணும் விவரப்படி பார்த்தால் ஓர் உலோகப் புறப்பரப்பைத் துருப் பிடிக்காமல் காப்பதற்கு அதைவிட அதிகமான செயல் திறனுள்ள உலோகத்தைக் கொண்டு பூசுவதுதான் சரியான முறை என்றும் அதைவிடக் குறைவான செயல்திறனுள்ள உலோகத்தைக் கொண்டு பூசுவது சரியல்ல என்றும் தெரிகிறது.

16. வெப்ப இயக்க இயல்
(Thermodynamics)

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதி
(First Law of Thermodynamics)

ஆற்றல் (Energy)

ஒரு பொருளின் (body) ஆற்றலென்பது அதன் வேலை செய்யும் திறனாகும். ஆற்றல் பல வகைகளில் செயல்படுகிறது. அவையாவன: (1) நகர்ந்துகொண்டிருக்கும் பொருளின் இயக்க ஆற்றல் (kinetic energy). (2) அமைந்திருக்கும் பொருளின் இடத்தைப்பொறுத்த நிலை ஆற்றல் (potential energy). (3) வெப்ப நிலையால் அளக்கக்கூடிய வெப்ப ஆற்றல் (heat energy). (4) மின் ஆற்றல் (electrical energy). (5) வேதி ஆற்றல் (chemical energy). பௌதிக, வேதி செயல் முறைகள் நிகழும் பொழுது அனேகமாக எப்பொழுதும் ஆற்றல் மாற்றங்களும் உடன் நிகழ்கின்றன. இம் மாற்றங்களின் அடிப்படை விதிகளை ஆராய்வதன் வழியாக முக்கியமான முடிவுகளைக் கண்டிருக்கிறார்கள். ஆற்றலின் தோற்ற மாற்றங்களை ஆய்வு செய்வதுதான் வெப்ப இயக்க இயலின் தலைப்புப் பொருளாகும். வெப்ப இயக்க இயல் ஏதோ ஓரளவுக்குக் கோட்பாட்டியலானதாகத் (theoretical) தோன்றினும், அதன் இரு விதிகளையும் பயன்படுத்தி, பௌதிகம், வேதியியல், பொறியியல் ஆகிய விஞ்ஞானப் பிரிவுகள் வெகுவாக முன்னேறியிருக்கின்றன.

எல்லா வகையான ஆற்றல்களுக்கும் பரிமாணம் (dimension) பொருண்மை × (நீளம்)^2 × (நேரம்)$^{-2}$ (mass × length^2 × time^{-2}) என்பதுதான். எர்க், ஜோல், காலரி ஆகிய அலகுகளில்தான் எல்லா வகையான ஆற்றல்களும் குறிப்பிட்டுக் காட்டப்படுகின்றன. செ.மீ., கிராம், விநாடி (C. G. S) முறையில், ஆற்றலின் அலகு எர்க் ஆகும். இதன் மதிப்பு மிகக் குறைவாயிருப்பதால் நடைமுறையில் 10^7 எர்குகள் ஒரு ஜோல் எனக் கொள்ளப்படுகிறது.

மற்றெல்லா வகையான ஆற்றல்களும் முடிவில் வெப்ப ஆற்றலாக மாறும் போக்கை இயற்கையாகவே கொண்டிருக்கின்றன. வேதிவினைகளின் காரணமாக வேதி ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக மாறுகிறது. மின்தடை வழியாக மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்பொழுது மின் ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக மாறுவதைக் காண்கிறோம். உராய்வதனால் (friction) எந்திர ஆற்றல் (mechanical energy) வெப்ப ஆற்றலாக மாறுகிறது. ஆகையால், மற்ற ஆற்றல் வகையின் மதிப்புகளை வெப்ப ஆற்றல் அலகான காலரியில் குறித்தால், வசதியாக இருக்கும். ஜோல் என்னும் விஞ்ஞானியால் தொடங்கப்பட்ட சோதனைகளின் வழியாகக் கண்ட முடிவு வருமாறு: பொதுவாகத் திட்டமான அளவுள்ள எல்லா வகையான ஆற்றல்களும் குறிப்பாக எந்திர ஆற்றல், மின் ஆற்றல் ஆகிய இருவகையும் நிலைமாறி, திட்டவட்டமான காலரி மதிப்புள்ள வெப்ப ஆற்றலாக எப்பொழுதும் தோன்றுகின்றன. ஆகையால் வெப்ப ஆற்றலுக்கும் பிறவகையான ஆற்றல்களுக்கும் இடையே இம்மியும் பிசகாத தொடர்பு உள்ளது எனத் தெரிகிறது. இத்தொடர்புக்குப் பெயர் வெப்ப-எந்திர ஆற்றல் இணைமாற்று (Mechanical Equivalent of Heat) என்பதாகும். ஆகவே 1 காலரி என்பது 4·184 ஜோல்கள் என்றும் அல்லது $4{\cdot}184 \times 10^7$ எர்குகள் என்றும் கொள்ளப்படுகிறது.

ஆற்றலின் அழிவின்மை (Conservation of Energy)

வேறொரு மூலத்திலிருந்து சமானமான அளவு ஆற்றலைக் கொள்ளாமலே, முடிவில்லாமற் செயற்படத்தக்க இயக்கத்திற்கு (perpetual motion) தொடர்ச்சியாக எந்திர வேலையைப் பெறுதல் எனப் பெயர். இவ்வியக்கத்தைப் பெறுவதற்கு வெகு காலமாகவே பல வகையான முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. இம்முயற்சிகள் அத்தனையும் தோல்வி அடைந்ததன் காரணமாக ஆற்றலின் அழிவின்மைக் கொள்கை என்னும் கருத்து எல்லோராலும் ஒப்புக்கொள்ளப்படுகிறது. இக்கருத்தைப் பல வகையில் வெளியிடலாம். ஆற்றலை ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகைக்கு மாற்றலாமெனினும் அதை ஆக்கவோ அழிக்கவோ முடியாது என்பதுதான் இப் பலவகையான வெளியீட்டிலுமுள்ள ஒரே முடிவாகும். வேறு விதமாகச் சொன்னால், எப்பொழுது ஏதாவதொரு வகை ஆற்றலின் ஓர் அளவு தோன்றுகிறதோ அதே நேரத்தில் அதற்குச் சமானமான அளவுள்ள மற்றொருவகை ஆற்றல் மறைகிறது. புறத்திலிருந்து

நிறுத்தும் ஆற்றல் பெருவிடில் முடிவில்லாமற் செயற்படத்தக்க இயக்கம், மேற்சொன்ன கொள்கைக்கு ஒவ்வாது. ஏனெனில், அப்படி நடந்தால் ஆற்றலைத் தோற்றுவிக்க முடியும் என்னும் முடிவு உண்மையாகிவிடும். மற்றும் எந்திர ஆற்றல் மின் ஆற்றல் ஆகிய இருவகை ஆற்றல்களும் வெப்ப ஆற்றலுக்குச் சமானமான அளவாயுள்ளன என்று ஜோல் மற்றும் பல விஞ்ஞானிகள் கண்ட முடிவு, இக் கருத்தின் அடிப்படையைத் தான் கொண்டிருக்கிறது.

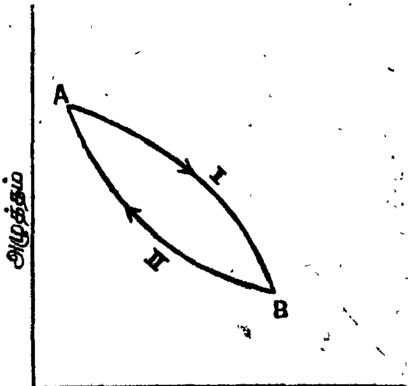
ஆற்றலின் அழிவின்மை விதி என்பது உண்மையில் நடைமுறையில் கண்ட ஒரு முடிவுதான். இதற்கு இதுவரை எவரும் விதிவிலக்குக் காணமுடியவில்லை. இம் முடிவு பொதுவாக எல்லா இடங்களுக்கும் பொருந்துகிறது என்பதுதான் வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியின் அடிப்படையாகும். முதல் விதியை ஆற்றலின் அழிவின்மை கொள்கையை விவரித்தபடியே கூறிவிடலாமாயினும், கீழ்க்கண்ட முறையிலும் குறிக்கலாம்: 'ஓர் அமைப்பு, அதன் சுற்றுப்புறம் ஆகியவற்றின் ஆற்றல், ஒரு வகை மற்றொரு வகையாக மாறக்கூடியதாயிருப்பினும், மொத்த மதிப்பு மாறிலியாயிருக்கிறது'. இங்கு அமைப்பு என்பது வாதத்திற்கு எடுத்துக்கொண்ட பொருளின் குறிப்பிட்ட அளவாகும்.

ஐன்ஸ்டீன் என்னும் விஞ்ஞானி $E = mc^2$ என்னும் சமன்பாட்டைக் கொண்டு, பொருண்மைக்கும் ஆற்றலுக்குமுள்ள சமானத் தொடர்பை வெளிப்படுத்தியதை இங்குக் கவனிக்க வேண்டும். இங்கு E என்பது m என்னும் பொருண்மைக்குச் சமானமான ஆற்றலாகும். c என்பது ஒளியின் திசை வேகமாகும். குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றலை வெளிவிடும் செயலுடன் குறிப்பிட்ட அளவு பொருண்மைக் குறைவும் நேரவேண்டும் என்னும் முடிவு ஏற்படுகிறது. பொருண்மையை அழித்து ஆற்றலையுண்டாக்கலாம் என்னும் முடிவு ஆற்றலின் அழிவின்மை விதிக்குக் கட்டுப்பாடு விதிப்பதுபோல் தோன்றுகிறது. உண்மையைச் சொன்னால், ஆற்றல் அழியாமை விதி, பொருண்மை அழியாமை விதி ஆகிய இரு விதிகளும், அகல விரிந்துள்ள ஓரே விதியின் பகுதிகளாகும். 'தனிப்பட்ட அமைப்பின் ஆற்றலும் பொருண்மையும் சேர்ந்து, மாறிலியாக நிலவுகின்றன' என்பது தான் இவ்விதியாகும். ஒருவகை ஆற்றல் மற்றொரு வகையாக மாறலாம்; மற்றும் பொருண்மை, ஆற்றலாக அல்லது ஆற்றல் பொருண்மையாக மாறலாம். ஆனால், மொத்தமாக ஆற்றலும் சமானமான பொருண்மையும் சேர்ந்த அளவின் மதிப்பு

மாறிலியாகும். வெப்ப இயக்க இயலில் ஆராயும் செயல்களில் அளந்தறியக்கூடிய மதிப்புடைய பொருண்மை—ஆற்றல் மாற்றம் நிகழுவதில்லையாதலால், ஆற்றலின் அழிவின்மை விதியை அதன் சாதாரண வடிவில் பயன்படுத்துவது போதுமானதாகக் கருதப்படுகிறது.

வெப்ப இயக்க இயல் அளவைகள்
(Thermodynamic Quantities)

ஓர் அமைப்பின் ஆற்றல், அதன் வெப்ப நிலை, அழுத்தம், பருமன், பொருண்மை, இயைபு (Composition) ஆகியவைகளைப் பொறுத்திருக்கிறது. இவ்வைந்து அளவுகளும் வாதத்துக்குப் பொருத்தமாகவாவது ஒன்றுக்கொன்று தொடர்பு கொண்டிருப்பதால், இவைகளில் நான்கு அளவுகளைத் திட்டமாக நிலைக்கவைத்தால், ஐந்தாவது தானே நிலைத்துவிடும். ஆகையால் குறிப்பிட்ட அளவு பொருண்மையும் இயைபும் கொண்ட அமைப்பில், அழுத்தம், பருமன் ஆகிய இரு அளவுகள் கொடுக்கப்பட்டிருந்தால், வெப்ப நிலையின் அளவும் தானே தெரிந்துவிடுகிறது. இப்படியாக உள்ள ஓர் அமைப்பை எடுத்துக்கொள்வோம். அழுத்தம் பருமன் ஆகியவைகளை இரு அச்சுகளாகக் கொண்ட வரைபடத்தில், *A* என்னும் புள்ளி, வாயு, திரவம், திடநிலை ஆகியவைகளைக் கொண்ட அமைப்பைக் காட்டுகிறது (படம் 101). சூழ்நிலைகளை மாற்றுவதன் மூலமாக அமைப்பு *A* என்னும் நிலையிலிருந்து *B* என்னும் நிலைக்கு *I* என்னும் வழியாக மாறி, மீண்டும் *II* என்னும் வழியாக *A* என்னும் தொடக்க நிலைக்குத் திரும்புவதாகக் கொள்வோம். வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியின்படி,



படம்-101

முதல் வழியில் செல்லும்பொழுது நிகழ்ந்த ஆற்றல் மாற்றமும் இரண்டாவது வழியாகத் திரும்பும்பொழுது நிகழ்ந்த ஆற்றல் மாற்றமும் சமமாயிருக்கவேண்டும். அப்படி இல்லையெனில் ஆற்றல் அழியா விதி பொய்த்துவிடும். முதல் வழியில் நிகழ்ந்த ஆற்றல் கூடுதல் மாற்றம், இரண்டாவது வழியில் நிகழ்ந்த

ஆற்றல் குறைதல் மாற்றத்தைவிட அதிகமாயுள்ளது என வாதத்துக்காகக் கற்பனை செய்துகொள்வோம். அமைப்பை A என்னும் நிலையிலிருந்து B என்னும் நிலைக்கு முதல் வழியாகச் செயல்பட விட்டு, பிறகு B என்னும் நிலையிலிருந்து A என்னும் வழிக்கு இரண்டாவது வழியாகத் திரும்பி வரவிட்டால், முடிவில் ஆற்றல் லாபம் உண்டாகிறது. அதாவது சமானமான அளவு ஆற்றல் வேறோர் இடத்தில் மறையாமல், ஓரளவு ஆற்றல் தோன்றுகிறது. இம் முடிவு நடைமுறைக்கு ஒவ்வாததாகும். ஆகையால் A என்னும் நிலையிலிருந்து B என்னும் நிலைக்குப் போகும்பொழுது நிகழும் ஆற்றல் மாற்றம், தொடக்கம் முடிவு ஆகிய இரு நிலைகளின் சூழ்நிலைகளைப் பொறுத்து அமைகிறது. A யிலிருந்து B-க்குப் போகும் வழியைப் பொறுத்ததன்று.

மேலே கூறிய விவரப்படி, ஏதாவதொரு நிலையிலுள்ள அமைப்புக்கு உரித்தான ஆற்றல் இதுதான் எனக் குறிக்க முடியுமெனத் தெரிகிறது. இவ்வாற்றலின் மதிப்பு அவ்வமைப்பையே முற்றிலும் சார்ந்தும், அமைப்பின் முந்திய வரலாற்றுக்குச் சிறிதும் தொடர்பில்லாமலும் அமைகிறது. E_A, E_B என்பன A, B என்னும் நிலைகளில் அமைப்பின் ஆற்றலாகக் கொண்டால், ΔE என்பது A என்னும் நிலையிலிருந்து B என்னும் நிலைக்கு அமைப்பு மாறும்பொழுது நிகழும் ஆற்றல் மாற்றமாகும். கணிதமுறைப்படி கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் இம் முடிவைக் குறிக்கலாம்.

$$E_B - E_A = \Delta_E \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

இம் முடிவு A யிலிருந்து B-க்குப் போகும் வழியைப் பொறுத்ததன்று. இதே முடிவைக் கணித முறையில் குறிப்பிட்டால், மிக நுண்ணிய அளவு (infinitesimal process) செயல்படும் வினையில், dE என்பது ஒரு முழுமையான அல்லது வரையறுக்கப்பட்ட வகை அளவு (complete or exact differential) ஆகும். அழுத்தம், பருமன், வெப்பநிலை ஆகியவைகளைப் பொறுத்திருக்கும் E என்னும் அளவு உள் ஆற்றல் அல்லது உள்ளார்ந்த ஆற்றல் (internal or 'n' intrinsic energy) அல்லது சுருக்கமாக அமைப்பின் ஆற்றல் எனச் சொல்லப்படும். அமைப்பு அமைந்திருக்கும் இடத்தைப் பொறுத்த ஆற்றலைத்தவிர மற்றெல்லா வகை ஆற்றல்களும் இதில் அடங்கியிருக்கின்றன. உள்ளார்ந்த ஆற்றலின் உண்மையான மதிப்பு நமக்குத் தெரியாது. ஆனால், இம் மதிப்பு அவ்வளவு முக்கியமன்று. ஏனெனில் எளிதில், அளந்தறியக் கூடிய ஆற்றல் மாற்றங்களை ஆராய்வதில்தான் வெப்ப இயக்க இயல் ஈடுபட்டுள்ளது.

ஓர் அமைப்பின் பண்புகளைப் புறஇயல்பு (extensive) எனவும் அகஇயல்பு (intensive) எனவும் இரு வகைப்படுத்தலாம். அமைப்பிலுள்ள பொருளின் மொத்த அளவைப் பொறுத்திருப்பது புறஇயல்பாகும். அமைப்பிலுள்ள பொருளின் அளவை மாற்றினுல் அதன் புறஇயல்பு இந்த அளவுக்குச் சமானமாக மாறும். பருமன், பொருண்மை, உள் ஆற்றல் ஆகியவை, புற இயல்புகளுக்கு எடுத்துக்காட்டாகும். மாருக, அகஇயல்பு என்பது, அமைப்பின் திட்டவட்டமான தன்மையைப் பொறுத்திருக்கும். பொருளின் அளவுக்கும், அகஇயல்புக்கும் தொடர்பு இடையாது. வெப்ப நிலை, அடர்த்தி, புறப்பரப்பின் இழுவிசை (surface tension), ஒளி விலகல் எண் (refractive index), பாகு நிலை (viscosity) ஆகியவை அக இயல்புகளாகும்.

உள்ளார்ந்த ஆற்றல், வேலை, வெப்ப மாற்றம்
(Intrinsic Energy, Work and Heat Changes)

ஓர் அமைப்பு ஓர் நிலையிலிருந்து மற்ளுெரு நிலைக்கு மாறும் பொழுது, மின் சார்ந்த வேலை (electrical work), பருமனைப் பெருக்கும் எந்திர வேலை (mechanical work) போன்ற பல வகையான வேலைகளைச் செய்யலாம். *w* என்னும் குறியால் இதன் அளவைக் காட்டலாம்.

வாயு பருமனில் பெருகும்பொழுது நிகழுவதைப் போல், அமைப்பு வேலை செய்தால், *w* என்னும் அளவின் மதிப்பு நேர் குறியைத் தாங்கி நிற்கும். ஆனுல், வாயு பருமனில் குறுகும் பொழுது நிகழுவதைப் போல், அமைப்பின் மேல் வேலை செய்யப் பட்டால், *w* என்னும் அளவின் மதிப்பு எதிர்க் குறியைத் தாங்கி நிற்கும். மற்றும் இவ்வினை நிகழும்பொழுது அமைப்பு வெப்ப ஆற்றலை உட்கொள்வது அல்லது வெளிவிடுவது போன்ற செயல்களில் ஈடுபட்டால் அவ்வெப்ப அளவை, *q* என்னும் குறியால் காட்டுவது வழக்கம். அமைப்பு வெப்பத்தையுட் கொண்டால் *q* வை நேர்க்குறியாலும், வெளிவிட்டால் *q* வை எதிர்க் குறியாலும் காட்டுவது வழக்கம். இங்குச் சொல்லிய விவரப்படி *A* என்னும் நிலையிலிருந்து *B* என்னும் நிலைக்கு அமைப்பு மாறும் பொழுது, ΔE என்பது உள்ளார்ந்த ஆற்றலின் மாற்றமாகவும், அதே நேரத்தில் அமைப்பு செய்யும் வேலையை *w* வாகவும், அமைப்பு உட்கொள்ளும் ஆற்றலை *q* வாகவும் கொள்ள வேண்டும்.

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதிப்படி, ஓர் அமைப்பு *A*யிலிருந்து *B*-க்கு மாறும்பொழுது, அவ்வமைப்பு; சுற்றுப்புறம்

ஆகியவற்றின் மொத்த ஆற்றல், மாறிலியாயிருக்க வேண்டும். ஆகையால் அமைப்பின் உள் ஆற்றலில் ஏற்பட்ட ஆற்றல் மாற்றமாகிய ΔE என்பது சுற்றுப்புறத்திலிருந்து உட்கொண்ட q என்னும் அளவுள்ள வெப்ப ஆற்றலிலிருந்து வெளிவேலை (external work) செய்வதன்மூலம் சுற்றுப் புறத்திற்கு அளித்த ஆற்றலின் அளவைக் கழித்தால் கிடைக்கும் மதிப்பாகும்.

ஆகையால், $\Delta E = q - w$..............(2)

அமைப்பு மாறிக்கொண்டிருக்கும்பொழுது மிகச் சிறிய அளவு மாற்றத்திற்குக் கீழ்க்கண்ட வடிவில் சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$dE = \delta q - \delta w \quad \text{...........(3)}$$

இங்கு dE என்பது அமைப்பின் உள் ஆற்றலிலேற்படும் மிகச் சிறிய அளவு மாற்றமும், δq என்பது உட்கொள்ளப் பட்ட சிறு அளவு வெப்பமும், δw என்பது அதே நேரத்தில் செய்த மிகச் சிறிய அளவு வெளி வேலையுமாகும். அமைப்பின் உள் ஆற்றலான E என்னும் அளவு, அமைப்பு நிலைமாறும் பொழுது கடைப்பிடிக்கும் வழிக்குத் தொடர்பில்லாமல், அமைப் பின் தொடக்க நிலை, முடிவு நிலை ஆகியவைகளைப் பொறுத்திருப் பதால், dE என்னும் அளவு முழுமையான அல்லது வரையறுக் கப்பட்ட வகையளவு (complete or exact differential) ஆகுமென முன்னமே கண்டோம். ஆயினும் δq, δw என்னும் அளவைகள், வரையறுக்கப்பட்ட வகையளவுகள் அல்ல. ஏனெனில், அவை களின் மதிப்பு, அமைப்பு மாறும்பொழுது கடைப்பிடிக்கும் வழியைப் பொறுத்திருக்கும். சமன்பாட்டில் dw, dq, என்று எழு தாமல் δw, δq என்று குறித்ததற்கு இதுதான் காரணம். ஆனால் δq, δw ஆகிய அளவைகளின் வேறுபாடு வரையறுக்கப் பட்ட வகையளவாகும்.

