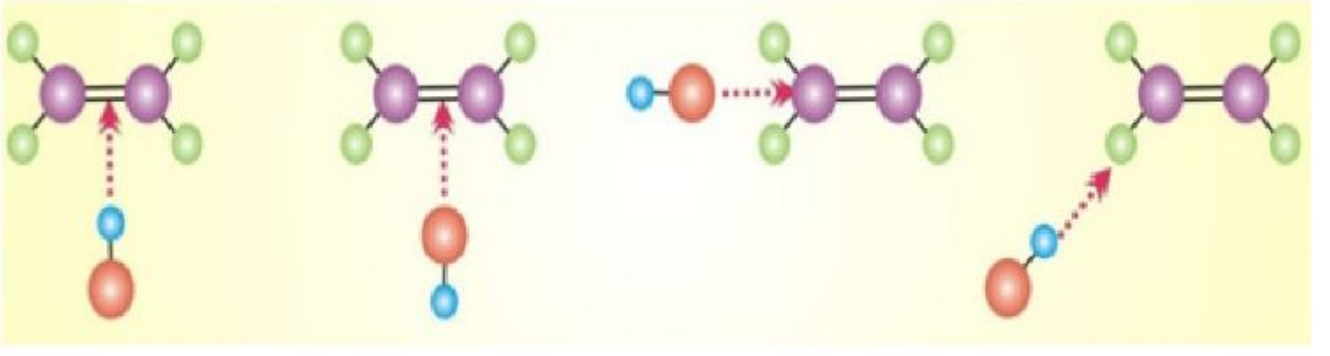




1. இரசாயன இயக்கவியல்

உள்ளடக்கம்

- | | |
|---|---|
| 1.1 இரசாயன இயக்கவியல் எண்ணக்கரு | 1.7.4 தாக்கவீத மாறிலி மற்றும் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வரிசையைத் துணியும் வழிகள் (தாக்கவீத விதி) |
| 1.2 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் | 1.8 தாக்க வீதத்தில் பெள தீக தன்மையின் (மேற்பரப்பளவு) செல்வாக்கு |
| 1.3 தாக்கவீதமும் பீசமானமும் | 1.9 தாக்கங்களில் ஊக்கிகளின் செல்வாக்கு |
| 1.4 தாக்கங்களின் தாக்கவீதங்களைத் தீர்மானிக்கப் பரிசோதனை நுட்பங்கள் (Experimental techniques) | 1.10 ஒரு இரசாயன தாக்கங்களின் தாக்க வீதத்தை விபரிப்பதற்கு தாக்க பொறி முறைகளின் உபயோகம் |
| 1.5 ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைப் பாதிக்கும் (செல்வாக்குச் செலுத்தும்) காரணிகள் | 1.10.1 தாக்கமொன்றின் மூலக்கூற்றுத் திறன் |
| 1.6 இரசாயனத் தாக்கங்களின் தாக்கவீதத்தில் தாக்கத்தை ஏற்படுத்தும் காரணிகளின் விளைவை (ellect) விளக்க மூலக்கூற்று இயக்கக் கோட்பாட்டைப் (மோதுகைக் கோட்பாடு) பயன்படுத்தல் | 1.10.2 முதன்மைத் தாக்கங்களுக்கான உதாரணங்கள் |
| 1.6.1 மோதல் கொள்கை (கோட்பாடு) | 1.10.3 பல் படித்தாக்கம் |
| 1.7 பொருத்தமான அளவில் தாக்கிகளின் செறிவைக் கையாளுவதன் மூலம் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைக் கட்டுப்படுத்தல் | 1.10.4 முதன்மை தாக்கங்களின் (elementry reactions) தாக்க விதி |
| 1.7.1 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைக் கூறும் முறைகள் சராசரி வீதம் கணநிலை வீதம் தொடக்க வீதம் | 1.10.5 தாக்கப் பொறிமுறைகளும் தாக்க விதியும் |
| 1.7.2 தாக்க வீதத்தில் செறிவின் விளைவு | 1.10.6 தொடர்ச்சியான (முதன்மை) தாக்கங்கள் |
| 1.7.3 பூச்சிய, முதலாம், இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்கு செறிவுடன் தாக்கவீத மாற்றத்துக்கான வரைபடப் பிரதிநிதித்துவம் | 1.10.7 பொறிமுறை ஒன்றில் முன்சமநிலை இருப்பதற்கான சந்தர்ப்பங்கள் |
| | 1.11 தாக்கத்தின் சக்தி உள்வரிப்படம் |

அறிமுகம்

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

1.1 இரசாயன இயக்கவியல் எண்ணக்கரு

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

ஒரு இரசாயனத் தாக்கம் பற்றிக் கற்கையில் நாம் கண்டுபிடிக்க முயற்சிப்பது,

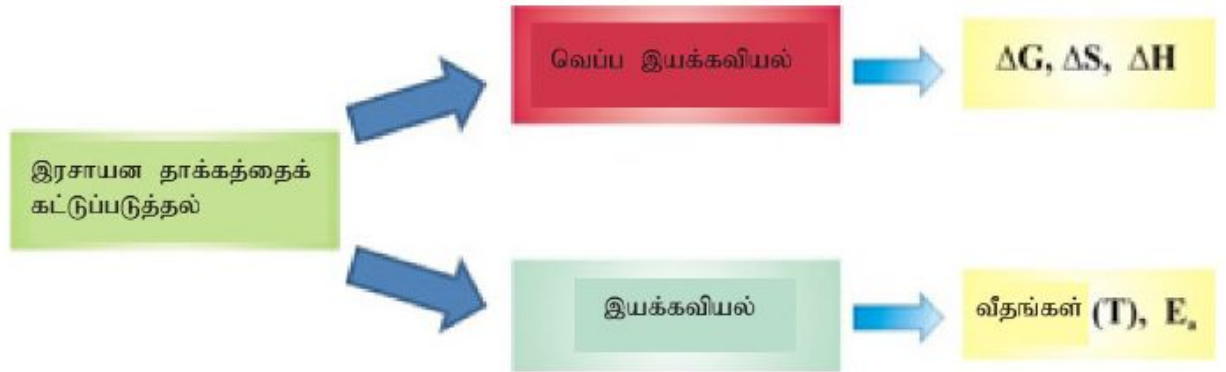
- ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் சாத்தியக்கூறு: இதனை வெப்பஇயக்கவியல் கொண்டு எதிர்வு கூறலாம். உதாரணமாக, ஒரு தாக்கத்துடன் தொடர்புடைய சக்திமாற்றமானது ; வெப்ப இயக்கவியல் பரிமாணங்களான ΔH , ΔG , ΔS , போன்றவற்றால், மாறா வெப்பநிலையில் அமுக கத்தில் வெளிப்படுத்தப்படும். அத்துடன் மாறா வெப்பநிலை, அமுகத்தில் $\Delta G < 0$ ஆக இருக்கும் தாக்கம் சாத்தியமானது என்பது நாம் அறிந்தவொன்றாகும். இது, இத்தாக்கம் எத்திசையில் நிகழும் என்பதையும் அறியத் தருகின்றது.
- ஒரு தாக்கத்தின் விஸ்தீரணம் (Extent of reaction): இது எவ்வளவு தூரம் ஒரு தாக்கம் நடைபெற்று விரும்பிய விளைவைக் கொடுக்கும் என்பதை விளக்குவதுடன், இதனை இரசாயனச் சமநிலை (அலகு 12) இலிருந்து துணியலாம். மேலும் சமநிலை மாறிலியின் அறிவுடன் இதனை அளவிடவும் முடியும்.

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

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

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

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



உரு 1.1 வெப்பஇயக்கவியல் மற்றும் இயக்கவியல் பார்வையில் இரசாயனத் தாக்கங்களைக் கட்டுப்படுத்தல்

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

இரசாயனச் செயன்முறைகளைக் கருதுமபோது, வெடிக்கும் தாக்கங்கள் உள்ளிட்ட பெரும்பாலான இரசாயனச் செயன்முறைகள், செக்கனின் ஒரு பங்கில் நடைபெறும்பொழுது; இரும்பு துருப்பிடித்தலானது நீண்ட நேரம் எடுக்கக் கூடும். சிலவேளை நூற்றாண்டுகளில் கூட முற்றுப்பெறும். அயனித் தாக்கங்கள் நீர்க்கரைசலில், உதாரணமாக, $\text{NaCl}(\text{aq})$ இற்கும் $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ இற்கும் இடையிலான தாக்கத்தின்போது, மிகவும் குறுகிய நேரத்தில் (சில மேம் பட்ட தொழினுட்பத்தால் அளவிடக்கூடிய) வெள்ளை நிற வெள்ளிக் குளோரைட்டு வீழ்படிவு உண்டாகிறது.

இரசாயன இயக்கவியலில் இக்கட்டத்தில், நாம் மிக வேகமாக அல்லது மிக மெதுவாக நடைபெறும் தாக்கங்களின் வேகம் பற்றி உண்மையாகக் கற்பதில்லை. வழக்கமாக, ஒரு இரசாயனத் தாக்கமானது, தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், தாக்க மூலக்கூறுகளின் பிணைப்புகள் உடைதலையும் விளைவு மூலக்கூறுகளின் பிணைப்புகள் உண்டாதலையும் உள்ளடக்கியிருக்கும். ஆகவே,

நலிந்த பிணைப்பு(கள்) உடைதலுக்குட்பட்ட தாக்கமானது, வன்மயான உடைதலுக்கு உட்பட்ட தாக்கத்திலும் விரைவாக நடைபெறும் என்பதை இலகுவாக விளங்கிக்கொள்ளக் கூடியதாக உள்ளது.

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

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

மிகவும் விரைவான (கணநிலை) தாக்கங்கள்

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

மிக விரைவான தாக்கங்களுக்கு எம்மால் கருதக்கூடிய சில உதாரணங்களாவன ;

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



வன் அமிலம் ஒன்றை வன் காரத்துடன் கலந்தவுடன் நடுநிலையாக்கமடைதல்



மிக மெதுவான தாக்கங்கள்

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

சில உதாரணங்களாவன ;

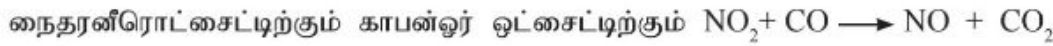
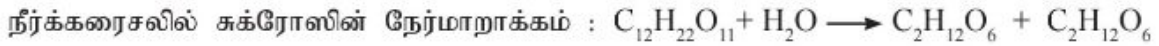
அறை வெப்பநிலையில் ஐதரசனுக்கும் ஒட்சிசனுக்கும் இடையிலான தாக்கம்: இது உயர் வெப்ப நிலையில், வெடித்தலுடன் நிகழும் (N1000K).

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

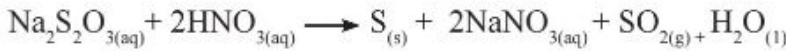
மிதமான தாக்கங்கள்

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

பொதுவாக அவ்வகை உதாரணங்கள் சில கீழே தரப்பட்டுள்ளது;



நைத்திரிக் அமிலம் மற்றும் சோடியம் தையோசல்பேற்றுக்கும் இடையிலான தாக்கம் :



பெரிக் குளோரைட்டு மற்றும் பொட்டாசியம் அயோடைடுக்கும் இடையிலான தாக்கம் :



ஐதரோகுளோரிக் அமிலம் மற்றும் கல்சியம் காபனேற்றுக்கும் இடையிலான தாக்கம் :



இரசாயனச் செயல்முறைகளின் தாக்கவீதமானது, அவை இடம்பெறும் நிபந்தனைகள் மாற்ற முறும் பட்சத்தில் அல்லது அதிகரிக்கப்படவோ குறைக்கப்படவோ முடியும். உதாரணமாக, அறை வெப்ப நிலையில் மிக மெதுவாகத் தாக்கங்கள் ; $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, 400°C வெப்பநிலை, 300 atm அழுக்கம் மற்றும் ஊக்கி ஆகியவற்றின் பேணுகையின் மூலம் துரிதப்படுத்தப்பட முடியும். உணவுப் பதார்த்தங்களின் சிதைவையும் அப்பதார்த்தங்களைக் குளிர்சாதனப்பெட்டி யில் பேணி வைப்பதன் மூலம் மெதுவாக்க முடியும்.

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

1.2 ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் (Rate of a reaction)

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

பொதுவாக ஒரு தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு பிரதிநிதித்துவப்படுத்தலாம்

தாக்கிகள் $\longrightarrow$ விளைவுகள்

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

- மாறா வெப்பநிலையில் ஏதாவது ஒரு தாக்கியின் அளவு / செறிவு குறையும் வீதம்
- ஏதாவது ஒரு விளைவின் அளவு / செறிவு அதிகரிக்கும் வீதம் மாறா / நிலையான வெப்பநிலையில்

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



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

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

அதேபோன்று விளைவு B க்கு நாம் எழுதலாம்

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

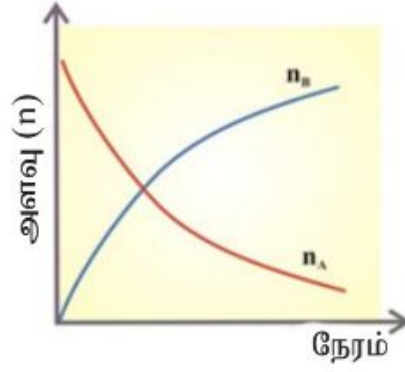
மேலே இருப்பதில் $\Delta(n_A)$ தாக்கியின் அளவு மாற்றம் மறைகுறியீட்டை உடையது. ஏனெனில் $\Delta(n_A)_i < \Delta(n_A)_f$ எந்தவொரு இரசாயனச் செயன்முறையிலும் அளவில் ஏற்படும் மாற்றம் நேரளவானது என்பதைக் கருத்திற் கொள்ளவேண்டும். எனவே இங்கு தாக்கியின் மாற்றத்தின் அளவிற்கு எதிர்மறை (negative sign) குறியீட்டை உபயோகிக்கின்றோம்.

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

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

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

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

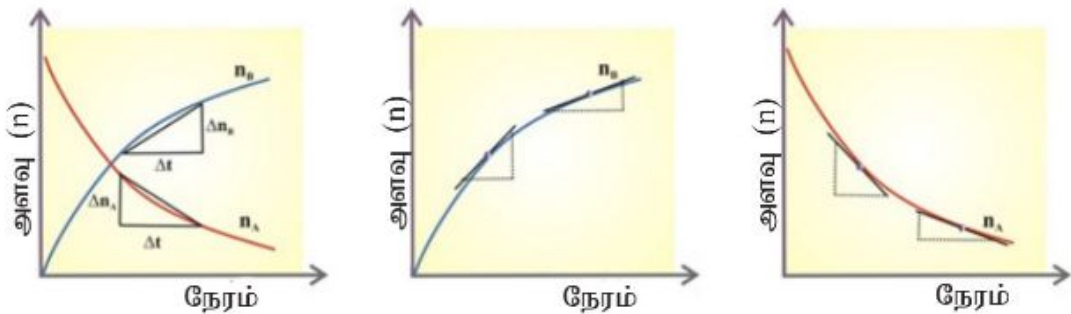


உரு 1.2 தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் $A \rightarrow B$: நேரத்துடன் n_A குறைந்து செல்கின்றது, n_B அதிகரித்துச் செல்கின்றது மாறா வெப்பநிலையில், நேரத்துடன் தாக்க வீதம் குறைந்து செல்கின்றது என்பதைக் கவனத்திற்கொள்ள வேண்டும்.

