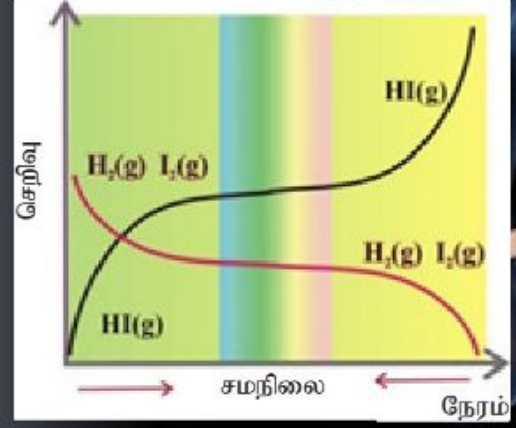


2. இரசாயனச் சமநிலை



உள்ளடக்கம்

- 2.1 சமநிலை எண்ணக்கரு
 - 2.1.1 பௌதிகச் செயன்முறைகளில் சமநிலை
 - 2.1.2 இரசாயனச் செயன்முறைகளில் சமநிலை
 - 2.1.3 இரசாயன சமநிலை விதி மற்றும் சமநிலை மாறிலி
 - 2.1.4 ஒரு தாக்கத்திற்கான சமநிலை விதி, சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை
 - 2.1.5 தாக்கத்தின் அளவு
 - 2.1.6 வெவ்வேறு வடிவிலான சமநிலை மாறிலிக் கோவைகள்
 - 2.1.7 வாயுத் தொகுதிகளில் சமநிலை மாறிலி
 - 2.1.8 பல்லினச் சமநிலை
 - 2.1.9 பல்படித் தாக்கங்களிற்குச் சமநிலை மாறிலிக்கான கோவைகள்
 - 2.1.10 சமநிலை மாறிலியின் அடிப்படையில் தாக்கம் நடைபெறும் திசையை எதிர்ப்பு கூறுதலும் கணிப்பீடுகளும்
 - 2.1.11 சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுதல்
 - 2.1.12 சமநிலையைப் பாதிக்கும் காரணிகள்
- 2.2 நீர்க்கரைசல்களில் அயன் சமநிலை
 - 2.2.1 அமிலங்கள், மூலங்கள் (அத்துடன் உப்புகள்)
 - 2.2.2 இணை அமில - மூலச் சோடிகள்
 - 2.2.3 அமிலங்கள் மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக்கம்
 - 2.2.4 நீரின் அயனாக்க மாறிலி அதன் அயன் பெருக்கம்
 - 2.2.5 pH அளவுத்திட்டம்
 - 2.2.6 மென்னிலங்களும் அமில அயனாக்க (கூட்டப் பிரிகை) மாறிலி
 - 2.2.7 மென்மூலங்கள் அவற்றின் அயனாக்க மாறிலிகளும்
 - 2.2.8 K_a , K_b என்பவற்றிற்கு இடையிலான தொடர்பு
 - 2.2.9 உப்புகளின் நீர்ப்பகுப்பு அவற்றின் கரைசல்களின் pH

- 2.2.10 ஒரு பொது அயனைக் கொண்ட நீர்க் கரைசல்கள்
- 2.2.11 கனமான நியமிப்புகள்
- 2.2.12 இரு, பல் மூல அமிலங்கள் இரு, பல்அமில மூலங்கள்
- 2.2.13 அமில - மூலக் காட்டிகள்
- 2.3 தாங்கற் கரைசல்கள்
- 2.4 கரைதிறன் சமநிலைகள்
 - 2.4.1 அயன் மற்றும் பங்கீட்டுச் சேர்வைகளின் கரைசல்கள்
 - 2.4.2 கரைதிறன் மற்றும் (கரைதிறன் பெருக்கத் திற்கான கணிப்பீடுகள்
 - 2.4.3 கரைதிறன் / கரைதிறன் பெருக்கக் கணித்தல்கள்
 - 2.4.4 வீழ்ப்படிவு தோன்றுவதை எதிர்ப்பு கூறல்
 - 2.4.5 கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்
 - 2.4.6 pH இன் விளைவு
 - 2.4.7 பண்பறிபகுப்பில் (கற்றயன்) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகம்
- 2.5 அவத்தைச் சமநிலை
 - 2.5.1 ஒரு மூடிய கொள்கலத்தில் உள்ள திரவத்தில் ஆவியாதல்
 - 2.5.2 சமநிலை (நிரம்பல்) ஆவியழுக்கத்தினை அளத்தல்
 - 2.5.3 வெப்பநிலையுடன் நிரம்பல் ஆவியழுக்கத் தின் மாறுகை
 - 2.5.4 கொதிநிலை
 - 2.5.5 ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறை
 - 2.5.6 பதங்கபாதலும் படித்தும்
 - 2.5.7 அவத்தை வரைபுகள்
- 2.6 துவித திரவத்தொகுதியொன்றின் திரவ - ஆவிச் சமநிலை
 - 2.6.1 இலட்சியக் கரைசல்களின் இயல்புகள்
 - 2.6.2 கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவத் தொகுதிகள்
- 2.7 பங்கீட்டு பரம்பற் குணகம்

அறிமுகம்

முன்னைய அலகுகளில், இரசாயனத் தாக்கங்கள் பற்றிய முக்கியமான வினாக்களை நாம் ஆராய்ந்தோம். யாது நிகழ்கின்றது, எவ்வளவு விரைவு, எந்தப் பொறிமுறை மூலம் அது நிகழ்கின்றது? “அது எவ்வளவு தூரத்திற்கு நிகழ்கின்றது”? என்பது பற்றி அறிதல் மிகத் தேவையாக உள்ளது. சமன்படுத்தப்பட்ட இரசாயனச் சமன்பாட்டின் பீசமானம், தாக்கத்தின் இயக்கவியல் என்பன முறையே முதல் இரண்டு வினாக்களுக்கும் உரிய விடைகளை விளக்குகின்றன. இவ்வலகில், தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் செறிவுகள் மேலும் மாற்றமடையாத நிலை, அதாவது சமநிலையை அடைய முன்பு தாக்கம் முற்றுப்பெறுவதை நோக்கி எவ்வளவு தூரம் நிகழ்ந்துள்ளது என்னும் வினாவிற்கு விடை காண்பதை நாம் பார்க்கின்றோம். தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் செறிவுகள் நேரத்துடன் மாறாதுள்ளபோது இந்நிலை அடையப்படுகின்றது. பௌதீகச் செயன்முறைகளுக்கும் இரசாயனச் செயன்முறைகளிற்கும் சமநிலை நிறுவப்படலாம். பரிசோதனை நிபந்தனைகள், தாக்கிகளின் தன்மை ஆகியவற்றைப் பொறுத்துத் தாக்கம் விரைவாக அல்லது மெதுவாகக் காணப்படலாம். மூடிய கொள்கலத்திலுள்ள தாக்கிகள் ஒரு குறித்த வெப்பநிலையில் தாக்கமுற்று விளைவுகளைத் தரும்போது, தாக்கிகளின் செறிவு சிலநேரம் வரை குறைந்து செல்லும், அதேநேரம் விளைவுகளின் செறிவு அதிகரித்துச் செல்லும் அதன் பின்பு தாக்கிகளிலோ விளைவுகளிலோ செறிவுகளில் மாற்றம் ஏற்படாது. தொகுதியின் இந்நிலை இயக்கச் சமநிலையாகும், முன்முக பின்முக தாக்கங்களின் வீதங்கள் சமமாக வரும். இந்த இயக்கச் சமநிலையில் அழுக்கம், கரைசலின் நிறம், ஒரு மாறா வெப்பநிலையில் கரைசலின் செறிவு போன்ற பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளில் மாற்றம் இல்லாதிருப்பது இனங்காணப்பட்டுள்ளது. எனினும், அணு மட்டத்தில், அணுக்கள், அயன்கள், மூலக்கூறுகள் தாக்கத்தில் ஈடுபடுகின்றன. ஒரு தொகுதி வாயுவெனில், சமநிலை நிபந்தனையில் பதார்த்தங்களின் அளவுகளை, பகுதி அழுக்கங்கள் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகின்றன.

தாக்கிகளின் செறிவுகள் / அழுக்கங்கள், வெப்பநிலை போன்ற பரிசோதனை நிபந்தனைகளுடன் சமநிலையில் தாக்கம் நிகழ்ந்துள்ள அளவு வேறுபடும். பௌதீக இரசாயனச் செயன்முறைகளுடன் சம்பந்தப்பட்ட சில முக்கியமான நீர்க்கரைசல்களில் அயன்கள் சம்பந்தப்படும் சமநிலையில், அதாவது அயன் சமநிலை என அழைக்கப்படும் பகுதியில் கையாளப்படும். இறுதியாக வாயுத்திரவத் தொகுதிகளில் சமநிலை கலந்துரையாடப்படும்.

2.1 சமநிலை எண்ணக்கரு

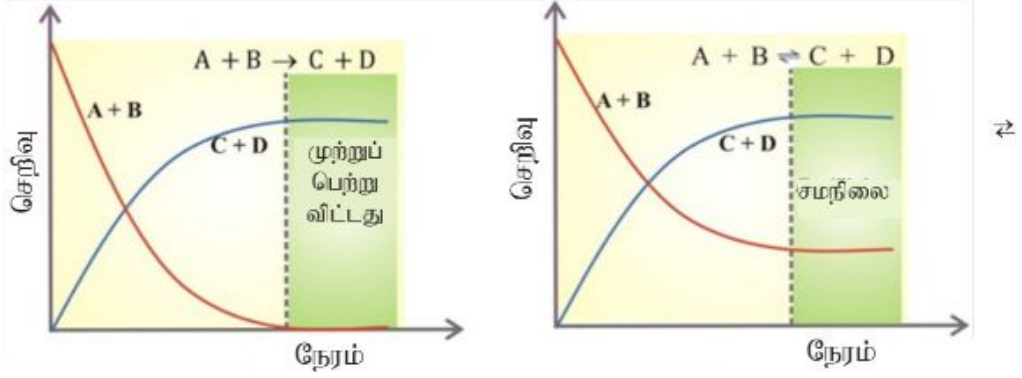
தாக்கிகள் Aக்கும் Bக்குமிடையில் இரசாயனத் தாக்கம் நடைபெற்று C, D ஆகிய விளைவுகள் உண்டாகின்றன, எனக் கருதுக. தாக்கம் நடைபெறுவதற்குப் போதியளவு நேரம் விடப்பட்டபின்பு, பகுப்பாய்வு செய்தபொழுது C ம், D ம் மட்டும் இருப்பதாகக் காணப்பட்டது. எனவே தாக்கம் முற்று பெற்றுவிட்டது என விளங்கிக்கொள்ளப்படுகிறது. எனவே தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



இத்தாக்கத்தில், தாக்கம் நடைபெறும் பாத்திரம் மூடியதாக இருப்பினும் பின்முகத் தாக்கம் நடைபெற்று மீளவும் தாக்கிகள் ஒருபோதும் உருவாகாது. ஒரு தாக்கம் முற்றுபெற்று, ஒருபோதும் பின்முகத்திசையில் நடைபெறமாட்டாதாயின் அத்தாக்கம் மீளாத்தாக்கம் எனப்படும். எவ்வாறாயினும், போதியளவு நேரம் தாக்கம் நடைபெறவிட்ட பின்னரும், A, B யினுடன் C யும் D யும் காணப்படின அத்தாக்கம் ஒருபோதும் முற்றுப்பெறமாட்டாது என்பதாகும். அதாவது ஆரம்பத்தில் தாக்கம் நடைபெற்று ஒரு குறித்த கால அளவு நேரம் வரை C யும் D யும் உருவாகும். அத்துடன் மேலும் தாக்கம் நேரம் அதிகரிக்கும்போது C, D மூலக் கூறுகள் திரும்பவும் A, B மூலக்கூறுகளை உருவாக்க ஆரம்பிக்கும். இவ் முறையில் தாக்கக் கலவை எப்போதும் A, B, C, D ஆகியவற்றை வெப்பநிலை, அழுக்கம், ஊக்கி போன்ற காரணிகளைப் பிரயோகிக்கும்வரை காலவரையறையின்றிக் கொண்டிருக்கும். ஒரு தாக்கம், முந்திசையிலோ அன்றி பிந்திசையிலோ முற்றுப்பெற மாட்டாதாயின் அத்தாக்கங்கள் சமநிலைத் தாக்கங்கள் (அல்லது மீளும் தாக்கங்கள்) என அழைக்கப்படும். அத்துடன் அத்தொகுதி, சமநிலையை அடைந்து விட்டதெனக் கூறப்படும். சமநிலையில் இருக்கும் தாக்கிகளையும், விளைவுகளையும் கொண்ட கலவை சமநிலைக் கலவை எனப்படும். அத்துடன் அவ்வகைத் தாக்கங்களின் சமன்பாடு பின்வருமாறு குறிக்கப்படும்.

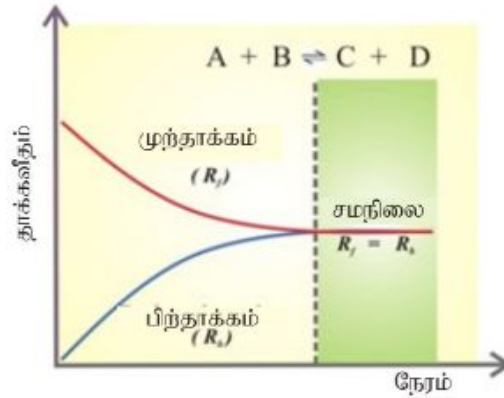


முன், பின் ஆகிய இருதிசைகளிலும் நடைபெறும் தாக்கங்களைக் குறிப்பதற்கு நாம் சமன் செய்த சமன்பாட்டின் இரு அம்புக்குறிகளுள் $\rightleftharpoons$ ஒன்று தாக்கிகளிலிருந்து விளைவுகளைச் சுட்டிக் காட்டுகின்றது. மற்றையது விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளைச் சுட்டிக் காட்டுகின்றது. முற்றுப்பெறும் தாக்கம், சமநிலையை அடையும் தாக்கம் ஆகிய இரு நிகழ்வுகளும் கீழே உள்ள படம் 2.1 இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



உரு 2.1 நேரத்துடன் தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் செறிவு மாற்றம் (a) மீளாத் தாக்கத்திற்கும் (b) சமநிலைத் தாக்கங்களுக்கும் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில்

ஒரு மீளும் தாக்கத்தின் ஆரம்பத்தில், முதலில் தாக்கம் முந்திசையில் நடைபெற்று விளைவுகளை உருவாக்குகிறது. விளைவுகளின் செறிவு நேரத்துடன் அதிகரிக்க அவை தம்மிடையே தாக்கமுற்று மீளவும் தாக்கி மூலக்கூறுகளை உருவாக்க ஆரம்பிக்கும். ஒரே வேகத்தில் இரு எதிரான தாக்கங்கள் நடைபெற்று தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றிலும் செறிவு மாறாதிருக்கும். மீளும் தாக்கத்தின் இந்நிலை இரசாயனச் சமநிலை என வரையறுக்கப்படும். இரு திசைகளிலுமிருந்து ஒரு தாக்கத்தின் உண்மையான சமநிலையைப் பெறக்கூடியதாக இருத்தல் இரசாயனச் சமநிலை, இயக்கச்செயன்முறை என்பதை நிரூப்பிக்கின்றது. இவ் தாக்கத்தின் இத்தன்மையை உரு 2.2 ன் உதவிபுடன் விளக்கலாம். தாக்கிகளின் சமநிலைச் செறிவுகள் அவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளிலிருந்து வேறுபட்டவை என்பதைக் கவனத்திற்கொள்ள வேண்டும்.



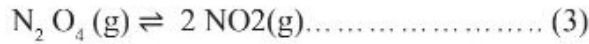
உரு 2.2 கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் இரு தாக்க வீதங்களும் சமமாக வரும்பொழுது சமநிலை முற்புற பின்புற தாக்கவீதங்களைச் சமமாக்குவதன் மூலம் அடையப்படுகிறது. அத்துடன் செறிவுகளில் மேலும் மாற்றம் ஏற்படாது.

ஒரு மீளும் தாக்கம் சமநிலை அடையும்போது தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகிய ஒவ்வொன்றினதும் செறிவுகள் நேரத்துடன் மாறாது காணப்படுகிறது. உண்மையாக, தாக்கி மூலக்கூறுகள் எப்பொழுதும் தாக்கமுற்று விளைவுகளின் மூலக்கூறுகளை உருவாக்கும். பரிசோதனை நிபந்தனை களின் கீழ் விளைவு மூலக்கூறுகள் தமக்கிடையே தாக்கமடைந்து அதேயளவு தாக்கிகளை அதே நேரத்தில் / சமயத்தில் முற்புறத் தாக்கத்திற்குச் சமமான தாக்க வீதத்தில் முடிவின்றி நிகழும் ஒரு செயன்முறை. எனவே இரசாயனச் சமநிலையில் முன்முக பின்முகத் தாக்கங்கள் ஒரே சமயத்தில் முடிவின்றிச்

சமதாக்க வீதத்தில் நடைபெறும்போது ஏற்படும் சமநிலை இயக்கச் சமநிலை என அழைக்கப்படும் என நாம் விளங்கிக்கொள்ளலாம்.