மாறாத பருமன், மாறாத அழுத்தம் ஆகியவற்றில் நிகழும் வெப்ப மாற்றங்கள்

(Heat Changes at Constant Pressure and Constant Volume)

அமைப்பின் தொடக்க நிலை, முடிவு நிலை ஆகியவைகளை மட்டும் பொறுத்து அது உட்கொண்ட வெப்பம் வரையறுக்கப் பட்ட அளவுள்ளதாகச் சில சாதாரண சூழ்நிலைகளில் அமை கிறது. இரண்டாவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எழுதலாம்.

$$q = \Delta E + w$$

வெப்ப இயக்க இயலில் பெரும்பான்மையான வினைகளில் நிகழுவதைப் போல இங்கு w என்பது பருமனிறக்கம் அல்லது பருமனேற்றம் போன்ற எந்திர வேலையை மட்டும் குறிப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. அப்படியானால், w வைப் பொதுவாக $P\Delta V$ என்னும் தொடரால் காட்டலாம். இங்கு P என்பது அமைப்பின் மேல் இயங்கும் மாறுத அளவுள்ள அழுத்தமாகும். ΔV என்பது பருமனளவில் ஏற்பட்டுள்ள ஏற்றமாகும். ஆகவே, கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$q = \Delta E + P\Delta V \text{...........}(4)$$

மாறுத பருமனளவில் நிகழும் வினைக்கு, ΔV-ன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. அதனால் நான்காவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க் கண்டபடி எழுதலாம்.

$$qv = \Delta E \text{...........}(5)$$

ஆகையால், பருமனை நிலையாக வைத்து நிகழும் வினையில் அமைப்பின் உள் ஆற்றலில் நிகழும் ஏற்றமும், உட்கொண்ட வெப்பத்தினளவும் சமமாகிறது. இவற்றில் முதலாவது அளவு அமைப்பின் தொடக்க நிலை, முடிவு நிலை ஆகியவற்றைப் பொறுத் திருப்பதால், அதற்குச் சமமான வெப்பமும் தொடக்க நிலை முடிவு நிலை ஆகியவைகளைப் பொறுத்திருக்கும்.

அழுத்தத்தை நிலையாக வைத்தால், நான்காவது சமன் பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$qp = \Delta E + P\Delta V \text{...........}(6)$$

E_1, E_2 என்பன முறையே 1, 2 ஆகிய நிலைகளில் அமைப்பின் உள் ஆற்றலைக் குறிப்பவைகளானால், $E_2 - E_1 = \Delta E$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. அதேபோல் பருமனில் ஏற்பட்ட மாற்றத்தைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$V_2 - V_1 = \Delta V.$$

ஆகையால் 6ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்,

$$qp = (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1)$$
$$= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \text{...........}(7)$$

P, V ஆகியவை, அமைப்பின் வெப்ப இயக்க இயல் பண்புகளாத லால் (Thermodynamic properties), $(E+PV)$ உம், Eஐப்போலவே முந்திய வரலாற்றுக்குச் சிறிதும் தொடர்பில்லாமல், அமைப்பின் நிலையை மட்டும் பொறுத்திருக்கும். இப் புற இயல்புள்ள வெப்ப இயல் பண்பு (extensive thermodynamic property) என்தால்பி (enthalpy) எனச் சொல்லப்படும். இதை H என்னும் குறியால் காட்டுவது வழக்கம். அதாவது,

$$H = E + PV \text{ ஆகையால், } H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta E + \Delta\,(PV)$$

அழுத்தம் மாறிலியானல், இச் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்.

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \ldots\ldots\ldots\ldots(8)$$

ஆகையால் 6ஆவது சமன்பாட்டின்படி,

$$qp = \Delta H \ldots\ldots\ldots\ldots(9)$$

திட்டமான அழுத்த நிலையில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப் பமும், அமைப்பின் என்தால்பியில் நிகழும் ஏற்றமான ΔH_2 வும் சமமாகின்றன. உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பமும், என்தால்பி யைப் போலவே, அமைப்பின் தொடக்க நிலை முடிவு நிலைகளை மட்டும் பொறுத்திருக்குமேயல்லாது, அமைப்பு கடைப்பிடித்த வழியையன்று.

ஐந்தாவது, ஆறாவது சமன்பாடுகளைக் கூட்டினால்

$$qp = qv + P\Delta V \ldots\ldots\ldots\ldots(10) \text{ ஆகிறது.}$$

இச் சமன்பாட்டின்படி, திட்டமான அழுத்த நிலையில் வினை நிகழும்பொழுது உட்கொள்ளும் வெப்பத்தினளவு, அதே வினை திட்டமான பருமனிலையில் நிகழும்பொழுது உட்கொள்ளும் வெப்பத்தினளவை விட, $P\Delta V$அளவு கூடுதலாயிருக்கிறது. இங்கு P என்பது திட்டமான அழுத்தமாகும். ΔV என்பது பருமனில் நிகழ்ந்த உயர்வாகும். அமைப்பு திட்டமான பருமனிலிருந்தால் பருமனில் சுருக்கம் அல்லது பெருக்கம் ஆகிய காரணங்களால் வெளிவேலை யெதுவும் அமைப்பில் நடைபெறாததால், இவ் வேறு பாடு உண்டாகிறது. இச்சூழ்நிலையில் qv என்னும் உட்கொண்ட

வெப்பத்தினளவும், ΔE என்னும் உள் ஆற்றல் பெருக்கமும் சமமாகின்றன. அழுத்தத்தைத் திட்டமாக வைத்தால், பருமனில் மாற்றமேற்பட்டு வெளிவேலை நடைபெறலாம். இச் சூழ்நிலையில், உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பமான q_p என்பது உள் ஆற்றலைப் பெருக்குவதற்குப் பயன்படுவதோடு கூட $P\Delta V$ என்னும் வெளி வேலைக்குச் சமானமான ஆற்றலையளிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது.

மற்றெல்லா வெப்ப இயக்க இயல் சமன்பாடுகளையும் போல 8ஆவது, 10ஆவது சமன்பாடுகளும், அவைகளிலுள்ள அளவுகளுக்குப் பொருத்தமான குறிகளைக் கொண்டிருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, திட்டமான அழுத்தத்தில் நிகழும் வினையில் பருமனில் சுருக்கமேற்பட்டால் ΔV என்னும் அளவு எதிர்க் குறியால் காட்டப்பட வேண்டியதால், ΔH அல்லது q_p-ன் மதிப்பு ΔE அல்லது q_v-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவாயிருக்கும். திட்டமான அழுத்தத்தில் பருமனில் சுருக்கமேற்படுவதால், அமைப்பின்மேல் வேலை செய்யப்பட்டு அவ் வேலைக்குச் சமானமான ஆற்றலைப் பெறுகிறது. திட்டமான பருமனளவில் தேவைப்படும் q_v என்னும் வெப்ப அளவைவிடக் குறைவான q_p என்னும் வெப்ப அளவு வெளியிலுள்ள மூலத்திலிருந்து அமைப்புக்குத் தேவைப்படுகிறது. சில வினைகள் திட்டமான அழுத்த நிலையில் செயல்பட்டாலுங்கூட, பருமனில் மாற்றமேற்படுவதில்லை. இம்மாதிரியான வினைகளில் $P\Delta V$-ன் மதிப்பு பூஜ்யமாவதால் ΔE, ΔH அதாவது q_v, q_p ஆகியவை சமமாகின்றன. பௌதிக வினையாயினும் வேதி வினையாயினும், வெளிவேலை பரும மாற்றத்தாலேற்படும் எந்திர வேலையாயிருந்தால் மேலே கொடுத்திருக்கும் விவரங்கள் பொருந்துகின்றன.

எவ்வகையான வினையாயினும், E, H ஆகிய அளவைகளில் மாற்றமேற்படலாமென்பது வலியுறுத்தப்படவேண்டும். இங்குக் காணப்படும் விவாதத்திலிருந்து, ΔE, ΔH ஆகிய அளவைகளை எளிதில் அளந்தறிவதற்கு வேண்டிய சூழ்நிலைகளை அறிகிறோம்.

மீள்மாற்றம் — மேல்மட்ட வேலை
(Reversible Process—Maximum Work)

A என்னும் குறிப்பிட்ட நிலையிலிருந்து B என்னும் நிலைக்கு ஓர் அமைப்புப் பல சூழ்நிலைகளில் மாறலாம். ஒவ்வொரு வழியிலும் ஆற்றல் மாற்றம் திட்டமான அளவாயிருப்பினும்,

வெப்பம், வேலை ஆகிய அளவுகளின் மாற்றங்களும் அவ்விதமாக இருக்கலாம், அல்லது இல்லாமலுமிருக்கலாம். வெப்ப இயக்க இயலை நோக்குமிடத்து எப்பொழுதும் அமைப்பின் வெப்பநிலை, அழுத்தநிலை ஆகிய இரு நிலைகளும் சுற்றுப்புறத்துடன் சம நிலையிலிருக்கும்படி மாற்றங்களை மிக மிகத் தாமதமாகச் செயல்பட விடுவது வெகு முக்கியமான கட்டுப்பாடாகும். இவ்வகையில் செயல்பட விட்டால் இதற்கு, வெப்ப இயக்க இயல் சார்ந்த மீளும் தன்மையுள்ள மாற்றம் (thermodynamically reversible change) எனப்பெயர். வெப்ப இயக்கம் சார்ந்த அழுத்த நிலை, வெப்ப நிலை ஆகிய மாறும் அளவைகளை மிகச் சிறிய அளவு மாற்றினாலும் கூட, அமைப்பை எதிர்ப்புறமாகச் செயல்பட விட முடியுமாகையால் இப்பெயர் பெறுகிறது. (வெப்ப இயக்க இயலில் காணும் செயல்களில் நாம் பயன்படுத்தும் மீள்தன்மை என்னும் தொடரையும், வேதி வினைகளுக்கு நாம் முந்திய அத்தியாயங்களில் பயன்படுத்திய மீள்தன்மை என்னும் தொடரையும் ஒன்றாக நினைத்துக் குழப்பமடையக் கூடாது.) இங்கு, மீள்தன்மையுள்ள மாற்றமென்பது ஒரு கற்பனையான, குறிக்கோள் பண்புடைய செயல் என்பதை மனத்திலிருத்த வேண்டும். உண்மையில் முற்றிலும் வெப்ப இயக்கம்சார்ந்த மீள்தன்மை என்னும் நிலையை உருவாக்க இயலாது. கற்பனைத் தன்மையுள்ள போதிலும் இது வெகு முக்கியமான கருத்தாகும். செய்முறையில் அளந்தறியக்கூடிய அமைப்பின் பண்புகளை மட்டும் பயன்படுத்தி, அமைப்பிற்கும் அதன் சுற்றுப்புறத்திற்குமிடையே நிகழும் ஆற்றல் மாற்றங்களை திட்டவட்டமாக இக் கருத்தின் துணை கொண்டுதான் அறியமுடியும்.

வெப்ப இயக்கஞ்சார்ந்த மாற்றத்திற்கு ஓர் எளிய எடுத்துக் காட்டாக, திரவமும் அதன் ஆவியும் சம நிலையிலிருக்கும் அமைப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். மாறாத வெப்ப நிலையி லுள்ள தொட்டியில், உராய்தல் (friction) சிறிதுமில்லாத உந்து தண்டால் (piston) மூடப்பட்ட கலத்தில், மேலே சொன்ன அமைப்பை எடுத்துக்கொண்டு, அக்கலம் வெப்ப நிலை மாறாத தொட்டியில் அமிழ்ந்திருப்பதாகக் கொள்வோம். உந்து தண்டின் மேல் இயங்கிக்கொண்டிருக்கும் அழுத்தமும் திரவத்தின் ஆவியழுத்தமும் சமமாயிருக்கும். மேலிருந்து இயங்கும் அழுத்தத்தின் மதிப்பை மிகச் சிறிய அளவு உயர்த்தினாலும் ஆவி திரவமாகப் படியும். ஆனால், இம் மாற்றம் மிக மிகத் தாமதமாக நிகழ்வதால், இதனாலுண்டாகும் வெப்பத்தைத் தொட்டி உட்கொண்டுவிடுகிறது. அமைப்பின் வெப்பநிலை உயராது. அதே சமயம் அமைப்பின் அழுத்தநிலை திட்டமான அளவிலிருக்கும். ஆவி

திரவமாக மாறிக்கொண்டிருப்பினும், ஒவ்வொரு வினாடியிலும், அமைப்பு சமநிலையிலிருப்பதாகக் கொள்வதில் தவறில்லை. இதே விதமாக மேலிருந்து இயங்கும் அழுத்தத்தை, ஆவியழுத்தத்தை விடச் சிறிது குறைத்தால், மிக மிகத் தாமதமாகத் திரவம் ஆவியாக மாறுவதால், வெப்ப நிலையும், அழுத்த நிலையும் மாறிலிகளாயிருக்கும். திரவம் ஆவியாகிக்கொண்டிருப்பதால், அமைப்பில் மாற்றமேற்பட்டுக் கொண்டிருப்பினும், இம் மாற்றம் பல சமநிலை அமைப்புகளினால் ஆனது எனக் கொள்ளலாம். பருமனைச் சுருக்கல் பெருக்கல் ஆகியவற்றைத் துரிதமாகச் செய்தால், வேகமாக நிகழும் திரவமாதல், ஆவியாதல் போன்ற வினைகளில் வெப்பநிலை மாற்ற மேற்பட்டுச் சம நிலையில் குழப்பமேற்பட்டுவிடுகிறது. இவ்வகையான செயல்கள் வெப்ப இயக்கஞ் சார்ந்த மீள்தன்மையுள்ள செயல்கள் ஆகமாட்டா.

மீள்தன்மை சார்ந்த ஆவியாதல் அல்லது திரவமாதல் ஆகிய வினைகளில் நிகழும் வேலையினளவை திட்டமான மதிப்புடையது. அதை எளிதில் கணக்கிடலாம். வெளியிலிருந்து இயங்கும் அழுத்தத்தையும் பருமனிலேற்படும் மாற்றத்தையும் பெருக்கினால் இவ் வேலையின் மதிப்புக் கிடைக்கும். நாம் எடுத்துக் கொண்டிருக்கும் அமைப்பில், கொடுத்திருக்கும் வெப்ப நிலையில் P என்ற மதிப்பையுடைய திரவத்தின் ஆவியழுத்தமும், வெளியிலிருந்து அமைப்பின் மேல் இயங்கும் அழுத்தமும் அதிகமாக வேறுபடவில்லையாதலால், P ஐ, வினை செயல்பட்டுக் கொண்டிருக்கும் நேரம் முழுவதும் மாறாத அளவுள்ளது எனக் கொள்ளலாம். மீள்தன்மையுள்ள ஆவியாதல் நிகழ்ச்சியில் ΔV என்பது ஆவியின் பருமனிலேற்பட்ட மாற்றமானால், அமைப்பு செய்த வேலையினளவு $= P\Delta V$ ஆகும். இதே அளவுள்ள திரவமாதல் நிகழ்ச்சியில், அமைப்பின்மேல் செய்யும் வேலையினளவும் மேற்சொன்ன வேலையினளவும் சமமாகும். மீள் தன்மை சார்ந்த ஆவியாதல், திரவமாதல் ஆகிய வினைகளுக்கு ΔE, w ஆகிய அளவைகளின் மதிப்பு திட்டமான அளவுள்ளவையாதலால், qவின் மதிப்பும் அவ்வாறுதான் இருக்கவேண்டும். குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் qவின் மதிப்புதான் உண்மையில் திரவமாதல் வெப்பம் அல்லது ஆவியாதல் வெப்பம் (heat of condensation or evaporation) எனச் சொல்லப்படும்.

மீளும் தன்மையுள்ள ஆவியாதல், திரவமாதல் போன்ற மிக மிகத் தாமதமாக நிகழும் வினைகளில் ஒரு முக்கியமான பண்பு என்னவெனில் அவைகள் திட்டமான வெப்ப நிலையில் நிகழ்ந்தால்

அதாவது வெப்ப நிலை மாறா வினைகளானால் (isothermal change) இங்குக் கிடைக்கும் வேலையினளவு திட்டவட்டமான மதிப்புடையதாயிருப்பதோடுகூட அவ்வினையில் கிடைக்கக்கூடிய மேல்மட்ட வேலையும் ஆகும். எடுத்துக் காட்டாக, சற்று முன் பார்த்த ஆவியாதல் வினையில், மேலிருந்து இயங்கும் அழுத்தத்தை மிகமிகத் தாமதமாகக் குறையவிடாமல், திடீரெனக் குறையவிட்டால், அமைப்பு செய்த வேலையினளவு, $P\Delta V$-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவாயிருக்கும். ஏனெனில், இப் பருமப் பெருக்கம் நிகழ்ந்த அழுத்தத்தினளவு, ஆவியழுத்தமான Pஐ விடக் குறைவாயிருக்கிறது. வேறு விதமாகச் சொன்னால் ஆவியழுத்தத்தைவிட வெளியிலிருந்து இயங்கும் அழுத்தம் P (வெளி) குறைவானால், செய்யும் வேலையினளவான P(வெளி) ΔV-ன் மதிப்பு $P\Delta V$-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவாயிருக்கும். இம்மாதிரியாக, துரிதமாகத் திரவமாதலை ஆவியழுத்தத்தைவிட அதிகமான மதிப்பையுடைய வெளியழுத்தத்தை P(வெளி) பயன்படுத்தி செயல்படவிட்டால், P(வெளி) ΔV-ன் மதிப்பு மீள்தன்மை சார்ந்த $P\Delta V$-ன் மதிப்பைவிட அதிகமாயிருக்கும். திரவமாதல் மற்றும் பருமச் சுருக்கம் போன்ற செயல்களில், மீள்தன்மை சார்ந்த வினையில்தான் குறைந்த அளவு வேலை செய்து முடிவு காணமுடியும். நடைமுறையில் நிகழும் மெய்யான வினைகள் குறிப்பிட்ட வேகத்தில் நிகழுபவையாதலால் அவை, மீள்தன்மை சார்ந்தவை எனச் சொல்லமுடியாது. ஆகையால் பருமப் பெருக்கத்தில் கிடைக்கும் வேலையினளவு மீள்தன்மை சார்ந்த மேல்மட்ட வேலையினளவைவிடக் குறைவாகவும், பருமச் சுருக்கத்தில் அமைப்பின்மேல் நாம் செய்யவேண்டிய வேலையினளவு மீள்தன்மை சார்ந்த கீழ்மட்ட வேலையினளவைவிடக் கூடுதலாகவும் உள்ளன.

வாயுவின் வெப்பநிலை மாறாப் பெருக்கத்தில் கிடைக்கும் மேல்மட்ட வேலையினளவு

(Maximum Work in Isothermal Expansion of a Gas)

சென்ற பிரிவில் கண்டபடி, மீள்தன்மை சார்ந்த ஆவியாதல் வினை நிகழ்ந்துகொண்டிருக்கும்பொழுது, ஆவி, திரவத்துடன் எப்பொழுதும் சமநிலையிலிருப்பதால் ஆவியழுத்தம் மாறிலியாக அமைகிறது. ஒரு வாயு திட்டமான வெப்பநிலையில் பருமப் பெருக்கமடைந்தால், அதன் அழுத்தம் வினை செயல்பட்டுக் கொண்டிருக்கும்பொழுது சீராகக் குறையவேண்டும். இவ் வகையான மாற்றத்தை மீள்தன்மை சார்ந்த மாற்றமாகச்

செயல்படச் செய்ய விரும்பினால், வெளியிலிருந்து இயங்கும் அழுத்தம் தொடர்ச்சியாக அதன் மதிப்பை உள்ளிருக்கும் வாயுவினழுத்தத்தின் மதிப்பைவிட எப்பொழுதும் மிகச் சிறிய அளவு குறைந்திருக்கும்படி சரிப்படுத்திக்கொள்வதாகக் கருத வேண்டும். இக் குறிக்கோள் தன்மை சார்ந்த சூழ்நிலைகளில் பருமப்பெருக்கம் மிக மிகத் தாமதமாக நிகழ்ந்தால் வாயு செய்த வேலையினளவும் இவ் வினையின் மீள்தன்மை சார்ந்த பருமப் பெருக்கத்தில் கிடைக்கும் மேல்மட்ட வேலையினளவும் சமமெனக் கொள்ளலாம்.

பருமப் பெருக்க வினையின் எந்தப் படியிலும் P என்பது வாயுவின் அழுத்தமானால், வெளியிலிருந்து இயங்கும் அழுத்தத்தின் மதிப்பு $P—dP$ ஆகிறது. இங்கு dP என்பது மிகச் சிறிய அளவாகும். வாயுவின் பருமன் dV என்னும் மிகச் சிறிய அளவு உயர்ந்தால் அமைப்பு செய்யும் வேலையான δw என்பது, வெளியழுத்தமான $P—dP$ஐ, dVஆல் பெருக்கினால் கிடைக்கும் தொகையாகும். அதாவது

$$\delta w = (P-dP)\ dV$$

$dPdV$ என்னும் மிகச் சிறிய பெருக்குத் தொகையைப் புறக்கணித்துவிட்டால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\delta w = PdV \text{............}(11)$$

பருமப் பெருக்கத்தினால் கிடைக்கும் மொத்த வேலையினளவு தொடர்ச்சியாக வரிசைப்படுத்தப்பட்டுள்ள பல PdV தொடர்களின் கூட்டுத் தொகையாகும். இங்குத் தொடக்க நிலையிலிருந்து முடிவு நிலைவரை P-ன் மதிப்புச் சீராகக் குறைந்துகொண்டும் பருமனின் மதிப்புச் சீராகக் கூடிக்கொண்டுமிருக்கும். இம் முடிவைக் கணித முறையில் ஒரு தொகையாக, கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{............}(12)$$

இங்கு வாயுவின் தொடக்கப் பருமன் V_1 ஆகவும் பருமப் பெருக்கம் முற்றுப்பெற்றவுடனுள்ள முடிவுப் பருமன் V_2ஆகவும் உள்ளன. இதுதான் மீள்தன்மை சார்ந்த பருமப் பெருக்க வேலைக்கு (reversible work of expansion) உள்ள பொதுவான சமன்பாடாகும்.