கேத்திரகணித ரீதியாகப் பார்க்கும்போது, ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதம், பதார்த்தத்தின் அள வில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் கீழ் கால (நேர) இடைவெளியாக இருப்பதால், இப்பெறுமானத்தை (quality)

$\frac{\Delta(n_A)}{\Delta t}$ அல்லது $-\frac{\Delta(n_B)}{\Delta t}$ என உரு 1.3 (a) ல் சித்தரிக்கப்பட்டது போன்று குறிப்பிடலாம். அத்துடன்

பொதுவாக இத்தாக்கவீதம் சராசரித் தாக்கவீதம் என வரையறுக்கப்படுகிறது. வழக்கமாக வேகம் மிகக் குறுகிய நேர இடைவெளிகளில் மாற்றமடையும். எனவே நேர இடைவெளி Δt யில் தாக்க வீதத்தைக் கணிப்பதற்கு அவ் நேர இடைவெளியில் உள்ள ஒவ்வொரு நேரத்திலும் காணப்படும் தாக்கவீதங்களின் சராசரி கணிக்கப்பட வேண்டும். தரப்பட்ட நேரத்தில் தாக்கவீதம் (கணநிலை தாக்க வீதம்) உரு 1.3 (b), (c) யும் முறையே விளைவு (B) யினது தாக்கி (A) யினதும் நேரத் துடன் அளவு மாற்றத்திற்கான வரைபில் தரப்பட்ட நேரத்தில் கீறப்படும் தொடரிகளின் சாய்வு நேரத்துடன் மாற்றத்தைத் தருகின்றது. A யின், அளவின் மாற்றவீதத்திற்கான படித்திறன் எதிர் மறையாக இருப்பதுடன், தாக்கியின் அளவு நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது என்பதை குறிக்கின்றது என்பதைக் கவனத்திற் கொள்ளவேண்டும். ஆகவே தாக்கவீதத்தைக் கணிக்கும்பொழுது படித்திறன் முன்னால் ஓர் மறை குறியீட்டைப் பயன்படுத்துகின்றோம். அத்துடன் இங்கு காண்பது போன்று சாய்வு (படித்திறன்) நேரத்துடன் குறைந்து செல்வதால் தாக்கவீதம் நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது என்பதைக் காட்டுகின்றது ஏனெனில் தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது தாக்கிகள் (அழிவதே) நுகரப்படுவதே.



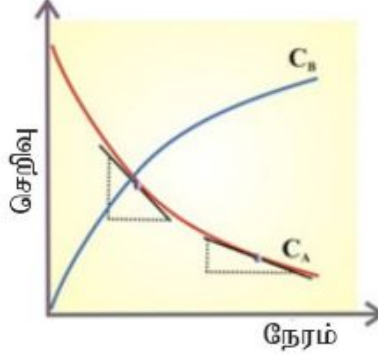
உரு 1.3 $A \rightarrow B$ என்னும் தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் (a) தாக்கவீதம் கால அளவு Δt ன் மேல் மாற்றத்தின் அளவு விபரிக்கப்படுகின்றது. நேரத்துடன் விளைவின் அளவில் ஏற்படும் மாற்றத்திற்கும் (b) அத்துடன் தாக்கி A நேரத்துடன் (c) ற்கான வளைவிற்கு கீறப்படும் தொடரியின் படித்திறன் தாக்கவீதத்தை வரையறுக்கின்றது. (c)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

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

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

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

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



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

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

தாக்கவீத அலகுகள்

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{தாக்கவீதம்} &= \frac{\text{மாறிலி}}{t} \\ &\text{அல்லது} \\ \text{தாக்கவீதம்} &= \alpha \frac{1}{t} \end{aligned}$$

1.3 தாக்கவீதமும் பீசமானமும்

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



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

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

அல்லது அதனைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

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

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

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

உதாரணம் 1.1

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



மேற்படி தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தைத் தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் எழுதுக.

விடை

உரு 1.5 ல் காட்டப்பட்டுள்ள பீசமானத்திற்கிணங்கத் தாக்கம் நடைபெறுகின்றது என அனுமானித்து தாக்கக் கலவையிலுள்ள ஒவ்வொரு கூறினதும் செறிவு மாற்றத்திற்கும் நேரத்திற்கும் வரைக.

தாக்கப் பீசமானத்திற்கிணங்க; 2 மூல்கள் $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 2 மூல்கள் $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ம் ஒரு மூல் $\text{O}_2(\text{g})$ ஐயும் கொடுக்கும் கொள்கலனின் கனவளவு 1.0 dm^3 :

ஆரம்பச் செறிவுகள் ; $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) : \text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \text{O}_2(\text{g}) = 2.0 : 0.0 : 0.0 \text{ mol dm}^{-3}$

இறுதிச் செறிவுகள் ; $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) : \text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \text{O}_2(\text{g}) = 0.0 : 2.0 : 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$

உதாரணம் 1.1

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



மேற்படி தாக்கத்தின் தாக்க வீதத்தை தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் எழுதுக.

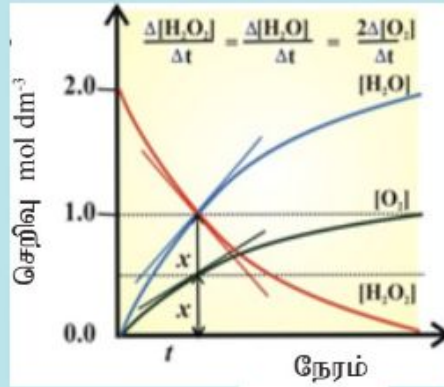
விடை

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

தாக்க பீசமானத்திற்கிணங்க; 2 மூல்கள் $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 2 மூல்கள் $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ம் ஒரு மூல் $\text{O}_2(\text{g})$ ஐயும் கொடுக்கும் கொள்கலனின் கனவளவு 1.0 dm^3 :

ஆரம்ப செறிவுகள் ; $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) : \text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \text{O}_2(\text{g}) = 2.0 : 0.0 : 0.0 \text{ mol dm}^{-3}$

இறுதிச் செறிவுகள் ; $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) : \text{H}_2\text{O}(\text{l}) : \text{O}_2(\text{g}) = 0.0 : 2.0 : 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$



உரு 1.4 : தாக்கத்தின் இனங்களின் செறிவு மாற்றங்கள் $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ தரப்பட்டுள்ள வெப்பநிலையில்

இத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$\text{தாக்கவீதம்} \quad \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad \text{அல்லது} \quad \frac{-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

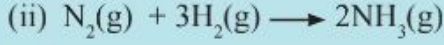
மேலே கீறப்பட்ட வரைபுகள் திருத்தமான அளவுத்திட்டத்தில் பீசமானத்திற்கிணங்கவும், தாக்க வீதத்திற்கிணங்கவும் கீறப்பட்டது என்பது கவனிக்கவேண்டியது. ஆகவே வரைபிலிருந்து t நேரத்தில் தாக்கவேகங்களை (படித்திறன்) சரிவு எனக் கணிக்கலாம் பின்வருமாறு,

$$\text{தாக்கவீதம்} \quad \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = - \frac{(-2x)}{\Delta t} = \frac{2x}{t}; \quad \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{2x}{t}, \quad \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{x}{t}$$

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

உதாரணம் 1.2

பின்வரும் தாக்கங்களின் தாக்க வேகங்களைத் தாக்கிகள் விளைவுகள் ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் எழுதுக.



விடை

$$\text{தாக்கவீதம்} \quad \frac{\Delta[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HCl}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NaCl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$$

$$\text{தாக்கவீதம்} \quad \frac{\Delta[\text{N}_2(\text{g})]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2(\text{g})]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

உதாரணம் 1.3

$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ பின்வருமாறு பிரிகையும்



மாறா வெப்பநிலையில் விறைப்பான மூடிய பாத்திரத்தில் ஒரு குறித்த சமயத்தில் N_2O_5 பிரிகையுறும் வீதம் $3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ என காணப்பட்டது. (i) $\text{NO}_2(\text{g})$ (ii) $\text{O}_2(\text{g})$ உருவாகும் வீதத்தை எழுதுக.

விடை

இத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} \quad -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2(\text{g})]}{\Delta t}$$

$$i. \quad 1/2 \times 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t} = 6.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$ii. \quad 1/2 \times 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = \frac{\Delta[\text{O}_2(\text{g})]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[\text{O}_2(\text{g})]}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

உதாரணம் 1.4

மூடிய விறைப்பான கொள்கலன் ஒன்றில் மாறா வெப்பநிலையில் இத் தாக்கம் நடைபெறுகின்றது.



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

விடை

நாம் எழுதலாம் ;

$$\text{தாக்கவீதம்} - \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOBr(g)}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO(g)}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2\text{(g)}]}{\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \text{i.} \quad \therefore \text{தாக்கவீதம்} &= 1/2 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ii.} \quad \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOBr(g)}]}{\Delta t} &= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ \therefore \frac{\Delta[\text{NOBr(g)}]}{\Delta t} &= 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

உதாரணம் 1.5

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



விடை

தாக்கத்தின் தாக்கவீதம்

$$\text{தாக்கவீதம்} - \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}]}{\Delta t} = - \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2\text{(g)}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{CO}_2\text{(g)}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O(g)}]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}]}{\Delta t} = 0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2\text{(g)}]}{\Delta t} = 3 \times \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}]}{\Delta t} = 3 \times 0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 0.60 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta[\text{CO}_2\text{(g)}]}{\Delta t} = 2 \times \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}]}{\Delta t} = 2 \times 0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 0.40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O(g)}]}{\Delta t} = 2 \times \frac{\Delta[\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}]}{\Delta t} = 2 \times 0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = 0.40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

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

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

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

$\nu_j J$ என்னும் பதார்த்தத்தின் பீசமானக் குணகமாகும். தாக்கிகளுக்கு ν_j மறையானது, விளைவுகளுக்கு நேரானது.

உதாரணம் 1.6

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

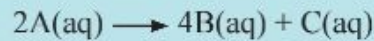
விடை

நாம் தாக்கவீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\begin{aligned} \text{தாக்கவீதம்} &= \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \\ &= - \frac{(0.00 - 0.50) \text{ mol dm}^{-3}}{10 \text{ s}} \\ &= 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ \text{தாக்கவீதம்} &= \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta[B]}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{(1.00 - 0.00) \text{ mol dm}^{-3}}{10 \text{ s}} \\ &= 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

உதாரணம் 1.7

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



தாக்க வீதத்தைக் கணிக்க.

விடை

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

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

தாக்கத்திற்கிணங்க

$$\begin{aligned} \text{தாக்க வீதம்} &= \frac{1}{2} [\Delta A / \Delta t] = \frac{1}{2} \times 0.36 \text{ mol dm}^{-3} / 180 \text{ s} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

1.4 தாக்கங்களின் தாக்க வீதங்களைத் தீர்மானிக்கப் பரிசோதனை நுட்பங்கள்

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

நிற ஒளியியல் மானி முறை

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

அத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தை நேரச் செயல்பாடாக உறிஞ்சல் அளவீடுகளிலிருந்து கண் காணிக்கலாம்.

மொத்த அழுக்கமாற்றத்தின் அளவீட்டை உள்ளடக்கிய செய்முறை

நாம் அறிந்தது போன்று விறைப்பான கொள்கலன் ஒன்றில் வாயு அவதத்தைத் தாக்கம் ஒன்று நடைபெறும் பொழுது எந்நேரத்திலும் எல்லா வாயுத் தாக்கிகள் பகுதி அழுக்கங்களின் கூட்டு தொகை மொத்த அழுக்கமாகும்.

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

மின்கடத்துதிறன் / கடத்துதிறன் செய்முறை

உதாரணமாகப் பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுக;



ஐதரோட்சைல் அயன்களின் கடத்துதிறன் எதனோவேற்று அயன்கள் ($R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$) போன்ற அயன் களிலும் மிகவும் உயர்வானது. அதனுடன் கடத்துதிறன் அயன்களின் செறிவிலும் சார்ந்துள்ளது. மேற்கூறப்பட்ட முறையில் கடத்துதிறன் குறைந்து செல்வதை அவதானிப்பதால் கடத்துதிறன் அளவீடுகளே மிகவும் பொருத்தமான முறை.

ஒளியியற் சுழற்சி முறை

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

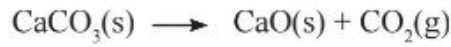
உதாரணமாகச் சுக்குரோசின் நீர்பகுப்பின்போது, வேறுபட்ட ஒளியியற் சுழற்சியைக் கொண்ட குளுக் கோசும் உருவாகின்றது. முனைவுமானி என அழைக்கப்படும் உபகரணம் ஒளியியற் சுழற்சியை அளக்கப் பயன்படும். ஒளியியல் சுழற்சி செறிவுடன் தொடர்புபட்டது. ஒளியியற் சுழற்சியின் அளவீடுகள் தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்துடன் தொடர்புபடும்.

ஒளிமுறிவுச் சுட்டி முறை (Refractive index method)

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

வாயு வெளியேறும் முறை

ஒரு தாக்கத்தில் ஒரு வாயு உற்பத்தி இருந்தால், அவ்வாயுவைச் சேகரிக்கும்போது அதன் கனவளவு நேரத்தின் ஒரு செயல்பாடாக அளவிடப்படுகின்றது. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ பிரிகை CO_2 வாயுவை விளைவாக்குவதன் மூலம் நடைபெறுகின்றது.



இவ்வகையான தாக்கங்களுக்கு, உருவாகும் CO_2 ன் கனவளவிலிருந்து தாக்கவீதம் துணியப்படுகின்றது.

தொடர்ச்சியற்ற நுட்பங்கள் இரசாயனப் பகுப்பாய்வு முறை

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

1.5 ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

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

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

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

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

1.6.1 மோதல் கோட்பாடு

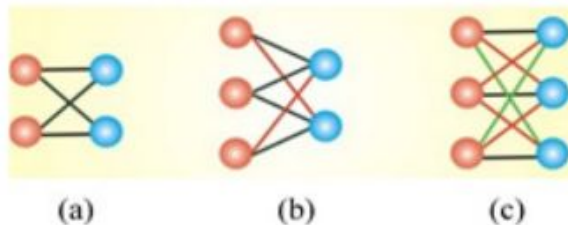
அலகு 4 லிருந்து நாம் அறிந்தது போன்று (சடப்பொருளில் வாயுநிலை) மோதுதற் கொள்கை மூலக்கூறுகளின் அசைவையும் (motion) அவற்றின் இயக்கவியற் சக்தியையும், அதன் பிரகாரம் எவ்வாறு அழுக்கம் ஒரு தொகுதியில் மாற்றமுறுகின்றது என்பதையும் விளக்குகின்றது. இப்பொழுது நாம் இலகுவாக விளங்கிக் கொள்ளமுடியும், ஒரு தாக்கம் நடைபெறுவதற்குத் தொடர்ந்து மோதுதல் வேண்டும். என்பதையும், எல்லா மோதுகையின் போதும் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றமடைவதில்லை, ஒரு பங்கு மாத்திரமே மாற்றமுறுகின்றது. இது கருதுவது எல்லா மோதுகைகளும் விளைவைக் கொடுப்பதில்லை என்பதாகும். உதாரணமாக ஒரு வளிமண்டல அழுக்கத்திலும், 20°C யிலும் வளியின் 1cm^3 லிருக்கும் $\text{N}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ மூலக்கூறுகள் ஏறத்தாழ ஒரு செக்கனுக்கு 10^{27} மோதுகைக்கு உட்படுகின்றன. இம்மோதுகையாவும் விளைவில் முடிவுறும் எனின் வளிமண்டலம் ஏறத்தாழ (almost) NO வாயுவாக இருக்கும். ஆனால் மிக மிகச் சிறிதளவு தான் காணப்படுகின்றது. இது குறிப்பிடுவது என்னவெனில் அனைத்து மோதுகைகளும் விளைவை உருவாக்குவதில்லை என்பதாகும். எனவே ஒரு தாக்கத்தின் நிகழ்வைத் தீர்மானிக்கும் ஒரே ஒரு காரணியாக மோதல்கள் இருக்கமுடியாது.

ஆகவே ஒரு இரசாயனதாக்கம் நடைபெறுவதற்குப் பின்வரும் நியதிகள் நிவிர்த்தி செய்யப்பட வேண்டும்.

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

மோதல்

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



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

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

மோதுகைத் திசைமுகம்

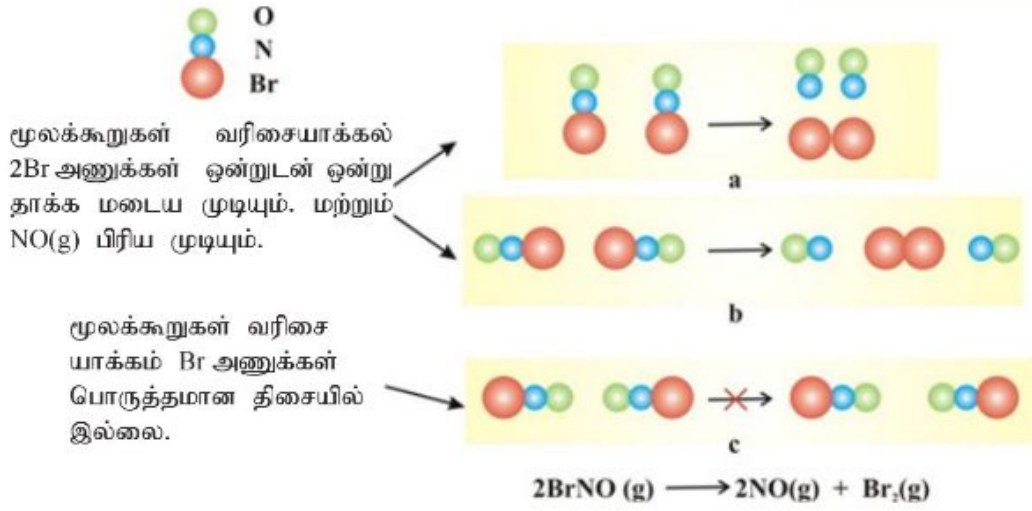
இரு மூலக்கூறுகள் பங்குகொள்ளும் தாக்கத்தில் ஒன்றாக அவர்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்பு கொள்ளும்போதே அவை தாக்கமுறலாம் என்பதை நாம் விளங்கிக்கொள்ளலாம். இந்தச் சந்திப்பின்போது முதலில் அவை மோதவேண்டும், பின்னரே அவை தாக்கமுறலாம். இதன் பொருள் மூலக்கூறுகள் மோதிக்கொண்டாலும் அனைத்து மோதல்களுமே விளைவாகாமல் அல்லது தாக்கத்துட்படாது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

உதாரணம்

கீழே கொடுக்கப்பட்ட BrNO இன் ஒன்றைப் பிரிகைத் தாக்கத்தை கவனியுங்கள்.