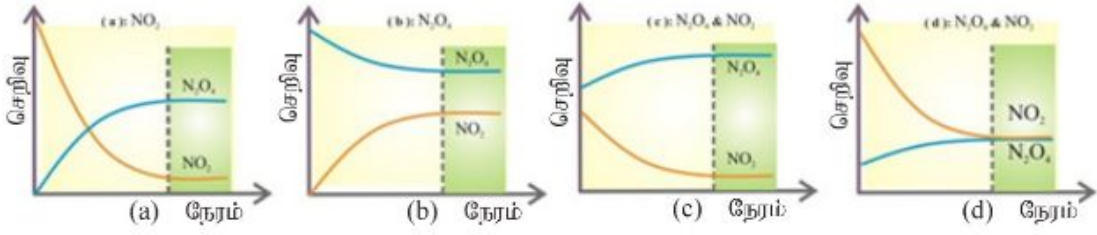
- மாறாபெய்நிலையில் ஒரு மூடிய தொகுதியில் இரசாயனச் சமநிலை ஒன்று ஏற்படும்போது தாக்கிகள், விளைவுகள் போன்ற பல்வேறு இனங்களின் செறிவுகள் மாறாதிருக்கும்.
- இருப்பக்கங்களிலிருந்தும் சமநிலையைத் தொடங்கலாம். ஒரு மீளும் தாக்கத்தின் (சமநிலையின் நிலையை) தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளிலிருந்து ஆரம்பித்தாலும் மீளக்கூடிய தாக்கத்தை பெறலாம்.
- ஓர் திறந்த தொகுதியில் சமநிலையை அடையமுடியாது. ஓர் மூடிய தொகுதியில் ஒரு தாக்கம் சமநிலையை அடைய முடியும் ஏனெனில் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் பகுதிகள் வெளியேற முடியாது. ஓர் திறந்த கொள்கலனில் வாயுத் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகள் வெளியேற முடியும். எனவே அங்கு சமநிலையை அடைவதற்கான சாத்தியமில்லை. அனைத்து தாக்கிகளும் விளைவுகளும் ஒன்றுடன் ஒன்று தொடுகையுறும் பொழுதுதான் சமநிலையை அடையமுடியும்.

பின்வரும் உதாரணத்திலிருந்து மேலே கலந்துரையாடிய நிகழ்வைப் புரிந்துகொள்ள முடியும். ஒரு தாக்கியையும் ஒரு விளைவையும் கொண்ட ஒரு எளிய தொகுதியைக் கருதுங்கள். நைதரசன் ரெற்றாஓட்சைட்டு ($N_2O_4(g)$), நைதரசன் ஈர் ஓட்சைட்டாக ($NO_2(g)$) மீளும் வெப்பப் பிரிகை. $NO_2(g)$ கபில புகைக்குப் பொறுப்பாக உள்ளது. முத்திரையிடப்பட்ட N_2O_4 ஐ கொண்டுள்ள பாத்திரத்தில் $NO_2(g)$ உருவாவதால் கபில நிறம் தோன்றுகின்றது. எனவே தாக்கத்தைப் பார்வை மூலம் பின்பற்றலாம். ஏனெனில் விளைவு நிறமுடையது அதேசமயம் தாக்கி ($N_2O_4(g)$) நிறமற்றது.



மூன்று வழிகளில் சமநிலையடையும் இத்தொகுதியை, மீளும் தன்மையை விளங்கிக் கொள்வதற்கு உபயோகிக்கலாம்.

- $N_2O_4(g)$ வாயுவை வெற்றுக் குடுவையினுள் உட்செலுத்தும்பொழுது உடனடியாகப் பழுப்பு நிறம் தோன்றுவது. NO_2 மூலக்கூறுகளின் உருவாக்கத்தைக் குறிக்கின்றது. N_2O_4 வாயு தொடர்ந்து பிரிகையடைவதனால் சமநிலை அடையும் வரை நேரத்துடன் நிறம் கடுமையடைகின்றது அல்லது தீவிரமடைகின்றது. இறுதியில் சமநிலை அடைந்து நிலையான நிறத்தில் இருக்கும். இந்நேரத்தில் $N_2O_4(g)$, $NO_2(g)$ வாயுவினதும் செறிவுகள் மாறாதிருக்கும்.
- தாய்மையான $NO_2(g)$ உடன் தொடங்குவதன் மூலம் ஒரு சமநிலையை நாம் ஏற்படுத்த முடியும். எனவே சில $NO_2(g)$ மூலக் கூறுகள் சில $N_2O_4(g)$ ஐ உருவாக்குகின்றன. நிறம் மங்குகின்றது மற்றும் சமநிலையை அடைந்தவுடன் நிலையான நிறச்செறிவில் இருக்கும்.
- இந்தச் சமநிலையை உருவாக்குவதற்கான மற்றுமொரு வழி $NO_2(g)$, $N_2O_4(g)$ கலவையுடன் தொடங்குவது ஆகும். நிறம் மாற்றம் நிற்கும் வரை தொகுதியைக் கண்காணிக்கவும். நினைவில் கொள்ளவேண்டிய முக்கியமான விடயம் என்னவென்றால் $N_2O_4(g)$, $NO_2(g)$ ஆக மாறுவதும் $NO_2(g)$, $N_2O_4(g)$ வாயுவாக மாறுவதும் தொடர்ந்து நடைபெற்றுக் கொண்டிருக்கும். இரண்டு மாற்றங்களினதும் வேகம் சமமாக இருப்பதால் நாம் நிறமாற்றத்தைப் பார்க்க முடியவில்லை. அதாவது $NO_2(g)$ மூலக் கூறுகள் நீக்கப்படும். வேகத்தில் NO_2 மூலக்கூறுகள் உருவாகின்றன. மற்றும் N_2O_4 மூலக்கூறுகள் பிரிகையடையும் வேகத்தில் அவை உருவாகின்றன. உரு 2.3 இந்த மூன்று சூழ்நிலைகளையும் சுருக்கமாகக் கூறுகிறது.



உரு 2.3 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ சமநிலைத் தொகுதி

உரு 2.3 (a) ஆரம்பத்தில் தொகுதி $NO_2(g)$ மட்டும் கொண்டுள்ளது. $N_2O_4(g)$ இல்லை $NO_2(g)$ இன் செறிவு, ஆனது $N_2O_4(g)$ செறிவு அதிகரிக்கும்போது நேரத்துடன் குறைவடைகின்றது. (b) ஆரம்பத்தில் இத் தொகுதியில் $N_2O_4(g)$ வாயு உள்ளது. மற்றும் $NO_2(g)$ இல்லை. $N_2O_4(g)$ செறிவு நேரத்துடன் குறைகின்றது. $NO_2(g)$ அதிகரிக்கின்றது. (c) ஆரம்பத்தில் $NO_2(g)$ மற்றும் $N_2O_4(g)$ கலவை உள்ளது. எல்லாச் சந்தர்ப்பங்களிலும் சமநிலையை அடைந்தாலும், $NO_2(g)$ மற்றும் $N_2O_4(g)$ சமநிலை செறிவுகள் ஒன்றல்ல என்பதை நினைவில் கொள்க. (d) இல் உள்ள கலவையின் முன்புற பின்புறத் தாக்கங்களின் தாக்க வீதங்கள் விபரிக்கப்பட்டுள்ளது. செறிவுகளின் அளவு குறிக்கப்படவில்லை எனினும் செறிவு மாற்றம் தாக்கத்தின் பீசமானதுக்கு இணையாக அல்லது சமாதரமாக உள்ளது.

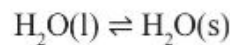
சடப்பொருட்களின் நிலையில் மாற்றம் நிகழும்பொழுது பெளதீக மாற்றம் நிகழ்ந்ததாகக் கூறப்படுகிறது. சமநிலை எண்ணக்கருக்கள் பெளதீக நிலை மாற்றங்களுக்கும் பொருந்தும். எனவே சில எடுத்துக்காட்டுக்கள் கீழே விவாதிக்கப்பட்டுள்ளன.

2.1.1 பெளதீகச் செயன்முறைகளின் சமநிலை

பெளதீகச் செயன்முறைகள் சிலவற்றை ஆராய்ந்தால் அத்தொகுதிகளின் சிறப்புப் பண்புகள் நன்கு புரிந்து கொள்ளப்படுகின்றன. மிகவும் வழக்கமான அவத்தை நிலைமாற்றச் செயன்முறைகளிற்கான உதாரணங்கள் உ+ம் திண்மம் $\rightleftharpoons$ திரவம், திரவம் $\rightleftharpoons$ வாயு, திண்மம் $\rightleftharpoons$ வாயு

திண்ம - திரவ சமநிலை

இங்கே ஒரு பதார்த்தத்தின் திண்ம - திரவ வடிவங்கள் சிறப்பான வெப்பநிலையிலும் அழுக்கத்திலும் சேர்ந்து இருக்கும். 1 வ. ம. அழுக்கத்தில், ஒரு பதார்த்தத்தின் உருகுநிலையில் திண்ம - திரவ சமநிலை காணப்படும். உதாரணமாக நீரின் திண்ம - திரவ சமநிலை நீருக்கு 273 K (0°C), ஒரு வளிமண்டலத்தில்

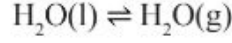


ஏற்படுகிறது (1 atm, 101325 Pa) இங்கு திரவ நீர், பனிக்கட்டி இரண்டும் ஒன்றாக உள்ளன. பனிக்கட்டி மற்றும் நீரின் திணிவு நேரத்துடன் மாறாது. என்பதை நாங்கள் அவதானிக்கின்றோம். அத்துடன் வெப்பநிலை மாறாமல் உள்ளது. எவ்வாறாயினும், நிலைச்சமநிலை அல்ல. அதாவது சமநிலை நிலையானது அல்ல.

திரவத்திற்கும் திண்மத்திற்கும் இடையே உள்ள எல்லையில் திரவ நீரிலிருந்து நீர் மூலக்கூறுகள் பனிக்கட்டிக்கு எதிராக மோதிப் பரப்பில் ஒட்டிக் கொள்கின்றன. மற்றும் பனிக்கட்டியின் சில மூலக்கூறுகள் திரவ அவத்தைக்குத் தப்பிக்கின்றன. பனிக்கட்டி, நீர் ஆகியவற்றின் திணிவில் மாற்றமில்லை, பனிக்கட்டியிலிருந்து திரவ நீருக்கு மூலக்கூறுகள் மாற்றமடையும் வீதம் நீர் அவத்தையில் இருந்து பனிக்கட்டியாக நீர் மூலக்கூறுகள் மாற்றமடையும் வீதம், 273 K யிலும் வளிமண்டல அழுக்கத்திலும் சமம். பனிக்கட்டி மற்றும் நீர் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை அழுக்கத்தில் மட்டும் சமநிலையில் இருக்கும். என்பது வெளிப்படையானது. ஒரு வளிமண்டல அழுக்கத்தில் எந்தவொரு பதார்த்தத்தினதும் பொருளினதும் திரவ , திண்ம அவத்தைகள் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலை அதன் சாதாரண உருகுநிலை அல்லது உறைநிலை என அழைக்கப்படும். இவ் உதாரணத்தில் அத்தொகுதி இயக்கச் சமநிலையில் இருப்பதைக் காணலாம். அத்துடன் பனிக்கட்டி உருகுநிலை அல்லது நீரின் உறைநிலையில் பனிக்கட்டி உருகும் வீதமும் நீரின் உறையும் வீதமும் சமமாக இருக்கும். அத்துடன் மாறிலியாக இருக்கும். அழுக்க மாற்றத்துடன் சமநிலை அடையும் வெப்பநிலை மாற்றமடைகின்றது.

திரவ - ஆவி சமநிலை

இங்கே ஒரு பதார்த்தத்தின் திரவம் மற்றும் ஆவி என்பன சிறப்பு வெப்பநிலையிலும் அழுக்கத்திலும் ஒரு மூடியதொகுதியில் ஒருங்கே இருக்கும். ஒரு பதார்த்தத்தின் கொதி நிலையில் 1 வ. ம அழுக்கத்தில் திரவ - ஆவி சமநிலை உள்ளது. உதாரணமாக, 373 K (100°C) நீரின் திரவம் - ஆவி சமநிலையில்



வளிமண்டல அழுக்கத்தில் நிகழ்கின்றது, இங்கே திரவம் மற்றும் ஆவி இரண்டும் ஒன்றாக உள்ளன. ஒரு கழகாரக் கண்ணாடியில் நீரையிட்டு 100 °C இல் பாரமானியுடன் (அழுக்கமானி) இணைக்கப்பட்ட வளி வெளியேற்றப்பட்ட உலர்ந்த பெட்டியினுள் வைப்பதன் மூலம் ஒரு எளிய பரிசோதனையால் நிரூபிக்கப்படலாம். மனோமானியின் வலது புயத்தில் இருக்கும் இரசத்தின் மட்டம் மெதுவாக உயர்ந்து இறுதியாக மாறாத மட்டத்தை அடைகின்றது. அதே சமயம் கழகாரக் கண்ணாடியில் உள்ள நீரின் கனவளவு குறைகின்றது. நீர் ஆவியாகும்பொழுது பெட்டியினுள் உள்ள வாயு அவத்தைக்கு நீர் மூலக்கூறுகள் சேர்க்கப்படுவதால் பெட்டியினுள் அழுக்கம் அதிகரித்து ஒரு மாறாப் பெறுமானத்தை அடையும். ஆவியாகும் வீதம் ஒரு மாறிலி எவ்வாறாயினும் நீராவி நீராக ஒடுங்குவதால் அழுக்கம் அதிகரிக்கும் வீதம் நேரத்துடன் குறைவடைந்து செல்கின்றது. இதன் விளைபுளாக ஆவியாதல் இல்லாதபோது இறுதியாக ஒரு சமநிலைக்கு இட்டுச்செல்கிறது. இது குறிப்பது வாயு நிலையிலுள்ள மூலக்கூறுகள் திரவநிலைக்குச் செல்லும் (ஒடுங்கும்) வீதம் சமநிலை அடையும் வரை அதிகரிக்கின்றது, சமநிலையில் ஆவியாதல் வீதம் ஒடுங்கல் வீதத்திற்குச் சமம்.

சமநிலையில் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் நீர் மூலக்கூறுகளால் ஏற்படுத்தப்படும் அழுக்கம் மாறாதிருக்கும் அத்துடன் நீரின் “சமநிலை ஆவி அழுக்கம்” என்று அழைக்கப்படுகின்றது (அல்லது நீரின் ஆவிஅழுக்கம்). நீரின் நிரம்பல் ஆவி அழுக்கம் வெப்பநிலையுடன் அதிகரிக்கின்றது. இங்கே ஒரு வ.ம அழுக்கத்தில் ஒரு பதார்த்தத்தின் ஆவியும் திரவமும் ஒரே நேரத்தில் இருக்கும் இயல்பான சிறப்பு வெப்பநிலை கொதிநிலை என அழைக்கப்படும். உதாரணமாக 1 வ.ம அழுக்கத்தில் நீரின் கொதிநிலை 100 °C. நீராவி தப்பிச் செல்லவில்லை என்றால் திரவ நீர், நீராவி இரண்டும் ஒரே நேரத்தில் இருக்கும்.

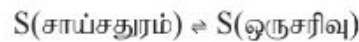
திண்ம - ஆவிச் சமநிலை

நாம் ஒரு மூடிய பாத்திரத்தில் திண்ம அயுனை வைத்தால் சிறிது நேரம் கழித்துப் பாத்திரம் ஊதாநிற ஆவியினால் நிரப்பப்படும். மற்றும் நிறச்செறிவு நேரத்துடன் அதிகரிக்கின்றது. ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தின் பின் நிறச் செறிவு மாறிலியாகின்றது, இந்த நிலையில் சமநிலை அடையப்படுகின்றது. எனவே திண்ம அயுன் பதங்கமாகி அயுன் ஆவியைக் கொடுக்கின்றது. அத்துடன் அயுன் ஒடுங்கித் திண்ம அயுனைக் கொடுக்கும் சமநிலையைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம். $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(g)$

திண்ம - திண்மச் சமநிலை

ஒரு குறிப்பிட்ட பளிங்குருத் திண்மமாக இருக்கும் ஒரு பதார்த்தம் மற்றொரு பளிங்குரு வடிவத்திற்கு மாறும்பொழுது பளிங்குரு வடிவம் அதன் திட்டமான தன்மையை ஒரு சிறப்பு வெப்பநிலையில் வைத்துக்கொள்ளும்.