பருமனுக்கும் அழுத்தத்திற்குமுள்ள தொடர்பு தெரிந்திருந்தால் மீள்தன்மையுள்ள வினையோடு தொடர்புடைய வேலையின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டுவிடலாம். எடுத்துக் காட்டாக, ஓர் அமைப்பில் ஒரு மோல், குறிக்கோள் தன்மை கொண்ட வாயு இருப்பதாகக் கொண்டால் வாயுச் சமன்பாடாகிய $PV = RT$ இங்குப் பொருந்துகிறது. மற்றும் $P = \frac{RT}{V}$ ஆகும். ஆகையால் வெப்பநிலை மாறாப் பருமப் பெருக்கமானால் அதாவது வெப்பநிலை மாறியாக அமைந்தால், 12ஆவது சமன்பாடு கீழ்க்கண்ட வகையில் மாறுகிறது.

$$w = RT\int_{v_1}^{v_2} \frac{dV}{V} = RT \log_e \frac{v_2}{v_1} \quad \text{............(13)}$$

மீள்தன்மை சார்ந்த மாறா வெப்ப நிலை பருமப் பெருக்கவேலையின் மதிப்புதான் மேல்மட்ட வேலையின் மதிப்பாகையால் குறிப்பிட்ட இரு பருமன்களில் அமைப்புப் பருமப் பெருக்கமடையும் செயல் புரியும். குறிக்கோள் தன்மை சார்ந்த ஒரு மோல் வாயு செய்யும் வேலையின் மதிப்பை எளிதில் கணித்து விடலாம். 13ஆவது சமன்பாட்டிலிருந்து கிடைக்கும் முடிவு, வாயுவின் திட்டமான வெப்ப நிலையைத் தவிர, தொடக்கப் பருமன், முடிவுப் பருமன் ஆகியவைகளையும் பொறுத்திருக்குமே யல்லாது, செல்லும் வழி மீள்தன்மை வாய்ந்திருக்க வேண்டியதைத் தவிர வேறு எவ்விதமான தொடர்பும் அற்றதாயிருக்கிறது என்பது வெளிப்படை. 13ஆவது சமன்பாட்டை மாற்று உருவமாக அமைத்தால் வசதியாக இருக்கும். வாயு குறிக்கோள் தன்மை சார்ந்திருப்பதாகக் கொண்டால் திட்டமான வெப்ப நிலையில் $P_1V_1 = P_2V_2$ என்னும் சமன்பாட்டின்படி V_2/V_1 என்பது P_1/P_2 வுக்குச் சமமாகிறது. இம்மதிப்பை 13ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்தினால், ஒரு மோல் வாயுவின் வெப்ப நிலை மாறாப் பெருக்கத்தில் கிடைக்கும் மேல்மட்ட வேலையினளவான 'w' என்பதைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$w = RT \log_e \frac{P_1}{P_2} \quad \text{............(14)}$$

நிலைமை மாற்றத்தைச் சார்ந்த மேல்மட்ட வேலை
(Maximum Work in a Phase Change)

குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் திரவம் ஆவியாதல், திடப் பொருள் உருகுதல், ஒரு திடப் பொருள் மற்றொரு திடப் பொரு

ளாக உருமாறுதல் ஆகிய நிலைமை மாற்றங்களை மீள்தன்மை சார்ந்தவைகளாகச் செயல்படவிடலாம். இவ்வகை வினைகளை, திட்டமான வெப்ப நிலையிலும், அழுத்த நிலையிலும் செயல்பட விடமுடியும். அப்படியானல் மேல்மட்ட வேலையினளவு, $P\Delta V$ ஆகிறது. இங்கு P என்பது சம நிலையிலுள்ள அமைப்பின் அழுத்தமாகும். ΔV என்பது பரும மாற்றமாகும். வெப்பநிலைமாறு ஆவியாதல் வினையானல், ΔV என்பது $v_v - v_l$க்குச் சமமாகும். இங்கு v_l என்னும் பருமனளவுள்ள திரவம் v_v என்னும் பருமனளவுள்ள ஆவியாக மாறுகிறது. திரவத்தின் பருமன் ஆவியின் பருமனேடு ஒப்பிடும்பொழுது மிகக் குறைவாயிருப்பதால் v_l ஐப் புறக்கணித்துவிடலாம். ஆகையால் வெப்ப நிலை மாறுப் பெருக்கத்தின் மேல்மட்ட வேலையினளவு,

$$w = pv_v \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

ஆகிறது. வாயு குறிக்கோள் நிலையுள்ளதாகக் கொண்டால், $v_v = \frac{nRT}{p}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இங்கு வாயுவி னளவு n மோல்கள் ஆகும். 15ஆவது சமன்பாட்டில் இம் மதிப்பைப் புகுத்திஞல் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$w = p \times \frac{nRT}{p} = nRT$$

திடப் பொருள் ஆவியாதல் வினைக்கும், இம் முறையைப் பின்பற்றலாம். இங்கு ஆவியின் பருமனை ஒப்பிடும்பொழுது திடப் பொருளின் பருமன் மிகக் குறைவாயிருக்கிறது. ஆனல், திடப் பொருள் திரவமாதல் அல்லது திடப் பொருள் மற்ருெரு திடப் பொருளாக உருமாறுதல் போன்ற வினைகளில் இரு நிலைமைகளின் பருமனில் அதிக வேற்றுமையில்லையாதலால் ஒன்றை மற்ருென்றுடன் ஒப்பிட்டு ஒதுக்கிவிடமுடியாது.

குறிக்கோள்நிலை சார்ந்த வாயுவின் உள்ளார்ந்த ஆற்றல் (Internal Energy of an Ideal Gas)

குறிக்கோள்நிலைசார்ந்த வாயு பெற்றிருக்கும் ஒரு முக்கியமான பண்பை இங்கு ஆராய்வோம். செய்முறைகளில் கண்ட முடிவுகளின்படி மெய்யான வாயுக்கள் குறிக்கோள்நிலை நோக்கி நகரும்பொழுது அவைகளின் ஜோல் தாம்சன் விளைவு

குறைந்துகொண்டே வருகிறது. ஆகையால் எந்த வெப்ப நிலையிலும் குறிக்கோள்நிலை வாயுவின் ஜோல் தாம்சன் விளைவு பூஜ்யமாயிருக்குமெனக் கூறலாம். குறிக்கோள் நிலையிலுள்ள வாயுவின் மூலக்கூறுகள் ஒன்றுக்கொன்று ஈர்த்துக் கொள்ளாமலும் அவைகளின் பருமன் கணிசமான அளவு இல்லாமலும் உள்ளதால், இம் முடிவை நாம் எதிர்பார்க்கலாம். குறிக்கோள்நிலைசார்ந்த வாயுவை வெற்றிட (vacuum) பருமப் பெருக்கமடையவிட்டால் ஜோல் தாம்சன் விளைவு பூஜ்யம் ஆகையால் q என்னும் உட்கொண்ட அல்லது வெளிவிடப்பட்ட வெப்பத்தினளவும் பூஜ்யமாகிறது. அதே சமயத்தில் வெளியிலிருந்து இயங்கும் அழுத்தத்தின் மதிப்பும் பூஜ்யமாகையால், வாயு செய்த வேலையினளவான wவும் பூஜ்யமாகிறது. வெப்ப இயக்க இயல் முதல் விதியின்படி ΔEயும் பூஜ்யமாகிறது. வேறு விதமாகக் கூறினுல் திட்டமான வெப்ப நிலையில் குறிக்கோள் தன்மை சார்ந்த வாயுவின் பருமப் பெருக்கம் அதன் உள் ஆற்றல் மதிப்பில் எவ்வித மாற்றமுமில்லாமல் நிகழ்கிறது. குறிக்கோள் நிலை சார்ந்த வாயுவை வேறு வகையில் வரையறுக்க இம் முடிவு உதவுகிறது. இம் முடிவைப் பொதுவாக எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொருந்தும்படி செய்வதனுல், ஏதாவதொரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், குறிப்பிட்ட அளவுள்ள குறிக்கோள்நிலை சார்ந்த வாயுவின் உள் ஆற்றலுக்கும் அதன் பருமனுக்கும் எவ்விதத் தொடர்பும் கிடையாது எனலாம்.

ஆகையால் குறிக்கோள்நிலை வாயுவானுல், அது வெற்றிடத்தில் அல்லது வேறு எங்கும், வெப்ப நிலை மாருப் பருமப் பெருக்கல் அல்லது சுருக்கமடைந்தாலும் அவ்வாயுவின் உள்ளாற்றலில் மாற்றமெதுவுமில்லை. அதாவது ΔE-ன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது. ஆகையால் 2ஆவது சமன்பாட்டின்படி இம் மாதிரியான வினைகளுக்கு

$$\Delta E = q - w = 0 \text{ மற்றும் } q = w \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (16)$$

அதாவது குறிக்கோள் நிலை வாயு உட்கொள்ளும் வெப்பமும் அவ்வாயு செய்யும் வேலையும் சமமாகும். 16ஆவது, 13ஆவது, 14ஆவது ஆகிய மூன்று சமன்பாடுகளையும் ஒன்று சேர்த்தால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$q = RT \log_e \frac{V_2}{V_1} = RT \log_e \frac{P_1}{P_2} \quad \text{—(17)}$$

திட்ட அளவு அழுத்த, பரும நிலைகளில் வாயுவின் வெப்பமேற்புத் திறன்

(Heat Capacities at Constant Pressure and Constant Volume)

அமைப்பின் வெப்ப நிலையை ஒரு டிகிரி உயர்த்துவதற்கு வேண்டிய வெப்பத்தினளவு அவ்வமைப்பின் வெப்ப மேற்புத் திறன் எனப்படும். அமைப்பின் எடை ஒரு கிராம் ஆனால் சுய வெப்ப எண் என்றும், ஒரு மோல் ஆனால் மோலார் வெப்பம் ஏற்புத்திறன் என்றும் குறிப்பிடுகிறோம். வெப்பமேற்புத் திறனின் மதிப்பு, வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறு மாகையால் மதிப்பை வகை உருப்பாக (differential form) அதாவது $C = \frac{\delta q}{dT}$ என்னும் சமன்பாட்டின் வடிவில் அமைக்கலாம். இங்கு வெப்ப நிலையை (dT°) உயர்த்தினால், அமைப்பு உட்கொண்ட வெப்பத்தினளவு (δq) ஆகிறது; C என்பது வெப்பமேற்புத் திறனைக் குறிக்கிறது. δq என்பது வரையறுக்கப்படாத வகை அளவாகையால், திட்டமான பரும நிலை அல்லது அழுத்த நிலை எனக் குறிப்பிடாதபொழுது, வெப்ப மேற்புத்திறனும் வரையறுக்கப்படாத வகையாகத்தானிருக்கும். திட்டமான பருமனளவில், வெப்பமேற்புத் திறனைக் கீழ்க் காணும் சமன்பாடுகள் காட்டுகின்றன.

$$C_v = \frac{\delta q_V}{dT} \quad \text{............(18)}$$

திட்டமான அழுத்த நிலையில்,

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} \quad \text{............(19)}$$

ஐந்தாவது சமன்பாட்டின்படி, திட்டப் பருமனளவில் உட்கொள்ளப்பட்ட q_v என்னும் வெப்பத்தினளவு அதே சூழ்நிலைகளில் அமைப்பிலேற்பட்ட dE என்னும் உள் ஆற்றல் மாற்றத்திற்குச் சமமாகும். மிகச் சிறிய மாற்றத்திற்கு இவ் வளவுகளின் மதிப்பு δq_v, dE_v. ஆகையால், திட்டப் பருமனளவில், வெப்பமேற்புப் திறனின் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \quad \text{............(20)}$$

உள்ளாற்றல் என்பது அழுத்தம், பருமன் ஆகியவற்றின் சார்பாதலால் (function), பருமன் திட்டமாகவுள்ள நிலையை அடைப்புக் குறியினடியில் V என்று காட்டப்பட்டிருக்கிறது. ஆகவே, திட்டப் பருமனளவில், வெப்ப மேற்புத்திறனின் மதிப்பு, வெப்ப நிலையைச் சார்ந்து மாறுபடும் உள்ளாற்றலின் மதிப்புக்குச் சமமாகும். குறிக்கோள் நிலை வாயுவானால், அதன் பருமனுக்கும் உள்ளாற்றலுக்கும் தொடர்பு இடையாது. ஆகையால், அடைப்புக் குறியின்கீழ் காட்டியிருக்கும் V ஐ விட்டு விடலாம். இப்பொழுது 20ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட படி எழுதலாம்.

$$C_{v(\text{குறிக்கோள் நிலை})} = \frac{dE}{dT} \quad \ldots\ldots\ldots(21)$$

திட்டமான அழுத்த நிலையில் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பமான q_p என்னும் அளவு ΔH-க்குச் சமமாகையால், மேலே விவரித்தபடி 19ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) P \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(22)$$

ஆகவே, திட்ட அழுத்த நிலையில் வெப்பமேற்புத் திறனின் மதிப்பு, வெப்ப நிலையைச் சார்ந்து மாறுபடும் என்தால்ப்பியின் மதிப்புக்குச் சமமாகும். குறிக்கோள்நிலை வாயுவுக்குத் திட்டமான அழுத்தநிலை எனக் குறிக்க வேண்டியதில்லையாதலால்,

$$C_{p(\text{குறிக்கோள் நிலை})} = \frac{dH}{dT} \text{ ஆகும்} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(23)$$

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியைப் பயன்படுத்தி மூன்றுவது சமன்பாட்டின் வழியாகக் குறிக்கோள்நிலை வாயுவின் $(C_p - C_v)$இன் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.

$$\delta q = \delta w + dE \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(24)$$

ஒரு மோல் வாயுவில் மிகச் சிறிய அளவு மாறுபடுவதாகக் கொள்வோம். அமைப்பில் தொடர்வு கொண்ட வேலையை அழுத்தம், பருமன் ஆகியவை கூடுவதால் அல்லது குறைவதால் விளையும் வேலை எனக்கொள்வோம். அப்படியானால், 11ஆவது சமன்பாட்டின்படி $\delta w = PdV$ ஆகிறது. 21ஆவது சமன்பாட்டின் படி $dE = C_v dT$ ஆகிறது. இம் மதிப்புகளை 24ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்தினல், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\delta q = PdV + C_v dT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(25)$$

குறிக்கோள்நிலை வாயுவின் சமன்பாடான $PV=RT$ என்னும் சமன்பாட்டிற்கு, திட்ட அழுத்த நிலையில் வகைக் கெழு கண்டால், $PdV = RdT$ என்னும் முடிவு கிடைக்கிறது. இம் மதிப்பை 25ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்தி dTஆல் வகுத்தால்,

$$\frac{\delta_{qp}}{dT} = \frac{RdT}{dT} + \frac{C_v dT}{dT} \text{ அல்லது } \frac{d_{qp}}{dT} = R + C_v$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

19ஆவது சமன்பாட்டின்படி $\frac{\delta_{qp}}{dT} = C_p$ எனக் கொண்டோம். ஆகையால், ஒரு மோல் வாயுவுக்கு

$C_p = C_v + R$..........(26) என்னும் முடிவு கிடைக்கிறது. இம் முடிவு நாம் வாயு அத்தியாயத்தில் கண்ட சமன்பாட்டை ஒத்திருக்கிறது.

வெப்பமாறு மாற்றங்கள்
(Adiabatic Changes)

மீள்தன்மையுடன் நிகழும் ஒரு சிறப்பு வகையான மாற்றத்திற்கு, வெப்பம் புகாமலும் வெளியாகாமலுமுள்ள மாற்றமெனப் பெயர். இங்கு, வெப்பம் வெளியிலிருந்து அமைப்பினுள் புகுவதுமில்லை, வெளிவருவதுமில்லை. இவ்வகையாக ஒரு வாயுவின் அழுத்தத்தை மாற்றும்பொழுது அதன் பருமனளவும் வெப்ப நிலையினளவும் சமநிலை சார்ந்த பொருத்தமான அளவுகளாக மாறிவிடுகின்றன என்று நம்பப்படுகிறது. வெப்ப நிலை மாறு வினையில் (isothermal process) அமைப்பு சுற்றுப்புறத்திலிருந்து வெப்பத்தை உட்கொண்டு அல்லது வெளிவிட்டு, தன்னுடைய வெப்பநிலையை எப்பொழுதும் திட்டமான அளவில் அமைத்துக்கொள்கிறது. ஆனால், வெப்ப மாறு வினையில் (adiabatic process) அமைப்பு வெப்பத்தைச் சுற்றுப்புறத்துடன் பரிமாறிக்கொள்ள முடியாதாகையால், அமைப்பின் வெப்பநிலை மாறுபடும். இதுதான் இவ்விரு வகை மாற்றங்களுக்குமுள்ள வேறுபாடாகும். வெப்பம் மாறு வினையில் (adiabatic change) அமைப்பு வெளி வேலை செய்தால், சுற்றுப்புறத்திலிருந்து வெப்பத்தை உட்கொள்ள முடியாதாகையால், இவ் வேலைக்கு வேண்டிய ஆற்றல் மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலிலிருந்து பெறப்படுகிறது. வாயு மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றல் குறைகிறது என்றால் வாயுவின் வெப்ப நிலை குறைகிறது என்றுதான்

பொருள். இதேவிதமாக வெப்பம் மாறாச் சுருக்கத்தில் (adiabatic compression) வாயுவின் வெப்பநிலை உயருகிறது.

கணிதமுறையில் மிகச் சிறிய அளவு வெப்பம் மாறா மாற்றத்தின் தன்மையாவது, $-\delta q$ என்னும் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்தினளவு பூஜ்யமாகும். ஆகையால், 2ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எழுதலாம்.

$$dE = -\delta w \text{...........} (27)$$

வெப்பம் மாறா வினையில் $-\delta w$ என்றும், அமைப்பின்மேல் செய்யப்பட்ட வேலையினளவு உள் ஆற்றலின் மாற்றத்துக்குச் சமமாகிறது. ஆகையால், இவ் வேலையினளவு, வெப்ப மாறாத் தன்மையுள்ள மாற்றத்தில், செல்லும் வழிக்குத் தொடர்பில்லாத திட்டவட்டமான மதிப்பைக் கொண்டதாகும். வெப்ப மாற்றப் பருமனுயர்வுடன் (இங்கு w நேர்க்குறி கொண்டதாயிருக்கும்) தொடர்ந்து அமைப்பின் உள்ளாற்றல் குறையும். ஆனால், வெப்ப மாற்றப் பருமக் குறைவுடன் (இங்கு w எதிர்க் குறி கொண்டதாயிருக்கும்) தொடர்ந்து அமைப்பின் உள்ளாற்றல் கூடும்.

குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் மிக மிகச் சிறிய மீள் தன்மையுள்ள வினையில் $\delta w = PdV$, மற்றும் $dE = C_v dT$ ஆகையால், இம் முடிவுகளை 27ஆவது சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$C_v dT = -PdV \text{...........} (28)$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

ஒரு மோல் குறிக்கோள் நிலை வாயுவுக்கு $P = \frac{RT}{V}$ ஆகையால், 28ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு மாற்றி அமைக்கலாம்.

$$C_v dT = -RT\frac{dV}{V} \text{ அல்லது } C_v\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}$$

இங்கு C_vக்கும் வெப்ப நிலைக்கும் தொடர்பில்லை எனக் கொண்டால் R என்பது மாறிலியாதலால், இச் சமன்பாட்டின் தொகை காணும்போது கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$C_v\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}$$

இங்கு வெப்பம் மாறு மாற்றத்திற்குட்பட்ட குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் தொடக்கம், முடிவு ஆகிய நிலைகளின் பருமன் முறையே V_1, V_2 ஆகவும், வெப்பநிலை T_1, T_2 ஆகவும் உள்ளன. இச் சமன்பாட்டுக்குத் தொகை கண்ட முடிவு கீழே தரப்பட்டிருக்கிறது.

$$C_v \log_e \frac{T_2}{T_1} = -R \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

அல்லது $C_v \log_{10} \frac{T_2}{T_1} = -R \log_{10} \frac{V_2}{V_1}$ .... (29)

V_2 என்பது V_1ஐ விடப் பெரிதாகையாலும், சமன்பாட்டின் வலப்புறம் எதிர்க் குறியைக் கொண்டிருப்பதாலும், வெப்பம் மாறுப் பருமப் பெருக்கத்தில் T_2வின் மதிப்பு T_1ஐ விடக் குறைகிறது. அதாவது, வெப்ப நிலை தாழ்கிறது. எதிராக, வெப்பம் மாறுப் பருமச் சுருக்கத்தில், வெப்பநிலை உயரும். இவைதான் ஜோல் தாம்சன் விளைவில் நாம் கண்ட முடிவுகளாகும்.

ஒரு குறிக்கோள் நிலை வாயுவிற்கு,

$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1}$ என்னும் வாயுச் சமன்பாட்டில் $\frac{T_2}{T_1}$ என்னும் விகிதத்தின் மதிப்பைப் புகுத்தியும், 26ஆவது, 29ஆவது ஆகிய இரு சமன்பாடுகளையும் சேர்த்தும் கீழ்க்கண்ட முடிவை அடையலாம்.

$$C_v \log \frac{T_2}{T_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$$

அல்லது $C_v \log \frac{P_2V_2}{P_1V_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$

அல்லது $C_v \log \frac{P_2}{P_1} + C_v \log \frac{V_2}{V_1} = -R \log \frac{V_2}{V_1}$

அல்லது $C_v \log \frac{P_2}{P_1} = -C_v \log \frac{V_2}{V_1} - R \log \frac{V_2}{V_1}$

$$\text{அல்லது } C_v \log \frac{P_2}{P_1} = -(C_v + R) \log \frac{V_2}{V_1} = C_p \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{அல்லது } \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{C_p}{C_v} \log \frac{V_1}{V_2} \text{ அல்லது } \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{C_p/C_v}$$

$$\text{ஆகையால், } \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{v} \text{அல்லது } P_1V_1^{v} = P_2V_2^{v} \quad \ldots\ldots\ldots (30)$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. இங்கு v என்பது $\frac{C_p}{C_v}$ ஆகும். குறிக்கோள் நிலையிலுள்ள வாயுவின் வெப்பம் மாறா மாற்றத்திற்கு இச் சமன்பாடு ஒரு பொதுவான முடிவாகும். வெப்ப நிலை மாறா மாற்றத்திற்குள்ள $P_1 V_1 = P_2 V_2$ என்னும் சமன்பாட்டுடன் இதை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கலாம்.

வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து வினைசார்ந்த வெப்பமாறுதல்: கர்க்காஃபின் விதி.

(Variation of Heat of Reaction with Temperature—Kirchhoff's Law)

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியைப் பயன்படுத்தி, வெப்ப வேதிவினை சார்ந்த வெப்பம், வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுவதைக் காணலாம். $T_1°$ வெப்ப நிலையிலுள்ள வினைபடு பொருள்கள் $T_2°$ வெப்ப நிலையிலுள்ள வினைபொருள்களைக் கொடுப்பதற்கு இரண்டு வழிகளில் அணுகலாம். ஒன்று, வெப்பநிலை T_1 ஆகவும், அழுத்தம் திட்டமாகவுமுள்ள நிலைகளில் செயல்படும் வினையின் வினைசார் வெப்பம் ΔH_1 எனக்கொள்வோம். வினைபொருள்களைத் திட்டமான அழுத்தத்தில் $T_1°$யிலிருந்து $T_2°$-க்கு உயர்த்தினால், அமைப்பு உட்கொள்ளும் வெப்பத்தினளவு $C_{p_2}(T_2—T_1)$ ஆகும். இங்கு C_{p_2} என்பது வினைபொருள்களின் $T_2—T_1$ டிகிரி வெப்ப நிலைகளுக்குள் அமைந்த மோலார் வெப்பமேற்புத்திறனாகும் (molar heat capacity). இரண்டாவதாக, வினைபடு பொருள்களை $T_1°$யிலிருந்து $T_2°$-க்கு உயர்த்தவும். இப்பொழுது அமைப்பு உட்கொண்ட வெப்பத்தினளவு $C_{p_1}(T_2—T_1)$ ஆகும். இங்கு C_{p_1} என்பது வினைபடுபொருள்களின் மோலார் வெப்பமேற்புத் திறனாகும். பிறகு $T_2°$ வெப்ப நிலையில் வினையைச் செயல்படவிட்டால் ΔH_2 என்பது வினைசார் வெப்பமாகும். ஆகையால், வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதிப்படி,

$$\Delta H_2 + C_{p_1}(T_2—T_1) = \Delta H_1 + C_{p_2}(T_2—T_1)$$

அல்லது,

$$\frac{\Delta H_2-\Delta H_1}{T_2-T_1} = C_{p2}-C_{p1} = \Delta C_p$$

வெப்பநிலை மாற்றம் மிகச் சிறிய அளவாயிருந்தால்,

$$\left(\frac{\delta\ (\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \text{...........}(31) \text{ ஆகிறது.}$$

இதற்குப் பெயர் •கர்க்காஃபின் விதியென்பது, திடப் பொருள்களின் மோலார் வெப்பமேற்புத் திறன்களான C_{p1}, C_{p2} என்பனவற்றின் மதிப்பு அனேகமாகச் சமமாயிருப்பதால், வினைசார் வெப்பம், வெப்பநிலையைப் பொறுத்து அதிகமாக மாறுவதில்லை. இச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி வினைசார் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம். ஏதாவது ஒரு வெப்பநிலையில் வினைசார் வெப்பம் தெரிந்திருந்தால், மற்றொரு வெப்பநிலையில் கணக்கிடலாம்.

வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாம் விதி
(Second Law of Thermodynamics)

தானே இயங்கும் வினைகள் (Spontaneous Processes)

வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாம் விதியின் துணை கொண்டு கண்ட முடிவுகள் பௌதிகம், வேதியியல், பொறியியல் ஆகிய துறைகளின் முன்னேற்றத்திற்குப் பெரிதும் பயன் படுகின்றன. இத்துறைகளில் குறிப்பாக வேதியியலுக்கு அதிகமாகப் பயன்படுகின்றது. இது கீழ்க்கண்ட காரணங் களினால் இருக்கலாம். ஒரு வினை செயல்பட முடியுமா முடியாதா, அப்படி முடிந்தால் எத்துணையளவு செயல்பட முடியும் என்னும் விவரங்களை இவ் விதியின் துணைகொண்டு கணக்கிடலாம். ஆயினும், வினை செயல்பட முடியுமா முடியாதா என்றுதான் வெப்ப இயக்க இயல் காட்டும். வினை தாமதமாக அல்லது துரிதமாக நிகழுமா என்பன போன்ற விவரங்கள் இவ் விதிக்கு அப்பாற்பட்டவை. இக் கட்டுப்பாடு இருப்பினும், வினை நிகழுமா நிகழாதா என்னும் தகவல் கிடைப்பதே வேதியியல் வல்லுனர் களுக்குப் பெரிய உதவியாகும். ஒரு காலத்தில் வேதி வினைகள் வெப்பமுமிழும் திசையில்தான், தானே இயங்கக் கூடிய தன்மையுடையவை என்னும் கருத்து நிலவியது. அதாவது,

என்தால்ப்பி குறைவு ஏற்படும் திசையில் வினை செயல்படும் என நம்பினார்கள். பல வேதி வினைகள், வெப்பத்தை உட்கொண்டு நிகழ்வதால் இம் முடிவு பிழையாகத்தானிருக்க வேண்டும்.

தானே செயல்படும் வினைகள் பொதுவாக எந்தச் சூழ்நிலைகளில் நிகழ்கின்றன என்று அறிந்துகொள்வது ஒரு பிரச்சினையாகிவிட்டது. தானே இயங்கும் சில பௌதிக வினைகளை ஆராய்வோம். இங்கு கண்ட முடிவுகள் புறத்தூண்டுதலில்லாமல், தானே நிகழும் எல்லா வினைகளுக்கும் பொருந்தும். ஒரு முனை சூடேறியும், மற்றொன்று குளிர்ந்துமுள்ள ஓர் உலோகத் துண்டை எடுத்துக்கொள்வோம். உலோகக் கம்பி முழுவதும் வெப்பநிலை சமமாகும்வரை சூடேறிய முனையிலிருந்து குளிர்ந்திருக்கும் முனைக்கு வெப்பம் கடந்து சென்று கொண்டிருக்கும். இங்கு நாம் குறித்துக்கொள்ளவேண்டுவது, இவ் வினை மீள்தன்மையற்றது என்பதாகும். அதாவது, குளிர்ந்த முனையிலிருந்து சூடேறிய முனைக்கு, வெப்பம் தானே கடந்து செல்லாது. மேலும் சொன்னால், முழுவதும் சமமான வெப்பநிலையிலுள்ள உலோகத் துண்டு தானாகவே ஒரு பக்கம் சூடேறியும் மறுபக்கம் குளிர்ந்தும் போவதில்லை. ஆயினும், கீழ்க்கண்ட முறையில், இவ் வினையை எதிர்த் திசையில் செயல்படவிடலாம். கம்பியின் ஒரு முனையிலிருந்து வெப்பத்தை ஒரு பொறிக்கு வாங்கி அதை வேலையாக மாற்றி, பிறகு உராய்தலினால் அதைச் சமான அளவுள்ள வெப்பமாக மீண்டும் மாற்றி, கம்பியின் மற்றொரு முனைக்கு அளித்துவிடலாம். இவ்வகையில், முழுமையும் சமமான வெப்பநிலையிலுள்ள உலோகக் கம்பியைத் தொடக்க நிலைக்கு மாற்றலாம்.

வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாம் விதி

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதியின்படி பல வகையான ஆற்றல்களின் சமானத் தன்மையையும், ஓர் அமைப்புக்கு நாம் அளித்த அளவுக்கு மேல் அதனிடமிருந்து பெறமுடியாது என்பதையும் கண்டோம். மின் ஆற்றல், எந்திர ஆற்றல் மற்றும் இதர வகையான ஆற்றல்களுக்கும் வெப்ப ஆற்றலுக்குமுள்ள சமான விகிதம் மாறிலியாயிருப்பதைக் கொண்டு பார்த்தால், மற்ற வகை ஆற்றலை முழுமையாகவும், கொஞ்சமும் வேறுபாடில்லாமலும் வெப்ப ஆற்றலாக மாற்றலாமெனத் தெரிகிறது. ஆகையால், எதிர் மாற்றமாகிய, வெப்ப ஆற்றலை முழுமையாகவும் கொஞ்சமும் வேறுபாடில்லாமலும் பிறவகை ஆற்றலாக மாற்ற முடியுமென நாம் எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால், உண்மையில் இது

நடவாது. உலோகக் கம்பி முழுவதும் வெப்பம் சமமாயிருக்கும் நிலையிலிருந்து ஒரு முனை சூடேறியும் மறுமுனை குளிர்ந்துமுள்ள நிலையை அடைவதற்கு முதல் விதியின்படி எதுவும் தடை யில்லையாயினும், நடைமுறையில் இப்படி மாறுவதில்லை. ஆகை யால், முதல் விதி எல்லா ஆற்றல் வகைகளுக்குமுள்ள சமானத் தன்மையைக் காட்டுகிறது. இரண்டாம் விதி, வெப்ப ஆற்றலைப் பிற ஆற்றல் வகையாக மாற்றுவதற்குள்ள சூழ்நிலைகளை வகுக்கிறது. அவ் விதியின்படி வெப்ப ஆற்றலைப் பிற ஆற்றல் வகையாக மாற்றுவது கட்டுப்பாடுள்ளதாயிருக்கிறது எனத் தெரிகிறது. பல வகையான வினைகளில் வெப்பத்தை வேலையாக மாற்றும் சொல்லைப் பல முறைகளில் வெளியிடலாமாயினும், இரு முறைகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. அவையாவன:

(1) குளிர்ந்த நிலையிலுள்ள பொருளிலிருந்து சூடேறிய நிலையிலுள்ள பொருளுக்கு (அதாவது, சமானமான மாற்றத்தை வேறு ஏதாவது ஓர் இடத்தில் உண்டாக்காமல்) வெப்பம் தனக்குத்தானே கடந்து செல்லாது.

(2) அமைப்பின் ஏதாவதோர் இடத்திலாவது அல்லது சுற்றுப்புறத்திலாவது வேறு மாற்றங்களை யுண்டாக்காமல், வெப்பத்தின் முழு அளவும் சமானமான அளவு வேலையாக மாறாது.

இது நடைமுறையில் கண்ட முடிவாகும். ஒரு பொறி, அமைப்பின் மற்றப் பாகங்களில் மாற்றமுண்டாக்காமல் வெப்பத்தைத் தொடர்ந்து வேலையாக மாற்றிக்கொண்டிருப் பதற்கு அப் பொறி, உயர்ந்த வெப்பநிலையிலுள்ள தோற்றுவாயி லிருந்து (sourse) வெப்பத்தை உட்கொண்டு அதில் ஒரு பாகத்தைச் சமானமான அளவு வேலையாக மாற்றி, பிறகு குறைந்த வெப்பநிலையிலுள்ள தொட்டியில் (sink) எஞ்சிய பாகத்தை உமிழ்ந்துவிடவேண்டும். வேலையாக மாற்றப்பட்ட வெப்ப ஆற்றலினளவுக்கும் உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் உட் கொள்ளப்பட்ட வெப்ப ஆற்றலினளவுக்குமுள்ள பின்ன விகிதம் பொறியின் திறன் (efficiency) எனச் சொல்லப்படும். இதுவரை யாராலும் முழுத் திறனுள்ள அதாவது 100 சதவீத திறனுள்ள பொறியைக் கண்டுபிடிக்க முடியவில்லை. வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாவது விதியை இவ்விதமாகவும் சொல்லலாம்.

குறிக்கோள் நிலையிலுள்ள வாயுவின் வெப்பநிலை மாறாத மீள்தன்மையுள்ள பருமப் பெருக்கத்தில், அமைப்பு உட்கொண்ட

வெப்பத்தினளவும் அது செய்த வேலையினளவும் சமம் என்பது நினைவிலிருக்கலாம். வேறு விதமாகச் சொன்னால் இவ்வினையில் வெப்ப ஆற்றல் முழுவதும் வேலையாக மாற்றப்படுகிறது. ஆயினும், இம் முடிவு வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாம் விதிக்கு முரண்பாடானதன்று. எப்படியெனில், இரண்டாம் விதிப்படி அமைப்பின் வேறு பக்கத்தில் மாற்றமுண்டாக்காமல் வெப்ப ஆற்றலை வேறு வகை ஆற்றலாகத் தொடர்ந்து மாற்ற முடியாது. அப்படி அமைப்பின் மறுபாகத்தில் மாற்ற முண்டாக்கினால், வெப்ப ஆற்றலை வேறு வகை ஆற்றலாகத் தொடர்ந்து மாற்றமுடியுமல்லவா? வெப்பநிலை மாறாப் பருமப் பெருக்க வினையில் (isothermal expansion) வாயுவின் பருமன் மாறுகிறது. அதாவது, வாயுவின் முடிவுநிலைப் பருமன் தொடக்கநிலைப் பருமனைவிட அதிகமாயிருக்கிறது. வாயுவைத் தொடக்கத்திலிருந்த நிலைக்கு அழுத்தப் பருமனைக் குறைப் பதற்கு, முன்பு பருமப் பெருக்கமேற்படுவதில் கிடைத்த அதே அளவுள்ள வேலையை இப்பொழுது அமைப்பின் மேல் செய் தால், முன்பு உட்கொண்ட அளவு வெப்பம் இப்பொழுது உமிழப்படும். அமைப்பைத் தொடக்க நிலைக்கு மீண்டும் கொண்டு சென்றால், நிகர முடிவாக (net result) வெப்பம் உட்கொள்ளப்படவுமில்லை, வேலை செய்யப்படவுமில்லை.

தொடக்கத்தில் ஒருபக்கம் சூடேறியும், மறுபக்கம் குளிர்ந்தும் பிறகு தனக்குத்தானே முழுவதும் சமமான வெப்ப நிலையை அடைந்த உலோகக் கம்பியை மீண்டும் எடுத்துக் கொள்வோம். மற்றப் பாகங்களில் மாற்றமெதுவுமுண்டாக் காமல், தொடக்கத்திலிருந்த நிலையை அடைவதற்கு வெப்ப ஆற்றல் முழுவதையும் வேலையாக மாற்றினால்தான் முடியு மென்பது தெரிகிறது. நடைமுறையில் அதாவது, இரண்டாவது விதியின்படி வெப்ப ஆற்றல் முழுவதையும் வேலையாக மாற்ற முடியாதாகையால், இப்படித் தானே நிகழ்ந்த வினையை மீண்டும் எதிர்ப்புறமாகச் செயல்பட விடமுடியாது. சூடேறிய உலோகத் துண்டைப் பயன்படுத்திக் கண்ட முடிவுகள் பொதுவாக, தானே இயங்கும் பௌதிக வினைகளெல்லாவற்றிற்கும் பொருந்து கின்றன. உதாரணமாக, உயர்ந்த அழுத்த நிலையிலுள்ள வாயு தாழ்ந்த அழுத்த நிலைக்குப் பருமப் பெருக்கமடைதல், ஒரு வாயு மற்றொன்றிற்கு விரவுதல் (diffusion of one gas into another) அடர்ந்த நிலையிலுள்ள கரைசல் நீருக்கு விரவுதல், மின் ஆற்றல் வெப்ப ஆற்றலாக மாறுதல் போன்றவை இவ்வகை வினைகளாகும். இங்குக் கண்ட முடிவு, தானே இயங்கும் வினைகளுக்கும் பொருந்த வேண்டுமென்பதைக்

கீழ்க்கண்ட உதாரணத்தால் அறியலாம். நாகத்துண்டு, காப்பர் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலில் தானே கரைந்து குறிப்பிட்ட அளவு வெப்பத்தை வெளிவிடும். இவ் வேதி வினையைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு காட்டுகிறது.

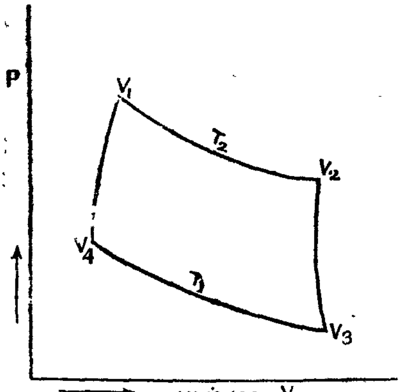
$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Zn\,SO_4 + Cu$$

பொருத்தமான முறையில், காப்பர் உலோகத்திற்கும் நாக சல்ஃபேட்டுக் கரைசலுக்குமிடையில் மின்னோட்டத்தைச் செயல்படவிட்டு நாக உலோகத்தையும் காப்பர் சல்ஃபேட்டையும் பெறலாம். எதிர்வினை முழுமையாக நடைபெறுவதற்கு, முதல் வினையில் வெளியிடப்பட்ட வெப்ப ஆற்றல் முழுவதையும், அமைப்பின் மற்றப் பாகத்தில் மாற்ற மெதுவுமுண்டாக்காமல் மின்னாற்றலாக மாற்றவேண்டும். இதுவும் நடைமுறையில் முடியாத காரியமாகும். பொதுவாக இயற்கையானதும், தானே இயங்கக்கூடியதுமான எல்லா வினைகளும் அதாவது புறத் தூண்டுதலற்ற வினைகள் யாவும் வெப்ப இயக்க இயலின்படி மீளாத்தன்மையுள்ள வினைகளாகும். இரண்டாவது விதியை இவ்வகையாகவும் சொல்லலாம். ஒரு வினை தானே இயங்குகிறது எனில், அது குறிப்பிட்ட வேகத்தில் செயல்படுகிறது எனப் பொருளாகும். ஆகையால், அவ் வினை மீளாத்தன்மையுள்ளது என எதிர்பார்க்கலாம். ஏனெனில், வெப்ப இயக்கஞ்சார்ந்த மீள்தன்மையுள்ள வினைகளெல்லாம் மிக மிகத் தாமதமாகச் செயல்படவேண்டும்.

வெப்ப ஆற்றலை எந்திர ஆற்றலாக மாற்றுவது (Conversion of Heat into Mechanical Work)

குறிக்கோள் நிலையிலுள்ள வாயுவை மீள்தன்மையுள்ள சுற்று நடவடிக்கைகளில் ஈடுபடச் செய்து, வெப்ப ஆற்றலை எந்த அளவுக்கு வேலையாக மாற்றலாமெனக் கணக்கிடலாம். அப்பொழுது அமைப்பு, உயர்ந்த வெப்ப நிலையிலிருந்து தாழ்ந்த வெப்ப நிலைக்கு ஒரு பகுதி வெப்ப ஆற்றலை மாற்றி அதன் காரணமாக ஓர் அளவு வேலை செய்கிறது. இந் நடவடிக்கைகளின் முடிவில் வாயு அதன் தொடக்கநிலைக்கு மீண்டும் கொண்டு சேர்க்கப்படுகிறது. இவ்வகையான நடவடிக்கைகளுக்கு கார்னட் சுற்று (Carnot Cycle) எனப் பெயர். கார்னட் என்னும் ஃபிரெஞ்சுப் பொறியியல் வல்லுனர் முதன் முதலாக இம் முறையைக் கையாண்டார்.

(1) v_1 க.செ.மீ. பருமனும் குறிக்கோள் நிலையிலுமுள்ள ஒரு மோல் வாயுவை, உராய்தல் சிறிதும் இல்லாத உந்து தண்டால் மூடிய நீள் உருளை வடிவுள்ள கலத்தில் வைக்கவும். இக் கலத்தை $T_2°$ வெப்ப நிலையிலுள்ள வெப்பக் களஞ்சியத்துடன் பொருத்தி வைக்கவும். வாயுவின் பருமனை v_2 க.செ.மீ. வரும்வரை வெப்பமாறாப் பருமப் பெருக்கம் செய்யவிடவும் (படம் 102) இச் சூழ்நிலையில் வாயு செய்த வேலையினளவு, $w_2 = RT_2 \log e \frac{v_2}{v_1}$ ஆகும். அதே நேரத்தில் அமைப்பு q_2 அளவு வெப்ப ஆற்றலைக் களஞ்சியத்திலிருந்து பெற்றுக்கொண்டு வெப்ப நிலை மாறாது அமைகிறது. குறிக்கோள் நிலை வாயுவின் ஆற்றல் அதன் பருமனைப் பொறுத்ததல்ல வாகையால்,



படம்-102

$$q_2 = w_2 = RT \log e \frac{v_2}{v_1} \quad \ldots\ldots\ldots(1) \text{ ஆகிறது.}$$

(2) வாயுவைச் சுற்றுப் புறத்திலிருந்து அதன் வெப்ப நிலை $T_1°$ வரும் வரை வெப்பம் மாறாப் பருமப் பெருக்கம் செய்ய விடவும். இப்பொழுது வாயுவின் பருமன் v_3 க.செ.மீ. ஆகும். $T_2°$ வெப்ப நிலையில் v_2 க.செ.மீ. பருமனுள்ள வாயு வெப்பமாறா மாற்றத்திற்குட்பட்டு $T_1°$ வெப்ப நிலையில் v_3 க.செ.மீ. பருமனுக்கு மாறினால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு பொருந்துகிறது.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\nu-1}$$

[30ஆவது சமன்பாட்டின்படி $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{P_1 v_1}$, மற்றும் $P_1 v_1^{\nu} = P_2 v_2^{\nu}$ ஆகையால், $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\nu} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\nu-1} \cdot \frac{v_1}{v_2}$ அல்லது $\frac{P_2 v_2}{P_1 v_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\nu-1}$ அல்லது $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\nu-1}$. இங்கு v_2 என்பது

$T_2°$ வெப்ப நிலையிலுள்ள பருமனாகவும், v_3 என்பது $T_1°$ வெப்ப நிலையிலுள்ள பருமனாகவும் உள்ளனவாகையால், $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\gamma-1}$ என்று எழுதலாம்].

இங்கு γ என்பது திட்டமான அழுத்த நிலையிலும், பரும நிலையிலும் வாயுவின் சுய வெப்பங்களின் விகிதமாகும். வாயு செய்த வேலையினளவு $C_v (T_2-T_1)$ ஆகும்.

(3) வாயுவை $T_1°$ வெப்ப நிலையிலுள்ள வெப்பத் தொட்டியுடன் (sink) பொருத்தி, v_4 க.செ.மீ. பருமனளவு வரும் வரை வெப்ப நிலை மாறாப் பருமச் சுருக்கம் செய்யவிடவும். இதற்கு, வாயுவின் மேல்—w அளவு வேலை செய்யவேண்டும். வேலை அமைப்பின் மேல் செய்யப்படுவதால், எதிர்க்குறி பயன்படுத்தப் பட்டிருக்கிறது. ஆகையால், $-w_1 = RT \log_e \frac{v_4}{v_3}$ அல்லது $w_1 = RT \log_e \frac{v_3}{v_4}$ · இங்கு $q_1 = w_1$ அளவுள்ள வெப்ப ஆற்றலை அமைப்புத் தொட்டிக்குள் உமிழ்கிறது.

(4) மீண்டும் வாயுவைப் பிரித்து, $T_2°$ வெப்ப நிலையும், v_1 க.செ.மீ. பருமனும் வரும்வரை, வெப்பமாறாப் பருமச் சுருக்கம் செய்யவிட வேண்டும். இங்கு வாயுவின் மேல் செய்த வேலையினளவு $C_v (T_2-T_1)$ ஆகும். இப்பொழுது அமைப்பு அதன் தொடக்க நிலைக்கு மீண்டும் கொண்டு சேர்க்கப்பட்டது. v_4 க.செ.மீ. பருமனிலிருந்து v_1 க.செ.மீ. பருமனுக்கு வாயுவை வெப்பம் மாறாப் பருமச் சுருக்கம் செய்ததனால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது. $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{\gamma-1}$ ஆகையால் $\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{\gamma-1}$ அல்லது $\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}$ அல்லது $\frac{v_3}{v_4} = \frac{v_2}{v_1}$ மற்றும், $w_1 = RT_1 \log_e \frac{v_3}{v_4}$ ஆகையால், $w_1 = RT_1 \log_e \frac{v_2}{v_1}$ என எழுதலாம்.

முதல் படி, நான்காம் படி ஆகிய இரண்டிலும் வெப்பம் மாறா வினைகள் நிகழ்வதால், இவ்விரு வினைகளிலும் வெப்பத்தை அமைப்பு வெளியிலிருந்து கொள்ளவுமில்லை, சுற்றுப்புறத்திற்குக் கொடுக்கவுமில்லை. மற்றும் இவ்விரு வினைகளில் ஒன்றில் அமைப்பு வேலை செய்கிறது, மற்றொன்றில் அதே அளவுள்ள

வேலையை அமைப்பின்மேல் செய்யப்படுகிறது. ஆகையால், இவ் விரு அளவுகளும் ஒன்றுக்கொன்று சரிக்கட்டிவிடுகின்றன. கார்னுட் சுற்றின் நிகரான முடிவு என்னவெனில், $T_2°$ வெப்ப நிலையில் q_2 அளவுள்ள வெப்ப ஆற்றலையுட் கொண்டு அமைப்பு, $(w_2 - w_1)$ என்ற அளவுள்ள வேலையைச் செய்கிறது. ஆகையால், அமைப்பின் திறனுவது அல்லது அமைப்பிலிருந்து பெற்ற வேலையினளவுக்கும், உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் அமைப்பு உட்கொண்ட வெப்ப ஆற்றலினளவுக்குமுள்ள விகிதமாவது,

$$\frac{w_2 - w_1}{q_2} = \frac{RT_2 \log e \frac{v_2}{v_1} - RT_1 \log e \frac{v_2}{v_1}}{RT_2 \log e \frac{v_2}{v_1}}$$

$$= \frac{(T_2 - T_1)\left(R \log e \frac{v_2}{v_1}\right)}{T_2 \left(R \log e \frac{v_2}{v_1}\right)}$$

அல்லது $\frac{w_2 - w_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ ஆகிறது.