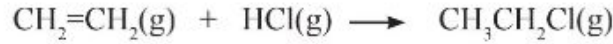


நாம் இப்பொழுது BrNO ன் இரு மூலக்கூறுகள் உரு 1.7 ல் சித்தரிக்கப்பட்டிருக்கும் முறையைப் பார்ப்போம். $\text{Br}_2(\text{g})$ ஐ விளைவாக உருவாக்க இரண்டு BrNO மூலக்கூறுகளின் Br அணுவுக்கு முதலிரு மோதல்களில் காட்டப்பட்ட அதேவரியில் அணுகி மோதுதல் வேண்டும். எவ்வாறாயினும் அம்மூலக்கூறுகள் மூன்றாவதாக காட்டப்பட்டிருக்கும் வரிவரைபில் அணுகும்போது இரு Br மூலக்கூறுகள் மோதுவதற்குச் சாத்தியமில்லை. எனவே இவ்மோதுகை திசைமுகம் தாக்கத்தின்போது விளைவை உருவாக்க முடியாது. எனவே இவ்மோதுகைத் திசைமுகம் தாக்கத்தின்போது விளைவை உருவாக்கமாட்டாது. ஆகையால் மூலக்கூறுகள் அணுகும் திசை ஏற்றதாக (முறைமையானதாக) இருத்தல் வேண்டும். தாக்கி மூலக்கூறுகள் மோதும் திசை தாக்கவீதத்தைக் கட்டுப்படுத்தகின்றது.

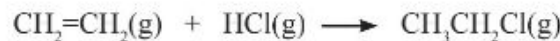
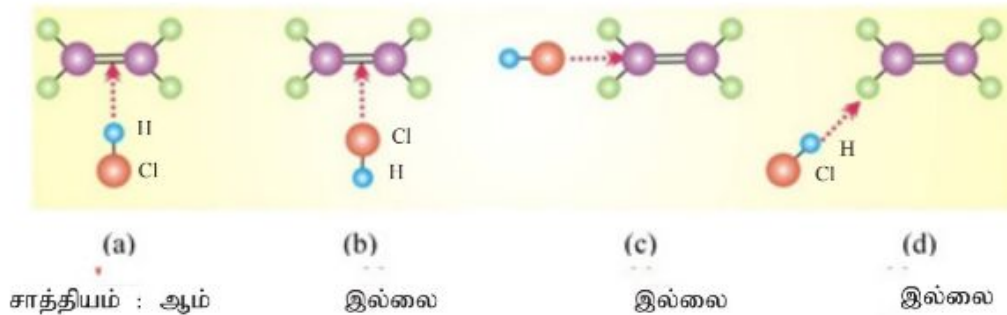


உரு 1.7 வேறுபட்ட திசைமுகங்களில் BrNO மூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான மோதுகை (a) மற்றும் (b) இல் இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஒழுங்காக வரிசைப்படுத்தப்பட்டு Br₂ மூலக்கூறுகளும் NO மூலக்கூறுகளும் உருவாகின்றது. (C) ல் மூலக்கூறுகள் வரிசைப்படுத்தப்பட்டிருப்பினும் Br அணுக்கள் மோதிக்கொள்ளச் சாத்தியமான பக்கங்களிலும் / திசைகளிலும் இல்லை. எனவே விளைவுகள் உருவாகாது.

எதன், HCl உடன் தாக்கமுற்றுக் குளோரோ எதேனை உருவாக்கும் ஒரு படித்தாக்கமொன்றை கருதுக.



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

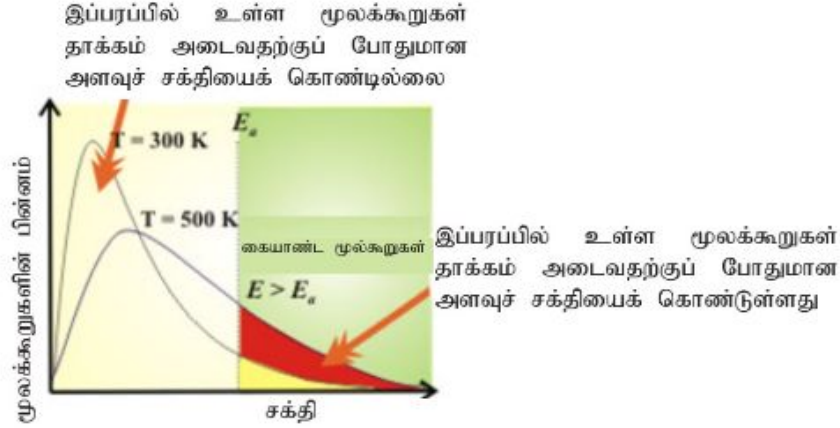


உரு 1.8 CH₂ = CH₂ மற்றும் HCl மூலக்கூறுகளுக்கிடையே மோதல்களின் சாத்தியமான நோக்குகள் (a)ல் HCl ல் H அணு C = C இரட்டை பிணைப்பை நோக்கி திசைமுகப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. C = C பிணைப்பு மறை ஏற்றம் கொண்டிருப்பதால் இம்மோதுகை விளைவு உருவாவதற்குச் சாதகமாக உள்ளது (b)ல் HCl ன் Cl அணு தள்ளப்படுவதால் தாக்கம் நடைபெறுவது சாத்தியமன்று. (c) யிலும் (d) யிலும் விளைவு உருவாதல் சாத்தியமன்று.

ஏவற்சக்தித் தடையைத் தாண்டதல்

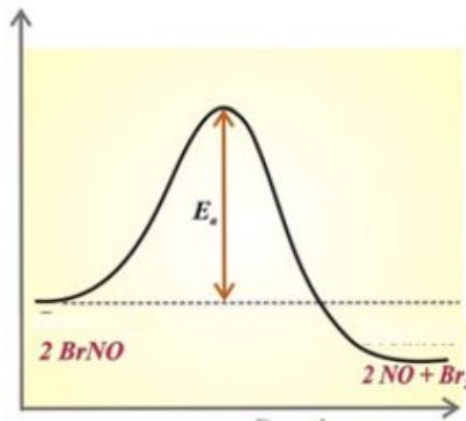
இயங்கிக்கொண்டிருக்கும் தாக்கி மூலக்கூறுகளின் போல்ட்மான் மூலக்கூறுகளின் இயக்கச் சக்திப்பரம்பல் நாம் அறிந்ததொன்றே. சில மூலக்கூறுகள் அதிக சக்தி கொண்டிருக்கும். சில

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



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

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



உரு 1.10 சக்தி வரைபடத்தில் ஏவற்சக்தி E_a விரிவாக வரையப்பட்டுள்ளது

உதாரணமாக, BrNO ன் பிரிகைத்தாக்கம் $2\text{BrNO}(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g)$ ல் இருக்கும் $\text{Br} - \text{N}$ பிணைப்புகள் உடைந்துஒரு $\text{Br} - \text{Br}$ பிணைப்பு உருவாக்கவேண்டும். $\text{Br} - \text{N}$ பிணைப்பு உடைக்க ஏறத்தாழ 243kJ mol^{-1} வேண்டும். அத்துடன் தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு இச்சக்தி தேவை. மோதுகை மாதிரியுருவின் அடிப்படையில் இச்சக்தி மூலக்கூறுகளின் இயக்கச்சக்தியிலிருந்து பெறப் படுகின்றது. அத்துடன் மூலக்கூறுகள் மோதும்போது, இயக்கச் சக்தி பிணைப்புகளை உடைத்து அணுக்கள் மின் ஒழுங்கமைக்கும் அழுத்தசக்தியாக மாற்றப்படுகின்றது.

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

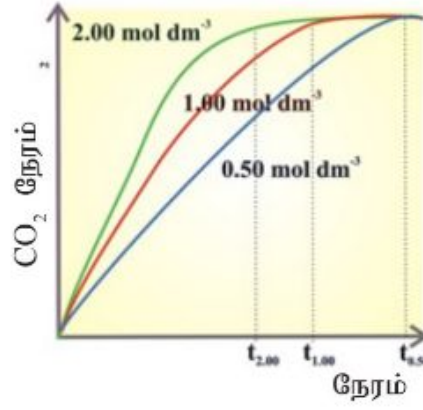
செறிவின் விளைவுகள்

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



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

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

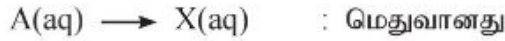


உரு 1.11 மாறாக் கனவளவு $\text{CO}_2(\text{g})$ உருவாவதற்கான நேரம் தாக்கத்தில் பயன்படும் HCl ன் செறிவுடன் மாற்றமடைதல் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$

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

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

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



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

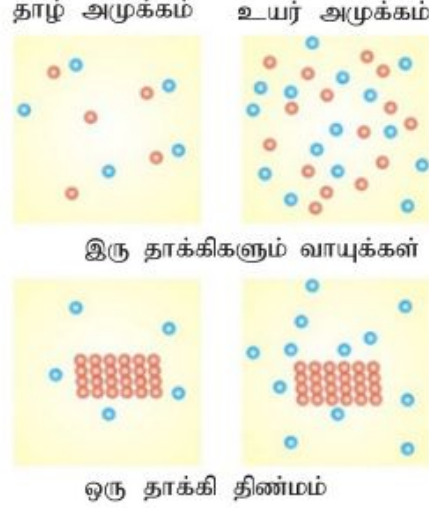
அழுக்கத்தின் விளைவு

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

$$PV = nRT$$

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

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



உரு 1.12 அழுக்கத்தின் விளைவு அழுக்க அதிகரிப்பு வாயுத்தாக்கிகள் செறிவை அதிகரிக்கின்றது.

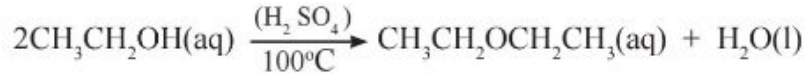
வெப்பநிலையின் விளைவு

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

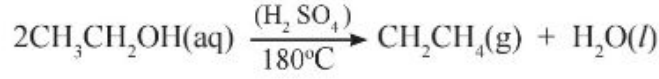
அலகு 4ல் விபரிக்கப்பட்டது போன்று (சுட்பொருட்களின் வாயுநிலை ஒரு தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரிக்கும்போது அதன் பகுதிகளான மூலக்கூறுகள் அல்லது துணிக்கைகள் சராசரி இயக்கசக்தி அதிகரிக்கும்போது (துணிக்கைகள் விரைவாக அசைவதுடன் ஒரு அலகு நேரத்தில் (ஒரு கனவளவு) அதிக (அடிக்கடி) மோதுகையை ஏற்படுத்துகின்றன. தாக்கமடைவதற்குத்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

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

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



எவ்வாறாயினும் 180°C , முற்றிலும் வேறுபட்டதாக்கம் நடைபெறுகின்றது. எதலின் பிரதான விளைவாக உண்டாகின்றது.



தாக்கிகளின் பௌதீகத் தன்மை

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

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

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

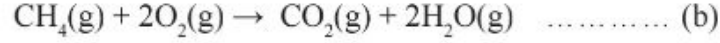
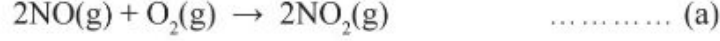
உதாரணமாக கல்சியம் காபனேற்றுக்கும் ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்திற்குமிடையிலான தாக்கத்தை ஆய்வுகூடத்தில் செய்யும்பொழுது நீங்கள் அவதானிப்பீர்கள் தூளாக்கப்பட்ட கல்சியம் காபனேற்று, அதே திணிவு கொண்ட மாபிள் அல்லது சுண்ணாம்புக்கல் கற்களிலும் பார்க்க மிக விரைவாகத் தாக்கமுறுவதை. ஐதரசன் பரவொட்சைட்டும் ஊக்கற்பிரி கைக்கு மங்களீஸ் (IV) ஓட்சைட்டு பெரும்பாலும் ஊக்கியாகப் பயன்படுத்தப்படும். ஊக்கி தூளாக இருக்கும்பொழுது அதே திணிவுடைய ஊக்கி சிறுமணிகளாக இருப்பதிலும் பார்க்க ஓட்சிசன் விரைவாக வெளிவிடப்படும்.

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

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

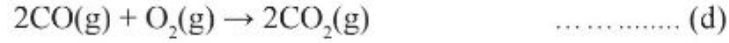
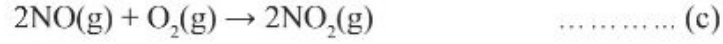
முன்னர் விபரிக்கப்பட்டது போன்று பௌதீகத் தன்மை மாத்திரமன்று இரசாயனப் பிணைப்புகளின் தாக்கிகளின் இரசாயனப் பிணைப்புகளும் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்கின்றது.

பின்வரும் இரு தாக்கங்களையும் கருதுக.



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

இதேபோன்று வேறு இரு ஒத்த தாக்கங்களைக் கருதுக.



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

கரைப்பானின் விளைவுகள்

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

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

ஊக்கியின் விளைவு

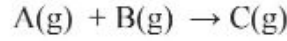
ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் பாதையை மாற்றுவதன்மூலம் தாக்க வேகத்தை அதிகரிக்கும் ஒரு பதார்த்தம் இறுதியில் இரசாயன மாற்றத்திற்கு உட்படாது காணப்படும் பதார்த்தமாகும். உதாரணமாக $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ என்னும் தாக்கம் அறைவெப்பநிலையில் மிகத் தாழ் தாக்கவீதம் உடையது, அதனுள் ஒரு ஊக்கியைச் சேர்ப்பதன் மூலம் தாக்கத்தை விரைவுபடுத்தலாம். மேலும், ஐதரசன் பரவொட்சைட்டின் பிரிகை ஊக்கியின் முன்னிலையில், ஊக்கியற்ற நிலையுடன் ஒப்பிடும் பொழுது மிகவிரைவாக நடைபெறும். பெரும்பாலான ஊக்கிகள் சில தாக்கங்களுக்குச் சிறப்பூக்கல் (குறித்தவூக்கல்) உடையதாக இருப்பதால் பல தாக்கங்கள் சாத்தியமாக இருக்கும்பொழுது அத்தாக்கத்தில் விளைவைத் துணிவதன் மூலம் அவற்றில் ஒரு தாக்கத்தையே ஊக்குவிக்கும். ஊக்கி பயன்படும் சில குறித்த தாக்கங்களில் தாக்கியின் செறிவை அதிகரிக்கும் போது சில சந்தர்ப்பங்களில் தாக்கவீதம் அதிகரிக்காது போகலாம். உதாரணமாக ஒரு தாக்கத்தில் கரை சலில் தாக்கியின் செறிவு போதியளவு மிக உயர்வாக இருக்கும் பொழுது, சிறு தூள்தூளாக்கப்பட்ட ஊக்கி உபயோகிக்கப்படின, ஊக்கியின் மேற்பரப்பு தாக்கி மூலக்கூறுகளால் முற்றாக மூடப்பட்டிருக்கும். கரைசலின் செறிவை மேலும் அதிகரித்தாலும் அது ஒரு விளைவையும் ஏற்படுத்த முடியாது ஏனெனில் ஊக்கி ஏற்கனவே உயர் கொள்ளளவில் தொழிற்படுவதாலாகும். தாக்கவீதத்தின் மீது இவ்விளைவுகள் பற்றிய விபரங்கள், பொறி முறைகள் பிறிதொரு பகுதியில் கலந்துரையாடப்படும்.