1 வ.ம இரு திண்மங்களும் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலை மாறுவெப்பநிலை / தாண்டல் வெப்பநிலை எனப்படும். இது திண்ம - திண்மச் சமநிலை எனப்படும். உதாரணமாக திண்மக் கந்தகம் சமநிலையை வெளிபடுத்துகிறது. அதன் மாறுவெப்பநிலையில் திண்மக் கந்தகம் அதன் சாய்சதுர கந்தகத்திற்கும் ஒரு சரிவுக் கந்தகத்திற்குமிடையில் சமநிலையைக் காட்டுகின்றது.



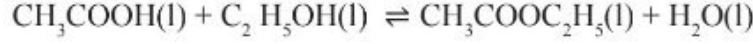
2.1.2 இரசாயனச் செயன்முறைகளில் சமநிலை

ஏகவினச் சமநிலை

ஏகவினச் சமநிலை, பல்லினச் சமநிலை என இரு வகைகளில் இரசாயனச் சமநிலை உள்ளது. சமநிலையில் இருக்கும் இரசாயனத் தாக்கங்களில் தாக்கிகள் விளைவுகள் யாவும் ஒரே அவத்தையில்

இருந்தால் ஏகவினச் சமநிலை ஏற்பட்டதாகக் கூறப்படுகிறது. உதாரணத்திற்கு $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

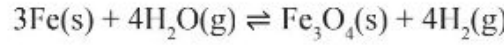
இங்கே அனைத்துத் தாக்கிகளும் விளைவுகளும் வாயு நிலையில் உள்ளன. இது வாயு - அவத்தைச் சமநிலைக்கு ஒரு உதாரணமாகும். இரசாயனச் சமநிலையில் தாக்கிகள் விளைவுகள் யாவும் திரவ அவத்தையில் இருக்கும்பொழுது திரவச்சமநிலை எனக் குறிப்பிடப்படுகின்றது. உதாரணமாக



வாயு அவத்தைச் சமநிலை திரவ அவத்தைச் சமநிலை இரண்டும் கூட்டாக ஏகவினச் சமநிலை என்று அழைக்கப்படுகிறது.

பல்லினச் சமநிலை

ஒரு இரசாயனச் சமநிலையில் தாக்கிகளின் விளைவுகளின் மூலக்கூறுகள் / இனங்கள் வெவ்வேறு அவத்தைகளில் இருந்தால் பல்லினச் சமநிலை ஏற்படுகின்றது.



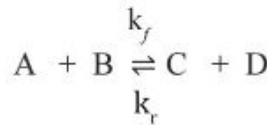
இங்கே ஒரு மூடிய பாத்திரத்தில் தாக்கங்கள் மேற்கொள்ளப்படும்போது, சமநிலை ஏற்பட்டது / நிறுவப்பட்டது.

2.1.3 இரசாயனச் சமநிலை விதி, மற்றும் சமநிலைமாறிலி

ஒரு சமநிலைக் கலவையில் உள்ள விளைவுகளினதும் தாக்கிகளினதும் செறிவுகளுக்கிடையிலான தொடர்பை அறிந்துகொள்வது முக்கியம்.

எவ்வாறு சமநிலைச் செறிவுகளை ஆரம்பச் செறிவுகளிலிருந்து துணிவது, சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பை மாற்றுவதற்கு என்ன காரணிகளைப் பயன்படுத்தலாம்? இரண்டு நோர்வே வேதியலாளர்கள் குல்ட்பர்க் மற்றும் வேஜ் (Guldberg and Waage) பரிசோதனை ரீதியாக அதிக எண்ணிக்கையான சமநிலைத் தாக்கங்களைக் கற்றனர். 1864 இல் அவர்கள் “திணிவுத் தாக்க விதி” என அழைக்கப்படும் ஒரு பொதுமைப்பாட்டை ஒப்புவித்தனர். இது கூறுவதாவது “ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் தாக்கவீதம் தாக்கிகளின் தாக்குத் திணிவுகளுக்கு விகிதசமன்” தாக்குத் திணிவு என்னும் பதம் கருதுவது மூலச்செறிவை, அதாவது mol dm^{-3} ஒரு குறித்த நிலையான வெப்பநிலையில் ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க வீதம் ஓரலகு கனவளவில் உள்ள தாக்கிமூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான மோதல்களின் எண்ணிக்கையால் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. எனவே அதன் செறிவு பொதுவாகத் தாக்குத் திணிவு எனக் (அழைக்கப்படுகிறது) குறிப்பிடப்படுகிறது.

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்



திணிவுத் தாக்க விதிக்கு இணங்க

முற்புறத் தாக்க வீதம் $R_f = k_f [A] [B]$

பின்புறத் தாக்க வீதம் $R_r = k_r [C] [D]$

[A], [B], [C], [D] ஆகியன சமநிலையில் முறையே A, B, C, D ஆகியவற்றின் மூலர்ச்செறிவுகள் ஆகும். $K_f = K_r$ ஆகியன முறையே முற்புற, பின்புறத் தாக்கங்களின் தாக்கவீத மாறிலிகள் சமநிலையில்

$$k_f [A] [B] = k_r [C] [D]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

என நாம் எழுதலாம்.

திணிவுத் தாக்க விதிக்கு இணங்க

எந்தக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிலும் k_f , k_r மாறிலிகள் என்பதால் $\frac{k_f}{k_r}$ ஒரு மாறிலியாகும் $\frac{k_f}{k_r}$ விகிதம் சமநிலை மாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது மற்றும் இது k_c குறியீட்டினால் குறிப்பிடப்படுகின்றது. 'c' என்னும் கீழ் எழுத்துக் குறியீடு தாக்கிகளின் விளைவுகளின் செறிவு அடிப்படையில் மதிப்பிடப்படுகிறது என்பதையும் குறிக்கிறது.

சமன்பாட்டை (1) பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$k_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

அதாவது மாறா வெப்பநிலையில் மீளும் தாக்கமொன்று சமநிலையில் இருக்கும்போது, ஒரு குறிப்பிட்ட தாக்கிகளின் விளைவுகளின், செறிவுகளின் விகிதம் ஒரு மாறாத பெறுமானத்தை அல்லது மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. k_c (சமநிலை மாறிலி)

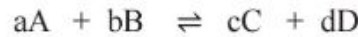
2.1.4 ஒரு தாக்கத்துக்கான சமநிலை விதி, சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை

உதாரணமாக NO_2 மற்றும் N_2O_4 வாயுக்களின் ஆரம்ப செறிவுகளை மாற்றுவதன் மூலம் 25°C யில் $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ தொகுதிக்குச் செய்யப்பட்ட பரிசோதனை தரவின் பகுப்பாய்வு சுவாரஸ்யமான கோலத்தைக் காட்டுகின்றது. சமநிலைச் செறிவு தரவின் பகுப்பாய்வின் $[\text{NO}_2(\text{g})] / [\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]$ விகிதம் எழுமாறான மதிப்புக்களைக் கொடுத்தாலும் $[\text{NO}_2(\text{g})]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]$ விகிதம் கிட்டத்தட்ட நிலையான / மாறாத பெறுமானங்களின் மதிப்பை அளிக்கின்றது.

$$k_c = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}$$

k_c கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலி

இதேபோன்று ஒத்தவகையான பெறுபேறுகள் அவதானிக்கப்பட்டன. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ தாக்கத்துக்கு $[\text{HI}]_2 / [\text{H}_2][\text{I}_2]$ என்ற விகிதம் ஒரு மாறிலி. பல சமநிலைத் தொகுதிகளில் கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில் இந்த வகை கண்டுபிடிக்கப்பட்டமையால் ஒரு தாக்கத்தின் சமநிலை கோவைக்கு ஒரு பொதுவான வடிவத்தைப் பெறலாம்.



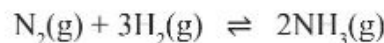
தாக்கி இனங்கள் A, B, C, D ஆகியவற்றின் பீசமான குணகங்கள் முறையே a, b, c, d யாக இருக்கும்போது

$$k_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

k_c = சமநிலை மாறிலி, சமநிலை மாறிலியின் பொதுவான வரைவிலக்கணத்தைப் பின்வருமாறு கூறலாம்.

சமன் செய்த சமன்பாட்டிலுள்ள ஒவ்வொரு விளை பொருளின் சமநிலைச் செறிவு அவற்றின் பீசமான குணகத்தால் வலுவேற்றப்பட்ட பெருக்கத்தைத் தாக்கிகளின் சமநிலைச் செறிவை அவற்றின் பீசமான குணகத்தால் வலுவேற்றப்பட்ட பெருக்கத்தால் வகுக்கப்படும்பொழுது பெறப்படுவதாகும்.

உதாரணமாக, பின்வரும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையைக் கருதுங்கள்.



$$k_c = \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3}$$

நாம் இவ் இரசாயனத் தாக்கத்தைப் பின்முகத் திசையில் எழுதினால் புதிய சமநிலை மாறிலிக்கான கோவை முதலாவதன் தலைகீழானதாக அமையும். அத்துடன் புதிய சமநிலை மாறிலி முதலாவதான சமநிலைமாறிலியின் தலைகீழாகும். $K_c \neq K_c$. வேறுபடுத்துவது

$$K_c' = \frac{[N_2(g)][H_2(g)]^3}{[NH_3(g)]^2} = \frac{1}{K_c}$$

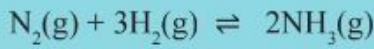
K_c , K_c' வெவ்வேறு எண்பெறுமானங்களைக் கொண்டிருப்பதால் சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தைக் குறிப்பிடும் போது இரசாயனச் சமன்பாட்டின் வடிவத்தைக் குறிப்பிடுவது முக்கியம். மேலும் சமநிலை மாறிலியின் கோவையில் உள்ள ஒவ்வொரு இனத்தின் பௌதீகநிலை கோவையில் காட்டப்பட்டுள்ளது போன்று காட்டப்பட வேண்டும்.

உதாரணம் 2.1

ஒரு சமநிலைக் கலவைக்குப் பின்வரும் அளவீடுகள் அளக்கப்பட்டன. 500 K இல் $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, $[N_2] = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[H_2] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

மற்றும் $[NH_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

முற்புற பிற்புறத் தாக்கங்கள் இரண்டிற்கும் சமநிலை மாறிலிகளை 500 K இல் கணியுங்கள்.



$$K_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$$

$$K_c = \frac{(2 \times 10^{-3})^2 (\text{mol dm}^{-3})^2}{(3 \times 10^{-2}) (4 \times 10^{-2})^3 (\text{mol dm}^{-3})^4} = 2.083 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$$

$$K_c' = \frac{[N_2(g)][H_2(g)]^3}{[NH_3(g)]^2} = \frac{(3 \times 10^{-2}) (4 \times 10^{-2})^3 (\text{mol dm}^{-3})^4}{(2 \times 10^{-3})^2 (\text{mol dm}^{-3})^2}$$

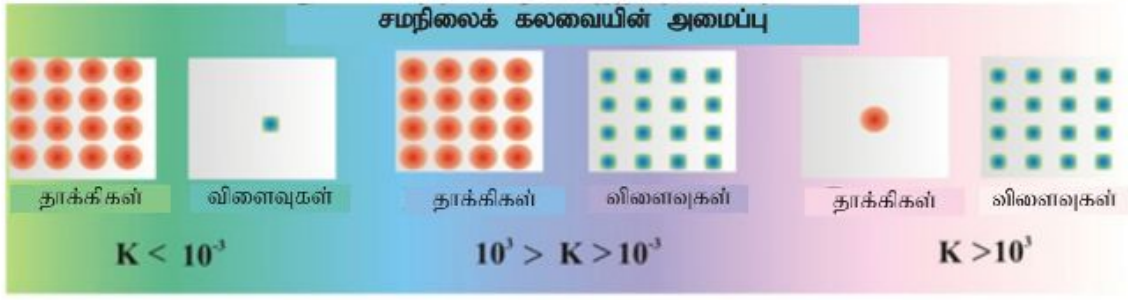
$$\text{அல்லது} = 0.48 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{2.083 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6} = 0.48 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

குறிப்பு : சமநிலை மாறிலி ஒரு தாக்கத்திற்கு இரண்டு எதிர் திசைகளில் வரையறுக்கப்படும் போது சமநிலை மாறிலியின் அளவிலும் அலகுகளிலும் ஏற்படும் மாற்றத்தை பார்க்க. ஒரு தாக்கத்தைப் பின்முகமாக எழுதும்போது அத்தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி, முதலாவதாக எழுதப்பட்ட அத்தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலியின் தலைகீழ் ஆகும்.

2.1.5 தாக்கத்தின் அளவு

K (K_c அல்லது K_p வாயு அவத்தைச் சமன்பாடுகளுக்குப் பயன்படும்) 1 ஐவிட மிக அதிகமாக இருப்பின் ($K \gg 1$) சமநிலை வலதுபுறமாக இருக்கும், விளைவுகள் உருவாவதற்குச் சாதகமாக அமையும். அதாவது விளைவுகளின் செறிவு தாக்கிகளின் செறிவை விட உயர்வாக இருக்கும். மறுதலையாகச் சமநிலை மாறிலி 1 ஐ விடச் சிறிதாக இருப்பின் (அதாவது $K \ll 1$) சமநிலை இடதுபுறமாகவும், தாக்கிகள் உருவாவதை ஆதரிக்கிறது. அதாவது தாக்கிகளின் செறிவு விளைவுகளை விட உயர்வாக இருக்கும். பெரும்பாலான தாக்கங்கள் 1000 முதல் 0.001 ($10^3 \geq K \geq 10^{-3}$) வரை சமநிலை மாறிலிகளைக் கொண்டுள்ளன. அவை மிகப்பெரியவை அல்லது மிகச் சிறியவை அல்ல. சமநிலையில் இத்தொகுதிகள் குறிப்பிடத்தக்க அளவு விளைவு, தாக்கி இரண்டினையும் கொண்டிருக்கும். தாக்கிகளிலிருந்து விளைவுகளையும் விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளையும் உருவாக்கும் போக்கு வலுவானது அல்ல என்பதை இது குறிக்கிறது.



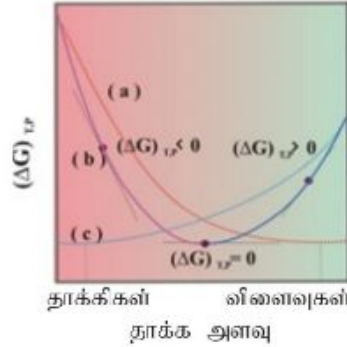
உரு 2.4 தாக்கத்தின் அளவு, சமநிலைத் தானம் என்பவற்றின் பிரதிநிதித்துவம்

உரு 2.4 K இன் பெறுமானத்திற்கும் தாக்கிகள் $\rightleftharpoons$ விளைவுகள் எனத் தரப்படும் பொதுத்தாக்கத்தின் தாக்கிகள், விளைவுகளின் சமநிலை சார் செறிவுகளுக்கிடையிலான விகிதத்திற்கும் இடையிலான தொடர்பைக் கருக்கமாகத் தருகிறது. ஏனெனில் ஒரு தாக்கத்தின் இயக்கவியலுக்கும் தாக்கிகளினதும் விளைவுகளதும் சமநிலைச் செறிவிற்குமிடையில் நேரடித்தொடர்பு உண்டு $k_f \gg k_r$

ஒரு பெரிய எண், அத்துடன் சமநிலையில், விளைவுகளின் செறிவு ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றது. இந்த அடிப்படையில் இது ஒரு மீளாத்தாக்கமாகும். எதிர்மறையாக $k_r \ll k_f$ ஒரு சிறிய எண் எனின்

எழுதப்பட்டதுபோன்று தாக்கம் எந்தவொரு விளைவையும் உருவாக்கவில்லை. $k_f \approx k_r$ க் கொண்ட தொகுதி விளைவுகள், தாக்கிகள் இரண்டையும் கணிசமான செறிவில் கொண்டிருக்கும். அதாவது

- $K_c > 10^3$ விளைபொருட்கள் தாக்கிகளிலும் பெருமளவில் இருக்கும் K_c மிகப்பெரிதாக இருந்தால் தாக்கம் கிட்டத்தட்ட நிறைவடைகின்றது.
- $K_c < 10^3$ தாக்கிகள் விளைவுகளிலும் பெருமளவில் இருக்கும். K_c மிகச் சிறிதாக இருந்தால் தாக்கம் அரிதாகவே நடைபெறுகின்றது.
- $10^3 \geq K_c \geq 10^{-3}$ குறிப்பிடத்தக்களவு தாக்கிகள், விளைவுகள் உள்ளன.