இங்கு எல்லா நடவடிக்கைகளும் மீள்தன்மையுள்ளவை யாகையால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$W(\text{மேல்மட்ட}) = q_2 \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

. இங்கு w என்பது வாயு செய்த மேல் மட்ட வெளிவேலையாகவும், q_2 என்பது $T_2°$ வெப்ப நிலையில் வாயு உட்கொண்ட வெப்பத்தினளவாகவும் உள்ளன. அமைப்பு உட்கொண்ட வெப்ப ஆற்றலில் வெளிவேலையாக மாற்றப்படும் அறிமுறையில் கண்ட மேல் மட்ட பின்ன அளவு $\frac{T_2 - T_1}{T_2}$ ஆகுமெனத் தெரிகிறது. மேலும், மீள்தன்மையுள்ள வெப்பப் பொறியின் திறன் (efficiency of a reversible heat engine), வெப்பக் களஞ்சியம், தொட்டி ஆகியவையின் வெப்ப நிலைகளான T_2, T_1 ஆகியவைகளைப் பொறுத்திருக்கிறதே தவிர, வெப்பம் செலுத்தப்பட்ட ஊடகத்தைப் பொறுத்ததல்ல என்பது தெரிகிறது. ஆகையால், '**மீள்தன்மையுள்ள எல்லா வெப்பப் பொறிகளும் ஒரே வெப்ப நிலை எல்லைக்குள் சுற்றுச் செயலில் ஈடுபட்டால் அவைகளின் திறன்கள் சமமாகும்.**' இதுதான் கார்னுட்டின் தேற்றமாகும். வெப்பத் தொட்டியின் வெப்பநிலை பூஜ்யமாயிருந்தால் $(T_1 = 0)$, பொறியின் திறன் மேல்

மட்டமான ஒன்றை அடைகிறது என இம் முடிவிலிருந்து வெளியாகிறது.

தனி சூன்ய வெப்பநிலைக்கும் (absolute zero of temperature) வேறு ஏதாவதொரு வெப்பநிலையான T_2°க்குமிடையில் எந்தப் பொறியும் செயல்பட முடியாதாகையால் திறனின் மதிப்பு ஒன்றை அடைய முடியாது. அதன் மதிப்பு ஒன்றுக்குக் குறைவாகத்தானிருக்கவேண்டும். மற்றும் இவ் வழியில் தனிச் சூன்ய வெப்பநிலையின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். வாயு விதியின்படி கணக்கிட்ட மதிப்பும் இம் மதிப்பும் சமமாயிருக்கின்றன.

வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாவது விதியின் வழியாகக் கண்ட முடிவை வேறு வகையிலும் வெளியிடலாம். ஓர் அமைப்புக்கு உள்ளடக்க வேலை (work content) என ஒரு வெப்ப இயக்கஞ் சார்ந்த பண்பு இருப்பதாகக் கொள்வோம். இதை 'A' என்னும் குறியால் காட்டலாம். ஓர் அமைப்பு வெளி வேலை செய்தால் அதன் உள்ளடக்க வேலையினளவு குறைகிறது. இவ் வினை மீள்தன்மை பொருந்தியதாயிருப்பின், $-\Delta A = w$(மேல்மட்ட) என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. ஒரு மோல் குறிக்கோள் நிலையிலுள்ள வாயு மீள்தன்மையுடன் வெப்ப மாறாப் பருமப் பெருக்க வினையில் திட்டமான அழுத்த நிலையில் ஈடுபட்டால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$-\Delta A = RT \log e \frac{v_2}{v_1} = w \text{ (மேல்மட்ட)}$$

ஆகையால், $-\Delta A = q_2 \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ ஆகிறது. அல்லது மிகச் சிறிய வெப்பநிலை வேறுபாட்டிற்கு,

$$d(-\Delta A) = q \frac{dT}{T}$$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

கிளாஸியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாடு
(Clausius — Clapeyron Equation)

மீள்தன்மையுள்ள வெப்பஞ் சார்ந்த பொறியின் திறன் வெப்ப ஆற்றலை மாற்றப் பயன்படும் ஊடகத்தின் தன்மைக்கும், வினையின் பிற தன்மைகளுக்கும் தொடர்பில்லாமலிருப்பதால், வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாவது விதியை, மீள்தன்மையுடன் செயல்படும் எல்லா பௌதிக, வேதி வினைகளுக்கும் பயன்படுத்தலாம். ஆகவே, கொடுக்கப்பட்ட பௌதிக

மாற்றம் அல்லது வேதி மாற்றத்தை, உயர்ந்த வெப்பநிலையான $(T+dT)^\circ$ இல் வெப்பநிலை மாறா வகையில் செயல்படவிட்டால் அமைப்பு செய்யும் வேலையினளவு w வாகவும் தோற்றுவாயி லிருந்து உட்கொண்ட வெப்ப ஆற்றலினளவு q வாகவும் உள்ளன. வினையைத் தாழ்ந்த வெப்ப நிலையான T°இல் $(w - dw)$ அளவு வேலையை அதன் மேல் செய்து எதிர்த் திசையில் செயல்பட விட்டால் இலாபமாகக் கிடைத்த வேலையினளவு dw ஆகிறது. மற்றும் உட்கொண்ட வெப்பத்தினளவு q வாகையால், கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டை எழுதலாம்.

$$dw_{(\text{மேல்மட்ட})} = d\ (-\Delta A) = q\ \frac{dT}{T}.$$

அல்லது, $q = T\left\{\frac{d(-\Delta A)}{dT}\right\}$ ஆகிறது.

இச் சமன்பாட்டில், $-d\,\Delta A$ என்பது, $(T+dT)^\circ$ வெப்ப நிலையில் நிகழ்ந்த வினையிலிருந்து கிடைத்த வேலைக்கும், T° வெப்ப நிலையில் நிகழ்ந்த வினையில் நாம் செய்த வேலைக்குமுள்ள வேறு பாடாகும்.

மீள்தன்மை சார்ந்த வினைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாக, திரவம் ஆவியாதலை எடுத்துக்கொள்வோம். ஒரு கிராம் திரவம் ஆவியாகும்பொழுது l என்னும் உள்ளுறை வெப்பத்தை உயர்ந்த வெப்ப நிலையில் அமைப்பு உட்கொண்டு, $(p+dp)(v_2 - v_1)$ அளவு வேலையைச் செய்கிறது. இங்கு $(p+dp)$ என்பது திரவத்தின் ஆவியழுத்தமென்றும், v_2 என்பது ஆவியின் பருமனென்றும், v_1 என்பது திரவத்தின் பருமனென்றும் அறியவும். தாழ்ந்த வெப்பநிலையான T° இலும் p மி. மீ. அழுத்த நிலையிலும், ஒரு கிராம் ஆவியின் பருமனைச் சுருங்கவைத்தால், அமைப்பின் மேல் செய்யும் வேலையினளவு $p(v_2 - v_1)$ ஆகிறது. கிடைத்த நிகர வேலையினளவு $dp\,(v_2 - v_1)$ ஆகவும், வெப்பத் தோற்றுவாயிலிருந்து உட்கொண்ட வெப்பத்தினளவு l ஆகவும் உள்ளன. ஆகையால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$dp\,(v_2 - v_1) = l\,\frac{dT}{T} \text{ அல்லது } \frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}$$

இதுதான் கிளாஸியஸ் கிளப்பிரான் சமன்பாடாகும்.

இங்கு இச் சமன்பாட்டை அடைவதற்கு, திரவநிலை ஆவியாதல் வினையைப் பயன்படுத்தியிருப்பினும், வேறு நிலைமை மாற்றமேற்படும் வினைகளான திடநிலை—ஆவி நிலை மாற்றம் அதாவது, பதங்கமாதல் திரவநிலை—திடநிலை மாற்றம் அதாவது

உறைதல் அல்லது புறவேற்றுமை கொண்ட இரு தனிமங்களின் மாற்றம் ஆகிய பலவிதமான மாற்றங்களேயும் பயன்படுத்தி இம் முடிவை அடையலாம். மேற்குறித்த வினைகளில் Δ_H என்பது வெப்ப மாற்றம், Δ_v என்பது பரும மாற்றமானல், கிளப்பீரான் என்னும் விஞ்ஞானி கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை வகுத்தார்.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_H}{T\Delta_v}$$

கிளாஸியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாடென்பது இச் சமன் பாட்டின் வேறு உருவமாகும்.

நிலைமை மாற்றமேற்படும் வினைகளின் வரும் கணக்குகளை, கிளாஸியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாட்டின் துணைகொண்டுசெய்து விடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

100°C வெப்பநிலையில் நீரின் ஆவியாதல் வெப்பம் ஒரு கிராமுக்கு 539·9 காலரிகளாகும். இதே வெப்ப நிலையில் ஒரு கிராம் திரவ நீரின் பருமன் 1·04 க.செ.மீ. ஆகவும், ஆவியின் பருமன் 1674 க.செ.மீ. ஆகவும் உள்ளன. 770 மி. மீ. அழுத்த நிலையில் நீரின் கொதிநிலையைக் கணக்கிடவும்.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v_v - v_l)} = \frac{539{\cdot}9 \times 4{\cdot}184 \times 10^7}{373 \times 1673}$$

அல்லது $$\frac{1 \times 980{\cdot}7 \times 13{\cdot}6}{dT} = \frac{539{\cdot}9 \times 4{\cdot}184 \times 10^7}{373 \times 1673}$$

(770 − 760 = 10 மி.மீ. = 1 செ.மீ. இங்கு எல்லா அளவு களும் C.G.S. அலகிலேயே காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.)

அல்லது $$dT = \frac{1 \times 980{\cdot}7 \times 13{\cdot}6 \times 373 \times 1673}{539{\cdot}9 \times 4{\cdot}184 \times 10^7} = 0{\cdot}369^\circ$$

ஆகையால், 770 மி.மீ. அழுத்தத்தில் நீர் 100·369°C வெப்ப நிலையில் கொதிக்கிறது.

ஆவியழுத்தச் சமன்பாடு
(Vapour Pressure Equation)

கிளாஸியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாட்டைச் சிறிது மாற்றி அமைக்கலாம். ஒரு மோல் ஆவியின் பருமனை ஒப்பிடும்பொழுது ஒரு மோல் திரவத்தின் பருமன் மிகக் குறைவாயிருப்பதால், சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட வகையில் எழுதலாம்.

$\frac{dP}{dT} = \frac{Lv}{TVv}$. இங்கு Lv என்பதை ஆவியின் மோலார் உள்ளுறை வெப்பமெனவும், Vv என்பதை மோலார் பருமனளவு எனவும் கொள்ளவும். திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் குறைவாயிருப்பதால் வாயு விதி ஆவிக்குப் பொருந்துவதாகக் கொண்டால், $PVv = RT$ அல்லது $Vv = \frac{RT}{P}$ ஆகிறது. இம் மதிப்பை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{LvP}{RT^2} \text{ அல்லது } \frac{1}{P}\cdot\frac{dP}{dT} = \frac{Lv}{RT^2} = \frac{d \log_e P}{dT} = \frac{Lv}{RT^2}$$

இது கிளாசியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாட்டின் மற்றொரு தோற்றமாகும்.

மாதிரிக் கணக்கு

100°C வெப்ப நிலையில் நீருக்கு $\frac{dP}{dT}$ இன் மதிப்பு ஒரு டிகிரிக்கு 2·72 செ.மீ. பாதரசமானால், ஒரு கிராம் நீருக்கு இந்த வெப்பநிலையில் ஆவியாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக. நீரின் வெப்பநிலை 100° ஆனதால், அழுத்தம் 76 செ.மீ. ஆகும். ஆகையால், $\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{L}{RT^2}$ அல்லது $\frac{2\cdot72}{76} = \frac{L}{2\times373\times373}$.
இங்கு L என்பது ஒரு மோல் திரவத்தின் ஆவியாதல் வெப்பமாகும்.

அல்லது l (ஒரு கிராம்) $= \frac{2\cdot72}{76} \times \frac{2\times373\times373}{18}$ (நீரின் மூலக்கூறெடை 18.)

$= 535$ காலரிகள்/கிராம்

$T_1°$, $T_2°$ ஆகிய வெப்ப நிலைகளுக்கிடையில் ஆவியாதல் வெப்பம் மாறிலி எனக் கொண்டால் கீழ்வரும் முடிவு கிடைக்கிறது.

$\frac{d \log p}{dT} = \frac{T}{RT^2}$ இச் சமன்பாட்டை இரு வெப்பநிலைகளுக்கிடையில் தொகை காணலாம். p_1, p_2 ஆகியவை முறையே, T_1, T_2 ஆகிய வெப்பநிலைகளிலுள்ள ஆவி அழுத்தமானால், பின்வரும் முடிவு கிடைக்கிறது.

$$d\ \log_e p = \frac{L}{R}\cdot\frac{dT}{T^2} \text{ அல்லது } \int_{p_1}^{p_2} d\ \log_e p = \frac{L}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}$$

$$\text{அல்லது } \log_e \frac{p_2}{p_1} = -\frac{L}{R}\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right] = \frac{L}{R}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]$$

$$\text{அல்லது } \log_{10}\frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{2{\cdot}303R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1 T_2}\right]$$

திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் இரு வெப்பநிலைகளில் தெரிந்திருந்தால், அதன் ஆவியாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

90°C வெப்பநிலையில் நீரின் ஆவி அழுத்தம் 526மி.மீ. ஒரு கிராம் நீருக்கு 90°C இலிருந்து 100°C வரை சராசரி உள்ளுறை வெப்பம்=542 காலரிகள். 100°C வெப்ப நிலையில் நீரின் ஆவி அழுத்தத்தைக் கணக்கிடுக.

$$\log_{10}\frac{p_1}{p_2} = \frac{L}{2{\cdot}303\times 2}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1 T_2}\right]$$

சமன்பாட்டில் அழுத்தத்தை எந்த அலகில் வேண்டுமானாலும் குறிக்கலாம். மற்றும்

$$T_1 = 273+90 = 363°A\ ;\ T_2 = 373°A.$$

$$p_1 = 526\text{மி.மீ.}\ ;\ l = 542 \text{ காலரிகள்/கிராம்.}$$

$$\log_{10}\frac{p_2}{526} = \frac{542\times 18}{4{\cdot}606}\times\frac{373-363}{373\times 363} \text{ அல்லது } p_2 = 756\text{மி.மீ.}$$

கொதிநிலை, உறைநிலை மாறிலிகளான K_b, K_f ஆகிய மாறிலிகளின் மதிப்புகளை கிளாஸியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திப் பெறலாம். இச் சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினுல் அது கீழ்க்கண்ட வடிவில் மாறும்.

$$\log_e\frac{p_2}{p_1} = -\frac{L}{R}\left[\frac{l}{T_2}-\frac{l}{T_1}\right]$$

இங்கு திரவத்தின் ஆவியமுத்தம், $T_1°$, $T_2°$ ஆகிய வெப்ப நிலைகளில் முறையே p_1, p_2 ஆகும். L என்பது ஒரு மோல் நீர் ஆவியாதலுக்கு உள்ளுறை வெப்பம் ஆகும். கரைப்பானின் கொதிநிலை T_o°C ஆகவும், நீர்த்த கரைசலின் கொதிநிலை T°C ஆகவும் கொள்ளவும். $T_o°$ வெப்ப நிலையில் கரைப்பானின் ஆவியமுத்தம் p_o ஆகவும், அதே வெப்ப நிலையில் கரைசலின் ஆவியமுத்தம் p ஆகவும் கொள்ளவும். (கரைசல்கள் என்ற அத்தியாயத்திலுள்ள படத்தைப் பார்க்கவும்.) இம் மதிப்புகளை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\log_e \frac{p}{p_o} = -\frac{L}{R}\left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right]$$

$$= -\frac{L}{R}\left[\frac{T-T_o}{TT_o}\right]$$

$T-T_o$ என்பது கொதிநிலை உயர்வான ΔT ஆகிறது. மற்றும் T, T_o ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் அதிகமாக மாறுபடவில்லையாதலால், $T\,T_o$ ஐ, T_o^2 எனக் கொள்ளலாம். மற்றும் ரௌல்ட் விதிப்படி,

$\frac{p}{p_o} = 1 - x_2$ ஆகும். இங்கு x_2 என்பது கரைபொருளின் மோல் பின்னமாகும். இம் மதிப்புகளையும் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\log_e (1-x_2) = -\frac{L}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_o^2} \text{ ஆகிறது.}$$

x_2 வின் மதிப்பு மிகச் சிறியதானால் $\log_e (1-x_2) = -x_2$ ஆகும். ஆகையால்,

$$-x_2 = -\frac{L}{R}\frac{\Delta T}{T_o^2} \text{ அல்லது } x_2 = \frac{L}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2}$$

அல்லது $\Delta T = \frac{RT_o^2}{L} \cdot x_2$.

மற்றும் கரைசல் நீர்த்த நிலையில் உள்ளதால் $x_2 = \frac{n_2}{n_1}$ எனக் கொள்ளலாம். இங்கு n_2, n_1 என்பன கரைபொருள்,

கரைப்பான் இவைகளின் மோல் எண்களாகும். W_1, W_2 என்பவற்றை முறையே கரைப்பான், கரைபொருள் இவைகளின் எடைகளாகவும், M_1, M_2 என்பவற்றை அவைகளின் மூலக் கூறெடை எண்களாகவும் கொண்டால்,

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{L} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT_o^2}{L} \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$$

என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

ஒரு மோல் அளவுள்ள கரைப்பானின் ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பத்தை, அதன் மூலக் கூறெடை எண்ணால் வகுத்தால், ஒரு கிராம் கரைப்பானின் ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பம் கிடைக்கும். ஆதலால்,

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{L/M_1} \cdot \frac{W_2}{W_1 M_2} = \frac{RT_o^2}{l} \cdot \frac{W_2}{W_1 M_2}$$

மேலெண்ணையும் கீழெண்ணையும் 1000 ஆல் பெருக்கினால்,

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{1000\, l} \cdot \frac{1000\, W_2}{W_1 M_2}$$ ஆகிறது. இங்கு $\frac{RT_o^2}{1000\, l}$ என்னும் தொடர், குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு மாறிலியாதலால், இதை 1000 கிராம் கரைப்பானுக்குள்ள கொதிநிலை மாறிலி K_b எனக் குறிக்கலாம். R இன் மதிப்பை 2 காலரிகள் எனக் கொண்டால், இதன் மதிப்பு, $K_b = \frac{0{\cdot}002T^2}{l}$ ஆகிறது. ஆகையால்,

$\Delta T = K_b \frac{1000\, W_2}{W_1 M_2}$ அல்லது $M_2 = K_b \frac{1000\, W_2}{W_1 \Delta T}$ என்னும் சமன்பாட்டிலிருந்து M_2 வின் மதிப்பை அடையலாம்.

உறைநிலைத் தாழ்வு (Depression of Freezing Point)

கரைசல்கள் என்ற அத்தியாயத்திலுள்ள படத்தில் கண்டபடி (படம் 38) கரைப்பானின் உறைநிலையான T_o°C இல் கரைசலின் ஆவியழுத்தம் p ஆகவும், $T°$ வெப்ப நிலையில் கரைசலின் ஆவியழுத்தம் ps ஆகவும் உள்ளன. ஆவியாதலின் மோலார் உள்ளுறை வெப்பம் L_v ஆகவும், பதங்கமாதலுக்கு மோலார் உள்ளுறை வெப்பம் L_s ஆகவும் கொண்டால், உறைதலுக்கு மோலார் உள்ளுறை வெப்பம் $L_f = L_s - L_v$ ஆகும். கிளாஸியஸ் கிளப்பீரான் சமன்பாட்டைத் தொகைப்படுத்தினால்,

$\log_e \frac{p_2}{p_1} = -\frac{L}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$ என்னும் சமன்பாடு இடைக்குமெனமுன்பே கண்டோம்.

கரைசலின் ஆவியழுத்தக் கோட்டை எடுத்துக்கொண்டு, கீழ்வரும் சமன்பாட்டின் வழியாக, ஆவியழுத்தத்திற்கும் வெப்ப நிலைக்குமுள்ள தொடர்பைக் காட்டலாம். அதாவது,

$$\log_e \frac{p_S}{p} = -\frac{L_v}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

$$= -\frac{L_v}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T_0 T}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

திடக் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தக் கோட்டை எடுத்துக் கொண்டால், கீழ்வரும் சமன்பாட்டின் வழியாக, திடக் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தத்திற்கும் வெப்ப நிலைக்குமுள்ள தொடர்பைக் காட்டலாம். அதாவது,

$$\log_e \frac{p_S}{p_0} = -\frac{L_S}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

$$= -\frac{L_S}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T\,T_0}\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

முதல் சமன்பாட்டை இரண்டாவதிலிருந்து கழித்தால்,

$$\log_e p_S - \log_e p_0 - \log_e p_S + \log_e p = -\frac{L_s}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T\,T_0}\right] - \left[-\frac{L_v}{R}\left(\frac{T_0 - T}{T\,T_0}\right)\right]$$

அல்லது, $\log_e p - \log_e p_0 = -\frac{(L_S - L_v)}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T\,T_0}\right]$

உறை நிலைத் தாழ்வு $T_0 - T = \Delta T$ ஆகிறது. T_0 உம், Tயும் அனேகமாகச் சமமாகயிருப்பதாகக் கொண்டால், $T_0\,T = T_0^2$ என்று கொள்ளலாம். ஆகையால்,

$\log_e \frac{p}{p_0} = - \frac{L_f}{R} \frac{\Delta T}{T_0^2}$ என்னும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது. முன் மாதிரியாக $\frac{p}{p_0}$ க்கு $(1 - x_2)$ ஐப் புகுத்தினால், x_2 வின் மதிப்புக் குறைவாயிருப்பதால் $\log_e (1-x_2) = - x_2$ என எடுத்துக்கொள்ளலாம். ஆகையால் $- x_2 = - \frac{L_f}{R} . \frac{\Delta T}{T_0^2}$ அல்லது $\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_f} . x_2$ ஆகிறது. மற்றும் x_2வை $\frac{n_2}{n_1}$ எனக் கொண்டால்,

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_f} . \frac{n_2}{n_1} = \frac{RT_0^2}{L_f} . \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2}$$

உறைதலுக்குள்ள மோலார் உள்ளுறை வெப்பமான L_f ஐ M_1 என்ற மூலக் கூறெடை எண்ணால் வகுத்தால், கீழ்க் கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_f/M_1} . \frac{W_2}{W_1 M_2} = \frac{RT_0^2}{l_f} \frac{W_2}{W_1 M_2}$$

இங்கு W_1, W_2, M_2 ஆகியவை சென்ற பகுதியில் குறிப்பிட்ட அளவுகளையே குறிக்கின்றன. மேலெண்ணையும் கீழெண்ணையும் 1000 ஆல் பெருக்கினால்,

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 \cdot 1000\ W_2}{1000\ l_f W_1 M_2}$$ ஆகிறது. இங்கு $\frac{RT_0^2}{1000 l_f}$ என்பது குறிப்பிட்ட கரைப்பானுக்கு மாறிலியாகிறது. இதை K_f என்னும் குறியால் காட்டினால்,

$$K_f = \frac{0{\cdot}002T^2}{l_f}$$ ஆகிறது. அதாவது, 1000 கிராம் கரைப்பானுக்கு மோலார் உறை நிலை மாறிலி எனப்படும் K_fஇன் மதிப்பு தரப்பட்டிருக்கிறது. M_2 என்னும் கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண் $= K_f . \frac{1000\ W_2}{W_1 \Delta T}$ ஆகிறது.