1.7 பொருத்தமான அளவில் தாக்கிகளின் செறிவைக் கையாளுவதன் மூலம் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கவீதத்தைக் கட்டுப்படுத்துதல்

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

முன்னர் விபரித்தது போன்று தாக்கம் நடைபெற்றுக்கொண்டிருக்கையில் தாக்கவீதம் மாற்றமடைகின்றது.

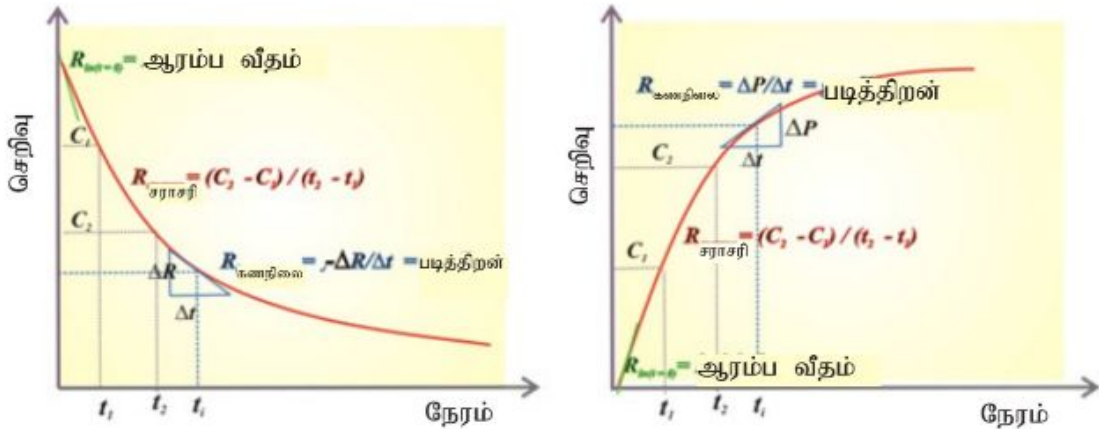
பின்வரும் A க்கு B க்குமிடையிலான வாயு அவத்தை கருதுகோட் தாக்கமொன்றைக் கருதுக.



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

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

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



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

சராசரித் தாக்கவீதம்

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

$$\begin{aligned}\text{தாக்கவீதம்}_{0-100} &= \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-[0.50 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-5}] \text{ mol dm}^{-3}}{[100-0] \text{ s}} \\ &= 3.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

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

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

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

$$\begin{aligned}\text{தாக்கவீதம்}_{0-10} &= \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-[3.00 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-5}] \text{ mol dm}^{-3}}{[10-0] \text{ s}} \\ &= 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\text{தாக்கவீதம்}_{50-60} &= \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-([0.75 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-5}] \text{ mol dm}^{-3})}{[60-50] \text{ s}} \\ &= 2.50 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

கணநிலைத் தாக்கவீதம்

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

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

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

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

தொடக்கவீதம்

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

மீளும் தாக்கமாக இருக்கும்பொழுது ஆரம்பவிகிதத்தைப் பயன்படுத்துவது சில சிக்கல்களை ஏற்படுத்தும். தாக்கம் முற்திசையில் நடைபெற்றுக்கொண்டிருக்கையில் (தாக்கிகள் - விளைவுகள்) விளைவுகள் அதிகரிக்கின்றன. இது பின்னோக்கிய தாக்கத்தினை (விளைவுபொருள் - தாக்கி) விரைவாக ஏற்படுத்தும் ஒட்டுமொத்தத் தாக்க வீதத்தைக் காண்பதற்கு முன்பு, பிற்புறத் தாக்கங்களின் தாக்கவீதத்தின் வேறுபாட்டைக் களித்தல் வேண்டும். ஆனால், ஆரம்பத் தாக்கவீதத்தில் $t = 0$, எனவே வளைவுகளின் செறிவுகள் புறக்கணிக்கக்கூடியவை. அதனால் பின்முகத்தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் தாக்கவீதத்தைப் பாதிக்காது.

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

1.7.2 தாக்கவீதத்தில் செறிவின் விளைவு

தாக்கவிதி

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

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

ஒரு எளிய தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்



நாம் எழுதலாம் தாக்கவீதம் $\propto [A]$

$$\therefore \text{வீதம்} = K [A]$$

K ஒரு விகிதமாறிலி அத்துடன் K “வேக மாறிலி” / தாக்கவீத மாறிலி” என அழைக்கப்படுகின்றது.

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

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

பின்வரும் பிரிகைத் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்



மேலே கொடுக்கப்பட்ட தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் $\text{NH}_4\text{CNO}(\text{aq})$ ன் செறிவின் வர்க்கத்திற்கு விகித சமம் எனப் பரிசோதனை ரீதியாகக் காணப்பட்டது. எனவே தாக்கவிதியை நாம் எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k [\text{NH}_4\text{NCO}_{(\text{aq})}]^2$$

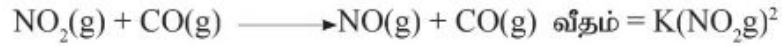
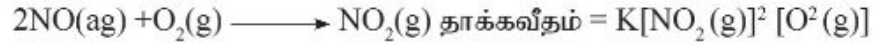
மேலே கொடுக்கப்பட்டதிலிருந்து மூன்று பகுதிகள் தாக்கவீதியில் இருப்பதாகக் குறிப்பிடலாம்.

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

$[(\text{NH}_4\text{NCO}(\text{ag}))]$ தாக்கிகளின் செறிவு, ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தாக்கிகள் இருந்தால் எந்தவொரு அல்லது எல்லா வற்றையும் சமன்பாட்டில் காணலாம். சிலவேளைகளில் ஒன்று அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தாக்கிகள் வீத விதியில் தோன்றாது.

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

இரண்டு தாக்கங்களுக்கான பரிசோதனை ரீதியாகப் பெறப்பட்ட தாக்கவீத விதிகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.



இப்போது A மற்றும் B தாக்கிகளுக்கிடையில் ஒரு பொதுத் தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.



தாக்கத்திற்கான வீத விதியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

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

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

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

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

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

ஆகவே தாக்கவீதி கோவையில் தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் மூலர்செறிவு சார்பாகத் தரப்படுகின்றது. அவ்அடுக்குகள் சமன் செய்த சமன்பாட்டிலுள்ள தாக்கிகளின் பீசமானங்களை (போலவே) ஒத்து இருக்கலாம் அல்லது இல்லாது இருக்கலாம்.

சில உதாரணங்களில் அவதானிக்கப்பட்ட தாக்கவீதிகளின் எடுத்துக்காட்டுக்களையும் மற்றும் தாக்கவரிசைகளையும் கருதுவோம்.

$\text{NO}(\text{g})$ ற்கும் $\text{H}_2(\text{g})$ க்குமிடையில் தாக்கத்திற்கு



அதற்கான தாக்கவீதி

$$\text{தாக்கவீதம்} = K(\text{NO}_{(\text{g})})^2 (\text{H}_2\text{g})$$

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



தாக்கவிதி,

$$\text{தாக்கவீதம்} = k[NO][O_3]$$

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

2 - புரோமே - 2- மெதனல் புறம்பேனின் நீர்ப்பகுப்பிற்கு



தாக்கவிதி,

$$\text{தாக்கவீதம்} = [(CH_3)_3 CBr_{(l)}]$$

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



ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை முதலாம் வரிசை,

மேற்கூறப்பட்ட எடுத்துக்காட்டுக்கள் முக்கியமான தகவலைக் கொடுக்கின்றது.

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

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

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்கள்

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

$$\text{தாக்கவீதம்} = K$$

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

முதலாம் வரிசைத் தாக்கம்

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்

$A \longrightarrow$ விளைவுகள்

தாக்கம் முதலாம் வரிசைத் தாக்கமாக இருப்பின், தாக்கவீத விதி

$$\text{தாக்கவீதம்} = K[A]$$

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

இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்கள்

பின்வரும் தாக்கங்களைக் கருதுங்கள்,



தாக்கம் இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கமாயின், தாக்கவிதி

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

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

உதாரணம் 1.8

மேதைல் அசற்றேற்று ஐதரோட்சைட்டு அயனிடன் பின்வரும் சமன்பாட்டின்படி தாக்கமடைகின்றது.



தாக்கவிதி

தாக்கவீதம் = $K [\text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{aq}) [\text{OH}^-(\text{aq})]$ ஒவ்வொரு தாக்கி சார்பாகவும் தாக்க வரிசை யாது? அத்துடன் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை யாது?

விடை

தாக்கவீத விதியில், ஒவ்வொரு செறிவு பதத்தின் (concentration term) மேல் அடுக்கு (Superscripts) இல்லை. இது கருதுவது ஒவ்வொன்றும் சார்பாக முதலாம் வரிசை. இத்தாக்கம் ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3(\text{aq})$ முதலாம் வரிசை ஒட்டுமொத்தத் தாக்க வரிசை இரண்டு ($1+1=2$)

உதாரணமாகப் பின்வரும் தாக்கங்களின் பரிசோதனை ரீதியாகப் பெறப்பட்ட தாக்கவிதிகளைப் பரிசீலிப்போம்



இத்தாக்கம் $\text{NO}(\text{g})$ சார்பாக இரண்டாம் வரிசையும் $\text{O}_2(\text{g})$ சார்பாக முதலாம் வரிசையும் மொத்தத் தாக்கவரிசை மூன்றாம் ஆகும்.



இத்தாக்கம் NO_2 சார்பாக இரண்டாம் வரிசை, $\text{CO}(\text{g})$ சார்பாகப் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்தின் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கவரிசை 2.

உதாரணம் 1.9

பின்வரும் ஒவ்வொரு வேகமாறிலிகளிலிருந்து, தாக்கங்களின் வரிசையை இனம் காண்க.
விடை

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

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

$\therefore K = 5.6 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ மேல் தாக்கம் இரண்டாம் வரிசை எனப் பிரதிபலிக்கின்றது.

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

விடை முதலாம் வரிசைக்கான வேகமாறிலியின் அலகு s^{-1}

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

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

அட்டவணை 1.1 தாக்க வீதத்திற்கும் தாக்கவீத மாறிலிக்குமிடையான வேறுபாடு

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

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

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்கள்

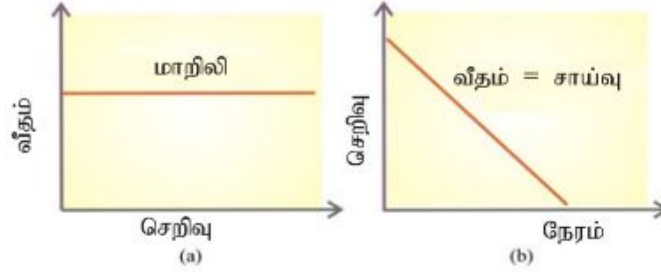
பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்கள் என்பது தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் செறிவிற்குச் சுயாதீனமானதாகும். அல்லது தாக்க வீதம் தாக்கிகளின் செறிவின் பூச்சிய அடுக்குக்கு விகிதாசாரமாக உள்ளது.

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்



$$\text{தாக்கவீதம்} = K[A]^0 = K$$

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



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

பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்தின் நடத்தை பின்வருமாறு கருதப்படலாம் ஒரு தாக்கம்



தாக்கவீதம்

$$\text{தாக்கவீதம்} = K [A]^a [B]^b$$

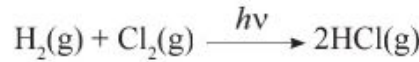
B ன் செறிவு மிகவும் உயர்வாக உள்ளது மற்றும் தாக்கத்தின்போது அதன் செறிவு மாற்றம் புறக்கணிக்கத்தக்கது என நினைத்துக்கொள்ளுங்கள். எனவே, தாக்க வீதத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்

$$\text{தாக்கவீதம்} = K^1 [A]^a \quad \text{இங்கே } K^1 = K[B]^b$$

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

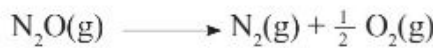
எனவே, செறிவுத் தாக்கவீதங்களின் வரைபடம் மீண்டும் மேலே விபரிக்கப்பட்டதைப் போன்று ஒரு கிடைமட்ட நேர்கோடாகும்.

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



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

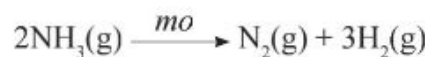
சூடான பிளாட்டினத்தின் மேற்பரப்பில் N_2O பிரிகை:



$$\text{தாக்கவீதம்} = K[N_2O]^0 = K \text{ அல்லது}$$

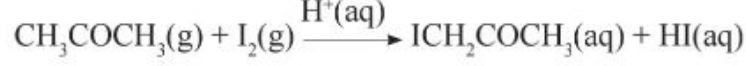
$$\frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = K$$

மொலிப்டினம் அல்லது தங்குதன் முன்னிலையில் அமோனியா பிரிகையுறுதல் ஓர் பூச்சிய வரிசைத் தாக்கமாகும்.



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

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



இந்தத் தாக்கவீதச் சமன்பாடு $[\text{I}_2(\text{g})]$ காரணியைக் கொண்டிருக்கவில்லை எனப் பரிசோதனை வாயிலாகக் காணப்பட்டது.

$$\text{தாக்கவீதம்} = K[\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq})][\text{H}^+(\text{aq})]$$

$[\text{I}_2(\text{aq})]$ சார்பாக இத்தாக்கம் பூச்சிய வரிசை எனக் குறிப்பிடுகிறது.

பூச்சியவரிசைத் தாக்கங்களின் சிறப்பியல்புகள்

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

$$t_{\text{நிறைவு}} = \frac{[\text{A}]^0}{K} = \text{ஆரம்பசெறிவு} / \text{வீத மாறிலி}$$

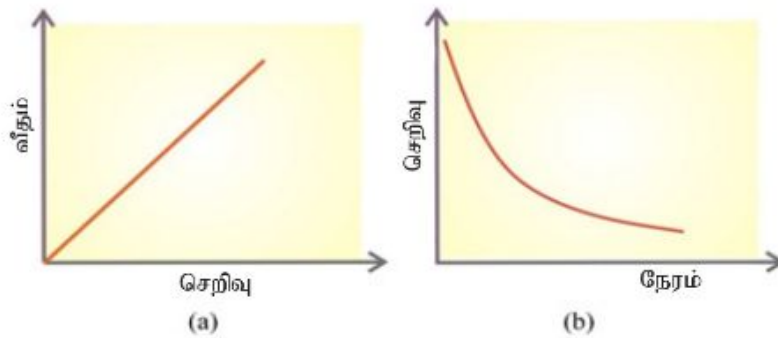
முதலாம் வரிசைத் தாக்கங்கள்

இவ்வகை தாக்கங்களுக்குத் தாக்க வீதம் தாக்கிகளின் செறிவின் முதலாம் அடுக்கிற்கு நேர்விகித சமமாகும். உதாரணமாக $\text{A} \longrightarrow$ விளைவுகள் எனும் அதே தாக்கத்தைக் கருதும் போது

$$\text{தாக்கவீதம்} = K[\text{A}]$$

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

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



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

இதை வேறு வழியில் சிந்திக்கலாம்

நாம் எழுதலாம்,

$$\text{தாக்க வீதம்} = K[\text{A}]$$

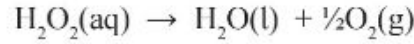
இரு பக்கங்களிற்கும் மடக்கை எடுக்கவும் : மட (தாக்க வீதம்) = மட [A] + மட (k) ஆகவே, மட [A] க்கு எதிராக மட (தாக்க வீதம்) ற்குக் கீறப்படும் வரைபு $y = mx + C$ வகையானது அதன் படித்திறன் (சாய்வு) (1) ஒன்று, அத்துடன் வெட்டுத்துண்டு மட(K) உரு 1.17ல் காட்டியவாறு (பின்னர் காண்பிக்கப்படும்)

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

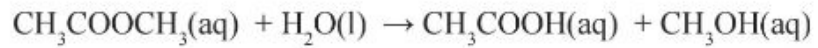
$$K = \frac{\text{வீதம்}}{\text{செறிவு}} = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}}$$

செறிவிற்கான அலகு மாற்றமடைந்தாலும் முதலாம் வரிசை தாக்கத்தின் K ன் எண் பெறுமானம் மாற்றமடையாது. எவ்வாறாயினும் நேர அலகு மாற்றத்துடன் மாற்றமடையும். $K = 6.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ என்று சொல்லுங்கள். இதனை எனவும் எழுதலாம். அதாவது K ன் எண் பெறுமானம் மாறிவிட்டது முதலாம் வரிசைத் தாக்கங்களுக்கு சில உதாரணங்கள் பின்வருமாறு

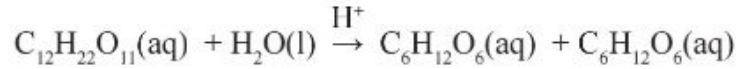
நீர் கரைசலில் $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ன் பிரிகை



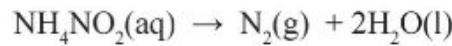
கனிம அமிலங்களின் முன்னிலையில் மெதைல் அசற்றேற்றின் நீர் பகுப்பு



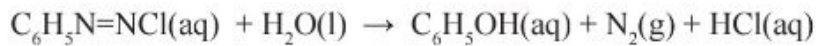
கனிம அமிலங்களின் முன்னிலையில் கரும்பு வெல்லம்



நீர் கரைசலில் அமோனியம் நைத்திரேற்றின்



ஈரசோவோ பெறுதிகளின் நீர்பகுப்பு



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

இவ்நிகழ்வில், Aன் பிரிகை காரணமாக Aன் பகுதி அழுக்கம் $-X$ அளவு குறைகின்றது, என்று நாம் கொள்ளலாம். எனவே B மற்றும் C ஒவ்வொன்றும் உருவாக்கும் அழுக்கங்கள் $+X$ ஆக இருக்கும்.