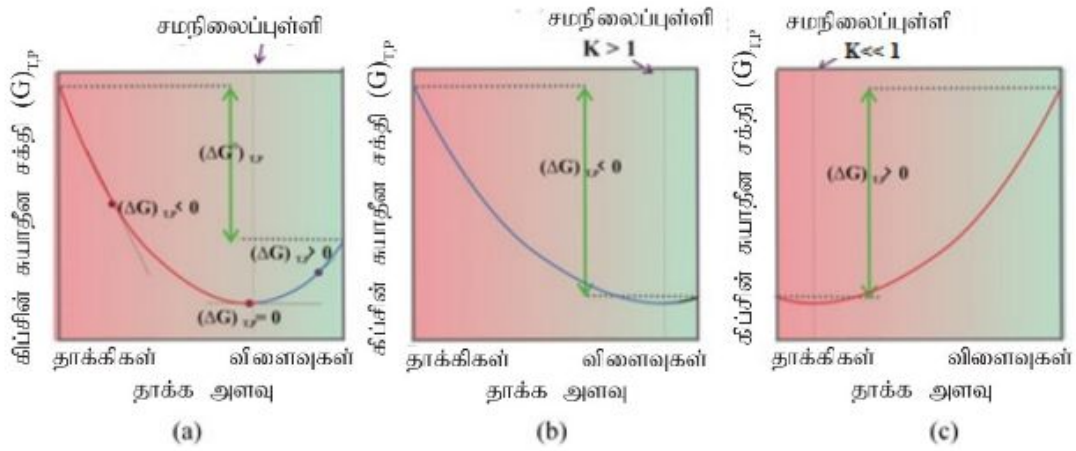
உரு 2.5 கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை அழுக்கத்தில் சமநிலையில் குறைந்தபட்ச கிப்ஸ் தொழிற் பாட்டை நோக்கித் தன்னிச்சையான தாக்கத்தின் பிரதிநிதித்துவம், தாக்கம் நடைபெறும்பொழுது கிப்ஸ் தொழிற்பாட்டின் சாய்வு மாற்றமடையும். சமநிலைப் புள்ளி பூச்சியச் சாய்வுக்கு ஒத்திருக்கிறது.

இந்நிலையை புரிந்துகொள்ளப் படம் 2.4 இல் பயன்படுத்தப்படும் எளிய விளக்கத்துக்குத் கூடுதலாக, இந்தச் சமநிலை எண்ணக்கரு அலகு 05 இல் விபரிக்கப்பட்ட வெப்ப இரசாயன அறிவை கொண்டு தாக்கங்களின் தன்னிச்சையை விளக்கலாம்.

உரு 2.5 வளைவு (a) சமநிலையின் நிலை விளைவுகளுக்குக் கிட்டவாக இருக்கிறது என்பதையும் ஏறத்தாழ முற்றுப்பெறுகின்றது என்பதையும், அப்போது கிப்ஸ் சக்தி வேறுபாடு $(\Delta G)_{T,P} < 0$ என்பதையும் குறிக்கின்றது. வளைவு (b) தாக்கிகள் விளைவுகள் இரண்டையும் குறிப்பிடத்தக்க அளவுகளில் கொண்ட சமநிலையின் நிலையைக் குறிக்கிறது, மற்றும் $(\Delta G)_{T,P} = 0$ வளைவு (c) ல் சமநிலையின் நிலை தாக்கிகளுக்கு அண்மையில் இருக்கிறது. அங்கே $(\Delta G)_{T,P} > 0$ அல்லது தாக்கி சுயாதீனமானதன்று.

குறிப்பு : இங்கு $(\Delta G)_{TP}$ குறிப்பது ஒரு மூலக்குரிய சுயாதீனச் சக்தி மாற்றத்தின் பெறுமானத்தையாகும். $(\Delta G)_{TP} / \Delta n$ எனினும் ஒரு தரப்பட்ட தாக்கத்திற்கு $(\Delta G)_{TP} = \Delta H - T \Delta S$ தருவது முற்றான தாக்கத்திற்கான நியம சுயாதீனச் சக்தி மாற்றத்தையாகும். (i.e ΔG^0_r) பொதுவாக ஒரு தாக்கத்தின் ΔG_r ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், $\Delta G_r = \Delta G^0_r + RT \ln Q$ இனால் தரப்படுகின்றது. சமநிலையில் $\Delta G_r = 0$ என எங்களுக்குத் தெரியும். இது எந்தத் தாக்கமும் அதற்கே உரித்தான (சிறப்பியல்பான) ΔG_r பெறுமானத்தை உடையது என்பதை எடுத்துக் காட்டுகின்றது. அதாவது ஒரு தாக்கத்திற்கு ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், $\Delta G^0_r \neq 0$ அல்லது $\Delta G^0_r = -RT \ln K$ ஆகும். (இச்சமன்பாடு க.பொ.த (உ/த) பரீட்சையில் பரீட்சிக்கப்பட மாட்டாது)

உரு 2.5 விளக்கத்தைப் பின்வரும் மூன்று வரைபடங்களால் 2.6 ஆல் குறிக்கலாம். தன்னிச்சையாக நடைபெறும் இரசாயனத் தாக்கங்கள், நிறைவுபெறும் தாக்கங்கள், ஒருபோது தாக்கம் நடைபெற்று விளைவைக் கொடுக்காத தாக்கங்களில் ஏற்படும் கிப்ஸ் சக்தி மாற்றத்தைப் பற்றி நன்கு புரிந்துகொள்ள உரு 2.6 உதவுகிறது.



உரு 2.6 விபரங்கள் (a) 1 கிப்ஸ் சுயாதீன சக்தி மாறுபாடு தன்னிச்சையான போக்குடைய தாக்கக் கலவை அமைப்புடன் (b) முற்றுப்பெறும் ஒரு தாக்கத்தின் சமநிலைப்புள்ளி விளைவுக்கு அண்மையாக உள்ளது. ($K > 1$) (c) ஒரு போதும் முற்றுப்பெறாத தாக்கம் அல்லது விளைவுகளை உருவாக்கும் போக்கு இல்லாத தாக்கம், அதன் சமநிலைப்புள்ளித் தாக்கிகளுக்கு மிக அண்மையில் உள்ளது ($K \ll 1$)

உரு 2.6 இலிருந்து நாம் குறித்துக் கொள்வது சமநிலைப் புள்ளி அல்லது விளைவுகளுக்கு அல்லது தாக்கிகளுக்கு எவ்வளவு அண்மையில் தாக்கம் இருக்கும் என்பது ΔG இன் பெறுமானத்தினாலும் குறியீட்டினாலும் வரையறுக்கப்படும்.

$\Delta G_r < 0$ விளைவுகள் சாதகமாகும்

$\Delta G_r \approx 0$ தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகள் சாதகமாக இல்லை, தொகுதி சமநிலையில் உள்ளது.

$\Delta G_r > 0$ தாக்கிகள் சாதகமாகவுள்ளது.

2.1.6 வெவ்வேறு வடிவிலான சமநிலை மாறிலிக் கோவைகள்

இரசாயனவியல் ரீதியாகச் சமமான ஆனால் வேறுபட்ட வடிவங்களைக் கொண்ட சமன்பாடுகளை எழுதும்போது சமநிலை மாறிலியின் கோவை, சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானம் / அளவு இரண்டும் வேறுபட்டதாகவுள்ளது.

உதாரணமாக $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ உடனான தாக்க சமன்பாட்டிற்கான சமநிலை மாறிலி K எனவும் $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 1/2 \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ந்கான சமன்பாட்டிற்குச் சமநிலை மாறிலி K'' எனவும் கருதினால் நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K = \frac{[N_2O_4(g)]}{[NO_2(g)]^2}$$

$$K'' = \frac{[N_2O_4(g)]^{1/2}}{[NO_2(g)]}$$

எனவே K'' ந்கும் K க்குமான தொடர்பு $K'' = (K)^{1/2}$ எனக் காணலாம். அத்துடன் திணிவு தாக்க விதிப்படி, சமநிலை மாறிலியில் காணப்படும் ஒவ்வொரு செறிவுப் பதமும் பீசமான குணகத்திற்குச் சமமான வலுவால் உயர்த்தப்படுகிறது. நீங்கள் ஒரு இரசாயனச் சமன்பாட்டை இரட்டிப்பாக்கினால் அதற்குரிய சமநிலை மாறிலி முதலாவதின் வர்க்கமாக இருக்கும் மற்றும் நீங்கள் சமன்பாட்டை மூன்று மடங்காக்கினால் சமநிலை மாறிலி முதலாவதின் கனமான மதிப்புடையதாக இருக்கும். பொதுவாக ஒரு சமன்செய்த சமன்பாட்டில் உள்ள அனைத்துக் குணகங்களையும் (n ஆல் பெருக்கப்பட்டால், பின்னர் புதிய சமநிலை மாறிலி, n வது வலுவால் உயர்த்தப்பட்ட முதலாவதான சமநிலை மாறிலி ஆகும்.

உதாரணம் 2.2

800 K இல் $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ என்னும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி 0.25 ஆகும். 800 K இல் $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ எனும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி யாது?

விடை

$$K = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$$

$$K'' = \frac{[NH_3(g)]}{[N_2(g)]^{1/2}[H_2(g)]^{3/2}} = K^{1/2} = (0.25)^{1/2} = 0.50$$

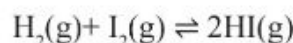
2.1.7 வாயுத் தொகுதிகளில் சமநிலை மாறிலி

இதுவரை நாம் தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலியைத் தாக்கிகள், விளைவுகளின் மூலச் செறிவின் அடிப்படையில் கூறியுள்ளோம். அத்துடன் குறியீடு K_c ஐப் பயன்படுத்தினோம். வாயுக்கள் ஈடுபடும் தாக்கங்களுக்குப் பகுதி அழுக்கங்களின் அடிப்படையில் சமநிலை மாறிலியை வெளிப்படுத்துவது மிகவும் வசதியானது. மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு வாயுவின் அழுக்கம் P வாயுவின் mol dm^{-3} செறிவுடன் நேரடித் தொடர்புடையது என எமக்குத் தெரியும். அதாவது $P = (n/V)RT$ அல்லது $P = CRT$ எனவே $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, என்ற சமநிலைக்கு, நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_p = \frac{(P_{NO_2(g)})^2}{(P_{N_2O_4(g)})}$$

$P_{NO_2(g)}$, $P_{N_2O_4(g)}$ ஆகியன $NO_2(g)$, $N_2O_4(g)$ ஆகியவற்றின் சமநிலைப் பகுதி அழுக்கங்கள் (Pa

இல்) ஆகும். (K_p) ல் உள்ள கீழ் எழுத்துச் சமநிலைச் செறிவுகள் அழுக்கத்தின் அடிப்படையில் வெளிப்படுத்தப்படுகிறது என்பதைக் குறிக்கும். பொதுவாக K_c , K_p க்கு எப்போழுதும் சமமானது அல்ல, தாக்கிகள் விளைவுகளின் பகுதி அழுக்கங்கள் அவற்றின் mol dm^{-3} ல் வெளிப்படுத்தப்படும் செறிவுகளுக்குச் சமமானவை அல்ல. ஒரு குறித்த வெப்பநிலையில் K_p மற்றும் K_c க்குமிடையில் ஒரு எளிய உறவு இருக்க முடியும். முதலில் வாயு நிலையில் இருக்கும் பின்வரும் சமநிலையைக் கருத்தில்கொள்வோம்.



நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_c = \frac{[\text{HI(g)}]^2}{[\text{I}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]}$$

$$K_p = \frac{(P_{\text{HI(g)}})^2}{(P_{\text{H}_2(\text{g})})(P_{\text{I}_2(\text{g})})}$$

$P = CRT$ என்ற தொடர்பைப் பியோகிக்கும்பொழுது $P_{\text{HI(g)}} = [\text{HI(g)}] RT$, $P_{\text{H}_2(\text{g})} = [\text{H}_2(\text{g})] RT$, $P_{\text{I}_2(\text{g})} = [\text{I}_2(\text{g})] RT$ இதன் K_p கோவையில் பிரதியிடும்பொழுது,

$$K_p = \frac{(P_{\text{HI(g)}})^2}{(P_{\text{H}_2(\text{g})})(P_{\text{I}_2(\text{g})})} = \frac{[\text{HI(g)}]^2(RT)^2}{[\text{I}_2(\text{g})](RT)[\text{H}_2(\text{g})](RT)} = \frac{[\text{HI(g)}]^2(RT)^{(2-2)}}{[\text{I}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]} = K_c$$

இவ் உதாரணத்தில் K_p , K_c அதாவது இரு சமநிலை மாறிலிகளும் சமம் எனினும், எப்போதும் உண்மையானதல்ல உதாரணமாக $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

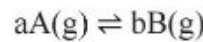
$$K_c = \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3} \quad K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3(\text{g})})^2}{(P_{\text{N}_2(\text{g})})(P_{\text{H}_2(\text{g})})^3}$$

வாயுக்கள் இலட்சிய நடத்தையுடையதாயின்

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2(RT)^2}{[\text{N}_2(\text{g})](RT) [\text{H}_2(\text{g})]^3(RT)^3} \\ &= \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2(RT)^{2-4}}{[\text{N}_2(\text{g})] [\text{H}_2(\text{g})]^3} \\ &= \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2(RT)^{-2}}{[\text{N}_2(\text{g})] [\text{H}_2(\text{g})]^3} \end{aligned}$$

எனவே, $K_p = K_c (RT)^{-2}$ என எழுதலாம்.

மேற்கண்ட இரு உதாரணங்களிலிருந்தும் பெறப்பட்ட தோற்றத்துடன், நாம் வாயு அவத்தைத் தாக்கத்திற்கு ஒரு பொதுவான மாறிலியைக் கருதுவோம்.



$$K_c = \frac{[\text{B(g)}]^b}{[\text{A(g)}]^a}, K_p = \frac{(P_{\text{B(g)}})^b}{(P_{\text{A(g)}})^a}$$

இங்கே P_A, P_B முறையே A, B ஆகியவற்றின் பகுதி அழுக்கங்கள் மூடிய கொள்கலன் $V \text{ dm}^3$ T (K), வெப்பநிலையில் இலட்சிய வாயு நடத்தையைக் கருதினால்

$$P_A V = n_A RT \quad \text{அத்துடன்} \quad P_B V = n_B RT$$

ஆகவே நாம் எழுதலாம்

$$P_A = C_A RT \quad \text{மற்றும்} \quad P_B = C_B RT, \quad C_A \quad \text{மற்றும்} \quad C_B \quad \text{ஆகியவை} \quad \text{mol dm}^{-3} \quad \text{இல் கூறப்படும்போது}$$

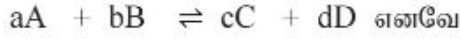
$$P_A = [A]RT \quad \text{மற்றும்} \quad P_B = [B]RT \quad \text{மேலேயுள்ள} \quad K_p \quad \text{க்கான கோவையில் பிரதியிடும்போது}$$

$$K_p = \frac{([B]RT)^b}{([A]RT)^a} = \frac{[B]^b}{[A]^a} (RT)^{b-a} = K_c (RT)^{b-a}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \Delta n = b - a$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

சுருக்கமாக நாம் ஒரு தாக்கத்திற்கு K_p க்கும் K_c க்குமிடையிலான தொடர்பைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn = வாயு விளைபொருட்களின் மூல்களின் எண்ணிக்கை - வாயு தாக்கிகளின் மூல்களின் எண்ணிக்கை

பொதுவாக $K_p \neq K_c$ மேலே காட்டப்பட்டுள்ளபடி சிறப்பு மாதிரிகள் உதாரணங்கள் தவிர $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ தொகுதியில் $\Delta n = 0$.

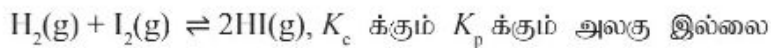
குறிப்பு : சமநிலை மாறிலிக்கு அலகு சேர்த்துக்கொள்ளாதது பொதுவான நடைமுறையாகும். வெப்ப இயக்கவியலில் K க்கு அலகுகள் இல்லை என வரையறுக்கப்படுகிறது. ஏனெனில் ஒவ்வொரு செறிவு (*molarity*) அல்லது அழுக்கம் (*atm/Pa*) ஆகிய கலைச்சொற்கள் உண்மையில் ஒரு நியம பெறுமானத்திற்கான விகிதம். இது 1 mol dm^{-3} அல்லது $1 \text{ atm}/101325 \text{ Pa}$ ($\sim 100 \text{ kPa}$) ஆகும். இந்தச் செயல்முறை அனைத்து அலகுகளையும் நீக்குகின்றது. ஆனால் செறிவு அல்லது அழுக்கம் ஆகியவற்றின் எண்களுக்குரிய பகுதிகளை மாற்றாது. இதன் விளைவாக k க்கு அலகுகள் இல்லை

எனினும், ஒவ்வொரு செறிவு (மூலர்த்திறன்) அல்லது அழுக்கம் (*atm/Pa*) என்னும் பதம் நியமப் பெறுமானத்திற்குரிய விகிதமாக இல்லாது இருப்பின் இந்தச் செயல்முறை சமநிலைமாறிலிகளுக்குரிய அலகுகளைத் தரும்.