வேதிக் கவர்ச்சியும் இயல்பு ஆற்றலும்
(Chemical Affinity and Free Energy)

பலதரப்பட்ட பொருள்களுக்கிடையே செயல்படக் கூடியதும் சில சூழ்நிலைகளில் அவைகளுக்குள் வேதி வினை நிகழக்

காரணமாய் இருக்கக்கூடியதுமான விசையைக் குறிப்பதற்கு 18ஆம் நூற்றூண்டில் கவர்ச்சி என்னும் பதம் பயன்படுத்தப் பட்டது. 19ஆம் நூற்றூண்டின் மத்தியில் ஜூலியஸ் தாம்ஸன், பெர்த்தலாட் ஆகிய இரு விஞ்ஞானிகளும் கீழ்வரும் கருத்தை வெளியிட்டார்கள் : 'புறத் தூண்டுதலில்லாமல் தானே செயல் படும் வாய்ப்புள்ள எல்லா வினைகளுக்குள்ளும் அதிகமான அளவு வெப்பத்தை உமிழும் வினைகள் தாம் எளிதில் செயல்படுகின்றன.' இத் தேற்றத்திற்கு (Theorem) மேல் மட்ட அளவு வேலை சார்ந்த கருத்து (Principle of Maximum Work) எனப் பெயர். இக் கருத்தின்படி, வெப்பம் உமிழ்தலுடன் நிகழும் வினைகள் தாம் செயல்பட முடியுமெனத் தெரிகிறது. ஆனால், வெப்பமுட் கொள்ளும் வினைகள் பல நடைமுறையில் நமக்கு அறிமுக மானவையாகும். ஆகையால், இக் கருத்து பொய்த்துவிடுகிறது. 19ஆவது நூற்றூண்டின் இறுதியில் வான்ட் ஹாஃப் என்னும் விஞ்ஞானி, 'வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாவது விதியைப் பயன்படுத்தி மேல்மட்ட வேலை என்னும் தொடரில் வேதிக் கவர்ச்சியின் அளவைக் காணலாம்' என்னும் கருத்தை வெளியிட்டார். மீள் தன்மை சார்ந்ததும், வெப்ப மாறுத்தன்மை உடையதுமான வேதி வினையில் கிடைக்கும் வேலைக்கு, மேல் மட்ட வேலை எனப் பெயர். ஓர் அமைப்புக்கு, 'A' என்னும் குறியால் காட்டும் உள்ளடக்க வேலை (work content) அதாவது, வேலை செய்யும் திறன் உள்ளதாகக் கொள்ளலாம். இதன் உண்மையான மதிப்பை அளந்தறிய முடியாது. அமைப்பு தனக்குத் தானே மாறும் பொழுது நிகழும் உள்ளடக்க வேலையின் வேறுபாட்டைத்தான் அளந்தறிய முடியும். அமைப்பு செய்யும் மேல்மட்ட வேலையும் இதுதான். இவ் வேறுபாட்டை $-\Delta H$ என்று குறிப்பது வழக்கம். வேலை செய்வதனால் உள்ளடக்க வேலையில் குறைவு ஏற்படுவதைத்தான் எதிர்க்குறி காட்டுகிறது. $-\Delta H$ என்னும் அளவை அமைப்பின் கவர்ச்சி (affinity) எனக் கூறுவது வழக்கம். தொடக்கநிலை, முடிவுநிலை ஆகியவைகளை மட்டும் பொறுத்து, திட்டமான பருமனில் செயல்படும் வினைக்கு இம் முடிவு பொருந்தும்.

திட்டமான அழுத்த நிலையிலும், வெப்ப நிலையிலும், செயல்படும் வினையில், மொத்தமாக நிகழ்ந்த வெளி வேலை யினளவு, மின் வேலை, வேறுவகையான ஆற்றல் வெளியீடு மற்றும் அமைப்பில் பருமப் பெருக்கினால் நிகழும் வெளி வேலை ஆகியவைகளின் கூட்டுத் தொகையாகும். பருமப் பெருக் கேற்படும்பொழுது ΔV என்பது பருமனில் ஏற்படும் பெருக்க மானால், $P\Delta V$ என்பது அமைப்பு செய்த வேலையின் அளவாகும்.

பயன்படத்தக்க வகையில் கிடைக்கும் வேலைக்கு, கிடைக்கக் கூடிய ஆற்றல் (available energy) அல்லது இயல்பு ஆற்றல் (free energy) எனப் பெயர். இதை F என்னும் குறியால் காட்டுவது வழக்கம். வேதியியலில், A என்னும் அளவையைவிட F என்னும் அளவை பெரிதும் பயன்படுகிறது. இங்கும் இயல்பான ஆற்றலின் உண்மையான மதிப்பை அளந்தறிய முடியாது. அமைப்பின் ஒரு நிலைக்கும் மற்றொரு நிலைக்குமுள்ள இயல்பு ஆற்றலின் வேறுபாட்டைத்தான் அளந்தறிய முடியும். ஆகையால், கீழ்க்கண்ட முடிவு கிடைக்கிறது.

$$\text{மேல்மட்ட வேலை} = \text{இயல்பு ஆற்றலின் வேறுபாடு} + P\Delta V$$
$$-\Delta A = -\Delta F + P\Delta V$$

அதாவது, $-\Delta F = -\Delta A - P\Delta V$ ஆகும்.

திட்டமான வெப்ப நிலையிலும், அழுத்த நிலையிலும் தானே செயல்படும் எந்த அமைப்பிலும், $-\Delta F$ என்பது அவ்வமைப்பி லிருந்து கிடைக்கும் பயன்படக்கூடிய மேல்மட்ட வேலை எனக் கொள்ளலாம். மற்றும் திட்டமான வெப்ப நிலையிலும், அழுத்த நிலையிலும் தானே செயல்படும் வினையில் விளையும் மேல்மட்ட வேலையளவான $-\Delta A$ யிலிருந்து அமைப்பின் பருமப் பெருக் கத்தினுல் செலவான $p\Delta V$ என்ற அளவுள்ள வேலையைக் கழித்தால் கிடைக்கும் அளவுதான் $-\Delta F$ என்பது. இயல்பு ஆற்றல் தாழ்வை, அதாவது $-\Delta F$ ஐ வேதி வினைக் கவர்ச்சியாகக் கொள்ளலாம். ஆகவே, அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றலில் குறைவுடன் நிகழும் வினை மட்டும் தான் தானே செயல்படும் வினையெனக் கொள்ளலாம். குறிப்பிட்ட வினை குறிப்பிட்ட திசையில் செயல்பட்டால் ஏற்படும் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் எதிர்க்குறியுள்ளதானுல், அவ் வினை தானே நிகழக்கூடியது என வெப்ப வேதியியல் சுட்டிக் காட்டுகிறது. அவ் வினையின் வேகம் சாதாரண சூழ்நிலைகளில் மிகக் குறைவாயிருக்கலாம். வினை வேகமாற்றியைக் கொண்டு கணிசமான அளவு அதன் வேகத்தை மாற்றலாம்.

கிப்ஸ்–ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு
(Gibbs-Helmholtz equation)

வெப்ப வேதியியலின் முதல், இரண்டாம் விதிகளைப் பயன் படுத்தி, கலோரி மீட்டரைக் கொண்டு அளந்தறிந்த உள் ஆற்றல் மாற்றத்திற்கும், அமைப்பின் மேல்மட்ட வேலை அல்லது இயல்பு

ஆற்றலுக்குமுள்ள தொடர்பை அடையலாம். முதல் விதியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$\Delta E = q - w \text{ or } \Delta E = q + \Delta A.$$

இரண்டாவது விதியைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$q = T \left\{ \frac{d(-\Delta A)}{dT} \right\}$$

இரு சமன்பாடுகளையும் ஒன்று சேர்த்தால்,

$$\Delta E - \Delta A = T \left\{ \frac{d(-\Delta A)}{dT} \right\}_v,$$

அல்லது $\Delta A - \Delta E = T \left\{ \frac{\partial \Delta A}{dT} \right\}_v$ ஆகிறது..............(1)

மற்றும் $\Delta H = \Delta E + P\Delta V, P\Delta V = \Delta F - \Delta A$ ஆகையால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta F - \Delta A.$$

அல்லது $\Delta F - \Delta H = -q.$

அமைப்பைத் திட்டமான அழுத்தநிலையில் செயல்படவிட்டிருப்பதாலும், பருமப் பெருக்கினால் நிகழ்ந்த வெளிவேலை பயன்படத்தக்க வேலையல்லவாகையாலும், இரண்டாவது விதியின்படி கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$q = T \left\{ \frac{\delta(-\Delta F)}{dT} \right\}$$

இம் மதிப்பை முன் சமன்பாட்டில் புகுத்தினால்,

$$\Delta F - \Delta H = -T \left\{ \frac{\partial(-\Delta F)}{\partial T} \right\}_p$$

$$= T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_p \quad \text{..............} (2) \text{ ஆகிறது.}$$

1, 2, ஆகியவை கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின் இரு வகைத் தோற்றங்களாகும். அனேகமாக எல்லா வினைகளும் திட்டமான அழுத்தத்தில் செயல்பட விடப்படுகின்றன. ஆதலால், இரண்டாவது சமன்பாடு அதிக முக்கியத்துவம் பெறுகிறது.

கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி அமைப்பு செய்த வேலையின் வெப்ப நிலைக் குணகமான (temperature coefficient) dA/dT என்னும் அளவு பூஜ்யமானால்தான் ΔE என்று குறிக்கப்படும் உள்ளாற்றல் மாற்றத்தின், அதாவது வினைசார் வெப்பத்தின் மதிப்பும் அமைப்பின் வெளி வேலையைக் காட்டும் ΔA இன் மதிப்பும் சமமாகின்றன. அதாவது, தனி சூன்ய வெப்பநிலையில் வினை செயல்பட்டால் இம் முடிவு பொருந்தும். இச் சூழ்நிலையில் பெர்தலாட், தாம்சன் கருத்தும் மெய்யாகும். அதாவது, வெப்பமுமிழும் வினைதான், தானே இயங்கும் வினை என்னும் கருத்து மெய்யாகும். இங்கு ΔA யும் ΔE யும், நேர்க் குறியைத் தாங்கி நிற்கின்றன. மேலும் $\frac{dA}{dT} = 0, \frac{dE}{dT} = 0$ ஆகிறது. அதாவது, வினைசார் வெப்பம் (heat of reaction) வெப்பநிலைக்குத் தொடர்பு பெற்றிருக்கிறது. வினை நிகழும்பொழுது வெப்பமுட்கொள்ளப்பட்டாலும், தானே இயங்கும் வினை நிகழக்கூடிய வாய்ப்பு இருப்பதையும், கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு காட்டுகிறது. வேலையின் வெப்ப நிலைக் குணகமான dA/dT நேர்க்குறி கொண்டிருந்து, $T\,dA/dT$ இன் மதிப்பு ΔA யின் மதிப்பைவிடக் கூடியிருந்தால் (மிக அதிகமான வெப்பநிலைகளில் இச் சூழ்நிலை உருவாகிறது), $\Delta A - T\frac{dA}{dT}$ என்னும் தொடரின் அளவு எதிர்க்குறியைக் கொண்டிருக்குமாகையால், ΔE உம் எதிர்க் குறியுடனிருக்கும். அதாவது, வேலையளவின் வெப்பநிலைக் குணகமான dA/dT என்பது மேல் மட்ட வேலையளவான ΔAஐ விடக் குறைவாயுள்ளதால், சாதாரண வெப்பநிலைகளில் வினைகள் வெப்பமுமிழ் வினைகளாகச் செயல்படுகின்றன.

வெப்ப இயக்க இயலின் வழியாக நிறைதாக்க விதியை அடைதல்

(Thermodynamic Derivation of the Law of Mass Action)

கீழே காட்டியுள்ள வாயுச் சமநிலை வினையை எடுத்துக் கொள்வோம்.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

எந்தப்புறத்திலிருந்து சமநிலையை அடைந்தாலும், இயல்பு ஆற்றலில் குறைவு ஏற்படுகிறது. ஆயினும், சமநிலையில் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம் பூஜ்யமாகிறது. மேல்கண்ட வினையில் சம

நிலையிலுள்ள சூழ்நிலையைக் கண்டறிவதற்கு, வினையை மீள் தன்மையுள்ளதாகவும், வெப்பநிலை மாருத் தன்மையுள்ள தாகவும் செயல்பட விடுவதற்கு வசதியாக ஒரு தனிவகையான பொறியைத் தயாரிக்கவேண்டும். இவ்வகையான பொறியை வான்ட் ஹாஃப் என்னும் விஞ்ஞானி கற்பனை செய்து அதற்கு 'சமநிலைப் பெட்டி' (equilibrium box) எனப் பெயர் சூட்டினுர். வினைபொருள் கலவையில் உள்ள ஒவ்வொரு பொருளும் ஒவ்வொரு சுவரின் வழியாக ஊடுருவிச் செல்ல அனுமதிக்கக் கூடிய வகையில் அமைந்த பல சுவர்களாலானதாக அப் பெட்டி கற்பனை செய்யப்படுகிறது. இவ் வகையான பெட்டியின் உதவி கொண்டு பகுதியழுத்தம் P_1 ஆகவுள்ள ஒரு மோல் CO வும் P_2 ஆக உள்ள ஒரு மோல் H_2O ஆவியும் கூடி, பகுதியழுத்தம் P_3 ஆக உள்ள ஒரு மோல் CO_2 வும், P_4 ஆக உள்ள ஒரு மோல் H_2 வும் உண்டாகக்கூடிய வினையில் கிடைக்கும் மேல்மட்ட வேலையினளவைக் கணக்கிடலாம். இவ் வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களில், சமநிலைக் கலவையாயிப்பதாகக் கொள்ளப்படு கின்றன.

CO வும், H_2O வும், உராய்தல் சிறிதுமில்லாத உந்து தண்டினுல் (frictionless piston) மூடப்பட்ட உருளை வடிவான கலங்களில் இருப்பதாகக் கொள்வோம். இரு வாயுக்களையும், மீள் தன்மையுடனும் வெப்பநிலை மாருமலும் தனித்தனியே பருமனேற்றம் செய்யவிட்டு அவைகளில் பகுதியழுத்தங்கள் p_1, p_2 ஆக மாறும்படி செய்யவேண்டும். இவ்விரண்டு வாயுக் களும் செய்த வேலையினளவு முறையே,

$$RT \log_e \frac{P_1}{p_1},\ RT \log_e \frac{P_2}{p_2}$$ ஆகிறது. இரண்டு உருளை களையும் பெட்டியின் பொருத்தமான சுவர்களில் பொருத்தி வைத்து, ஒரு மோல் CO வையும், ஒரு மோல் H_2O வையும், சமநிலைப் பெட்டிக்குள் செலுத்தவும். பெட்டிக்குள்ளிருக்கும் வாயு, உருளைக்குள்ளிருக்கும் வாயு ஆகிய இரண்டின் பகுதியழுத் தங்களும் சமமாகையால், இவ் வினையில் வேலையெதுவும் நடக்க வில்லை. CO வும், H_2O வும் பெட்டிக்குள் இணைந்து CO_2 வும் H_2 வும் உண்டாகின்றன. சமநிலைப் பெட்டியின் பருமன் மிகவும் பெரியதாக இருப்பதாய்க் கற்பனை செய்துகொண்டால், CO, H_2O ஆகிய வாயுக்களை உள்ளே செலுத்திஞல் வாயுக் கலவையின் இயல்பில் மாற்றம் எதுவும் நிகழாது எனக்கொள்ள வேண்டும். வேறு இரு உருளைகளை, பொருத்தமான சுவர்களில் பொருத்தி ஒரு மோல் CO_2 ஐயும், ஒரு மோல் H_2 வையும் p_3, p_4

ஆகிய பகுதியழுத்தங்களில் வெளிப்படுத்தவும், இவ் விணை நிகழ்வதிலும் வேலை எதுவும் செய்யப்படவில்லை. இவ்விரு வாயுக்களின் பகுதியழுத்தங்களை p_3, p_4 ஆக மாறும்படி அமைப்பின் மேல் வேலை செய்யவேண்டும். இவ் வேலையினளவு,

$$RT \log_e \frac{p_3}{p_3} + RT \log_e \frac{p_4}{p_4} \text{ ஆகும்.}$$

ஆகையால், மொத்த வேலையினளவைக் கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.

$$\text{வேலை} = RT\left(\log_e \frac{p_1}{p_1} + \log_e \frac{p_2}{p_2} + \log_e \frac{p_3}{p_3} + \log_e \frac{p_4}{p_4}\right)$$

மடக்கை அளவுகளைச் சரியானபடி வரிசைப்படுத்தினால்,

$$\text{வேலை} = RT \log_e \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} - RT \log_e \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} \text{ ஆகிறது.}$$

சமநிலைப் பெட்டியிலுள்ள வாயுக் கலவையின் சமநிலை அழுத்தங்கள் p_1', p_2', p_3', p_4' ஆக இருந்தால், மொத்தமாக நடந்த வேலையினளவு,

$$\text{வேலை} = RT \log_e \frac{p_3' p_4'}{p_1' p_2'} - RT \log_e \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2}$$

இவ்விரு முறைகளினாலும், நிகழ்ந்த வினையின் வேலையளவு சமமாகத்தானிருக்கவேண்டும். ஏனெனில், தொடக்க நிலையும் முடிவு நிலையும் இவ்விரு வினைகளிலும் சமமாக இருக்கின்றன. மற்றும் இரு வினைகளும், வெப்பநிலை மாறாத வகையில் செயல்படுகின்றன. ஆகையால்,

$$\frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} = \frac{p_3' p_4'}{p_1' p_2'} = K_p$$

வாயு விதிக்குட்பட்ட, வாயுக்களுக்குப் பொருந்துகின்ற நிறை தாக்க விதியின் கணித முறை வடிவும் மேலே கொடுக்கப்பட்டிருக்கிறது. குறிப்பிடப்பட்ட பகுதியழுத்தங்களினிடத்தில் அடர்வு அளவுகளைப் பயன்படுத்தலாம். அப்படியானால்,

$$K_c = \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} \text{ ஆகிறது.}$$

பல அளவுள்ள வினை பொருள்கள் செயல்படும் சமநிலை வினைகளிலும், இதே சமன்பாட்டைப் பொருத்தமான வகையில் மாற்றி எழுதி, பொதுவான சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கொள்ளலாம்.

வான்ட் ஹாஃபின் வெப்ப நிலை மாறு வினைத் தொடரும் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றமும் (Van't Hoff Reaction Isotherm and Decrease of Free Energy)

சமநிலையிலுள்ள வினையினுடைய சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பிலிருந்து வேதிவினை இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிட்டு விடலாம். CO, H_2O, CO_2, H_2 ஆகிய நான்கு வினைப் பொருள்களை முறையே P_1, P_2, P_3, P_4 அளவுள்ள பகுதியழுத்தங்களில் எடுத்துக்கொண்டு அவைகளின் சமநிலைப் பகுதியழுத்தங்கள் p_1, p_2, p_3, p_4 ஆக மாறும்படியாக சமநிலைக் கலவை கிடைக்கும்படி செயல்பட விட்டால் அவ் வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றமான

$$-\Delta F = R \log_e \frac{p_3\, p_4}{p_1\, p_2} - RT \log_e \frac{P_3\, P_4}{P_1\, P_2} \text{ ஆகிறது.}$$

$$\text{அதாவது } -\Delta F = RT \log_e K_p - RT \log_e \frac{P_3\, P_4}{P_1\, P_2}$$

இச் சமன்பாடுதான் வான்ட் ஹாஃபின் வெப்பநிலை மாறு வினைத் தொடராகும். தொடக்க நிலை வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தம் அல்லது அடர்வு ஒன்று எனக் கொண்டால், இச் சமன்பாட்டின் வலப்புறமுள்ள இரண்டாவது அளவின் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது.

ஆகையால், COவையும் H_2Oவையும், ஒரு வா.ம. அழுத்தத்திலெடுத்துக்கொண்டு செயல்படவிட்டு, ஒரு வா. மா. அழுத்தத்திலுள்ள CO_2 ஆகவும், H_2 ஆகவும் மாற்றினால் அவ் வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம்,

$$-\Delta F = RT \log_e K_p \text{ ஆகிறது.}$$

அல்லது தொடக்கப் பொருள்கள், முடிவுப் பொருள்கள் ஆகிய ஒவ்வொன்றின் அடர்வும், ஒரு மோல் எனக் கொண்டால் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம்,

$$-\Delta F' = RT \log_e K_c \text{ ஆகிறது.}$$

ஆகையால், குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் ஒரு வினையின் சமநிலை மாறிலியை அளந்தறிந்து, இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிட்டு விடலாம்.

இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடுதல்
(Calculation of Free energy changes)

மாதிரிக் கணக்கு

ஒரு வா. ம. அழுத்தத்திலும் 1000°A வெப்பநிலையிலும், நீரின் பிரிகை விதம் $= 3 \times 10^{-7}$ ஒரு மோல் நீர் ஆக்ஸிஜனாகவும், ஹைட்ரஜனாகவும் மாறும் வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடு.

இவ் வினையைக் கீழ்க்கண்ட வேதிச் சமன்பாட்டால் காட்டலாம்.

$$H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$$

ஒரு மோல் நீர் ஒரு லிட்டரில் இருப்பதாகக் கொண்டால், ஹைட்ரஜன் வாயுவின் அடர்வு $= 3 \times 10^{-7}$ மோல்/லிட்டர் ஆகிறது. ஆக்ஸிஜன் வாயுவின் அடர்வு $= 1{\cdot}5 \times 10^{-7}$ மோல்/லிட்டர் ஆகிறது.

ஆகையால்,

$$K_c = \frac{1}{(3 \times 10^{-7})(1{\cdot}5 \times 10^{-7})^{1/2}} = 8{\cdot}61 \times 10^{9}$$

இப்பொழுது $-\Delta F = RT \log_e 8{\cdot}61 \times 10^{9}$

$= 45,510$ காலரிகள்.

1000°A வெப்ப நிலையில், ஒரு வா. ம. அழுத்தநிலையிலும் ஆக்ஸிஜனும் ஹைட்ரஜனும் சேர்ந்து ஒரு மோல் நீராவியைக் கொடுக்கும் வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தினளவு 45,510 காலரிகளாகும்.

கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் காணும் முடிவு

மின் ஆற்றலுக்கும், வேதி ஆற்றலுக்குமுள்ள உண்மையான தொடர்பை அறிவதற்கு, மீள் தன்மையுள்ள மின் செல்லைப் பயன்படுத்துகிறோம். மீள் தன்மையுள்ள மின் செல்லை மீள்

தன்மையுடன் செயல்படவிட்டு, மிகச் சிறிய அளவு மின்னோட்டத்தை வெளியிடுவதாகக் கொள்வோம். அம் மின் செல் ஒவ்வொரு விநாடியிலும், சமநிலையிலிருப்பதால், அது செய்த வேலையினளவு அதன் மேல் மட்ட வேலையினளவு எனக் கொள்ளலாம். ஒரு கிராம் அயனிக்குள்ள மேல் மட்ட வேலையினளவை nFE என்னும் தொடரால் குறிக்கலாம். இங்கு E என்பது செல்லின் மின் இயக்க விசையையும், n என்பது அயனியின் இணைதிறனையும், F என்பது ஃபாரடே எண்ணையும் குறிக்கின்றன. வேதி ஆற்றலுக்கும், மின் ஆற்றலுக்குமுள்ள தொடர்பை கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு கொடுக்கிறது.

$$\Delta F - \Delta H = T \left\{ \frac{\partial (\Delta F)}{dT} \right\}_p$$

மீள் தன்மை சார்ந்த மின் செல்லில், $\Delta F = -nFE$. ஆகையால், இம் மதிப்பை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் புகுத்தினால், $-nFE - \Delta H = -nFT \dfrac{dE}{dT}$ ஆகிறது. இங்கு n, T ஆகியவை மாறிலிகள். அல்லது $-\Delta H = nF\left(E - T\dfrac{dE}{dT}\right)$ ஆகிறது. இங்கு $\dfrac{dE}{dT}$ என்பது மின் இயக்க விசையின் வெப்பநிலைக் குணகமாகும் (Temperature Coefficient of E. M. F.). மின் ஆற்றலும் வேதி ஆற்றலும், $T\dfrac{dE}{dT}$ இன் மதிப்பு பூஜ்யமாயிருக்கும் பொழுது தான் சமமாகின்றன. அதாவது, $\dfrac{dE}{dT} = 0$ என்னும் கட்டுப்பாட்டில்தான் இரண்டு ஆற்றல்களின் மதிப்புகளும் சமமாகின்றன.

மாதிரிக் கணக்கு

மின்செல் அமைப்பு,

$$\text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{தெவிட்டிய} \\ ZnSO_4 \cdot 7H_2O \\ \text{கரைசல்} \end{array} \right\| \begin{array}{c} \text{தெவிட்டிய} \\ CuSO_4 \cdot 5H_2O \\ \text{கரைசல்} \end{array} \left| \text{Cu} \right.$$

இந்த மின்செல்லில் நிகழும் வேதி வினையாவது,

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

இவ்வமைப்பின் $E_{18^\circ C} = 1{\cdot}0934; \quad \frac{dE}{dT} = -0{\cdot}000429.$

இவ் வேதி வினையின் வெப்பத்தை (Heat of reaction) கணக்கிடு.

$$-\Delta H = 2 \times 96500 \left\{1{\cdot}0934 + (288 \times 0{\cdot}000429)\right\}$$

$$= 2 \times 96500 \times 1{\cdot}217 = 234800 \text{ ஜூல்கள்}$$

அல்லது வோல்ட் கூலம்கள்

$$= \frac{234800}{4{\cdot}185} = 56100 \text{ காலரிகள்.}$$

ஆகையால், வினைசார் வெப்பம் = 56100 காலரிகள்.

அதாவது, என்தால்ப்பியில் குறைவு, $-\Delta H$=56,100 காலரிகள். வோல்ட்டா செல் அமைப்பின் மின் இயக்க விசையை அளந்தறிந்து அமைப்பில் நிகழும் வேதி வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

23·1°C வெப்ப நிலையில்

$$Pb \,/\, Pb\,I_2,\ N/100\,KI \,/\!/\, \frac{N}{100}\,K_2SO_4,\ Pb\,SO_4 \,/\, Pb.$$

என்னும் செல் அமைப்பின் மின் இயக்க விசையினளவு 0·0084 வோல்ட் ஆகவும், வெப்பநிலைக் குணகம் $5{\cdot}14 \times 10^{-4}$ ஆகவும் உள்ளன. செல் அமைப்பின் வினை வெப்பத்தையும், இயல்பு ஆற்றல் மாற்றத்தையும் கணக்கிடவும்.

கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி,

$$-\Delta_H = nF\left(E - T\,\frac{dE}{dT}\right)$$

அதாவது,

$$-\Delta_H = \frac{2 \times 96500}{4 \cdot 185}\left\{0 \cdot 0084 - (298 \cdot 1 \times 5 \cdot 4 \times 10^{-4})\right\}$$

$$= \frac{2 \times 96500}{4 \cdot 185} \times -0 \cdot 1438.$$

$$= -6630 \cdot$$

வினைசார் வெப்பம் = —6630 காலரிகள். அதாவது, இது ஒரு வெப்பமுட்கொள்ளும் வினையாகையால், Δ_H இன் மதிப்பு நேர்க் குறியுடனிருக்கும் :

இவ் வினையின் இயல்பு ஆற்றல் மாற்றம்,

$$-\Delta_F = nFE$$

$$= \frac{2 \times 96500 \times 0 \cdot 0084}{4 \cdot 185} \text{ காலரிகள்.}$$

$$= 387 \cdot 4 \text{ காலரிகள்.}$$

அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றல் குறைவு, $-\Delta F = 387 \cdot 4$ காலரிகள்.

சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுதல்

(Variation of Equilibrium Constant with Temperature)

வேதிச் சமநிலை என்ற அத்தியாயத்தில், வெப்பநிலை மாற்றம் சமநிலையிலிருக்கும் வினையிலேற்படுத்தும் விளைவுகளை, பண்பறி முறையால் லீசாட்லியர், பிரான் கருத்தைப் பயன்படுத்தி அறியலாமெனக் கண்டோம். இப்பொழுது, கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டையும், வான்ட் ஹாஃபின் வெப்ப நிலை மாறு வினைத் தொடரையும் பயன்படுத்தி, சமநிலை மாறிலிக்கும் வெப்ப நிலைக்குமுள்ள அளவறித் தொடர்பை அடைய முடியு மென்பதைப் பார்ப்போம். கிப்ஸ்-ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன் பாடு :

$$\Delta_F - \Delta_H = T\left(\frac{\partial \Delta F}{dT}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

வான்ட்ஹாஃபின் வெப்பநிலை மாறு வினைத் தொடர் :

$$-\Delta_F = RT \log_e K_P - RT \log_e \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

P_1, P_2, P_3, P_4 என்பன முறையே வினைபடு பொருள்கள், விளைபொருள்கள் ஆகியவைகளின் பகுதியழுத்தங்களாகும். K_p என்பது, இவ் வினையின் சமநிலை மாறிலியாகும்.

$$\frac{d\Delta F}{dT} = \frac{\Delta F}{T} - \frac{\Delta H}{T} = -R\log_e K_p - \frac{\Delta H}{T} + R\log_e \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} \quad \text{.............. (3)}$$

வெப்பநிலை மாறு வினைத் தொடரை, வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வகைப்படுத்தினால், கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது :

$$\frac{d\Delta F}{dT} = -R\log_e K_p - RT\frac{d\log_e K_p}{dT} + R\log_e \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} \quad \text{..............(4)}$$

P_1, P_2, P_3, P_4 ஆகிய பகுதியழுத்தங்கள், தன்னிச்சையாக பொறுக்கப்பட்டவையாதலால், அவைகளுக்கும் வெப்பநிலைக்கும் தொடர்பு கிடையாது. 3ஆவது, 4ஆவது சமன்பாடுகளை ஒன்று சேர்த்து, கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டை அடையலாம் :

$$-\frac{\Delta H}{T} - R\log_e Kp + R\log_e \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2} = -R\log_e Kp - RT\frac{d\log_e K_p}{dT} + R\log_e \frac{P_3 P_4}{P_1 P_2}$$

சமன்பாட்டின் இருபுறங்களுக்கும் பொதுவான தொடர்களை நீக்கிவிட்டால்,

$$RT\frac{d\log e\, K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{அல்லது} \quad \frac{d\log e\, K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

திட்டமான அழுத்த நிலையில் வினையைச் செயல்படவிட்டால், சமநிலை மாறிலிக்கும், வெப்பநிலைக்குமுள்ள தொடர்பை இச் சமன்பாடு காட்டுகிறது. திட்டமான பருமநிலையில் வினையைச் செயல்படவிட்டு, சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்ட முறையில் எழுதலாம் :

$$\frac{d\log e\ Kc}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

இச் சமன்பாடுகளுக்கு, வான்ட் ஹாஃபின் வேதிவினை ஐசோகோர் (Vant Hoff Reaction Isochore) எனப் பெயர். சம நிலை மாறிலியின் மதிப்பைக் காட்டும் தொடரில், வினைபடு பொருள்களின் மதிப்புகள் கீழெண்களாக அமைவதால், $\frac{d\log e\ K}{dT}$ இன் மதிப்பு எதிர்க் குறியைக் கொண்டிருந்தால்,

வெப்பநிலையை உயர்த்தும்பொழுது சமநிலை இடப் புறமிருந்து வலப்புறத்துக்கு நகருவதாகத் தெரிகிறது. லீசாட்லியர் கருத்தும் இதே முடிவைக் கொடுக்கிறது.

சிறு அளவுள்ள வெப்பநிலை எல்லைக்குள் என்தால்ப்பியின் மாற்றம் மாறிலியாயிருப்பதாகக்கொண்டால் T_1, T_2 ஆகிய வெப்ப நிலைகளுக்குள் வான்ட்ஹாஃபின் ஐசோகோரைத் தொகைப் படுத்தலாம். இங்கு K_1, K_2 என்பன முறையே T_1, T_2 ஆகிய வெப்பநிலைகளில் அமைப்பின் சமநிலை மாறிலிகளாகும்.

$$\frac{d \log_e K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\text{அல்லது} \int_{k_1}^{k_2} d \log_e K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{அல்லது} \log_e \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$= -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

இரு வெப்பநிலைகளிலும் அமைப்பின் சமநிலை மாறிலிகள் தெரிந்திருந்தால், வினையின் என்தால்ப்பி மாற்றத்தைக் கணக்கிடலாம். அல்லது ΔH இன் மதிப்பும் ஒரு சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பும் தெரிந்திருந்தால் மற்ற சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

மாதிரிக் கணக்கு

திட்டமான அழுத்தநிலையில், நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடின் பிரிகை சார் வெப்பத்திறளவு —13,600 காலரிகளாகும். 100°C வெப்பநிலையில் சமநிலை மாறிலியின் மதிப்பு 13·33 ஆனால், 50°C வெப்பநிலையின் மதிப்பைக் கணக்கிடு.

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ — 13,600 காலரிகள்

ஆகையால், $\Delta H = +13{,}600$ காலரிகள்

இங்கு $Kp_1 = 13{\cdot}33$; $T_1 = 373°A$

$Kp_2 = ?$; $T_2 = 323°A$

ஆகையால், $\log_e \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

அல்லது $\log_{10} K_{p_2} - \log_{10} K_{p_1} = -\frac{13600}{2{\cdot}303 \times 1{\cdot}987} \times \frac{50}{373 \times 323}$

அல்லது, $\log_{10} K_{p_2} = \log_{10} K_{p_1}$

$$-\left(\frac{13600}{2{\cdot}303 \times 1{\cdot}987} \times \frac{50}{373 \times 323}\right)$$

$$= 1{\cdot}1239 - 1{\cdot}233 = -0{\cdot}1091 = \bar{1}{\cdot}8901$$

அல்லது $K_{p_2} = 0{\cdot}7778$

என்ட்ரோப்பி
(Entropy)

என்ட்ரோப்பி என்பது ஒரு பொருளின் புற இயல்புள்ள (extensive) பண்பாகும். காலரிகள் / டிகிரி / மோல் என்னும் அலகில் இதை அளக்கலாம். ஆனால், என்ட்ரோப்பியின் முழுத் தன்மையையும் உருவகப்படுத்திக் காட்டக்கூடிய கருத்தை எளிதில் புரிந்துகொள்ள முடியாது. ஆயினும், வேதிவினை அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றலையும் வினைசார் வெப்பத்தையும் இணைக்கும் சங்கிலியாக என்ட்ரோப்பி என்னும் கருத்து பயன் படுவதால், இது வேதியியலில் முக்கியமான இடத்தைப் பெறுகிறது. என்ட்ரோப்பியை மானசீகமாக உருவகப்படுத்திப் பார்த்தால், அது ஒழுங்கான நிலை, குழப்பமான நிலை ஆகிய இரு நிலைகளுடனும் தொடர்பு கொண்டிருப்பது தெரிகிறது. ஒரு பொருளினுடைய என்ட்ரோப்பியின் அளவு அப் பொருளின் தொடர்பின்மை (randomness) மதிப்பைக் குறிக்கும்.

தானே இயங்கும் வினைகளின் ஒரு முக்கியமான பண்பு அவ்வமைப்புகளுடன் கூட ஒழுங்கின்மை நிலை அல்லது குழப்ப நிலை அதிகரிக்குமென்பதாகும். ஒரு முனை சூடேற்றப் பட்டும் மறு முனை குளிர்ந்துமுள்ள உலோகக் கம்பியில், கூடுதலான ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகள் ஒரு புறமும், குறைந்த ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் மூலக்கூறுகள் மற்றொரு புறத்திலும் கூடி நிற்பதால், ஓர் அளவு ஒழுங்கான நிலையிலிருப் பதாகக் கொள்ளலாம். வெப்ப ஆற்றல் தானே கடந்து செல்லும் தன்மை பொருந்தியதாகையால் கம்பி முழுவதும் வெப்ப ஆற்றல் சமமாகப் பிரிந்து நிற்கிறது. ஓர் அளவு ஒழுங்காக அடுக்கப்

பட்டிருந்த மூலக்கூறுகள் இப்பொழுது பெருமளவு ஒழுங்கற்ற நிலைக்குத் தாங்களே மாறிவிட்டன. ஒரு வாயு மற்றொன்றுக்குள் விரவும் பொழுதும், அடர்ந்த நிலையிலுள்ள கரைசல் தூய்மையான நீருக்குள் விரவும் பொழுதும், ஒரு வாயு வெற்றிடத்துக்குள் பருமப்பெருக்கம் செய்யும்பொழுது தானே செயல்படும் பல வினைகள் நிகழும்பொழுதும் இதே விதமாக ஒழுங்கான நிலை மாறி ஒழுங்கற்ற நிலை உண்டாகிறது. இவ் வினைகள் எல்லாம், என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பை உயர்த்திக் கொண்டு நிகழ்வதால், அமைப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கற்ற நிலையின் அளவைக் கொண்டு என்ட்ரோப்பியின் அளவையறியலாமெனத் தெரிகிறது.

உதாரணமாக, ஒரு பொருள் உறைதல் அல்லது ஆவியாதல் ஆகிய வினைகள் பாற்படும்பொழுது அப் பொருளின் என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பதைப் பார்க்கிறோம். இவ் வினை ஒவ்வொன்றிலும், ஒழுங்கான நிலை குறைகிறது. திடப் பொருளில், அணுக்கள், அயனிகள் அல்லது மூலக்கூறுகள் ஆகியவை ஒழுங்காகப் படிகக் கூண்டு வடிவத்தில் அடுக்கி வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. உருகியவுடன், ஒழுங்கான நிலை அனேகமாக முற்றிலும் அழிக்கப்படுகிறது ஆவியாதல் வினையில ஒழுங்கற்ற நிலை மேலும் அதிகரிக்கிறது. திட்டமான அழுத்த நிலையில் ஒரு வாயுவின் வெப்ப நிலை உயருவது, திட்டமான வெப்பநிலையில் பருமநிலை உயருவது ஆகிய இரு வினைகளிலும் வாயுவின் என்ட்ரோப்பி உயருகிறது. ஒவ்வொரு வினையிலும் மூலக்கூறுகளின் ஒழுங்கற்ற தன்மை அதிகரிக்கிறது. திடப்பொருளின் வெப்ப நிலையைக் குறைத்தால், என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பும் குறைகிறது. மூலக்கூறுகள் அல்லது அணுக்கள் படிகக் கூண்டில் மேலும் மேலும் ஒழுங்காக அடுக்கப்பட்டிருப்பதால், இம் முடிவேற்படுகிறது. உண்மையில் தனிச்சூன்ய வெப்ப நிலையில் முழு நிறைவான ஒழுங்கு நிலை அமையுமாதலால், பல திடத் தனிமங்களின் என்ட்ரோப்பி மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது.

என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தை அளத்தல்
(Measure of Entropy Change)

கிளார்க் மாக்ஸ்வெல் என்னும் விஞ்ஞானி ஒரு பொருளின் என்ட்ரோப்பியைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுத்துக் கூறினார்: 'என்ட்ரோப்பி என்பது அளந்தறியக் கூடிய ஓர் அளவையாகும். அமைப்பும் சுற்றுப்புறமும் வெப்ப ஆற்றலைப் பரிமாறிக்

கொள்ளாத நிலையிலிருந்தால், என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு மாறிலியாகும். ஆனால், அமைப்பு வெப்ப ஆற்றலை உட்கொண்டால் அல்லது வெளிவிட்டால் முறையே என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு உயர்ந்து அல்லது தாழ்ந்துவிடுகிறது.' குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் செயல்படும் மீள் தன்மை சார்ந்த வினையில் என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தின் மதிப்பு உட்கொள்ளப்பட்ட அல்லது வெளிவிடப்பட்ட வெப்ப ஆற்றலை வெப்ப நிலையின் மதிப்பால் வகுத்து வரும் அளவுக்குச் சமமாகும். அதாவது, $\Delta S = \frac{q}{T}$. வெப்ப ஆற்றல் உட்கொள்ளப்பட்டால் ΔS இன் மதிப்பு நேர்க் குறியுடனிருப்பதால், என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு உயருகிறது. வெப்பம் உமிழப்பட்டால், ΔS இன் மதிப்பு எதிர் குறியுடனிருப்பதால், என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு குறைகிறது. உருகுதல், ஆவியாதல் ஆகிய இரு வினைகளும், மீள் தன்மையுள்ளதும், வெப்பநிலை மாறாத மாற்றங்களுக்கு எளிய எடுத்துக் காட்டாகும். பனிக்கட்டி உறைவதற்கு, உள்ளுறை வெப்பம் 80 காலரிகள்/கிராம் அல்லது 1440 காலரிகள்/மோல் ஆகும். இம்மாற்றம் 273°A வெப்ப நிலையில் நிகழ்கிறது. ஆகையால்,

என்ட்ரோப்பியின் உயர்வு $= \Delta S = \frac{1440}{273} = 5{\cdot}27$ காலரிகள் டிகிரி/மோல்.

இயல்பு ஆற்றலுக்கும் என்ட்ரோப்பிக்குமுள்ள தொடர்பு (Relationship between Free Energy and Entropy)

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதிப்படி: $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$

மற்றும $\Delta E = q - w$.

ஆகையால் $\Delta H = q - (w - p\Delta V)$

$(w - p\Delta V) = -\Delta F$ ஆகையால்,

கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$\Delta H = + \Delta F$ அல்லது $\Delta H = T\Delta S + \Delta F$

அல்லது $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$

இச் சமன்பாட்டில் ΔF ஐ வேலை செய்வதற்குத் தயாராயிருக்கும் ஆற்றலளவாகவும், ΔH ஐக் கிடைக்கக்கூடிய மொத்த ஆற்றலும் வேலையும் சேர்ந்த அளவாகவும் கொண்டால்,

$T\Delta S$ என்பது வேலை செய்வதற்குப் பயன்படாத ஆற்றலளவு எனக் கொள்ளலாம். வேறு விதமாகச் சொன்னால், வெப்ப ஆற்றல் வடிவில் வீணாகிப் போகும் ஆற்றலினளவு $T\Delta S$ ஆகிறது.

இச் சமன்பாட்டின்படி, அமைப்பின் இயல்பு ஆற்றலானது, ΔH என்னும் ஆற்றலுறுப்பும், $T\Delta S$ என்னும் என்ட்ரோப்பி உறுப்பும் கூடிய தொகையாகும். வேதி மாற்றங்கள் செயல் படுவதற்குத் தூண்டுகோலாக ΔF இன் அளவு நிற்பதால், ஆற்றலுடன் தொடர்பு கொண்ட அளவும், என்ட்ரோப்பியுடன் தொடர்பு கொண்ட அளவும் ஆகிய இரு அளவுகளும் வேதி மாற்றங்கள் செயல்படுவதற்கு வழிகாட்டிகளாக அமைகின்றன எனக்கொள்ளலாம். ΔF இன் மதிப்பு எதிர்க் குறியைக் கொண்டிருந்தால்தான் ஓர் அமைப்பு தானே இயங்கி மாற்ற மடைய முடியும். கீழ்க்கண்ட மூன்று வழிகளிலும், ΔF இன் மதிப்பு எதிர்க்குறியுடனிருக்கிறது.

(1) ΔH: **எதிர்க் குறியுடனிருந்து** $T\Delta S = 0$வாக இருந்தால், என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பில் மாற்றமில்லாத வினையானால், ΔFஇன் மதிப்பும், ΔH இன் மதிப்பும் சமமாகின்றன. தனிச் சூன்ய வெப்ப நிலையில் $T\Delta S$ இன் மதிப்பு பூஜ்யமாகையால், இந் நிலையிலும் ΔF, ΔH ஆகியவைகளின் மதிப்புகள் சமமாகின்றன.

(2) $T\Delta S$ **இன் மதிப்பு நேர்க் குறியுடனிருந்து**, $\Delta H = 0$ ஆக இருந்தால், அமைப்பின் மொத்த ஆற்றலில் மாற்றமெதுவும் நிகழாதிருந்தால், அங்கு என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு உயரும். அதாவது, $T\Delta S$இன் மதிப்பு நேர்க்குறியுடனிருப்பதால், மாற்றம் கட்டாயமாக நிகழுமெனத் தெரிகிறது. இவ் வாயுக்கள் பரும மாற்றமேற்படாமல கலத்தல், இவ் வகை மாற்றத்திற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். வாயுக்கள் கலப்பது மீள் தன்மை யற்றதும் தானே செயலபடும் வினையாயிருப்பினும், இங்கு வெப்ப ஆற்றல் உமிழப்படுவதுமில்லை, உட்கொளளப்படுவது மில்லை. அதாவது, குறிக்கோள் நிலையில் ஆற்றல் மாற்ற மேற்படுவதில்லை. வாயுக்கள் கலப்பதனால் அமைப்பினுடைய என்ட்ரோபபியின் மதிப்பு உயருவதால் வாயுக்கள் கலக்கின்றன எனக் கொள்ளலாம். வாயுக்கள் தனித்தனியாயிருக்கும் நிலையி லுள்ளதைவிட கலவையில் ஒழுங்கற்ற தன்மை கூடுவதால் இக் கலப்பு ஏற்படுகிறது.