எனவே தொகுதியைப் பின்வருமாறு கட்டியெழுப்பலாம்.

$$\text{ஆகவே மொத்த அழுக்க நேரம் } t \text{ இல்} = (P_1 - x) + x + x = P_1 + x = P_2$$

$$\therefore x = P_2 - P_1$$

$$A \text{ன் அழுக்கம் } t \text{ ன்} = P_1 - x + P_1 - (P_2 - P_1) + 2P_1 - P_2$$

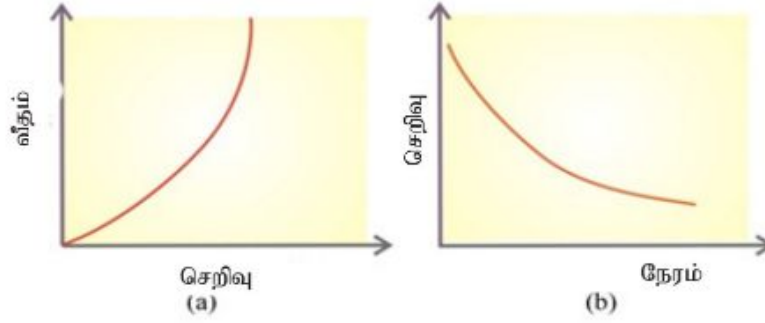
எனவே அழுக்கப் பதங்கள் (terms) தாக்கங்களின் வரிசைகள், வீதமாறிலிகள் ஆகியவற்றை மதிப்பிடுவதற்குப் பயன்படுத்த முடியும்.

இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கங்கள்

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

$$\text{தாக்கவீதம்} = K[A]^2$$

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



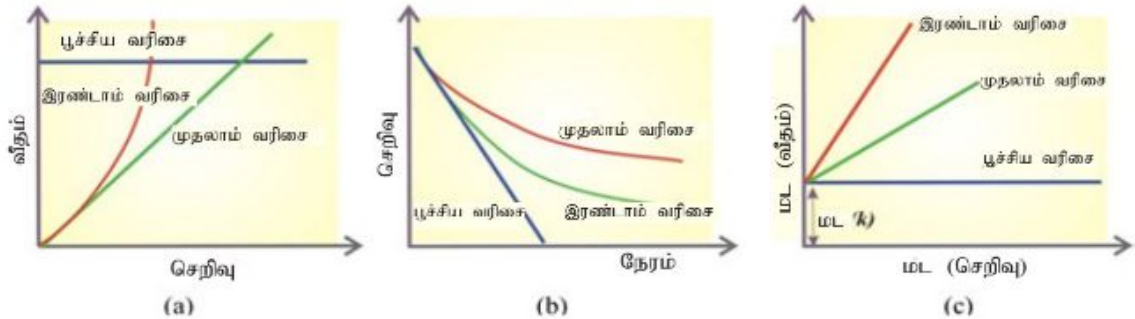
உரு 1.16 (a) தாக்கிகளின் செறிவுடன் தாக்கவீதம் மாறுபாடு மற்றும் (b) நேரத்துடன் தாக்கிகளின் செறிவு மாறுபாடு இரண்டாக வரிசைத் தாக்கத்திற்கு.

இதை வேறு வழியில் சிந்திக்கலாம்

நாம் எழுதலாம்

$$\text{தாக்கவீதம்} = K[A]^2$$

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

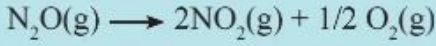


உரு 1.17 முதல், இரண்டாம், பூச்சிய வரிசைத் தாக்கங்களின் ஒப்பீடு (a) செறிவுடன் தாக்கவீத மாற்றம். பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்திற்குக் கிடைமட்ட வரி வரைபாகும். ஏனெனில் [A] ன் பெறுமானம் என்னவாக இருந்தாலும் தாக்கவீதம் மாறுபடாது. முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு மேல் நோக்கிய சாய்வு வளையி (வரி) ஆகும். ஏனெனில் தாக்கவீதம்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

குறைவு மாறாது நேரத்துடன் முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு (A) செறிவு குறைவு குறைந்து செல்கின்றது. நேரத்துடன் இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு [A] செறிவு குறைவு இன்னும் அதிகமானது. (c) மட (செறிவுடன்) மட (தாக்கவீத) மாறுபாடு பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்திற்கு வரையு கிடைமட்ட வரி. முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்குப் படித்திறன் / சாய்வு ஒன்றைக் கொண்ட நேர்கோடு இரண்டாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்குச் சாய்வு இரண்டைக் கொண்ட நேர்கோடு.

உதாரணம் 1.10

பின்வரும் முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்



328K இல், $\text{N}_2\text{O}_5\text{(g)}$ ன் செறிவு $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ஆகும்போது பிரிகைத் தாக்கவீதம் $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ஆகக் காணப்பட்டது. 328 K ல் இத்தாக்கத்திற்கான தாக்கவீத மாறிலியைக் கணிக்கவும்.

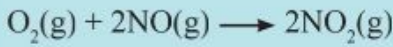
விடை

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

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

உதாரணம் 1.11

ஒட்சிசனுக்கும், நைதரசன் ஓர் ஒட்சைட்டுக்குமிடையிலான தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்



தாக்கவீதவிதி, தாக்கவீதம் $=k [\text{O}_2\text{(g)}] [\text{NO(g)}]^2$ at 300 K. $\text{O}_2\text{(g)}$ னதும் NO(g) செறிவுகள் முறையே $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ மற்றும் $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, ஆக இருக்கும்பொழுது தாக்கவீதம் $3.20 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 300 K காணப்பட்டது. 300K ல் இத்தாக்கத்திற்கான தாக்கவீத மாறிலியைக் கணிக்க.

விடை

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

$$k = \frac{\text{தாக்கவீதம்}}{[\text{O}_2\text{(g)}] [\text{NO(g)}]^2}$$

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

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

உதாரணம் 1.12

கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் கீழே தரப்பட்டுள்ள கருதுகோள் தாக்கத்தைக் கவனியுங்கள்.



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

விடை

இத்தாக்கத்திற்கு நாம் தாக்கவீத விதியை எழுதலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k [A]^x [B]^y$$

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

$$\text{தாக்கவீதம்} = K^1 [A]$$

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

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

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



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

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

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

B ன் செறிவு மாறாது 1.0 mol dm^{-3} இருக்கும்போது, A ன் செறிவு இருமடங்காக இருப்பின்

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

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

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

B இன் செறிவு இரு மடங்காகும் போது

$$\begin{aligned} \text{வீதம்}_3 &= K [1.0] [2.0]^2 \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \\ &= 4K \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} \end{aligned}$$

அதாவது தாக்கவீதம் நான்கு மடங்காகின்றது, B ன் செறிவு இருமடங்காகும்போது இது வெளிப்படுத்துகின்றது B சார்பாகத் தாக்கம் இரண்டாம் வரிசை என்பதை.

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

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

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

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



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

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

$$\text{தாக்கவீதம்} = K^1 [A]^x$$

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

இரு பக்கமும் மடக்கையைப் பிரயோகிப்பின்

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

இந்தச் சமன்பாடானது ஓர் நேர்கோட்டு வரைவு வடிவில் காணப்படுகின்றது. எனவே $\log (\text{Rate})$ க்கும் $\log [A]$ க்கும் வரைவு வரையப்படின் அவ்வரைவின் படித்திறன் y ஐயும் அதன் வெட்டுப் புள்ளி $\log K^1$ யும் தரும்.

இது பின்னர் Aயின் செறிவை அதிகமாக வைத்தும் நடத்தப்படலாம்.

இதன்மூலம் x, k கணிக்கப்படும்.

தொடக்க தாக்கவீத விதி முறை

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

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

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

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

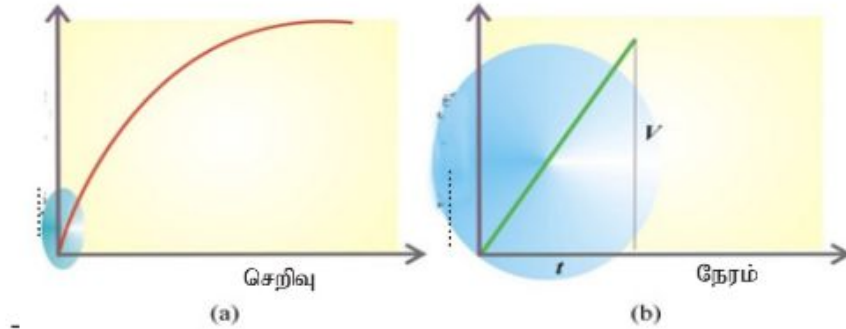
இவ்வாறெனின் கடைசி ஒரு தாக்கியின் செறிவு மற்றையவை மாறாதிருக்க இருமடங்காக் கப்படல் வேண்டும். கூடுதலாகத் தொடக்கச் செறிவு மாற்றப்படும்போது தொடக்கத் தாக்கவீதத் திற்குப் பின்வருவனவற்றில் ஒரு மாற்றமே நடைபெறும்.

- தாக்கவீதம் மாற்றமடையாது. இங்கு தாக்கவீதம் தாக்கியின் செறிவில் தங்காது எனவே தாக்கவரிசை பூச்சியமாகும்.
- தாக்கவீதம் இருமடங்காகும். இங்கு தாக்கவீதம் தாக்கியின் செறிவிக்கும் நேர்விகித சமன் எனவே தாக்கவரிசை 1 ஆகும்.
- தாக்கவீதம் நான்கு மடங்காகும். இங்கு தாக்கவீதத் தாக்கியின் செறிவின் வர்க்கத்திற்கு நேர்விகித சமனாகும். எனவே தாக்கவரிசை 2.

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

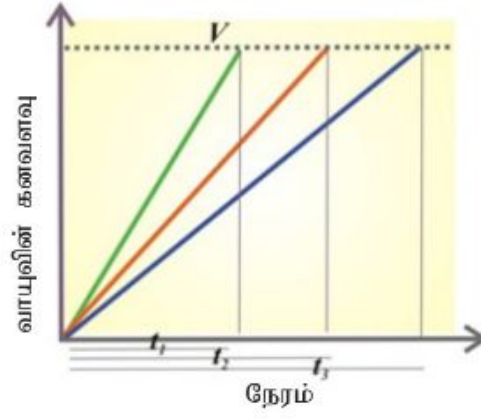
ஆரம்பதாக்கவீதச் சோதனைகளில் இருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகளை ஆராய்தல்

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



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

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



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

பின்வரும் சோதனைகளின் ஆரம்பத் தாக்கவிகிதம்

$$\text{பரிசோதனை 1} = \text{ஆரம்ப வீதம்} = \frac{V}{t_1}$$

$$\text{பரிசோதனை 2} = \text{ஆரம்ப வீதம்} = \frac{V}{t_2}$$

இரு சோதனைகளிலும் பெறப்பட்ட வாயுவின் கனவளவு ஒரு மாறிலி ஆகும். ஆகவே
ஆரம்பத்தாக்க வீதம் = $1/t$

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

உதாரணம் : பின்வரும் தாக்கத்தை மாறாவெப்பநிலையில் கருதுக.



விகித விதி பின்வருமாறு காணப்படும்

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

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

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

1. A இன் தாக்கவரிசை m ஐ துணிதல்

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

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

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

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

$$\frac{1.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{3.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}} = \frac{(2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})^m}{(5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})^m}$$

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

$$m = 1$$

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

2) B இன் தாக்கவரிசை n ஐ துணிதல்

முதலாம், மூன்றாம் தாக்கங்களை ஆராய்தல்

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

ஆனால் $[A]_1$ and $[A]_3 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

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

$$\frac{1.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{3.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}} = \frac{(3.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})^n}{(6.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})^n}$$

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

$$n = 1$$

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

தாக்கவிகிதம் $k [A] [B]$

K யின் பெறுமானம் தகுந்தமுறையில் பரிசோதனை 1 இற்கு உரியதில் பிரதியிடல் மூலம் பெறப்படும்.

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

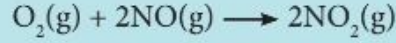
$$K = \frac{(1.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})}{(1.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})} = 2.3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

குறிப்பு : [A], [B] என்பன ஒரே நேரத்தில் இருமடங்கு ஆக்கப்பட்டால் ஆரம்பதாக்க வீதத்தின் பெறுமானத்திற்கு என்ன நிகழும் தாக்கவீதம் 4 மடங்கு ஆக்கப்பட்டு $7.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ என்னும் பெறுமானத்தை எட்டும்.

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

உதாரணம் 1.13

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



பொது விதியானது,

$$= k [\text{O}_2(\text{g})]^m [\text{NO}(\text{g})]^n$$

கீழே தரப்பட்ட அட்டவணைவிலுள்ள தகவல்களினடிப்படையில் 300K இல் இத்தாக்கத்திற் கான தாக்கவிதியைப் பெறுக.

பரிசோதனை இல	ஆரம்ப $[\text{O}_2(\text{g})]$ அல்லது $[\text{O}_2(\text{g})]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	ஆரம்ப $[\text{NO}(\text{g})]$ அல்லது $[\text{NO}(\text{g})]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	ஆரம்ப வீதம் $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
1	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.20×10^{-3}
2	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	12.80×10^{-3}
4	3.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	9.60×10^{-3}

$[\text{O}_2(\text{g})]_0$, $[\text{NO}(\text{g})]_0$ என்பன அவற்றின் தொடக்கச்செறிவுகளை குறிக்கும்.

விடை

1) m ஐ கண்டுபிடித்தல் ($\text{O}_2(\text{g})$ தொடர்பான)

பரிசோதனை 1, 2 ஐ ஒப்பிடும்போது, அதாவது ($\text{O}_2(\text{g})$) இரட்டிப்படைவதோடு ($\text{NO}(\text{g})$) மாறிலியாக உள்ளது. வழமையான தாக்கவிதிகளின்படி அவற்றின் விகிதத்தைக் கண்டு பிடிப்பின்,

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

பரிசோதனைகள் 1,2 இல் $[\text{NO}(\text{g})]_1 = [\text{NO}(\text{g})]_2 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ K வெப்பநிலையுடன் மாறிலி

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

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

$$m = 1$$

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

2) NO தொடர்பான தாக்கவரிசை n ஐ துணிதல்

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

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

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

வெப்பநிலை மாறிலி எனவே K , மாறிலி

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

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

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

$$\therefore n = 2$$

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

எனவே தாக்க விதிக்கோவை பின்வருமாறு அமையும்

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

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

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

$$\text{எனவே } 0.485 = (1/2)^m = (0.500)^m.$$

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

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

m ஒரு முழு எண்ணாக இருத்தல் வேண்டும் $m = 1$

K இன் பெறுமானமானது தாக்கவீதத்திற்கான கோவையில் சரியாகச் செறிவுகளைப் பிரதியிடுவதன் மூலம் பெறப்படும்.