அதாவது தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் நியம நிலைகள் குறிப்பிடப்பட்டால் சமநிலைமாறிலிகளைப் பரிமாணமற்ற அளவுகளாகத் தெரிவிக்கலாம் / வெளிப்படுத்தலாம். தூய வாயுவுக்கு, நியம நிலை ($1 \text{ Bar} = 1 \text{ atm}, 100 \text{ kPa}$). ஆகவே நியம நிலையில் 400 kPa அழுக்கத்தை $400 \text{ kPa}/100 \text{ kPa} = 4$ என வெளிப்படுத்துகிறது. இது பரிமாணமற்ற எண் ஒரு கரைசலில் ஒரு கரையத்திற்கு நியம நிலை (C^θ) 1 mol dm^{-3} ஆகும். எல்லாச் செறிவுகளையும் இது சார்பாக அளவிட முடியும். அனைத்துச் செறிவுகளையும் இது சார்பாக அளவிட முடியும். அதற்குச் சமநிலை மாறிலியின் எண் பெறுமானம் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட நியம நிலையைப் பொறுத்தது. சமநிலை மாறிலிகள் பரிமாணமற்ற / அலகு இல்லாத அளவுகளாகக் கருதப்பட்டாலும், நியம நிலை குறிப்பிடப்படாவிடின் இப்பாடத்தில் நாம் செறிவுகள் மற்றும் அழுக்கங்களை அந்தந்த அலகுகளுடன் கருதுகிறோம்.

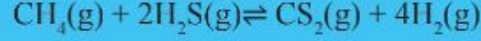
செறிவுகளை mol dm^{-3} இல் பிரதியிடுவதன் மூலம் சமநிலைமாறிலி K_c ஐ கணக்கிடலாம். அத்துடன் பகுதி அழுக்கங்களை **Pa, kPa, bar** அல்லது **atm** இல் பிரதியிடுவதன் மூலம் K_p ஐக் கணக்கிடலாம். சமநிலை மாறிலி கோவையில் வகுக்கும் எண் வகுக்கப்படும் எண் இரண்டினதும் அடுக்குகள் சமமாக இல்லாவிடின் சமநிலை மாறிலியின் அலகுகள் மூலர்த்திறன் அல்லது அழுக்கத்தின் அடிப்படையில் விளைகிறது.

பின்வரும் தாக்கங்களுக்கு,



உதாரணம் 2.3

மெதேன் வாயு (CH_4) ஐதரசன் சல்பைட்டு வாயுவடன் 1000 K ல் தாக்கம் புரிந்து H_2 வையும் காபன் இருசல்பைட்டையும் கொடுக்கின்றது.



சமநிலைக் கலவையில் பகுதி அழுக்கங்கள் 1000 K இல் CH_4 வின் $0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$, கச் CS_2 வின் CH_4 , $0.25 \times 10^5 \text{ Pa}$, H_2 இன் H_2S , $0.52 \times 10^5 \text{ Pa}$, CS_2 இன் மற்றும் $0.10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 1000 K இல் K_p , K_c இன் பெறுமானங்கள் என்ன?

விடை

$$K_p = \frac{(P_{\text{H}_2(\text{g})})^4 (P_{\text{CS}_2(\text{g})})}{((P_{\text{CH}_4(\text{g})}) (P_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})})^2)} = \frac{(0.1 \text{ Pa})^4 (0.52 \text{ Pa})}{(0.20 \text{ Pa}) (0.25 \text{ Pa})^2} \quad (1.0 \times 10^5 \text{ Pa})^2$$

$$= 4.2 \times 10^{-3} \times 10^{10} \text{ Pa}^2 = 4.2 \times 10^7 \text{ Pa}^2$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = 5 - 3 = 2$$

$$\text{ஆகவே, } K_p = K_c (RT)^2 \quad K_c = \frac{K_p}{(RT)^2}$$

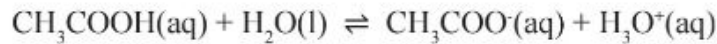
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^2} = \frac{(4.2 \times 10^7 \text{ Pa}^2)}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 1000 \text{ K})^2} = \frac{(4.2 \times 10^7 10^{-3}) \text{ J dm}^{-3})^2}{(8314 \text{ J mol}^{-1})^2}$$

$$= 6 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

எவ்வாறாயினும் பகுதியழுக்கங்கள் P/P^0 என வரையறுக்கப்பட்டால், இங்கே P^0 நியம அழுக்கம் 1 atm அல்லது $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ க்கு நாம் பெறுவது

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{g})}}{P^0}\right)^4 \left(\frac{P_{\text{CS}_2(\text{g})}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{\text{CH}_4(\text{g})}}{P^0}\right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}}{P^0}\right)^2} = \frac{(0.1)^4 (0.52)}{(0.20) (0.25)^2} = 4.2 \times 10^{-3}$$

அசற்றிக் அமிலத்தின் அயனாக்கத்தை நீரில் மற்றொரு ஏகவினமான சமநிலைக்கு ஓர் உதாரணமாகக் கருதுக.



சமநிலை மாறிலி

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})] [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})] [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}$$

இலகு திரவ நீர் $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ தாக்கத்திற்கான ஒரு ஊடகமாக உள்ளது. 1 dm^3 (1 L , அல்லது 1000 g நீரில் $\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}}$) அல்லது 55.5 மூல் நீர் உண்டு. எனவே நீரின் செறிவு அல்லது $[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$

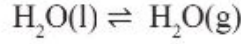
55.5 mol dm^{-3} ஆகும். நீர்க் கரைசலில் உள்ள மற்றைய இனங்களின் செறிவுடன் (பொதுவாக 1 mol dm^{-3} அல்லது அதனிலும் சிறிது) ஒப்பிடும்பொழுது நீரின் செறிவு ஒரு பெரிய அளவு அத்துடன் நீரின் செறிவு தாக்கம் நடைபெறும் பொழுது மாற்றமடைவதில்லை என எடுகோள் எடுக்கலாம். எனவே $[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ ஒரு மாறிலி எனக் கருதலாம். ஆகவே சமநிலை மாறிலியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})][\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}$$

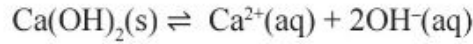
இங்கு $K_c = K'_c [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$

2.1.8 பல்லினச் சமநிலை

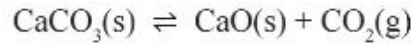
ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அவத்தையைக் கொண்ட சமநிலைத் தொகுதி பல்லினச் சமநிலை என்று அழைக்கப்படுகிறது. ஒரு மூடியகொள்கலனில் நீராவிக்கும் திரவ நீருக்குமிடையிலான சமநிலை ஒரு பல்லினச் சமநிலைக்கு உதாரணமாகும்.



இவ் உதாரணத்தில் ஒரு வாயு அவத்தையும் ஒரு திரவ அவத்தையும் உண்டு. அதே போன்று, ஒரு திண்மத்திற்கும் அதன் நிரம்பிய கரைசலுக்குமிடையில் பல்லினச் சமநிலை உள்ளது.



பல்லினச் சமநிலை பெரும்பாலும் தூய திண்மங்களைபோ அல்லது திரவங்களைபோ உள்ளடக்கின்றது. தூய திண்மம் அல்லது திரவம் சம்பந்தப்பட்ட பல்லினச் சமநிலைக்கான சமநிலைக் கோவைகளில் தூய திண்மம் அல்லது தூய திரவத்தின் மூலர்ச்செறிவு ஒரு மாறிலியை நாம் எளிமைப்படுத்தலாம். (அதாவது இருக்கும் பதார்த்தத்தின் அளவைச் சார்ந்திருப்பதில்லை) கல்சியம் காபனேற்றின் வெப்பப்பிரிகை பல்லின இரசாயனச் சமநிலைக்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகக் கருதுவோம்.



சமன்பாட்டின் பீசமானத்தை கருதும்போது,

$$K'_c = \frac{[\text{CaO}(\text{s})][\text{CO}_2(\text{g})]}{[\text{CaCO}_3(\text{s})]} \quad \text{என எழுதலாம்}$$

ஏனெனில் தூய திரவங்கள் மற்றும் தூய திண்மங்களின் மூலர்ச் செறிவுகள் வெப்பநிலையுடன் பொதுவாக பெரிதும் வேறுபடுவதில்லை. வெப்பநிலையுடன் அவற்றின் செறிவுகள் மாறிலிகளாகக் கருதப்படுகின்றன, இது தூய திரவங்கள் அல்லது தூய திண்மங்கள் ஈடுபடும் சமநிலை மாறிலியின் கோவையை எளிதாக்குகின்றது. தூய திண்மங்களுக்கும் அல்லது தூய திரவங்களுக்கும் குறிகாட்டும் (மாட்டேற்று) நிலைகள் 100kPa / 1 atm இல் உறுதியான வடிவங்கள் அவற்றிற்குத் தொழிற்படும் செறிவு (தாக்குதிணிவு) 1 என நியமிக்கப்படுகிறது / கொடுக்கப்படுகின்றது. அதாவது திண்மப் பொருளின் “செறிவு”, அடர்த்தியை போன்று ஒரு செறிவியல்வாகும் மற்றும் பதார்த்தம் எவ்வளவு உண்டு என்பதில் தாங்கியிருப்பதில்லை.

மேலே இருக்கும் உதாரணத்தில் $[\text{CaCO}_3(\text{s})]$ மற்றும் $[\text{CaO}(\text{s})]$ மாறிலிகள் என்பதால், மாற்றியமைக்கப்பட்ட கல்சியம் காபனேற்றுக்கான சமநிலை மாறிலி

$$K_c = [\text{CO}_2(\text{g})]$$

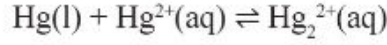
இங்கே
$$K_c = K'_c \frac{[\text{CaCO}_3(\text{s})]}{[\text{CaO}(\text{s})]} \quad \text{ஒரு மாறிலி}$$

இதேபோன்று, நாம் எழுதலாம். $K_p = P_{\text{CO}_2(\text{g})}$

கரைசலில் மேற்கொள்ளப்படும் தாக்கங்களுக்கு, கரைப்பான் சமன் செய்த சமன்பாட்டில் தோன்றும் போது கூட, கரைப்பானின் செறிவு சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையிலிருந்து தவிர்க்கப்படுகிறது. கரைப்பானின் செறிவு பொதுவாகத் தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளின் செறிவை விட மிக அதிகமாக உள்ளது (தூய நீர் ஏறத்தாழ 55.5 mol dm^{-3} அத்துடன் தூய எதனாலுக்கு 17 mol dm^{-3}) இதன் விளைவாகக் கரைப்பானின் செறிவு இரசாயனத் தாக்கங்களின்போது முக்கியமாக மாறிலியாக

உள்ளது. எனவே கரைப்பான் தூய திரவமாகக் கருதப்படுகிறது. ஒரு தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலியின் கோவைகள், தாக்கத்தின்போது கணிசமாக மாறக்கூடிய இனங்களின் செறிவை மட்டுமே கொண்டுள்ளது.

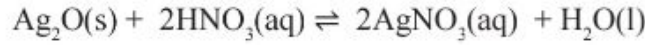
பின்வரும் தாக்கத்தில்



$$K'_c = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Hg}^{2+}(\text{aq})][\text{Hg(l)}]} \text{ என நாம் எழுதலாம்.}$$

$$K_c = \frac{[\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Hg}^{2+}(\text{aq})]} \text{ இங்கே } K_c = K'_c [\text{Hg(l)}]$$

இம்மாதிரியில், K_p க்கான கோவையை எழுதுவது பொருத்தமானதல்ல ஏனெனில் தாக்கிகள் விளைவுகள் எதுவும் வாயு நிலையில் இல்லை. சுருக்கமாக, ஒரு பல்லினச் சமநிலையின் தொகுதிகளில், தூய திண்மம் அல்லது திரவங்கள் சமநிலை உண்டாவதற்கு இருக்கவேண்டும், ஆனால் அவற்றின் செறிவுகள் அல்லது பகுதி அழுக்கங்கள் சமநிலை மாறிலியின் கோவையில் காணப்படுவதில்லை. பின்வரும் தாக்கத்தில் ஒரு திண்மத் தாக்கியும் மற்றும் திரவ நீர் உற்பத்தி செய்யப்படினும், சமநிலைக் கோவை இரண்டையும் கொண்டிருப்பதில்லை.

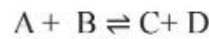


$$K_c = \frac{[\text{AgNO}_3(\text{aq})]^2}{[\text{HNO}_3(\text{aq})]^2}$$

குறிப்பு : சமநிலை மாறிலியின் கோவையிலிருந்து தூய திண்மங்கள் தூய திரவங்கள் மற்றும் கரைப்பான்களின் செறிவுகள் தவிர்க்கப்படுகின்றன. ஏனெனில் அவை சமநிலையடையப் போதுமானதாக இருக்கும்போது அவை தாக்கத்தின்போது குறிப்பிடக்கூடிய அளவில் மாற்றமடைவதில்லை.

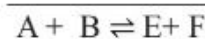
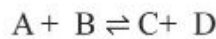
2.1.9 பலபடித்தாக்கங்களுக்குச் சமநிலை மாறிலிக்கான கோவைகள்

முன்பு கற்காத ஒரு தாக்கத்திற்கு அல்லது பல படிகளில் நிகழும் தாக்கத்திற்குச் சமநிலைமாறிலியை அறிந்து கொள்வது அவசியம். அத்தகைய சந்தர்ப்பங்களில் நாம் விரும்பிய தாக்கத்தினைப் பெரும்பாலும் சமநிலை மாறிலிகள் தெரிந்த வேறு தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாக எழுதப்படலாம். அறியப்படாத தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலியைப் பிறதாக்கங்களின் அட்டவணைப்படுத்தப்பட்ட அல்லது கிடைக்கக் கூடிய / மதிப்பீடுகளிலிருந்து கணிக்கலாம் உதாரணமாக $A + B \rightleftharpoons E + F$ என்ற தொகுதியைக் கருதுங்கள் இங்கு முலாவது தாக்கத்தில் C யும் D யும் விளைவாக உண்டாகின்றது. இவ்விளைவுகள் மேலும் தம்மிடையே தாக்கமுற்று E ஐயும் F ஐயும் விளைவாகக் கொடுகின்றன. சமநிலையில் தாக்கங்களுக்கு இரண்டு வெவ்வேறான சமநிலை மாறிலிகளை நாம் எழுதலாம்.



$$K'_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \text{ மற்றும் } K'_c = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

இரண்டு தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகை ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தினை விளைவிப்பதை நாம் காணலாம். எனவே



ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி

$$K_c = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

K_c ஐ K'_c , K''_c ஆகியவற்றின் பெருக்கங்களாக நாம் காணமுடியும்.

$$K'_c K''_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]}$$

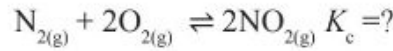
$$K_c = K'_c K''_c$$

குறிப்பு : ஒரு தாக்கத்தை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாக வெளிப்படுத்த முடியுமானால், ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி தனிப்பட்ட தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளின் பெருக்கத்தால் வழங்கப்படுகிறது.

உதாரணமாக 100°C இல் $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ உடன் தாக்கமுற்று $\text{NO}_2(\text{g})$ ஐ கொடுக்கும் தாக்கத்தைக் கருதுவோம். இத்தாக்கம் பொதுவாக இரண்டு வெவ்வேறு படிகளில் நிகழ்கின்றது. முதலாவது தாக்கத்தில் (I) $\text{N}_2(\text{g})$ டன் $\text{O}_2(\text{g})$ தாக்கமுற்று $\text{NO}(\text{g})$ ஐ கொடுக்கின்றது. உருவாகும் $\text{NO}(\text{g})$ பின்னர் மேலும் O_2 டன் தாக்கமுற்று தாக்கம் (II) இல் NO_2 ஐக் கொடுக்கின்றது. செறிவுகள் நியம மூலத்திறன் $C^\circ = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ சார்பாக அளவிடப்படுகின்றது என எடுத்துக்கொள்ளுங்கள்.



தாக்கங்கள் (I) யும் (II) ஐயும் கூட்டும்போது ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்தைக் கொடுக்கின்றது.



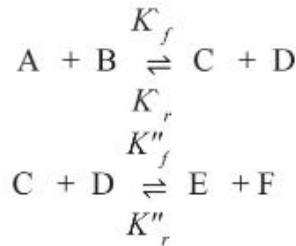
$$K'_c = \frac{[\text{NO}(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{O}_2(\text{g})]} = 2.0 \times 10^{-25} \quad K''_c = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{NO}(\text{g})]^2 [\text{O}_2(\text{g})]} = 6.4 \times 10^9$$

$$K_c \times K''_c = \frac{[\text{NO}(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{O}_2(\text{g})]} \times \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{NO}(\text{g})]^2 [\text{O}_2(\text{g})]} = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{O}_2(\text{g})]^2 [\text{N}_2(\text{g})]} = K_c$$

$$\text{எனவே } K_c = K'_c \times K''_c = (2.0 \times 10^{-25}) (6.4 \times 10^9) = 1.28 \times 10^{-15}$$

குறிப்பு : பலபடித் தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளுக்கிடையிலான தொடர்பை அலகு 11 இல் விபரிக்கப்பட்டுள்ளபடி இரசாயன இயக்கவியலின் கொள்கையிலிருந்தும் புரிந்து கொள்ளலாம்.