கிளாஸியஸ் என்னும் விஞ்ஞானி 'பிரபஞ்சத்தின் மொத்த ஆற்றல் மாறிலியாகவும், மொத்த என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு

மேல் மட்டத்தை நோக்கி நகர்ந்து கொண்டும் இருக்கின்றன' என்று வெளியிட்டார்.

(8) ΔH, $T\Delta S$ ஆகிய இரு அளவுகளிலும் மாற்றமேற்பட்டால் : ΔH இன் மதிப்பு எதிர்க்குறியுடனிருந்தால், அதாவது வெப்பமுமிழும் வினையானால், $T\Delta S$ இன் மதிப்பு, மிகுந்த எதிரளவுள்ளதாயிருந்தாலன்றி, ΔF இன் மதிப்பு எதிர்க்குறியுடன் தானிருக்கும். மிகுந்த அளவு என்ட்ரோப்பியின் மதிப்பு குறைந்தாலன்றி (இப்படி நிகழ்வது மிக அரிதாகும்) வெப்ப முமிழ் வினைகள் செயல்பட்டுக்கொண்டிருக்கும்.

ΔH இன் மதிப்பு நேர்க்குறியைக் கொண்டிருந்தால், அதாவது வெப்பமுட்கொள்ளும் வினைகளில், $T\Delta S$ இன் மதிப்பு நேர்க்குறியுடனிருந்து அதன் அளவு ΔH ஐவிடக் கூடியிருந்தால் தான் ΔF இன் மதிப்பு எதிர்க்குறியுடனிருக்கும்.

என்ட்ரோப்பியின் அளவு அதிகமாக உயர்ந்தும், வினைசார் வெப்பத்தினளவு குறைந்துமுள்ள வினைகள் வெப்ப முட்கொள்ளும் வினைகளாகச் செயல்படுகின்றன. திடப் பொருள்கள், ஆவியாதல் வினைகளிலும் கூடிய எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் உண்டாகும் வினைகளிலும், என்ட்ரோப்பி மாற்றம் அதிகமான அளவு நிகழ்வதற்குரிய வாய்ப்புகள் அதிகமிருக்கின்றன. மற்றும் மிக உயர்ந்த வெப்பநிலையில், $T\Delta S$ இன் மதிப்பு உயர்ந்திருப்பதற்கும் வாய்ப்புண்டு. ஆகையால்தான் பல வெப்பமுட்கொள்ளும் வினைகள் மிக உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் செயல்படுகின்றன.

கலைச்சொல் அகராதி

(ஆங்கிலம்—தமிழ்)

A

Absolute velocity of ions — அயனிகளின் தனி வேகம்
Absolute zero — தனி சூன்ய வெப்பநிலை
Acceleration — முடுக்கம்
Acid base indicator — அமிலக் கார நிறங்காட்டி
Acid base titration — அமில(க்) கார தரம் பார்த்தல்
Acidity (of a base) — காரத்தின் அமிலத்துவம்
Activated complex — கிளர்வுற்ற இடைநிலை
Activated state — கிளர்வுற்ற நிலை
Activation energy — கிளர்வுகொள் ஆற்றல்
Active centre — கிளர்வுகொள் மையம்
Activity — கிளர்ச்சி
Activity coefficient — வினைவலிவு எண்
Activity, ion — அயனிகளின் வினைவலிவு
Affinity — கவர்ச்சி
Allotropy — தனிமப் புறவேற்றுமை
Alternating current — மாற்று மின்னோட்டம்
Anion — நேர் அயனி
Anode — நேர் மின்முனை
Aqueous tension — நீராவியின் அழுத்தம்
Associated molecule — மூலக்கூறு இணை
Atomic weight — அணு எடை எண்
Axis of symmetry — சமச்சீர் அச்சு
Azeotropic mixture — கொதிநிலை மாறாக் கலவை

B

Basicity (of acids) — அமிலங்களின் காரத்துவம்
Basic salt — கார உப்பு
Battery — மின்கல அடுக்கு
Bio chemistry — உயிர் வேதியியல்
Bimolecular reaction — இரு மூலக்கூறு வினை
Binary alloy system — இரு உலோகக் கலவை அமைப்பு
Biology — உயிரியல்
Boiler — கொதிகலம்
Bomb colorimeter — பாம் கலோரிமானி
Buffer action — தாங்கல் வினை
By product — உடன் விளைவு

C

Calomel electrode — காலமெல் மின்முனை
Calorie — கலோரி
Calorimeter — கலோரிமீட்டர்
Capillary attraction — தந்துகிக் கவர்ச்சி
Capillary tube — நுண் குழாய்
Carnot cycle — கார்னுட் சுற்று
Catalysis heterogeneous — பலபடித்தான வினைவேக
— மாற்றம்
Catalysis homogeneous — ஒருபடித்தான வினைவேக மாற்றம்
Catalyst — (வினை) வேக மாற்றி
Catalyst poison — (வினை) வேக மாற்றியின் நச்சு
Cathode — எதிர் மின் முனை
Cathode rays — எதிர் மின் கதிர்கள்
Cation — எதிர் அயனி
Cell (electricity) — மின் கலம்
Cell (conductivity) — மின் கடத்து திறனறி கலம்

Cell, standard — நியமக் கலம்
Chain reaction — சங்கிலித் தொடர் வினை
Charge — மின்னேற்றம்
Chemical affinity — வேதி நாட்டம்
Chemical constitution — வேதி உள்ளமைப்பு
Chemical equilibrium — வேதிச் சமநிலை
Chemical kinetics — வேதி வினைவேக இயல்
Chemical Thermodynamics — வேதி ஆற்றல் இயல்
Chemistry analytical — பகுமுறை வேதி இயல்
Coagulation — தோய்தல்
Coalesce — ஒன்றுதல்
Colligative property — தொகைசார் பண்பு
Collision diameter — மோதல் விட்டம்
Collision frequency — மோதல் வேகம்
Collision number — மோதல் எண்
Collision theory — மோதல் கொள்கை
Colloid — கூழ்
Colloid electrolyte — கூழ் மின்பகு பொருள்
Colloid, lyophilic — கரை பொருள் கவர் கூழ்
Colloid, lyophobic — கரைபொருள் வெறுக்கும் கூழ்
Colloidal dispersion — கூழ் பிரிகை நிலை
Common ion effect — பொது அயனி விளைவு
Complex compound — அணைவுச் சேர்மம்
Complex ion — அணைவு அயனி
Component (phase rule) — கூறு
Composition — இயைபு
Compound — சேர்மம்
Concentrated — அடர்ந்த
Concentration — அடர்வாக்கல்
Concentration cell — செறிவுக் கலம்
Concept — கருத்து
Conductance — கடத்துதிறன்
Conductance, equivalent — சமான எடை கடத்து திறன்

Conductance, specific — நியம அளவு கடத்து திறன்
Conductometric titration — மின்கடத்தி தரம்பார்த்தல்
Congruent melting point — உச்ச உருகு நிலை
Conservation of energy — ஆற்றல் அழியாமை
Consolute temperature — ஒன்றில் ஒன்று கரையும் வெப்ப நிலை எல்லை
Constant pressure — மாறா அழுத்தம்
Constant volume — மாறா பருமன்
Contact angle — தொடுகோணம்
Continuity of state — நிலைத் தொடர்ச்சி
Corresponding state — ஒத்த நிலை
Corrosion — அரிப்பு
Critical constant — நிலைமாறு மாறிலி
Critical state — நிலைமாறு நிலை
Critical temperature — நிலைமாறு வெப்ப நிலை
Cryoscopic constant — உறைநிலை மாறிலி
Curve — வளைகோடு

D

Data — புள்ளி விவரம்
Deactivation — வீரியம் நீக்கு
Decay — அழிவு
Decomposition potential — பிரிகை அழுத்தம்
Definition — வரையறை
Degree — டிகிரி
Degree of dissociation — பிரிகை வீதம்
Degree of freedom — கட்டின்மை எண்
Dehydrate — நீர் நீக்கு
Dehydration — நீர் நீக்கம்
Depression of fieezing point — உறைநிலைத் தாழ்வு
Dialysis — கூழ் பிரிப்பு
Dielectric constant — மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி

Differential coefficient	— வகைக்கெழு மாறிலி
Differentiation	— வகைக்கெழு காணல்
Diffusion	— விரவுதல்
Dilute	— நீர்த்த
Dilution law	— நீர்த்த பரும நிலை விதி
Dimensions	— பரிமாணங்கள்
Dipole	— இருமுனையி
Direct current	— நேர் மின்னோட்டம்
Discharge	— மின் இறக்கம்
Disintegration	— சிதைவு
Disperse phase	— பிரிகை நிலைப் பொருள்
Dispersion	— சிதறல்
Dispersion medium	— பிரிகை ஊடகம்
Displacement	— இடப்பெயர்ச்சி
Dissociation	— பிரிகை
Distillate	— வடி திரவம்
Distilled water	— வாலை வடிநீர்

E

Ebillioscopic constant	— கொதிநிலை மாறிலி
Effiiciency	— திறன்
Electrical double layer	— மின் இரட்டை அடுக்கு
Electric field	— மின் புலம்
Electro chemical cell	— மின் வேதியியல் கலம்
Electro chemical equivalent	— மின் வேதிய சமான எடை
Electro chemical series	— மின்வேதி வரிசை
Electro chemistry	— மின்வேதியியல்
Electro potential	— மின்முனை அழுத்தம்
Electrolysis	— மின் பகுப்பு
Electrolyte	— மின் பகுபொருள்
Electro motive force	— மின் இயக்க விசை
Electro phoresis	— மின்முனைக் கவர்ச்சி
Electro phoretic effect	— மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு
Emulsion	— பால்மம்

Emulsifier — பால்மம் ஆக்கி
Endothermic reaction — வெப்பம் கொள்வினை
Energy, potential — நிலைப் பண்பு ஆற்றல்
Energy, translational — பெயர்ச்சி ஆற்றல்
Enthalpy — என்தால்பி
Equation of state — நிலைச் சமன்பாடு
Equilibrium — சமநிலை
Equilibrium constant — சமநிலை மாறிலி
Equipartition of energy — ஆற்றலின் சமப் பங்கீடு
Equivalence point — சமன்பாடு நிலை
Eutectic mixture — நல்லுருகக் கலவை
Exothermic reaction — வெப்பம் உமிழ்வினை
Exudation — கசிவு

F

First order reaction — முதல் வகை வினை
Fluid — பாய்மம்
Force — விசை
Fractionating column — பிரிகை அடுக்கு
Free path mean — சராசரி கட்டில்லா வழி
Free radical — தனி உறுப்பு
Freezing mixture — உறை கலவை
Frequency — அதிர்வு எண்
Friction — உராய்வு
Fusion — உருக்குதல்

G

Galvanised iron — நாகம் பூசிய இரும்பு
Galvanometer — மின்னோட்டங்காட்டி
Gas — வாயு
Gas, ideal — சீர்மை வாயு
Gas, perfect — நிறை வாயு
Gas, real — இயல்நிலை வாயு

Gel — களி
Gelatin — ஜெலாட்டின்
Geology — புவி அமைப்பியல்
Gold number — கூழ் காப்புத் திறன்
Gram molecular weight — மூலக்கூறு கிராம் எடை
Gravimetric analysis — எடையறி பகுபபு

H

Heat capacity — தணல் ஏற்புத் திறன்
Heat of neutralisation — நடுநிலையாக்கல் வெப்பம்
Homogeneous — சமச்சீர் உள்ள
Hydrolysis — நீரால் பகுப்பு

I

Immiscibility — கலவாமை
Impact (v) — தாக்கு
Infinitesimal change — நுண் அளவு மாற்றம்
Integration — தொகை காணல்
Internal energy — உள் ஆற்றல்
Ion — அயனி
Ionic charge — அயனி மின்னேற்ற எண்
Ionic migration — அயனிச் செலவு
Ionic mobility — அயனி நகர்வு
Ionic product — அயனிப் பெருக்கம்
Ionic strength — அயனித் திறன்
Ionic theory — அயனிக் கொள்கை
Ionisation — அயனி ஆதல்
Ionisation constant — அயனியாக்கல் மாறிலி
Ion pairs — அயனி இணைகள்
Isochore — ஐசோகோர்
Isomorphism — ஒத்தவடிவுடைமை

J

Jelly — திடக்கூழ்

K

Kinetic theory of gases — வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கை

L

Latent heat — உள்ளுறை வெப்பம்

Law of combining volume — கூடுகைப் பருமனளவு விதி

Law of conservation of matter — பொருண்மை அழியா விதி

Law of constant (definite) proportions — மாறா விகித விதி

Law of mass action — நிறை தாக்க விதி

Law of multiple proportions — மடங்கு விகித விதி

Law of reciprocal proportions — தலைகீழ் விகித விதி

Limiting density — கீழ்ச் செறிவு வரம்பு

Liquefication of gas — வாயுவை நீர்மமாக்கல்

Liquid — நீர்மம்

Liquid air — நீர்மக் காற்று

Liquidus (curve) — நீர்மநிலைக் கோடு

Lowering of vapour pressure — ஆவி அழுத்தக் குறைவு

M

Metastable — சிற்றுநிலையான

Metastable equilibrium — போலிச் சமநிலை

Mobility of ions — அயனிகளின் ஊடுருவு வேகம்

Molality — மோலால் எண்

Molarity — மோலார் எண்

Molecular association — மூலக்கூறு ஒட்டல்

Molecularity — வினைபடு மூலக்கூறு எண்

Molecular weight — மூலக்கூறு எடை எண்

Molefraction — மூலக்கூறு பின்னம்

Moles — கிராம் மூலக்கூறுகள்

Momentum — உந்தம்

Monoclinic system — ஒரு சரிவு அச்சுத் தொகுதி

Mutarotation — முயூடாரொடேஷன்

N

Neutral — நடுநிலை
Normal temperature and pressure — திட்ட வெப்பநிலை அழுத்தம்

O

Organic — அங்கக
Osmosis — சவ்வூடு பரவல்
Over voltage — மிகை மின் அழுத்தம்
Oxidising flame — ஆக்ஸிஜன் ஏற்றும் சுடர்

P

Passivity — செயலறு நிலை
Peptisation — கூழ்கரைசலாக்கல்
PH — PH
Phase — நிலைமை
Phase diagram — நிலைமைப் படம்
Photo chemistry — ஒளி வேதியியல்
Photosynthesis — ஒளிச் சேர்க்கை
Platinised asbestos — பிளாட்டினம் தாங்கிய கல்நார்
Polarimeter — பொலாரி மீட்டர்
Potentiometric titration — அழுத்தமானி முறை தரம் பார்த்தல்
Precipitate — வீழ்படிவு
Propability — நிகழ்ச்சித்தகவு
Promoter — தூண்டி
Propagation — பரவுதல்
Protection — காப்பு
Proteins — புரோட்டின்கள்
Pseudo unimolecular reaction — ஒரு மூலக்கூறு வினைப்போலி

Q

Qualitative — பண்பறி
Quantitative — அளவறி
Quantum number — குவான்ட்டம் எண்
Quantum yield — குவான்ட்டம் திறன்

R

Radical — உறுப்பு
Radio activity — கதிரியக்கம்
Rate விதம்
Rate constant — வேக மாறிலி
Reactant — வினைபடு பொருள்
Reaction mechanism — வினைவழிமுறை
Redox Indicators — ஏற்ற ஒடுக்கக் காட்டிகள்
Residue — கசடு
Retardation — எதிர் முடுக்கம்
Reversible cell — மீள்கலம்
Rotation of plane polarised light — முனைகொண்ட ஒளியின் தளம் திருப்புதல்

S

Saturated — தெவிட்டிய
Semipermeable membrane — ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வு
Single electrode potential — ஒற்றை மின்முனை அழுத்தம்
Sink — கழிநீர்த் தொட்டி
Solid solution — திண்மக் கரைசல்
Sols — கரைசால்கள்
Solubility — கரைதிறன்
Solubility product — கரைதிறன் பெருக்கம்
Solute — கரைபொருள்
Solution — கரைசல்
Solvent — கரைப்பான்
Specific heat — சுய வெப்பம்
Standard electrode — நியம மின்முனை
Steam Distillation — நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல்
Strength of a base — கார அயனி வலிவு
Strength of an acid — அமில அயனி வலிவு

Strong acid — வீரியமுள்ள அமிலம்
Strong electrolyte — எளிதில் மின்பகு பொருள்
Sublimation — பதங்கமாதல்
Super cooling — மிகை குளிர்வு
Super saturated — மிகத் தெவிட்டிய
Surface — புறப்பரப்பு
Surface energy — புறப்பரப்பு ஆற்றல்
Surface tension — புறப்பரப்பின் இழுவிசை

T

Temperature — வெப்ப நிலை
Thermochemistry — வெப்ப வேதியியல்
Thermodynamics — வெப்ப இயக்க இயல்
Transport number — மின்பெயர்ச்சி எண்
Tyndal effect — டிண்டால் விளைவு

U

Ultramicroscope — அல்ட்ரா மைக்ராஸ்கோப்
Uniform — ஒரே சீரான
Unimolecular film — ஒற்றை மூலக்கூறுப் படலம்
Unimolecular mechanism — ஒரு மூலக்கூறு வினை வழிமுறை

V

Van't Hoff factor — வான்ட் ஹாஃப் குணகம்
Vapour density — ஆவி அடர்த்தி
Velocity — திசைவேகம்
Voltameter — மின்முறிகலம்
Volumetric analysis — கன அளவு அறிபகுப்பு

W

Water of crystallisation — படிக நீர்
Water of hydration — படிக நீர்
Weak acid — வீரியமற்ற அமிலம்
Weak base — வீரியமற்ற காரம்

X

X-rays — X - கதிர்கள்

Y

Yield — விளைச்சல்

தமிழ் வெளியீட்டுக் கழகம்

சென்னை - 9

1969 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	அ. ர. 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	கி. 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.	அமெரிக்கப் பொருளாதார வரலாறு—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	கு. 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 பணவீக்க விலைப் 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 நூற்றாண்டு காலச் சரித்திரம்	கே. விருத்தகிரீசன்	15	00
50.	இங்கிலாந்து வரலாறு—I	இரா. அண்ணாமலை	18	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 ஐ. 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)

			Rs.	P.
66.	முகலாயப் பேரரசு—I	ஏ. உஸ்மான் ஷெரீப், எம். எக்ஸ். மிராண்டா	7	50
67.	முகலாயப் பேரரசு—II	எம். எக்ஸ். மிராண்டா, பா. மாணிக்கவேலு	7	75
68.	ஆங்கில அரசியலமைப்பின் வரலாறு—I	வை. விருத்தகிரீசன்	7	50
69.	,, ,, II	வை. விருத்தகிரீசன், இரா. அண்ணாமலை	6	75
70.	,, ,, III	இரா. அண்ணாமலை, 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, இர. 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

			Rs.	P.
*77.	அரசியல் அமைப்புகள்	ஜே. இராமச்சந்திரன்	4	62
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 கிரிப்பர்ராஜ்	11	00
105.	பித்தரின் உள்ளம்	,,	8	00
*106.	குமர உள்ளம்	ராக்டடர் 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	மேலை நாட்டுத் தத்துவம்	ஆர். எஸ். தேசிகன்	3	50
110.	அத்துவித தத்துவம்	கோ. மோ. காந்தி	6	00
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	... 8	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. அண்ணாமலை, 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. அண்ணாமலை	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. சண்முகசுப்ரமணியம்	10	00

* மூலநூல் (Original Book)

பொது நூல்கள்

168.	மகாத்மா காந்தி	சரஸ்வதி தங்கையன்	3 25
169.	விவசாயப் புரட்சி	வி. கார்த்திகேயன்	8 00
*170.	சேமக் கை-நூல்	ஆ. சுப்பிரமணியம்	2 50
*171.	முற்காலச் சோழர் கலையும் சிற்பமும்	எஸ். ஆர். பாலசுப்பிரமணியம்	9 00
*172.	உணவும் ஊட்டமும்	தி. வேங்கிட கிருஷ்ணய்யங்கார்	4 50

புகுமுக (P.U.C.) வகுப்புகளுக்குரியவை

*173.	உலக வரலாறு	டி. ஆர். இராமச்சந்திரன்	4 00
*174.	பொருளாதாரம்	ஜி. சிதம்பரம்	2 75
*175.	வணிகவியலுக்கு ஓர் அறிமுகம்—I	கு. ஆளுடையபிள்ளை	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	7 00
*180.	,, II	,,	3 00
*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

பட்டப்படிப்பிற்குரிய (B.Sc.) நூல்கள்

			ரூ	பை.
பௌதிகம் (Physics)				
*190.	எந்திரவியல் — சிறப்புப்பாடம் (Book I)	ஆர். நாகராசன்	6	25
*191.	வெப்பவியல் — சிறப்புப் பாடம்	கே. நாச்சிமுத்து	5	25
*192.	செய்முறை பௌதிகம் — சிறப்புப்பாடம் (Book I)	டி. கமலக்கண்ணன், எஸ். கிருட்டிணசாமி	4	50
*193.	பௌதிகம் — துணைப்பாடம் — I (Book I)	பி. தங்கராஜன்	4	00
*194.	,, (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 - சிறப்புப்பாடம்	டாக்டர் வி. சண்முகசுந்தரம், டாக்டர் ஆர். சபேசன்	7	75
வேதியியல் (Chemistry)				
*198.	செய்முறைக் கனிமவேதியியல் — சிறப்புப்பாடம்	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 — சிறப்புப்பாடம் (Book I)	டி. கோவிந்தராஜன், கே. முத்துசாமி	4	25
*204.	தொகுமுறை வரைகணிதம் — சிறப்புப்பாடம்	ஆர். மகாதேவன்	2	00

* மூலநூல் (Original Book)

கணிதம் - (தொடர்ச்சி)

*205.	எண்சார் கணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	எம். எம். இராமசாமி	5	50
*206.	திரிகோண கணிதம்—சிறப்புப்பாடம்	வி. அரங்கநாதன்	3	25
*207.	கணிதம்—துணைப்பாடம்	ஆர். அனுமந்தராவ்	6	00
*208.	நிலையியல்—சிறப்புப் பாடம்	கே. இராஜகோபாலன்	5	00

புள்ளியியல் (Statistics)

*209.	புள்ளியியல்—துணைப்பாடம்	எஸ். கருப்பையா	3	50

விலங்கியல் (Zoology)

*210.	முதுகெலும்பற்றவை I—சிறப்புப்பாடம்	ஆர். முருகேசன்	11	50
*211.	,, II—சிறப்புப்பாடம்	திருமதி எஸ். கே. வள்ளி	11	25
*212.	முதுகுநாணுள்ளவை I—சிறப்புப்பாடம் (Book I)	திருமதி ராணி கந்தசுவாமி	8	00
*213.	,, (Book II)	,,	9	75
*214.	முதுகுத்தண்டுள்ளவை--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)