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

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

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

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

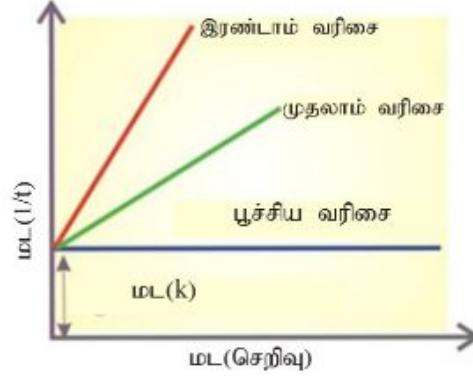
இவ்வாறு பல தரவுகளை பெற்று ஆராயச் சிறந்த வழி மடக்கை வரைபு வரைதலாகும். உதாரணத் திற்கு A எனும் n வரிசை உடைய ஒரு தாக்கியுடனான தாக்கம் காணப்படின்,

$$\text{வீதம்} + K[A]^n$$

இருபக்கமும் மடக்கை எடுப்பின்

$$\text{மட(வீதம்)} + n \text{ மட } [A] = \text{மட } K$$

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

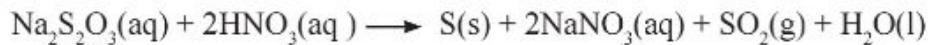


உரு 1.20 பரிசோதனைகளில் இருந்து பெறப்பட்ட ஆரம்ப தாக்க வீதத்திற்கான வரைபின் வடிவங்கள் காட்டப்பட்டுள்ளது. (உரு 1.17 (a) இலும் அவதானிக்க முடியும்.)

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

தயோசல்பேற்று - அமிலத்தாக்கம்

சாதாரண அறைவெப்பநிலையில் சோடிய தயோசல்பேற்றுக்கு ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ஐதான நைத்திரிக் கமிலம் சேர்ப்பதன் மூலம் வெளிறிய மஞ்சள் வீழ்படிவொன்று மெதுவாக உருவாவதை அவதானிக்கலாம்.



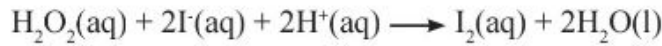
இந்தத் தொகுதியில் சிறதளவு குறித்தளவு கந்தக வீழ்படிவு உருவாவதை இலகுவாகவும் துரிதமாகவும் அளக்கும் வழிமுறை கையாளப்பட்டுள்ளது. இத்தாக்கத்தில் வீழ்படிவு உண்டாவதால், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், வெவ்வேறு செறிவில் குறிப்பிட்டளவு கந்தக வீழ்படிவு உருவாகும் நேரத்தை அளவிட முடியுமாக உள்ளது.

ஒரு கடதாசியில் "X" அடையாளம் இட்டு அதன்மேல் குடுவை அல்லது சிறிய கண்ணாடிக் குவளை ஒன்றை வைக்கவும். அந்த அடையாளம் X மறையும் வரை தாக்கக் கலவையின் ஊடாக X அடையாளத்தை உற்று நோக்கவும். முதல், தெரிந்த அளவு தயோசல்பேற்றுக் கரைசலைக் குடுவையினுள் இட்டுப் பின் வெவ்வேறு செறிவு கொண்ட சிறிய அளவு ஐதான அமிலக் கரைசலை இட்டு அந்த X அடையாளம் மறையும் வரை நேரத்தை அளக்கவும். இந்தப் பரிசோதனையில் $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ கரைசலின் உண்மைச் செறிவு தாக்கக் கலவையின் முழுக் கனவளவைக் கொண்டு கணிக்கலாம். 40cm^3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ கரைசலும், 10cm^3 நீரும் கொண்ட கலவை முதல் செறிவின் 80% செறிவு கொண்டிருக்கும். உ +ம்: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ கரைசல் 10cm^3 ம், நீர் 40cm^3 ம் கொண்ட கரைசல் முந்தையதன் 20% செறிவைக் கொண்டிருக்கும்.

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

அயடின் கடிகாரப் பரிசோதனை

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



இத்தாக்கத்தில் சிறிதளவு $I_2(aq)$ உருவாகும்போது, உருவாகும் I_2 அளவை மாப்பொருளை உபயோகித்துத் துணியலாம். I_2 மாப்பொருளுடன் தாக்கி ஆழ்ந்த நீலச் சிக்கலை உருவாக்கிக் கரைசலை நீலமாக மாற்றும். சிறிதளவு கனவளவு மாப்பொருள் கரைசல் ஆரம்பத்தில் தாக்கக் கரைசலுக்குச் சேர்க்கும்போது, முதல் தரமாக D_2 உருவாகியவுடன் அந்த கரைசல் நீலமாக மாறிவிடும். என்றாலும் வெறும் மாப்பொருளை மட்டும் சேர்ப்பது, நிறம் உடனடியாக மாறுவதால் இயக்கவியல் பற்றி அறியத் துணைபுரிவது கடினமாக இருக்கும். ஆகவே உருவான I_2 இனை நீக்க இன்னொரு முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. I_2 ஆனது $Na_2S_2O_3$ கரைசலுடன் தாக்கம் புரியும் என்ப தால் சில I_2 இனை நீக்கச் சோடியம் தயோசல்பேற்றும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

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

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

இதையொத்த பரிசோதனைச் செயற்பாட்டுப் புத்தகத்தில் தாக்கப் பொறிமுறை பற்றி அறியத் தரப்பட்டுள்ளது.



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

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

(i) நல்ல வெப்பக்காவலி (thermostat) ஒன்றை உபயோகித்து வெப்பநிலை மாறாமல் கட்டுப் பாட்டுக்குள் பேண வேண்டும் (செய்முறையின்போது அறியலாம்) எனெனில் வெப்பநிலை யுடன் தாக்கவீதம் மாறுகின்றது.

(ii) சரியாக நேரத்தை அளக்கும் கருவியைத் தேர்ந்தெடுத்தல்

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

தனித்தாக்கமொன்றை ஆராய்தல்

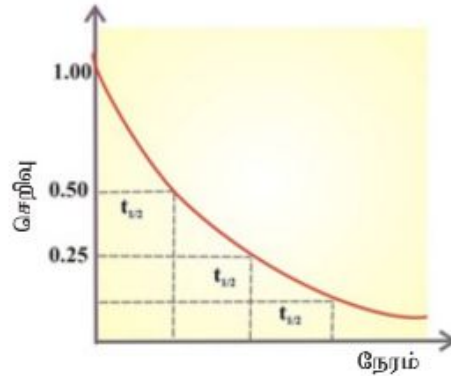
ஒரு முழு ஆரம்பத்தாக்கப் பரிசோதனைகளைச் செய்வதைவிடக் கீழ்க் காணப்படும் ஒரு குறித்த தாக்கத்தை ஆரம்பம் முதல் இறுதி வரை செய்வதிலிருந்து துணியப்படலாம்.

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

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

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

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



உரு 1.21 அரை - வாழ்விற்கான வரைவிலக்கணம் (முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கு)

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

(அட்டவணை 1.3) 600 நிமிட உயர்ச்சியுடன் H_2O_2 கள் செறிவு

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

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

முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்திற்கான அரைஆயுட்காலம்

முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரை ஆயுட்காலம் $t_{1/2} = 0.693/k$ எனக் குறிக்கப்படும் : k தாக்கமாறிலி

k ஒரு குறித்த தாக்கத்தில் குறித்த வெப்பநிலைக்கான மாறிலி முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலமானது தாக்கியின் ஆரம்பசெறிவில் தங்காத ஒரு மாறிலி ஆகும்.

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

உதாரணம் 1.14

ஒரு முதல் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் 20 நிமிடங்கள் ஆகும்.

- K ஐ துணிக
- இத்தாக்கத்தின் 75% நிறைவு பெற எவ்வளவு நேரம் எடுக்கும்

விடை

- முதலாம் வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
 $20.0 \text{ min} = \frac{0.693}{k}$
 $20.0 \text{ min} = \frac{0.693}{20 \text{ min}} = 3.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

- அத்தாக்கம் 75% முடிவு பெறின் 25% மிஞ்சி இருக்கும் அல்லது அத்தாக்கம் 2ம் ஆயுட்காலம் வரை நடைபெற்றிருக்கும். ஆதலால் 75% தாக்கம் நடைபெற எடுத்த நேரம் 40 நிமிடங்கள்.

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

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

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

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

ஒரு பூச்சிய வரிசைத் தாக்கத்தின் அரைஆயுட்காலம் கீழ்க்காணப்படுமாறு தரப்படும்.

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

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

1.8 தாக்கவீதத்தில் பெளதிகத்தன்மையின் (மேற்பரப்பளவு) செல்வாக்கு

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

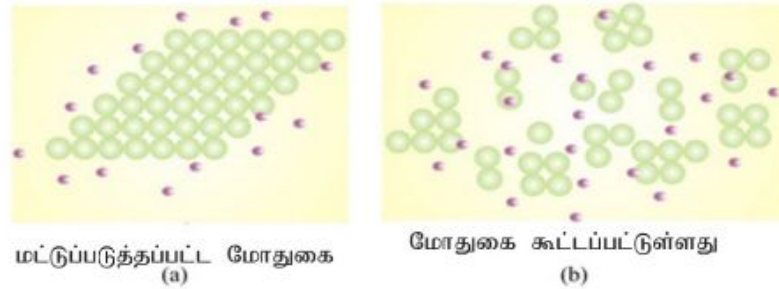
மேற்கூறியதைப் போன்று தாக்கவீதமானது பெளதிகத் தன்மை மற்றும் நிலையில் தங்கியுள்ளது. வாயுநிலை > திரவநிலை > திண்மநிலை. ஒரு பல்லினத் தாக்கத்தின் தாக்க வீதமானது ஒடுக்கப் பட்ட அவத்தையில் உள்ளதன் மேற்பரப்பில் தங்கியுள்ளது. திண்மத் தாக்கியில், மிகவும் துகளாக் கப்பட்டு, துகளாக்கப்பட்ட திண்மம் அதே அளவு நிறையுடைய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

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

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

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

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



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

1.9 தாக்கங்களில் ஊக்கிகளின் செல்வாக்கு

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

ஆதலால் சிறிய குறித்தளவு பீசமான குணகப்படியல்லாது ஊக்கி தாக்கத்தை விரைவாக்கு வதற்குப் பாவிக்கப்படுகிறது.

நிகரமாக எந்தவொரு தாக்க மாற்றத்திற்கும் உட்படாது. ஒரு தாக்கத்தை விரைவாக்குவது ஊக்கி எனப்படும். இது குறைவான ஏவற்சக்தி கொண்ட வேறு விதமான வழிமுறையை உருவாக்குகின்றது. இது மெதுவான, தாக்கவீத நிர்ணயப்படியைத் தவிர்த்து, விரைவான தாக்கத்தை ஒரு குறிப்பிட்டளவு வெப்பநிலையிலேயே உருவாக்குகின்றது.

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

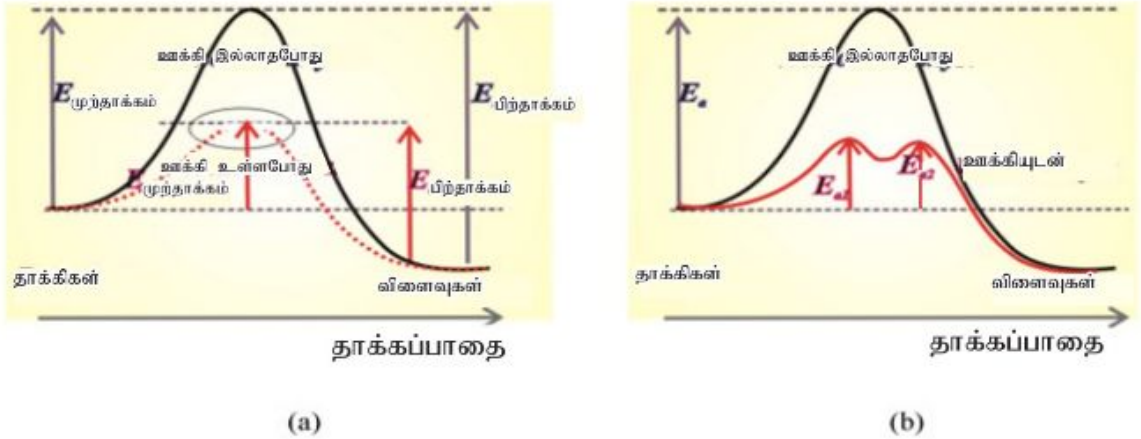
கீழ்க் காணப்படும் உதாரணங்கள் தாக்கவீதத்தில் ஊக்கியொன்றின் தொழிற்பாடு பற்றிக் கூறப்படுகின்றது.

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

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

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

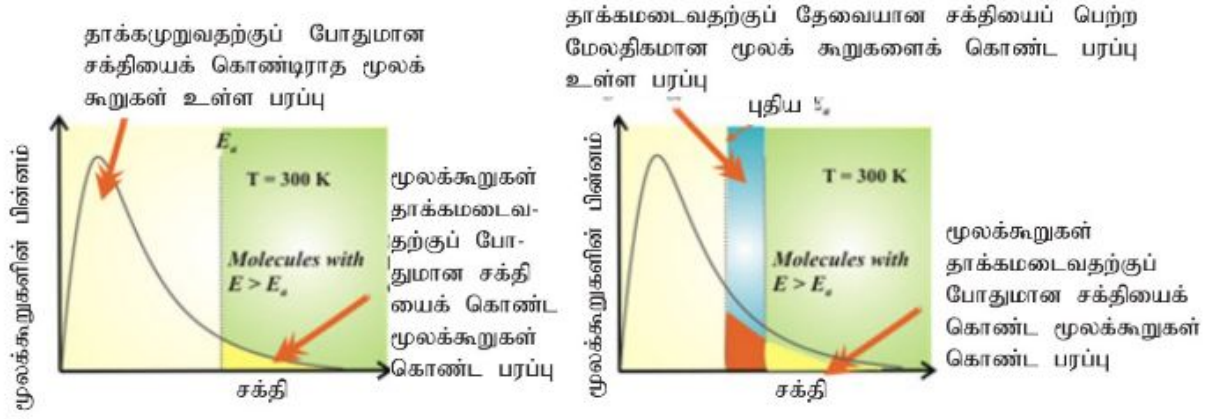
தாக்கவீதத்தைக் கூட்டுவதில் ஊக்கியின் தொழிற்பாடு உரு 1.23 காட்டப்பட்டுள்ளது.



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

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

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



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

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

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

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

1.10 இரசாயனத் தாக்க வீதத்தை விபரிப்பதில் பொறிமுறையின் பயன்பாடு

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

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

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

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

1.10.1 தாக்கமொன்றின் மூலக்கூற்றுத்திறன்

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

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

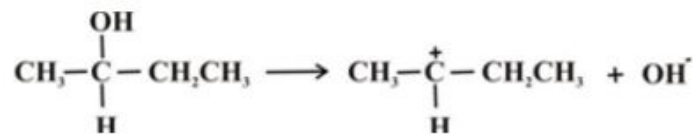
பல் - படித்தாக்கத்தின் பொறிமுறை எழுதப்படும்போது **தாக்கவீதநிர்ணயப்படியிலுள்ள** மோதுகின்ற அல்லது ஒன்றாக இணைவதன் மூலம் விளைவு / விளைவுகளை தரும் துணிக்கைகளின் (மூலக்கூறுகள், அணுக்கள்/அயன்களின்) ஆகக்குறைந்த எண்ணிக்கை அத்தாக்கத்தின் மூலக்கூற்றுத்திறன் எனப்படும்.

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

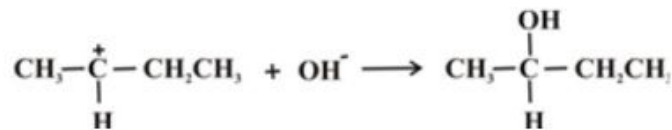
ஈர்மூலக்கூற்றுத் தாக்கத்தில் இரு மூலக்கூறுகள் மோதும்போது சக்திப் பரிமாற்றம் நிகழ்கிறது. அதன்போது அணுக்களோ, அல்லது அணுக்கூட்டங்களோ சில மாற்றங்களுக்கு உட்பட்டு விளைவுகளாக மாற்றப்படும்.

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

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



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



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

1.10.2 ஒருபடித் தாக்கங்களுக்கான உதாரணங்கள்

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



இத்தாக்கம் இரு மூலக்கூறுகளை உள்ளடக்கி ஒரு படி மூலம் நடைபெறுவதனால் “ஈர் மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கம்” எனப்படுகின்றது.

N_2O_4 இன் பிரிகையாக்கமானது ஒரு படி பிணைப்பு உடைதல் தாக்கமாகும்.



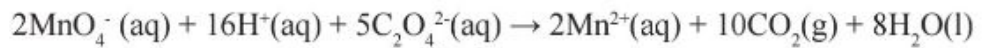
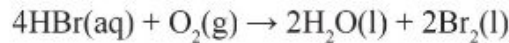
மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கம் ஒரு படி மூலம், ஒரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கியைக் கொண்டிருப்பதால் “ஓர் மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கமாகும்”

கீழ் காணப்படும் உதாரணத் தாக்கங்கள் வெவ்வேறு மூலக்கூற்றுத் திறனுடைய முதன்மைத் தாக்கங்களாகும்.