மேலே தரப்பட்ட உதாரணம் $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{E} + \text{F}$ ஐ கருதுங்கள் ஒரே தாக்கம் இரண்டு முதன்மை தாக்கங்களுடனான ஒரு பொறிமுறையைக் கொண்டிருத்தல்



$$K'_c = \frac{K_f}{K_r} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad K''_c = \frac{K'_f}{K''_r} = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

$$K'_c K''_c = \frac{K_f}{K_r} \times \frac{K''_f}{K''_r} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \times \frac{[E][F]}{[C][D]} = \frac{[E][F]}{[A][B]} = K_c$$

சுருக்கமாக நினைவில் கொள்ளவேண்டிய முக்கியமான குறிப்புகள் பின்வருமாறு

- சமநிலை மாறிலி ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மாறிலி அல்லது அது வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ளது.
- திண்மத் தாக்கி இனங்களின் செறிவு mol dm^{-3} இல் கூறப்படுகின்றது. வாயு அவத்தையில் உள்ளவற்றின் செறிவுகள் mol dm^{-3} அல்லது Pa (atm) இல் கூறப்படுகிறது.

K_c ஒரு எளிய சமன்பாட்டின் மூலம் K_p யுடன் தொடர்புடையது.

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

- தூய திண்மங்களின் தூய திரவங்களின் செறிவு (பல்லினச் சமநிலையில்) கரைப்பானின் செறிவு (ஒரினச் சமநிலையில்) சமநிலை மாறிலிகளுக்கான கோவைகளில் காணப்படமாட்டா.
- நியம நிபந்தனையைப் பயன்படுத்தப்படும் போது சமநிலை மாறிலி (K_c அல்லது K_p) பரிமாணமற்ற கணியம்.

சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தை எடுத்துக்கூறும்போது, நாம் சமன்செய்த சமன்பாட்டையும் வெப்பநிலையையும் குறிப்பிட வேண்டும்.

- ஒரு தாக்கத்தை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாக வெளிப்படுத்த முடியுமானால் ஒட்டுமொத்தத் தாக்கத்திற்காகச் சமநிலை மாறிலி தனிப்பட்ட தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளின் பெருக்கத்தால் தரப்படுகின்றது.

K இன் பெறுமானம் சமநிலைச் சமன்பாடு எவ்வாறு சமன் செய்யப்பட்டுள்ளது என்பதில் தங்கியுள்ளது.

திணிவுத் தாக்கவிதியின்படி சமநிலைக் கோவையிலுள்ள ஒவ்வொரு செறிவுப் பதமும் சமன் செய்த சமன்பாட்டில் உள்ள பீசமானக் குணகத்திற்குச் சமமான வலுவாக உயர்த்தப்படுகிறது.

நீங்கள் ஒரு இரசாயனச் சமன்பாடு முழுவதையும் இரட்டிப்பாக்கினால் அதனுடன் தொடர்புடைய சமநிலை மாறிலி முதலாவதான பெறுமானத்தின் வர்க்கமாக இருக்கும். நீங்கள் சமன்பாட்டை மூன்று மடங்காகச் செய்தால் சமநிலை மாறிலி ஆரம்பப்பெறுமானத்தின் கனமாக இருக்கும். மற்றும் ஒரு சமன்செய்யாத சமன்பாட்டில் உள்ள குணகங்கள் n ஆல் பெருக்கப்பட்டால், புதிய சமநிலைமாறிலி முதலாவதான சமநிலைமாறிலியை n வது வலுவால் உயர்த்தப்படுவதன் மூலம் பெறப்படும்.

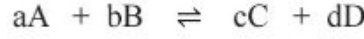
2.1.10 சமநிலை மாறிலியின் அடிப்படையில் தாக்கம் நடைபெறும் திசையை எதிர்வு கூறுதலும் கணிப்பீடுகளும்

அறியப்பட்ட சமநிலைச் செறிவுகளிலிருந்து கொடுக்கப்பட்ட ஒரு தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலியைக் கணக்கிட முடியும் என்பதைக் கண்டோம். சமநிலை வெப்பநிலை மாறாவின் சமநிலை மாறிலி மற்றும் தாக்கங்களின் ஆரம்பச் செறிவும் தரப்பட்டால், சமநிலையில் இருக்கும் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பதார்த்தங்களின் செறிவை நாம் கணக்கிட முடியும். ஒரு தாக்கக் கலவை சமநிலையை அடைவதற்கு எந்தத் திசையில் தாக்கமும் என்பதைக் கணிக்கச் சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானம் எமக்கு உதவுகிறது. அத்துடன் தாக்கிகள், மற்றும் விளைவுகளின் செறிவை சமநிலை அடைந்தவுடன் கணக்கிடவும் உதவும். சமநிலை மாறிலிகளின் இப் பயன்பாடுகள் இந்தப் பிரிவில் ஆராயப்படுகின்றது.

ஒரு தாக்கத்தின் திசையை எதிர்வு கூறுதல்

கொடுக்கப்பட்ட தாக்கம் எந்த ஒரு நிலையிலும் எந்தத் திசையில் இருக்கும் என்பதைக் கணிக்கச் சமநிலை மாறிலி உதவுகின்றது. இந்த நோக்கத்திற்காக, நாங்கள் சமநிலைமாறிலிக் கோவையில் ஆரம்பச் செறிவுகளைப் பிரதியிட்டுத் தாக்க ஈவு Q ஐ கணக்கிடுகிறோம். தாக்க ஈவு Q (Q_c மூலச் செறிவுகளுடன், Q_p பகுதி அழுக்கங்களுடன்) K_c ஐ போலவே வரையறுக்கப்படுகிறது, ஆனால் Q_c இல் இருக்கும் செறிவுகள் சமநிலைப் பெறுமானங்களாக இருக்க வேண்டும் என்பது அவசியமில்லை.

ஒரு பொதுவான தாக்கத்துக்கு,

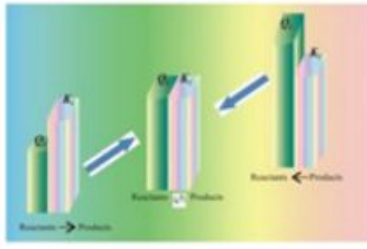


$$Q_c = \frac{[C]_t^c [D]_t^d}{[A]_t^a [B]_t^b}$$

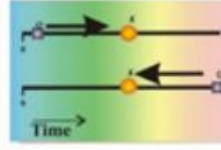
இங்கே கீழ்க்குறியீடு t செறிவு தன்னிச்சையான t நேரத்தில் அளவிடப்படுகிறது, மற்றும் சமநிலையில் இருக்க வேண்டும் என அவசியம் இல்லை என்பதே இதன் அர்த்தமாகும். ஒரு தாக்கத்தின் தாக்க ஈவு Q பயனுள்ளது ஏனெனில் இதன் பெறுமானங்களை K_c யுடன் ஒப்பிடுவதன் மூலம் தாக்கத்தின் திசையை எதிர்வுகூற உதவுகிறது. $Q_c < K_c$ ஐ விடக் குறைவாக ($Q_c < K_c$ இருந்தால் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்படுவதன் மூலம் சமநிலையை நோக்கிய இயக்கம் அதிகரிக்கின்றது. (அதாவது, இங்கு விளையுள் தாக்கம் இடமிருந்து வலமாகச் செல்கின்றது). Q_c யானது K_c ஐ விடப் பெரியதாக இருந்தால் ($Q_c > K_c$) விளைவுகளைத் தாக்கிகளாக மாற்றுவதன் மூலம் சமநிலையை நோக்கிய இயக்கம் குறைகின்றது. (அதாவது, நிகரத் தாக்கம் வலமிருந்து இடமாகச் செல்கிறது). Q_c யானது K_c க்குச் சமமாக இருந்தால் ($Q_c = K_c$) தாக்கம் ஏற்கனவே சமநிலையில் உள்ளது. மேலும் நிகர தாக்கம் ஏற்படாது. இவ்வாறு தாக்கத்தின் திசையைப்பற்றி பொதுவான பொதுமைப்படுத்தல்களை நாம் ஏற்படுத்தமுடியும்.

- $Q_c > K_c$ ஆரம்ப விளைவுகளுக்கும் தாக்கிகளுக்குமிடையிலான செறிவு விகிதம் மிகப்பெரியது சமநிலையை அடைவதற்கு விளைவுகள் தாக்கிகளாக மாற்றப்பட வேண்டும். தொகுதிச் சமநிலை அடைவதற்கு வலமிருந்து இடமாக நகருகின்றது. (விளைவுகள் அழிவடைந்து தாக்கிகளை உருவாக்குகிறது)
- $Q_c = K_c$ ஆரம்பச் செறிவுகள் சமநிலைச் செறிவுகளாக உள்ளன. தொகுதிச் சமநிலையில் உள்ளது.
- $Q_c < K_c$ விளைவுகளின் ஆரம்பச் செறிவுகளுக்கும் தாக்கிகளுக்குமான விகிதம் மிகச் சிறியது. சமநிலையை அடைவதற்குத் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்பட வேண்டும். சமநிலையை அடையத் தொகுதி இடமிருந்து வலமாக நகர வேண்டும். (தாக்கிகள் அழிக்கப்படுகின்றன. விளைவுகள் உருவாகின்றன.)

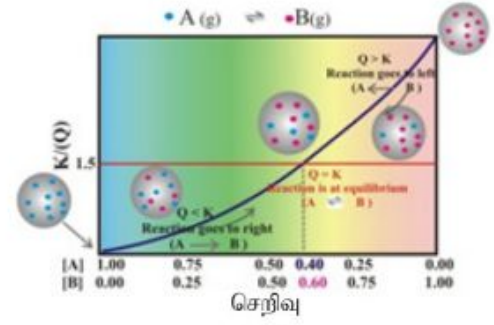
உரு 2.7 ல் காட்டப்பட்டுள்ள கருத்தியல் வரைபடத்தால் இதை விளக்கலாம்.



(a)



(b)



(c)

உரு 2.7 K மற்றும் Q இன் பருமன்களின் (magnitudes) விளக்கத்திற்கான வெவ்வேறு பார்வைகள் (a) K மற்றும் Q இன் பருமன்களை ஒப்பிடுகிறது. (b) எப்படித் தாக்கத்தின் திசை அல்லது சமநிலையின் நிலை Q ன் பருமனுக்கேற்ப நகரும் என்பதைக் காட்டுகின்றது. அத்துடன் (c) வெவ்வேறு நிலைகளில் தாக்கக் கலவையின் அமைப்பை ஒப்பிடுகிறது, எங்கே $Q = K = 1.5$ ஆக இருக்கும்போது தாக்கக்கலவை சமநிலையில் பொருத்தமான எண்ணிக்கையிலான தாக்கி மற்றும் விளைவு மூலக்கூறுகளைக் கொண்டிருக்கும்.

உதாரணம் 2.4

$2A \rightleftharpoons B + C$ தாக்கத்திற்கான K_c இன் பெறுமானம் 2×10^{-3} ஆகும். ஒரு கொடுக்கப்பட்ட நேரத்தில் தாக்கக் கலவையின் அமைப்பு $[A] = [B] = [C] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ஆகும். எத்திசையில் தாக்கம் தொடரும்?

விடை

இத்தாக்கத்திற்கான தாக்க ஈவு Q_c பின்வருமாறு வழங்கப்படுகிறது.

$$Q_c = \frac{[B][D]}{[A]^2}$$

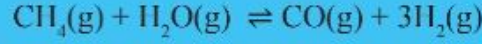
$$= (3 \times 10^{-4})(3 \times 10^{-4}) / (3 \times 10^{-4})^2 = 1$$

$$Q_c > K_c$$

ஆகவே தாக்கம் பிற்திசையில் தொடரும்.

உதாரணம் 2.5

உயர் வெப்பநிலையில் மெதேன் ($\text{CH}_4(\text{g})$) நீராவியுடன் தாக்கம்புரிந்து ஐதரசனையும் காபன் மோனாக்சைட்டையும் பின்வருமாறு உருவாக்கின்றது.



900 K இல் இத்தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி $K = 2.4 \times 10^{-4}$ ஆகும். 1.2×10^{-2} மூல்கள் CH_4 , 8.0×10^{-3} மூல்கள் H_2O , 1.6×10^{-2} மூல்கள் CO , 6.0×10^{-3} மூல்கள் H_2 ஆகியன மூடிய விறைப்பான பாத்திரத்தில் வைக்கப்பட்டு 900 K வரை வெப்பப்படுத்தப்படுகின்றது. தாக்கம் சமநிலையில் இருக்குமா அல்லது CO மற்றும் H_2 ஐ உருவாக்க வலதுபுறமாகத் தொடருமா அல்லது CH_4 ஐயும் H_2O ஐயும் உருவாக்க இடதுபுறமாகத் தொடருமா?

விடை

முதலில் காணப்படும் பதார்த்தங்களின் ஆரம்பச் செறிவுகளைக் கண்டுபிடிப்போம். உதாரணமாக 1.2×10^{-2} moles CH_4 , 2.0 dm^3 கொள்கலனில் உள்ளது. $[\text{CH}_4(\text{g})] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol} / 2.0 \text{ dm}^3 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

இதேபோன்று நாம் பின்வரும் செறிவுகளைக் கணிக்கலாம்.

$$[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, [\text{CO}(\text{g})] = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, [\text{H}_2(\text{g})] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{[\text{CO}(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3}{[\text{CH}_4(\text{g})][\text{H}_2\text{O}(\text{g})]} \\ &= \frac{(8 \times 10^{-3})(3 \times 10^{-3})^3}{(6 \times 10^{-3})(4 \times 10^{-3})} \\ &= 9.0 \times 10^{-6} \\ Q_c &< K (2.4 \times 10^{-4}) \end{aligned}$$

விளைவுகளின் செறிவுகளுக்கும் தாக்கிகளின் செறிவுகளுக்குமிடையிலான விகிதம் சமநிலைக் கலவைக்கான விகிதத்திலும் குறைவு ஆகவே தாக்கம் வலதுபுறமாகத் தொடரும். H_2O , CH_4 ஆகியவற்றின் தாக்கத்தினால் H_2 , மற்றும் CO உருவாக்கப்படுகின்றன.

உதாரணம் 2.6

1.5 mol, N_2 , 2.0 mol, H_2 , 8.0 mol NH_3 என்பனவற்றைக் கொண்ட கலவை 20.0 dm^3 விறைப்பான மூடிய பாத்திரத்திற்குள் 500 K இல் உட்புகுத்தப்பட்டது. இவ்வொப்பநிலையில் இவ் $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ தாக்கத்திற்கான சமநிலைமாறிலி 1.7×10^2 இவ் தாக்கக் கலவை சமநிலையில் உள்ளதா? இல்லையெனில் தாக்கம் நடைபெறும் / இடம்பெயரும் திசை என்ன?

விடை

$N_2(g)$ வாயுவின் ஆரம்பச் செறிவு $1.5/20 = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ அதேபோன்று $[H_2(g)] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ மற்றும் $[NH_3(g)] = 4.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ இச் செறிவுகளை Q இன் கோவையில் பிரதியிடும்போது,

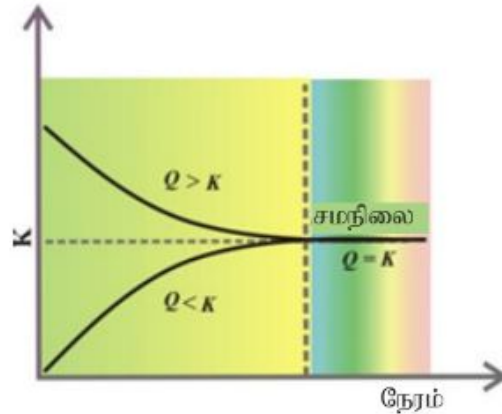
$$Q_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(4.0 \times 10^{-1})^2}{(7.5 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-1})^3} = 2.1 \times 10^4$$

Q_c , K_c க்குச் சமமானதாக இல்லை என்பதால், தாக்கக் கலவை சமநிலையில் இல்லை.

$$Q_c > K_c$$

எனவே தாக்கம் வலமிருந்து இடமாகத் தொடரும். எனவே NH_3 இன் செறிவு குறைகின்றது. $Q_c = K_c$ ஆக வரும் வரை N_2 மற்றும் H_2 ன் செறிவுகள் அதிகரிக்கும்.