வெவ்வேறு மூலக்கூற்றுத் திறனுடைய முதன்மைத் தாக்கங்கள்

தாக்கம்	மூலக்கூற்றுத்திறன்
$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$	ஒரு மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	இரு மூலக்கூற்றுத்திறன்
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	இரு மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	மூம் மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	மூம் மூலக்கூற்றுத்திறன்
$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$	மூம் மூலக்கூற்றுத்திறன்

சில பீசமானக் குணகத்தின்படி சமப்படுத்தப்பட்ட தாக்கங்களில் மூலக்கூற்றுத்திறன் 3 விடக்கூடியதாக அமையும்.



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

1.10.3 பல் படித்தாக்கம்

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

(i) ஒட்டுமொத்தத் தாக்கமானது பல முதன்மைத் தாக்கங்களின் கூட்டாகும்.

- (ii) ஒரு தாக்கப்படியில் உருவாகிப் பின்னைய தாக்கப்படியில் பயன்படுத்தப்படும் ஓர் இனம் இடைநிலை எனப்படும்.
- (iii) தாக்க வீதத்தை அதிகரிப்பதற்காக ஒரு படியில் உபயோகிக்கப்பட்டுப் பின் மற்றையதொரு படிமுறையில் மீள உருவாக்கப்படும் ஒரு பதார்த்தம் ஊக்கி ஆகும்.
- (iv) இடைநிலையோ, ஊக்கியோ ஒட்டுமொத்தத் தாக்க விதியில் காணப்படுவதில்லை.

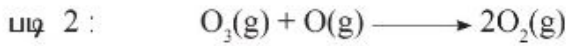
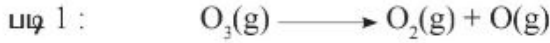
உதாரணம் 1 : ஓசோன் படையின் பிரிகையாக்கம் பின்வரும் இரு படிமுறைகள் மூலம் நடைபெறுகின்றது.

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

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

அலகு 5 இல் குறிப்பிட்டவாறு நிகரத்தாக்கத்தைப் பெறுவதற்காகத் தொடர் தாக்கங்களைக் கூட்டுதல், ஒட்டுமொத்த தாக்கத்தை பெறுவதற்கும் பயன்படுத்தப்படுகின்றது.

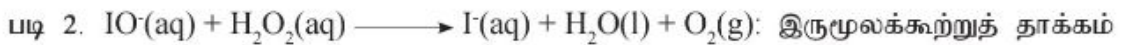
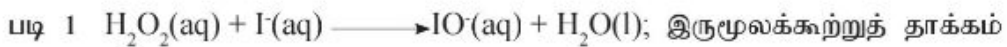
இந்தத் தாக்கத்தில் $O(g)$ இரு பக்கமும் காணப்படுகின்றது.



∴ ஒட்டுமொத்தத் தாக்கம்: $2 O_3(g) \longrightarrow 3 O_2(g)$

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

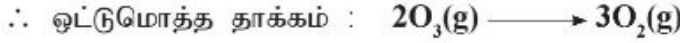
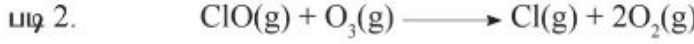
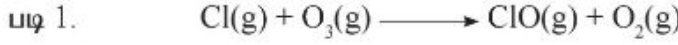
உதாரணம் 2 : முன்னிலையில் H_2O_2 இன் பிரிகை 2 படிகளில் நடைபெறும்.



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

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

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



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

1.10.4 முதன்மைத் தாக்கங்களின் தாக்கவிதி

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



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

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

ஒரு இரு மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கத்தின் தாக்க விதியானது இரண்டாம் வரிசையாக அமையும்.



$$\text{தாக்கவீதம்} = k [\text{A}]^2$$

அல்லது தாக்கம் பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்



$$\text{தாக்கவீதம்} = k [\text{A}][\text{B}]$$

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

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

உதாரணமாக, பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுக.



இது ஒரு எளிய தாக்கமாகத் தோன்றினாலும் இது ஒரு முதன்மைத் தாக்கம் அல்ல. இது மிகவும் சிக்கலான தாக்கப்பொறிமுறையைக் கொண்டது. ஆகவே இத்தாக்கத்தின் தாக்கவிதியை வெறுமனே தாக்கத்தை மட்டும் கொண்டு எழுதமுடியாது.

ஒரு பொதுவான முதன்மைத் தாக்கத்தைக் கருதுக.



இதன் தாக்க விதி பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$\text{தாக்கவீதம்} = k [A]^a [B]^b$$

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

தாக்கவரிசைக்கும் மூலக்கூற்றுத்திறனுக்கும் இடையிலான வித்தியாசத்தை விளங்கிக்கொள்வது முக்கியமானதாகும்.

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

மூலக்கூற்றுத் திறன் என்பது பொறிமுறையில் தனிப்படியாக முன்மொழியப்பட்ட ஒரு முதன்மை தாக்கம் சார்ந்தது.

பின்வரும் அட்டவணை சில உதாரணங்கள் சுருக்கமாகத் தருகிறது.

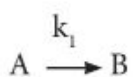
அட்டவணை 1.5 மூலக்கூற்றுத்திறன்களின் சுருக்கம்

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

1.10.5 தாக்கபொறிமுறைகளும் தாக்க விதியும்

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

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



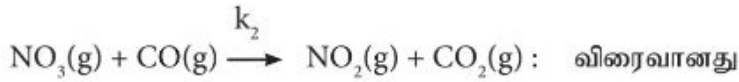
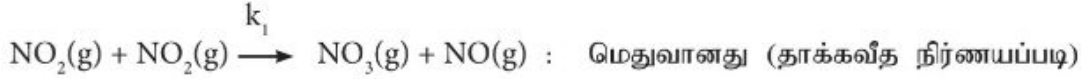
k_2
 $B \longrightarrow P$ K_1, K_2 என்பன பொருத்தமான படிக்கான தாக்க வீத மாறிலி

$k_2 \gg k_1$ எனக் கொள்க. அப்படியொரு சந்தர்ப்பத்தில் B மூலக்கூறு ஒன்று தோற்றுவிக்கப்பட்டால். அது உடனடியாக பிரிகையடைந்து P ஆக மாறுகிறது. அதாவது இத்தாக்கத்தின் வேகமானது முதலாவது படியில் மட்டுமே தங்கியிருப்பதால் அப்படியே தாக்கவீத நிர்ணய படியாகும்.

இன்னொரு உதாரணத்தைக் கருதினால்,



எனும் தாக்கம் பின்வரும் பொறிமுறையினூடாக இடம்பெறுகின்றது.



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

$$\text{தாக்கவீதம்} = k [\text{NO}_2]^2$$

ஆகவே இத்தாக்கம் $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ஆனது $\text{NO}_2(\text{g})$ சார்பாக இரண்டாம் வரிசையாகவும் $\text{CO}(\text{g})$ தொடர்பாக பூச்சிய வரிசையாகவும் அமையும்.

மேற்குறிப்பிட்ட படிமுறையில் $\text{NO}_3(\text{g})$ ஆனது ஒரு தாக்க இடைநிலையாகவே தொழிற்படுகின்றது. இது தாக்கத்தின்போது தோன்றி தாக்கத்திலேயே பயன்படுத்தப்படுகின்றது. ஒரு தாக்கத்தின் ஒட்டுமொத்தச் சமப்படுத்தப்பட்ட சமன்பாட்டில் தாக்க இடைநிலை இடம்பெறா விட்டாலும் அத்தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு அவை அவசியமானவை தாக்க இடைநிலைகள் தாக்கிகளையோ விளைவுகளையோ விட உறுதி குறைந்தவை.

மேலே கூறப்பட்ட இரண்டு முதன்மைப் படிகளின் தாக்க விதியானது.

$$\text{தாக்கவீதம்}_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

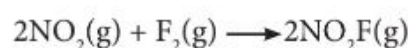
$$\text{தாக்கவீதம்}_2 = k_2 [\text{NO}_3][\text{CO}]$$

இந்தப் பொறிமுறை தொடர்பாகக் கவனிக்க வேண்டிய மூன்று முக்கிய விடயங்களாவன.

- $K_1 = K$ ஆக இருந்தால் தாக்கவீத நிர்ணயப்படியின் தாக்கவிதியானது (படி 1) அவதானிக்கப்பட்ட தாக்கவிதிக்கு ஒத்ததாக அமையும்.
- ஏனெனில் முதலாம் படி மெதுவானது என்பதால் (NO_3) அளவு மிகவும் குறைவானது. ஆகவே NO_3 ஆனது தோன்றினால் அது மிக வேகமான இரண்டாம் படியால் மிக விரைவாக நுகரப்படும். ஆகவே முதலாம் படியின் வேகத்தைப் பொறுத்தே ஒட்டுமொத்த தாக்கமும் இடம்பெறும்.
- CO தாக்கவிதியில் தோன்றவில்லை (தாக்க வரிசை = 0) ஏனெனில் தாக்கவீத நிர்ணயப்படியின் பின்னரே அது தாக்கப் பொறிமுறையில் பங்கு கொள்கின்றது.

உதாரணம் :

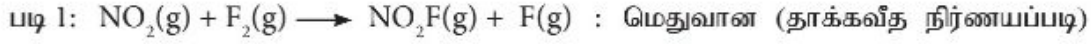
நைதரசனீரொட்சைட்டுக்கும் புளோரினுக்கும் இடையிலான தாக்கத்தைக் கருதுக.



பரிசோதனையின் படி தாக்கவிதியானது NO_2 , F_2 சார்பாக முதலாம் வரிசையாகும்.

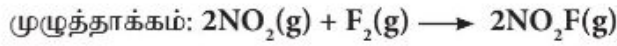
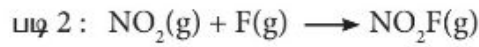
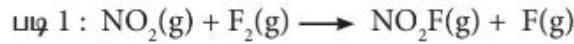
$$\text{தாக்கவீதம்} = k [\text{NO}_2(\text{g})] [\text{F}_2(\text{g})]$$

ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட பொறிமுறையானது,



இங்கு சுயாதீனமான புளோரின் அணுக்கள் தாக்க இடைநிலையாகத் தோன்றுவதைக் கவனத்திற் கொள்க.

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

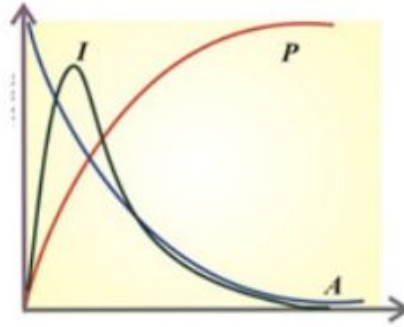


இங்கு இரு படிகளுமே இரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கங்கள்

$$\text{தாக்கவீதம்}_1 = k_1 [\text{NO}_2(\text{g})] [\text{F}_2(\text{g})]$$

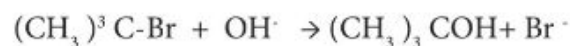
$$\text{தாக்கவீதம்}_2 = k_2 [\text{NO}_2(\text{g})] [\text{F}(\text{g})]$$

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



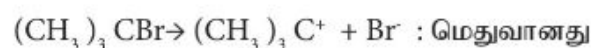
மேற்குறிப்பிட்ட உதாரணங்களின்படி தாக்கமானது பல்வேறு படிகளினூடு இடம்பெற்றாலும் தாக்க விதியானது தாக்கவீத நிர்ணயப்படி (மிக மெதுவானபடி) யிலேயே தங்கியிருக்கும்.

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

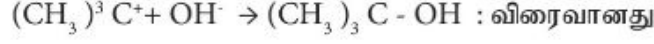


ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தின்படி புரோமின் அணுவானது OH^- கூட்டத்தினால் பிரதியிடப்படுகின்றது.

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

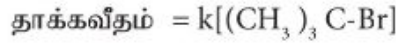


காபன் புரோமின் பிணைப்பானது சற்று வலிமை வாய்ந்தது என்பதால் இது மிக மெதுவான மாற்றமாகும். ஆனால் தாக்கக் கலவையில் ஐதரோட்சைட்டு அயன்களின் செறிவு அதிகமாக இருந்தால் அவை விரைவாக நேர் அயன்களுடன் இணைவதனால் அத்தாக்கப்படிமுறை மிகவும் வேகமானது. இங்கு மிக வேகமான இரு மூலக்கூற்றுத்தாக்கம் மூலம், ஒட்சிசன் அணுவின் தனிச்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



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

மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கத்திற்கான அனுபவ தாக்கவிதியானது பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.



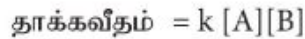
ஆகவே தாக்கம் $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ சார்பாக முதலாம் வரிசையாகவும் OH^- அயன்கள் சார்பாக பூச்சிய வரிசையாகவும் அமையும். ஆதலால் OH^- அயன்களின் செறிவு தாக்க வீதத்தைப் பாதிக்காது.

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

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

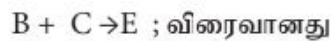
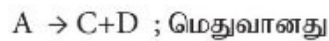
உதாரணம் : பொருத்தமான பொறிமுறையை ஊகித்தல் A, B என்பவற்றுக்கிடையிலான இரு மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கம் ஒன்றின் தாக்கவரிசையானது A சார்பாகவும் B சார்பாகவும் முதலாம் வரிசை என பரிசோதனை ரீதியாக அறியப்படுகிறது.

ஆகவே தாக்கவீதக் கோவை,



பின்வரும் இரு பொறிமுறைகளைக் கருதுக

பொறிமுறை 1



பொறிமுறை 2



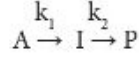
இது சந்தர்ப்பத்தில் தாக்கமானது A, B சார்பாக முதலாம் வரிசைக்குரியது. ஆகவே A, B ஆகிய இருமூலக்கூறுகளும் மெதுவான படியில் பங்குபற்றவேண்டும். ஆகையால் பொறிமுறை 2 சாத்தியமாக அமையும்.

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



1.10.6 தொடர்ச்சியான (முதன்மை) தாக்கங்கள்

மேற்குறிப்பிட்ட தாக்கபடிகள் / பொறிமுறைகளின்படி இடைநிலை ஒன்றினூடாகச் செல்லும் தாக்கங்கள் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.



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

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

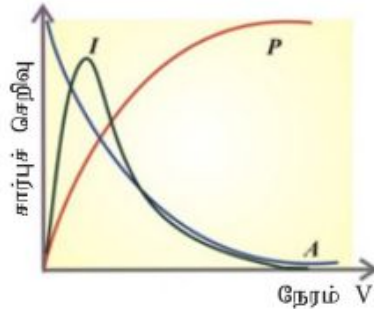
$$\text{வீதம்} = k_1 [A]$$

- (ii) இடைநிலை I ஆனது A யிலிருந்து $k_1 [A]$ எனும் தாக்கவீதத்தில் உருவாகின்றது. மேலும் $k_2 [I]$ எனும் வீதத்தில் P ஆகச் சிதைவடைகிறது. இது மிக வேகமாக இடம்பெறுகிறது.
- (iii) விளைவு P ஆனது I இலிருந்து $k_2 [I]$ எனும் வேகமான தாக்க வீதத்தில் உருவாகிறது மேலும் இது குறைவடையாது.

ஆகவே இதிலிருந்து பின்வருவனவற்றைக் குறித்து காட்டமுடியும்

- (i) நேரத்துடன் தாக்கி A ன் செறிவு குறைவடைகிறது
- (ii) இடைநிலை I இன் செறிவு ஒரு உயர் பெறுமானத்திற்கு அதிகரித்துப் பின்னர் சிறுநேர இடைவெளியில் பூச்சியமாகும்.
- (iii) விளைவு P இன் செறிவு பூச்சியத்திலிருந்து அதிகரித்து ஒரு குறித்த பெறுமானத்தை அடையும். அப்பெறுமானம் தாக்கத்தின் பீசமான குணகத்தில் தங்கியிருக்கும்.

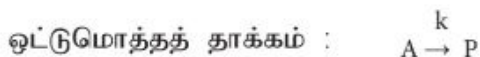
இவை பின்வரும் படம் (உரு 1.25) மூலம் எடுத்துக்காட்டப்படலாம்.



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

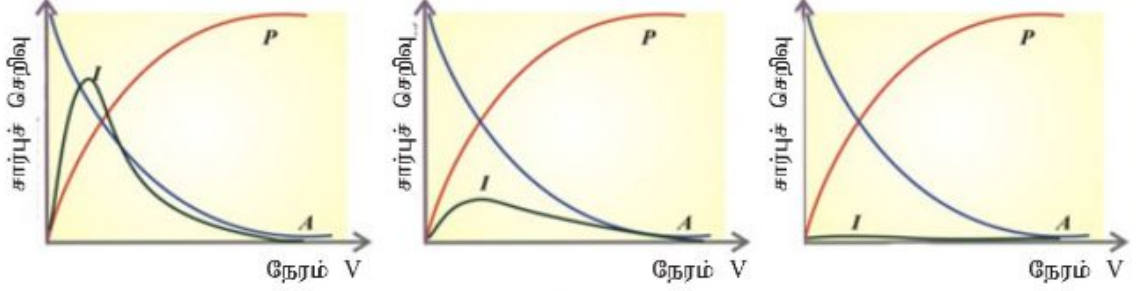
தொடர் தாக்கத்தில் A, I, P என்பவற்றின் செறிவு

இதனை நாம் பின்வருமாறு வேறு வகையில் நோக்குவோம்



இலிருந்து A, I, P என்பவற்றின் செறிவுகள் நேரத்துடன் மாற்றமடைகிறது என்பதை ஊகிக்கலாம்.

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



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

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

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

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

அதன் செறிவு ஒருபோதும் இராது.

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

1.10.7 பொறிமுறை ஒன்றில் முன் சமநிலை இருப்பதற்கான சந்தர்ப்பங்கள்

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



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

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

தாக்கத்தின் வீதமானது மெதுவான படியால் தீர்மானிக்கப்படும் ஆகவே மெதுவான படியின் தாக்கச் சமன்பாடு

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

$$K_c = \frac{[I]}{[A] \text{ ஆகும்}}$$

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

ஆகவே தாக்கவீதம் = $k [B] K_c [A]$

$$= k K_c [A][B] \text{ ஆகும்.}$$

இது வீதமாறிலி மற்றும் சமநிலை மாறிலிகளுக்கிடையிலான தொடர்பின் மூலம் இன்னும் சிறிது மாற்றியமைக்கப்படலாம். k_f, k_r என்பன முந்தாக்கம், பிந்தாக்கம் என்பவற்றின் வீதமாறிலிகள் எனின்

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

என எழுதப்படலாம்

இறுதியாக,

$$\begin{aligned} \text{தாக்கவீதம்} &= k k_r \\ & k_r [A][B] \end{aligned}$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = k' [A][B]$$

வீத விதியானது முதுன்முறையான இரு மூலக்கூற்றத்தாக்கம் ஒன்றினதை ஒத்திருப்பதை இது காட்டுகிறது.

இன்னுமொரு உதாரணத்தை நோக்குவோம்

தாக்கம் $A + B \rightarrow P$ யின் பொறிமுறையை

$A+B \rightleftharpoons I$: விரைவானது

$I + A \rightarrow P$: மெதுவானது

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

தாக்கவீதமானது மெதுவான படியால் தீர்மானிக்கப்படும் மெதுவான படியின் தாக்கச் சமன்பாடு,

$$\text{தாக்கவீதம்} = k [A] [I] \text{ என்பதால் தரப்படும்}$$

வீத விதியில் இடைநிலை I தோன்றுவதோடு I ஆனது B, A யுடன் சமநிலையில் இருப்பதன் காரணமாக, முதற்படியின் சமநிலை மாறிலி K_c

$$K_c = [I]$$

$$([A][B])$$

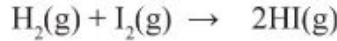
$$\therefore [I] = K_c [A][B]$$

$$\begin{aligned}\therefore \text{தாக்கவீதம்} &= kK_c [A][A][B] \\ &= k' [A]^2 [B]\end{aligned}$$

ஆகவே வீதவிதியானது மும்மூலக்கூற்று முதன்மைத் தாக்கத்திற்குக் கட்டுப்படுகிறது.

உதாரணம் 2

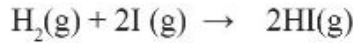
$H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ இற்கு இடையிலான வாயு அவத்தைத் தாக்கமானது மேலேயுள்ள தாக்க வகைகளுக்கு உதாரணமாகும்.



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



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



தாக்க வீதமானது மெதுவான படியில் தீர்மானிக்கப்படும் மெதுவான படியின் தாக்கச் சமன்பாடு,

$$\text{தாக்கவீதம்} = k [H_2(g)] [I(g)]^2$$

வீத விதியில் இடைநிலை $I(g)$ இன் செறிவு தோன்றுவதோடு $I(g)$ ஆனது $I_2(g)$ உடன் சமநிலை இருப்பதனால் முதற்படியின் KC

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

$$[I(g)]^2 = K_c [I_2(g)]$$

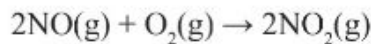
$$\text{தாக்கவீதம்} = kK_c [I_2(g)][H_2(g)]$$

$$\text{தாக்கவீதம்} = k' [I_2(g)][H_2(g)]$$

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

உதாரணம் 3

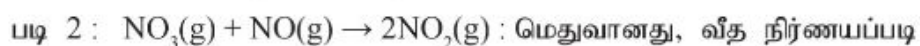
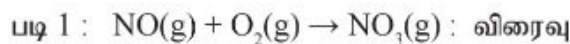
இவ் உதாரணத்தில் முதற்படியானது விரைவான மீளும் தாக்கமாகும். கீழே தரப்பட்டுள்ள நைதரசன் ஓரொட்சைட்டின் ஒட்சியேற்றத்தைக் கருதுக.



அவதானிக்கப்பட்ட வீதவிதி

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

தாக்கமானது பின்வரும் பொறிமுறையைக் கொண்டுள்ளது.



மேலேயுள்ள இரண்டு படிக்களினதும் கூட்டுத்தொகை ஒட்டு மொத்த தாக்கம் $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ ஐ தருவதோடு, இரண்டு படிக்களும் இரு மூலக்கூற்றுத் தாக்கங்களாக உள்ளன.

மெதுவான படியின் வீதவிதி

$$\text{வீதம்} = k [\text{NO}_3(\text{g})] [\text{NO}(\text{g})]$$

முதற்படியின் சமநிலை மாறிலி

$$K_c = \frac{[\text{NO}_3(\text{g})]}{[\text{NO}(\text{g})] [\text{O}_2(\text{g})]}$$

$$[\text{NO}_3(\text{g})] = K_c [\text{NO}(\text{g})] [\text{O}_2(\text{g})]$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{தாக்கவீதம்} &= k K_c [\text{NO}(\text{g})] [\text{O}_2(\text{g})] [\text{NO}(\text{g})] \\ &= k' [\text{NO}(\text{g})]^2 [\text{O}_2(\text{g})] \end{aligned}$$

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

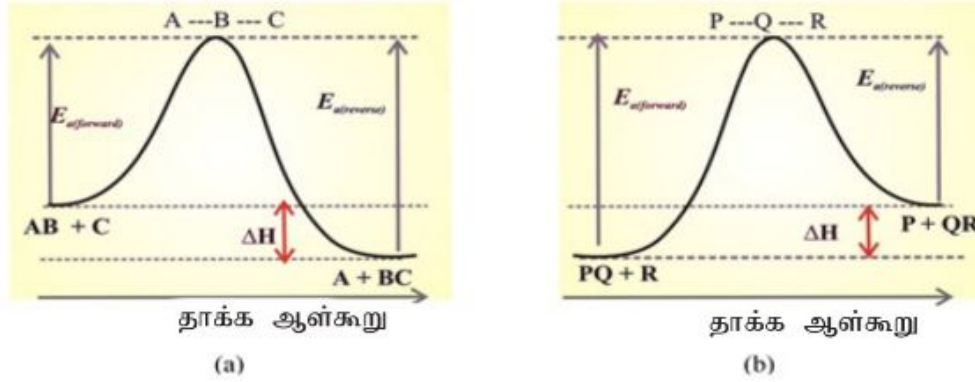
1.11 தாக்கத்தின் சக்தி உள்வரிப்படம்

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

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

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

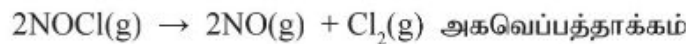
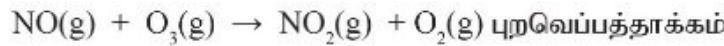
காட்டப்பட்டுள்ளவாறு இலகுவாகக் காட்டலாம்.



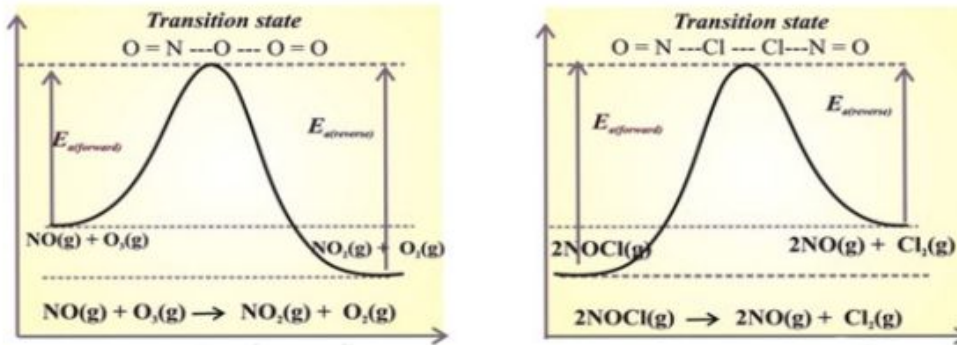
உரு 1.27 ஒரு ஏவற்பட்ட இடைநிலைச் சிக்கலினூடாக இடம்பெறும் (a) புறவெப்பத்தாக்கம் மற்றும் (b) அகவெப்பத்தாக்கம் என்பவற்றின் சக்தி வரைபடம்

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

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

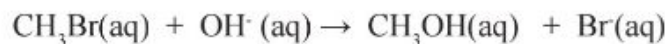


அவற்றின் ஏவற்சிக்கல் மற்றும் நிலைப்பண்புச் சக்தி என்பன படம் 1.28 இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



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

மற்றுமொரு உதாரணத்தைக் கவனிப்போம். பின்வரும் தாக்கமானது புரோமா எதேனில் உள்ள புரோமின் அணுவானது OH கூட்டத்தால் இடம்பெயர்க்கப்பட்டு எதனோல் உருவாவதைக் காட்டு கிறது.



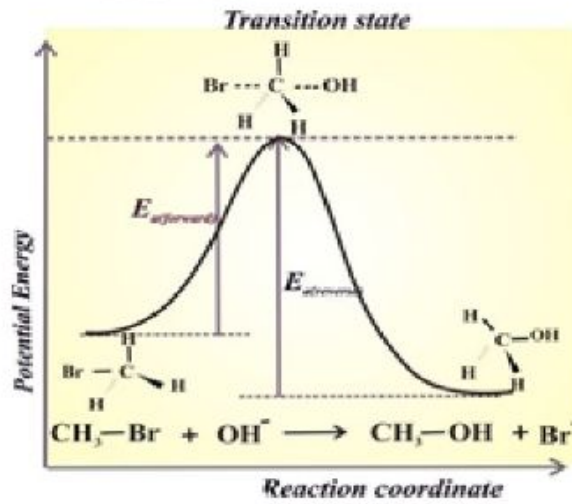
மேலுள்ள தாக்கத்தில் OH⁻ இல் உள்ள மறை ஏற்றத்தைக் கொண்ட ஓட்சிசனில் உள்ளதனி இலத்திரன் சோடியானது புரோமினுடன் இணைந்துள்ள காபரன நோக்கி ஈர்க்கப்படுகிறது.

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

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

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

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

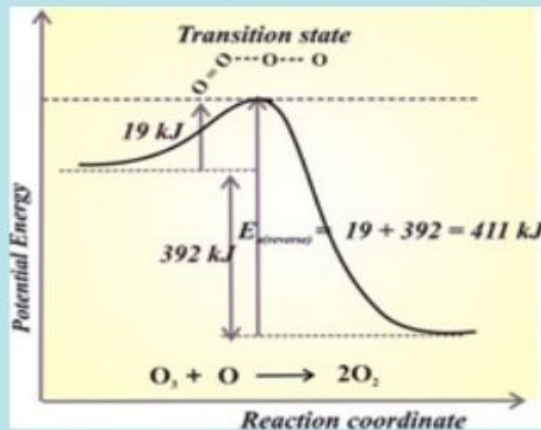


உரு 1.29 $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$ எனும் தாக்கத்திற்கான சக்தி உருத் தோற்றம்

உதாரணம் 1.15

$\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_2(\text{g})$ எனும் தாக்கத்தின் முன்னோக்கிய ஏவற்சக்தி 19KJ mol^{-1} மற்றும் $\Delta H = -392\text{KJ mol}^{-1}$ ஆகும். இத்தாக்கத்திற்கான சக்தி வரைபடத்தை வரைவதுடன் பிற்தாக்க ஏவற்சக்தியைக் கணிக்குக.

விடை

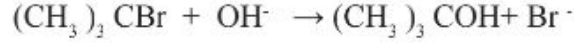


உரு 1.30 $\text{O}_3(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{O}_2(\text{g})$ எனும் தாக்கத்தின் சக்தி உருத்தோற்றம்

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

இடைநிலையினூடாக இடம்பெறும் தாக்கத்திற்கான சக்தி வரைபடம் (உருத் தோற்றம்)

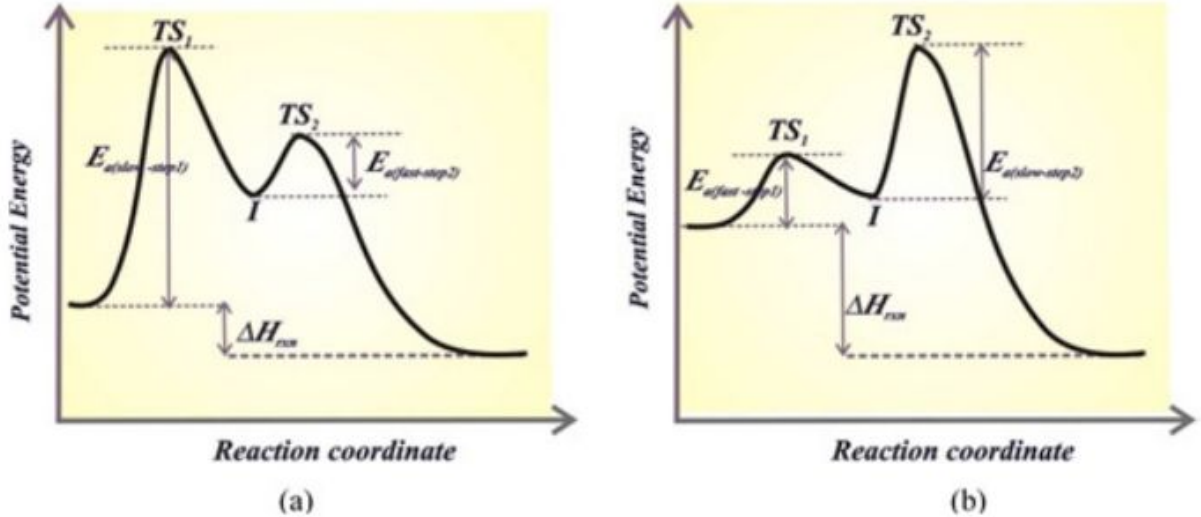
ஓர் இடைநிலையினூடாக இடம்பெறும் பின்வரும் தாக்கத்தைக் கவனிக்கவும்



முற்தாக்கத்தில், புரோமின் அணுவானது OH^- கூட்டத்தினால் இடம்பெயர்க்கப்பட்டுள்ளது. மேலே குறிப்பி ட்டவாறு தாக்கமானது O_2 படிகளில் இடம்பெறுகிறது.

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

தாக்கிகளுக்கிடையிலான வெப்பவுள்ளுறை தடையைவிட முதற்படியின் விளைவு இடைநிலைக் கான வெப்பவுள்ளுறைத் தடை குறைவாகும். அத்துடன் இதிலிருந்து நாம் விளைவு உருவா வதற்கு மிகுதியான சக்தி காணப்படுகிறது. தாக்கத்திற்குப் பின்முகமாகச் செல்வதற்கு மிகவும் அதிக சக்தி தேவைப்படும். TS_1 , TS_2 என்பன தாக்கிகளுக்கும் விளைவுகளுக்கும் அவற்றின் இடைநிலைக்கும் இடையிலான மாற்று நிலை ஆகும். ஒவ்வொரு ஒழுங்கிலும் அணுக்கள் உயர்சக்திக்குரிய நிலைக்குச் செல்லும் ஓர் நிலை காணப்படும்.



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