மேலே எடுத்துக் கூறப்பட்ட உதாரணங்களிலிருந்து பெறப்படும் அறிவைக் கொண்டு Q_c நேரத்துடன் எவ்வாறு மாறுபடுகின்றது என்பதை உரு 2.8 மூலம் காட்டலாம்.



உரு 2.8 நேரத்துடன் Q ன் மாறுபாட்டை விளக்குகின்றது. ஆரம்ப Q வானது K ஐ விடக் குறைவாக இருப்பின் முன்னோக்கிய தாக்கம் சாதகமாகி நேரத்துடன் Q அதிகரிக்கின்றது. Q , K ஐ விட பெரிதாக இருந்தால் பின்முகத் தாக்கம் சாதகமாக $Q = K$ என்ற நிலையை அடையும் வரை Q நேரத்துடன் குறைந்து செல்கின்றது.

உருக்கள் 2.5 மற்றும் 2.8 இன் உதவியுடன், பின்வருவனவற்றை நாம் கவனிக்கலாம்.

சமநிலைக்கு முன்பு, $\Delta G < 0$ அத்துடன் $Q < K$ தாக்கம் முந்திசையில் தன்னிச்சையாக உள்ளது.

சமநிலையில், $\Delta G = 0$ அத்துடன் $Q = K$

சமநிலைக்கு அப்பால், $\Delta G > 0$ மற்றும் $Q > K$ தாக்கம் பிந்திசையில் தன்னிச்சையானது.

குறிப்பு: ஒரு தொகுதி சமநிலையில் உள்ளதா என்பதைத் தீர்மானிக்கத் தாக்க ஈவு (Q) பயன்படுத்தப்படுகிறது. அவ்வாறு இல்லையென்றால் தாக்கத்திசையை எதிர்வு கூறுவதற்கு உதவுகின்றது.

2.1.11 சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுதல்

ஓர் பிரச்சினையில் ஆரம்பச் செறிவுகளை நாம் அறிந்திருக்கிறோம். ஆனால் சமநிலைச் செறிவுகள் எதுவும் தெரியாது, எனவே பின்வரும் மூன்று படிகள் பின்பற்றப்படும்.

படி 1 தாக்கத்துக்குச் சமன்செய்த சமன்பாட்டை எழுதுங்கள்

படி 2 சமன்செய்த சமன்பாட்டின் கீழ், தாக்கத்தில் ஈடுபட்டுள்ள ஒவ்வொரு பதார்த்தத்திற்கும் பட்டியலிடும் அட்டவணையை உருவாக்கவும்.

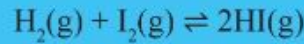
- (a) ஆரம்பச் செறிவு
- (b) சமநிலைக்குச் செல்லும்போது செறிவின் மாற்றம் (χ)
- (c) சமநிலைச் செறிவு

அட்டவணையைக் கட்டியெழுப்பும்போது χ ஐ (அல்லது α) சமநிலைக்குச் செல்லும்போது சமநிலையை அடைவதற்குத் தாக்கம் புரியும் பதார்த்தங்களின் ஒன்றின் தாக்கமுற்ற செறிவாக (mol dm^{-3}) (அல்லது கூட்டப்பிரிகை அளவு வரையறுத்து பின்பு தாக்கத்தின் பீசமானத்தை உபயோகித்து மற்றப் பதார்த்தங்களின் செறிவுகளை χ சார்பாகத் தீர்மானிக்குக.

படி 3 சமநிலைச் செறிவுகளைச் சமநிலைக் கோவையில் பிரதியிட்டு, தீர்த்து χ ஐப் பெறுக. நீங்கள் ஒரு இருபடிச்சமன்பாட்டைத் தீர்க்க வேண்டுமென்றால் இரசாயன அர்த்தமுள்ள கணிதத் தீர்வைத் தேர்வு செய்க. χ இன் கணக்கிடப்பட்ட பெறுமானத்தை உபயோகித்து சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிடுங்கள்.

உதாரணம் 2.7

$\text{H}_2(\text{g})$ உடன் $\text{I}_2(\text{g})$ அடையும் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி K_c 800 K இல் 64.0



$\text{H}_2(\text{g})$ இன் 1.00 mol, $\text{I}_2(\text{g})$ இன் 1.00 mol ஆகியன 10.0 dm³ இன் விறைப்பான மூடிய பாத்திரத்தில் 800 K இல் தாக்கமடைய விடப்பட்டன. சமநிலையில் $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$, $\text{HI}(\text{g})$ ஆகியவற்றின் செறிவுகள் என்ன? சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு மூல்களில் யாது?

விடை

$$\begin{aligned} \text{ஆரம்பச் செறிவுகள் } [\text{H}_2(\text{g})] &= [\text{I}_2(\text{g})] = 1.00 \text{ mol} / 10.0 \text{ dm}^3 \\ &= 0.10 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

வசதிக்காகத் தாக்கமுற்ற $\text{H}_2(\text{g})$ வாயுவின் செறிவை $x \text{ mol dm}^{-3}$ என வரையறுக்கவும். தாக்கத்திற்கான சமப்படுத்திய சமன்பாட்டின்படி $\text{H}_2(\text{g})$ இன் $x \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{I}_2(\text{g})$ இன் $x \text{ mol dm}^{-3}$ உடன் தாக்கமுற்று $2x \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{HI}(\text{g})$ ஐத் தருகிறது. இது $\text{H}_2(\text{g})$ மற்றும் $\text{I}_2(\text{g})$ இன் ஆரம்பச் செறிவுகளை 0.10 mol dm^{-3} இலிருந்து $(0.10 - x) \text{ mol dm}^{-3}$ ஆகச் சமநிலையில் குறைவடையச் செய்கின்றது.

சமன் செய்த சமன்பாட்டின் கீழ் இவற்றை ஒரு அட்டவணையில் சுருக்கமாகக் கூறலாம்.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
ஆரம்பம் / $mol\ dm^{-3}$	0.1		0.1		0
மாற்றம் / $mol\ dm^{-3}$	$-x$		$-x$		$+2x$
சமநிலை / $mol\ dm^{-3}$	$(0.10 - x)$		$(0.10 - x)$		$2x$

சமநிலை மாறிலி $K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}$

பெறுமானங்களைப் பிரதியிடல் $64.0 = \frac{(2x)^2}{(0.10-x)(0.10-x)} = \frac{(2x)^2}{(0.10-x)^2} = \left[\frac{(2x)}{(0.10-x)} \right]^2$

இருபக்கமும் வர்க்க மூலத்தை ± 8.0 ; $= \frac{(2x)}{0.10-x}$
எடுத்துக் கொள்ளும் போது

எடுத்துக்கொண்டால் $0.80 - 8x = 2x$
 $x = 0.08\ mol\ dm^{-3}$

$(-8 = \frac{2x}{(0.10-x)})$ என எடுத்தால், $x = 0.13\ mol\ dm^{-3}$

எனப் பெறுகிறோம். ஆரம்பச் செறிவு $0.10\ mol\ dm^{-3}$ என்பதால் இதை ஏற்றுக்கொள்ள முடியாது.)

$[H_2(g)][I_2(g)] = 0.02\ mol\ dm^{-3}$, $[HI(g)] = 0.16\ mol\ dm^{-3}$

கலவையின் அமைப்பு $H_2(g) = I_2(g) = 0.02\ mol\ dm^{-3} \times 10.0\ dm^3$
 $= 0.2\ mol$

மற்றும் $HI(g) = 1.6\ mol$

உதாரணம் 2.8

முன்னைய உதாரணத்தில் உள்ள தாக்கத்தை அதே வெப்பநிலையில் கருதுக. $H_2(g)$, $I_2(g)$, மற்றும் $HI(g)$ ஆகியவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகள் முறையே $0.006\ mol\ dm^{-3}$, $0.004\ mol\ dm^{-3}$, மற்றும் $0.02\ mol\ dm^{-3}$ ஆகும். இவ் இனங்களின் செறிவுகளைச் சமநிலையில் கணிக்குக.

விடை

ஆரம்பச் செறிவுகள் சமநிலைச் செறிவுகளை ஒத்திருக்காததால் சமநிலையில் $H_2(g)$ மற்றும் $I_2(g)$ இன் செறிவுக் குறைவு $x\ mol\ dm^{-3}$ என்க. தாக்கத்தின் பிசமாணத்திலிருந்து HI இன் செறிவு அதிகரிப்பு $2x$ ஆக இருக்க வேண்டும்.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
ஆரம்பம் / $mol\ dm^{-3}$	0.006		0.004		0.02
மாற்றம் / $mol\ dm^{-3}$	$-x$		$-x$		$+2x$
சமநிலை / $mol\ dm^{-3}$	$(0.006 - x)$		$(0.004 - x)$		$(0.02 + 2x)$

சமநிலை மாறிலி $K_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]} = 64 = \frac{(0.02 + 2x)^2}{(0.006 - x)(0.004 - x)}$

பெருக்கல், ஒரு இருபடிச் சமன்பாட்டை அளிக்கிறது.

$$60x^2 - 0.72x + 11.34 \times 10^{-4} = 0$$

இது $ax^2 + bx + c = 0$ என்னும் வகையாகும். மற்றும் x ந்கான தீர்வுகள்

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

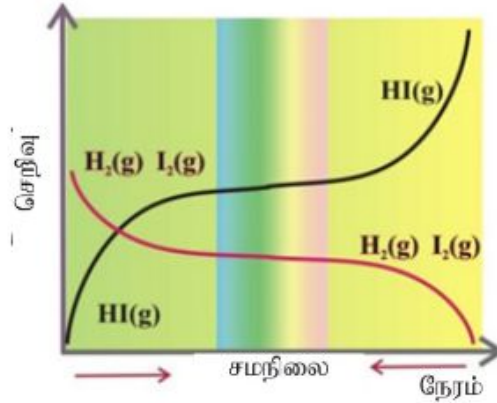
இருபடி சமன்பாட்டிற்கு இதைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் $x = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ அல்லது $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ ஐப் பெறுகிறோம். பெறுமானம் 0.01 mol dm^{-3} சமநிலைச் செறிவாக ஏற்றுக்கொள்ள முடியாது, ஆரம்பச் செறிவை விட அதிகமாக இருக்க முடியாது எனவே x ந்கு ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட பெறுமானம் $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$

இப்போது சமநிலைச் செறிவுகள்

$$[\text{H}_2(\text{g})] = (0.006 - 0.002) = 0.004 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{I}_2(\text{g})] = (0.004 - 0.002) = 0.002 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HI}(\text{g})] = (0.02 + 0.004) = 0.024 \text{ mol dm}^{-3}$$



உரு 2.9 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ எனும் இரசாயனத் தாக்கத்தில் இரு திசைகளிலிருந்தும் சமநிலையை அடையலாம். தாக்கத்தைக் கலவை $\text{H}_2(\text{g})$ மற்றும் $\text{I}_2(\text{g})$ உடன் அல்லது $\text{HI}(\text{g})$ உடன் (வலது அல்லது இடது) இருபுறமும் தொடங்கலாம் என்பது விளங்குகிறது. $\text{H}_2(\text{g})$ மற்றும் $\text{I}_2(\text{g})$ கலவையுடன் தொடங்கும்போது அவற்றின் அளவு குறைகிறது $\text{HI}(\text{g})$ அளவு அதிகரிக்கின்றது. வேறு வழியில் தாக்கத்தை $\text{HI}(\text{g})$ உடன் தொடங்கினால், $\text{H}_2(\text{g})$ மற்றும் $\text{I}_2(\text{g})$ ஆகியவற்றின் அளவு நேரத்துடன் அதிகரிக்கிறது. அதே நேரத்தில் $\text{HI}(\text{g})$ இன் அளவு குறைகிறது.

உதாரணம் 2.9

0.15 மூல்கள் N_2O_4 வாயு 1.0 dm^3 மூடிய விறைப்பான தாக்கப் பாத்திரத்தில் 400 K இல் வைக்கப்பட்டு $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ எனும் சமநிலையை அடைய அனுமதிக்கப்பட்டது. சமநிலையில் மொத்த அழுக்கம் $9.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ எனக் கண்டறியப்பட்டது. சமநிலையில் ஒவ்வொன்றினதும் பகுதி அழுக்கங்களையும், மற்றும் K_p , K_c ஐயும் கணிக்க.

விடை

$N_2O_4(g)$; இலட்சிய நடத்தை உடையது எனக் கருதுக.

$$PV = nRT$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{0.15 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \approx 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

எனவே, ஆரம்ப அழுக்கம் $= 4.98 \times 10^5 \text{ Pa}$

தாக்கத்தைக் கருதுங்கள்	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
ஆரம்ப அழுக்கம் / Pa	5.0×10^5		0
அழுக்க மாற்றம் / Pa	$-x$		$2x$
சமநிலை அழுக்கம் / Pa	$(5.0 \times 10^5 - x)$		$2x$

சமநிலையில் மொத்த அழுக்கம் $P = P_{N_2O_4} + P_{NO_2}$

$$(9.0 \times 10^5 \text{ Pa}) = [(5.0 \times 10^5 - x) + 2x] \text{ Pa}$$

$$x = 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{N_2O_4} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \text{ மற்றும் } P_{NO_2} = 8.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

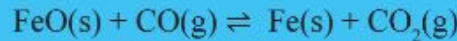
$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(8.0 \times 10^5 \text{ Pa})^2}{(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})} = 6.4 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}; \Delta n = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)} = \frac{6.4 \times 10^6 \text{ Pa} \times 10^{-3}}{8.314 \times 400 \text{ J mol}^{-1}} = 1.9 \text{ mol dm}^{-3}$$

உதாரணம் 2.10

காபன் மொனோக்சைட்டு மூலம் அயன் (II) ஓட்சைட்டை தாழ்த்தியபோது உலோக இரும்பையும், காபனிரொட்சைட்டையும் தருகின்றது. 1000 K இல் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி 0.25.



ஆரம்பப் பகுதி அழுக்கங்கள் $CO(g)$ மற்றும் $CO_2(g)$ முறையே $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $0.50 \times 10^5 \text{ Pa}$ எனின், 1000 K இல் $CO(g)$ மற்றும் $CO_2(g)$ ஆகியவற்றின் சமநிலைப் பகுதி அழுக்கங்கள் யாவை? கணக்கிடப்பட்ட பெறுமானங்கள் பற்றிக் கருத்துத் தெரிவிக்கவும்.

விடை

ஆரம்பப்பகுதி அழுக்கங்களிலிருந்து சமநிலைப் பகுதி அழுக்கங்களைக் கணக்கிட முடியும்.

மற்றும் அதேபோல் ஆரம்பச் செறிவுகளிலிருந்து சமநிலைச் செறிவுகளைக் கணக்கிட முடியும் செறிவுகளுக்குப் பகுதி அழுக்கங்களைப் பிரதியீடு செய்க.

	$\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$	
ஆரம்ப அழுக்கம் / Pa	1.0×10^5	0.50×10^5
அழுக்க மாற்றம் / Pa	$-x$	$+x$
சமநிலை அழுக்கம் / Pa	$(1.0 \times 10^5 - x)$	$(0.50 \times 10^5 + x)$

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}_2\text{(g)}})}{(P_{\text{CO(g)}})} = 0.25 = \frac{(0.50 \times 10^5 + x)}{(1.0 \times 10^5 - x)}$$

$$0.25 \times 10^5 - 0.25x = 0.50 \times 10^5 + x$$

$$x = -0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$$

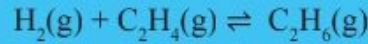
$$\therefore P_{\text{CO(g)}} = 1.20 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{CO}_2\text{(g)}} = 0.30 \times 10^5 \text{ Pa}$$

x இற்கான மறைப் பெறுமானம் என்பது சமநிலை அடையத் தாக்கம் விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளுக்குச் செல்கிறது என்பதாகும். இது ஆரம்பத் தாக்க ஈவு $Q_p = \frac{0.5}{1.0} = 0.5 > K_p$ சமநிலை மாறிலியை விடப் பெரிதாகவுள்ளது. இதன் விளைவாகத் தாக்கம் எப்பொழுதும் விளைவிலிருந்து தாக்கிகளுக்கு (வலமிருந்து இடமாக) செல்கிறது. $P_{\text{CO(g)}}$ மற்றும் $P_{\text{CO}_2\text{(g)}}$ இன் பெறப்பட்ட பெறுமானங்களைப் பயன்படுத்தி K_p யை மீளக் கணக்கிடுவதன் மூலம் இதனை உறுதிப்படுத்தலாம். நாம் பெறுவது $K_p = \frac{(0.30 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1.20 \times 10^5 \text{ Pa})} = 0.25$ எனவே தரப்பட்ட தாக்கம் இடதுபுறம் செல்கிறது.

உதாரணம் 2.11

ஊக்கி முன்னிலையில் எதிலின் (C_2H_4) உடன் ஐதரசன் H_2 ந்கான இரசாயனச் சமன்பாடு ஊக்கியின் முன்னிலையில் எதோன் (C_2H_6) ஐ கொடுக்கிறது.



தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி 25°C இல் $K_c = 9.6 \times 10^{18}$, $0.200 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{(g)}$, $0.155 \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ கலவை தூளாக்கப்பட்ட ஊக்கியின் முன்னிலையில் 25°C பேணப்பட்டது, சமநிலைக் கலவையில் ஒவ்வொரு பதார்த்தத்தினதும் செறிவு யாது?

விடை

K_c இன் மிகப்பெரிய பெறுமானம் தாக்கம் நிறைவுபெறும் என்பதைக் காட்டுகின்றது. அதாவது, H_2 வாயுவின் அளவு $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ ($0.200 \text{ mol dm}^{-3}$) $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ அளவை விட உயர்ந்த அளவில் இருப்பதினால், C_2H_6 தயாரிக்க $0.155 \text{ mol dm}^{-3}$ இன் $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ முற்றாக நுகரப்படுகிறது என்பது தெளிவு. எனவே $\text{H}_2\text{(g)}$ இன் மீதமுள்ள அளவு $(0.200 - 0.155) \text{ mol dm}^{-3} = 0.045 \text{ mol dm}^{-3}$ முன்னோக்கிய தாக்கத்தின் K_c மிக உயர்வாக இருப்பதால், பின்முகத் தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி மிகச் சிறிதாய் இருக்க வேண்டும். இந்த அடிப்படையில் பின்வருமாறு நாம் கருதலாம். பின்முகத் தாக்கத்தில் $\text{C}_2\text{H}_4\text{(g)}$ நுகரப்படும் அளவு x என கொண்டு தாக்கம் முற்றுபெறும் போது பின்வருமாறு சமநிலைக் கட்டமைப்பு கருதப்படுகிறது.

	$\text{H}_2\text{(g)} + \text{C}_2\text{H}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$		
ஆரம்பம் / mol dm^{-3}	0.045	0.0	0.155
மாற்றம் / mol dm^{-3}	$+x$	$+x$	$-x$
சமநிலை / mol dm^{-3}	$(0.045+x)$	x	$0.155-x$

$$K_c = \frac{[C_2H_6(g)]}{[H_2(g)][C_2H_4(g)]} = 9.6 \times 10^{18} = \frac{(0.155 - x)}{(0.045 + x)x} \approx \frac{(0.155)}{(0.045)x} \quad (x \text{ மிகச் சிறியதாகையால்})$$

$$x = 3.6 \times 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[H_2(g)] = 0.045 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[C_2H_4(g)] = 3.6 \times 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[C_2H_6(g)] = 0.155 \text{ mol dm}^{-3}$$

K_c கோவையில் செறிவுகளின் பெறுமானங்களைப் பிரதியிடுவதன் மூலம் விடையை உறுதிப்படுத்தலாம்.

$$K_c = \frac{[C_2H_6(g)]}{[H_2(g)][C_2H_4(g)]} \approx \frac{0.155}{0.045(3.6 \times 10^{-19})} = 9.6 \times 10^{18}$$

அதாவது அனுமானிக்கப்பட்டவை சரியானதாகும்.

2.1.12 சமநிலையைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

மேலுள்ள கலந்துரையாடல்களிலிருந்து இரசாயனச் சமநிலை என்பது மூடிய விறைப்பான தொகுதியில் ஒரு மாறா வெப்பநிலையில் முன்முக பின்முகத் தாக்கங்களிற்கு இடையிலான ஒரு சமப்படுத்திய நிலையாகும். பரிசோதனை நிபந்தனைகளில் மாற்றம், அச்சமப்படுத்திய நிலையைக் குழப்பிக் கூடிய அல்லது குறைந்தளவு விரும்பிய விளைபொருள் உருவாகுமாறு சமநிலைத் தானத்தை மாற்றும். உதாரணமாகச் சமநிலைத்தானம் வலப்புறமாக நகர்கின்றது எனக் கூறினால், நாம் கருதுவது யாதெனின் விளைவுகளாக நடைபெறும் தாக்கம் இடதுபுறத்திலிருந்து வலப்புறமாக ஆகும். அல்லது அதற்கு மறுதலையாக ஆகும். பரிசோதனை வாயிலாகக் கட்டுப்படுத்தக்கூடிய காரணிகளாவன செறிவு, அழுக்கம், கனவளவு, வெப்பநிலை போன்றன ஆகும். இங்கு நாம் சமநிலையிலுள்ள ஒரு தொகுதியை ஒவ்வொரு மாறியும் எவ்வாறு பாதிக்கின்றது என்பது பற்றிப் பரிசீலிப்போம். சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பை மேலுள்ள மாறிகள் எவ்வாறு பண்பற்றிரீதியாகப் பாதிக்கும் என்பதைப் பிரெஞ்சு இரசாயினி ஹென்றி -லூயிஸ் இலிச்சற்றலேயர் ((Henri-Louis Le Châtelier) என்பவரால் முதலில் பிரயோகிக்கப்பட்ட தத்துவத்தை உபயோகித்து எதிர்வு கூறலாம்.

இலிச்சற்றிலேயரின் தத்துவம் *Le Châtelier's principle*:

ஒரு தொகுதியின் சமநிலை நிபந்தனைகளைத் தீர்மானிக்கும் ஏதாவது காரணிகளின் மாற்றம், தொகுதியை அம்மாற்றத்தின் விளைவைக் குறைப்பதற்கு அல்லது ஈடுசெய்வதற்கு ஏற்ப மாற்றமடையச் செய்யும்

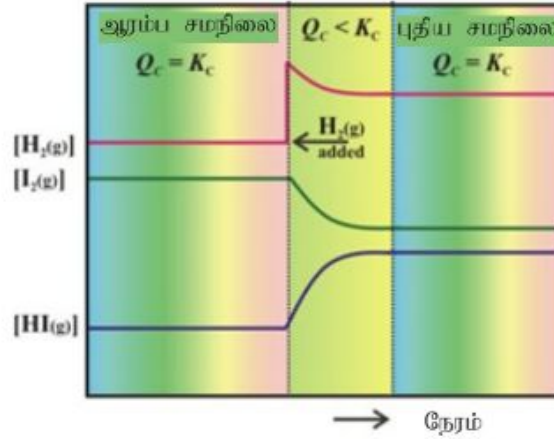
- சேர்க்கப்பட்ட தாக்கி / விளைவுச் செறிவின் அழுத்தம் சேர்க்கப்பட்ட பதார்த்தம் நுகரப்படும் விளையுள் தாக்கம் நிகழ்வதன் மூலம் விடுவிக்கப்படும்.
- அகற்றப்பட்ட தாக்கி / விளைவுகள் செறிவின் அழுத்தம், அகற்றப்பட்ட பதார்த்தம் மறுபடியும் உருவாகும் திசையில் விளையுள் தாக்கம் நிகழ்வதன் மூலம் விடுவிக்கப்படும்.

அல்லது வேறொரு விதமாக : “சமநிலையிலுள்ள தாக்கத்தில், ஏதாவது ஒரு தாக்கியின் அல்லது விளைவின் செறிவில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தினால், செறிவு மாற்றத்தின் விளைவை இழிவாக்குமாறு சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு மாற்றமடையும்”.

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுவோம். $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

சமநிலையிலுள்ள தாக்கக் கலவையினுள் $H_2(g)$ ஐச் சேர்த்தால், தாக்கத்தின் சமநிலை குழப்பப்படுகின்றது. அதனை மீண்டும் அடைய, தாக்கம் $H_2(g)$ நுகரப்படும் திசையில் முன்னோக்கி நடைபெறும். அதாவது கூடுதலான $H_2(g)$, $I_2(g)$ தாக்கி $2HI(g)$ உருவாகும், இறுதியில் சமநிலை வலப்புறமாக (முன்னோக்கி) நகரும். இது இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி நிகழ்கின்றது, தாக்கி

அல்லது விளைவைச் சேர்க்கும் பொழுது தாக்கி / விளைவின் செறிவு சேர்த்த பின்பு உள்ளதிலும் குறைவாகவும் ஆனால் ஆரம்ப தாக்கக் கலவையிலும் உயர்வாகவும் இருக்குமாறு காண்பிக்கின்றது.



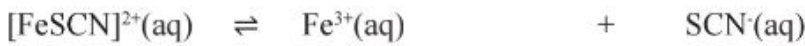
உரு 2.10 $H_2(g)$ ஐச் சேர்ப்பதனால் பெறப்படும் விளைவினால் என்னும் தாக்கத்தின் தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் செறிவுகளில் ஏற்படும் மாற்றம்.

தாக்க ஈவு Q_c என்னும் பதத்தின் மூலம் இவ் நடத்தையை விளக்கலாம்.

$$Q_c = \frac{[HI(g)]^2}{[H_2(g)][I_2(g)]}$$

சமநிலையில் ஐதரசனைச் சேர்த்தல், விசுதியின் பெறுமானத்தில் அதிகரிப்பை ஏற்படுத்துகின்றது. இதனால், Q_c யின் பெறுமானம், K_c யிலும் பார்க்கக் குறைவடைகின்றது. எனவே இவ் அழுத்தத்தை விடுவிக்கக் கூடுதலான $H_2(g)$ நுகரப்பட்டு முன்முகத் தாக்கம் ஆளுகின்றதாகின்றது. எனவே தொகுதி முன்முகத் தாக்கத்தை முன்னோக்கி நகர்த்தி, தொகுதி மீளச் சரிசெய்து ஒரு புதிய முன்முகத் தாக்கத்தை முன்னோக்கி நகர்த்தி விளைவுகளின் செறிவை அதிகரிக்கும்.

ஆய்வுச் சாலையில் எளிமையாகப் பரிசோதிக்கக் கூடிய இன்னொரு சமநிலைத்தொகுதி Iron (III) தொகுதியாகும். $[Fe(SCN)_3]$ இலகுவில் நீரில் கரைந்து சிவப்பு நிறக் கரைசலைத் தரும். சிவப்பு நிறத்திற்குக் காரணம் நீர் ஏற்றப்பட்ட $[FeSCN]^{2+}$ அயனாகும். Fe^{3+} SCN^- அயன்களிற்கும் கூட்டப்பிரிகையடையாத $[FeSCN]^{2+}$ யிற்கும் இடையிலான சமநிலை கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.



சிவப்பு நிறம் இளம்மஞ்சள் நிறம் நிறமற்றது

கரைசலினுள் சோடியம் தயோசயனேற்று ($NaSCN$) இட்டதும், சமநிலைத் தொகுதிக்குப் பிரயோகித்த அழுத்தம் $SCN^-(aq)$ செறிவை அதிகரிக்கின்றது. இவ்வழுத்தத்தை விடுவிக்க, சில $Fe^{3+}(aq)$ அயன்கள் சேர்க்கப்பட்ட $SCN^-(aq)$ அயன்களுடன் தாக்கமுற்று, சமநிலை வலப்புறத்திலிருந்து இடப்புறமாக நகர்ந்து கரைசலின் சிவப்பு நிறம் அதிகரிக்கும். இதேபோல் $Fe^{3+}(aq)$ அயன்களை ஆரம்ப கரைசலினுள் சேர்த்தால் சிவப்புநிறம் அதிகரிக்கும், காரணம் மேலதிக $Fe^{3+}(aq)$ அயன்கள் சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து இடப்புறமாக நகர்த்துகின்றது.

மேலும் நாம் மேலுள்ள சமநிலையைப் பின்வருமாறு எழுதினால்,

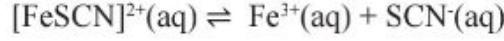
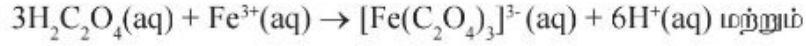


இளம்மஞ்சள் நிறம் நிறமற்றது சிவப்பு

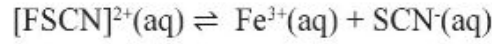
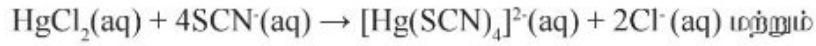
நாம் தெரிவுசெய்து இடும் தாக்கி அல்லது விளைபொருளைப் பொறுத்து இச்சமநிலை முன்முகமாக அல்லது பின்முகமாக நகரலாம். $Fe^{3+}(aq)$ அல்லது $SCN^-(aq)$ அயன்களை அகற்றும் சோதனைப் பொருட்களைச் சேர்ப்பதன் மூலம் சமநிலையை எதிர்த் திசையில் நகரச் செய்யலாம். உதாரணமாக, ஓட்சாலிக்கு அமிலம் ($H_2C_2O_4$), $Fe^{3+}(aq)$ அயன்களுடன் தாக்கமுற்று உறுதியான

சிக்கல் அயன் $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ஐத் தோற்றுவித்து சுயாதீன $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ செறிவை குறைக்கின்றது. இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ஐ அகற்றுவதனால் உள்ள செறிவு அழுத்தம், $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ பிரிகையடைவதனால் மீள உருவாகும் $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ அயன்களினால் விடுவிக்கப்படுகின்றது. $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ செறிவு குறைவடைவதனால் சிவப்பு நிறச் செறிவு குறைவடைகின்றது.

இவ்விளைவைக் கீழே காட்டிய தாக்கங்களினால் விளங்கப்படுத்தலாம்.

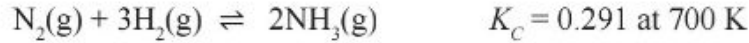


HgCl_2 வை இடுவதும் சிவப்பு நிறச் செறிவைக் குறைக்கின்றது. காரணம் $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ ஆனது $\text{SCN}^-(\text{aq})$ அயன்களுடன் தாக்கமுற்று உறுதியான சிக்கல் $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ஐ உருவாக்குகின்றது. சுயாதீன $\text{SCN}^-(\text{aq})$ ஐ அகற்றல், $\text{SCN}^-(\text{aq})$ அயன்களை மீளப்பெறுவதற்கு சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து வலப்புறமாக நகர்த்தும். மறுபக்கமாக KSCN ஐச் சேர்த்தால் கரைசலின் நிறச் செறிவை அதிகரிக்கின்றது.



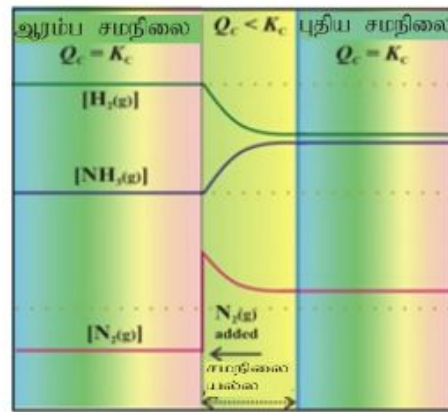
உதாரணம் :

அமோனியாவின் உற்பத்திக்கான ஏபர் முறையிலுள்ள சமநிலைத் தொகுதியைக் கருதுவோம்.



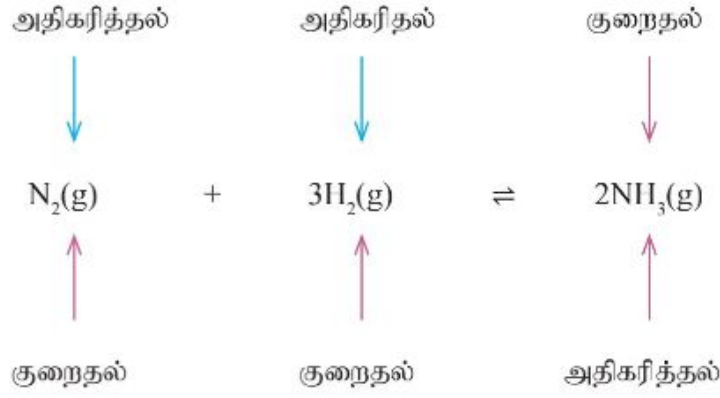
$0.50 \text{ mol dm}^{-3} \text{N}_2(\text{g})$, $3.00 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2(\text{g})$, $1.98 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_3(\text{g})$ என்பனவற்றையுடைய 700 K யிலுள்ள சமநிலைக் கலவை எம்மிடம் உள்ளதெனின், $\text{N}_2(\text{g})$ செறிவை 1.50 mol dm^{-3} ஆக அதிகரித்து. நாம் சமநிலையைக் குழப்பினால், $\text{N}_2(\text{g})$ செறிவு அதிகரிப்பினால் உள்ள அழுத்தத்தைச் சில $\text{N}_2(\text{g})$ ஐ $\text{NH}_3(\text{g})$ ஆக மாற்றி விடுவிக்கலாம் என இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் கூறுகின்றது. முன்முகத் திசையில் வாபு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறைவடைந்து அழுத்தத்தை விடுவிக்கின்றது என்பது தெளிவாகின்றது. அதாவது $\text{N}_2(\text{g})$ செறிவு குறைவடையும்போது சமப்படுத்திய சமன்பாட்டின் பிசமானப்படி $\text{H}_2(\text{g})$ செறிவும் குறைய வேண்டும். அத்துடன் $\text{NH}_3(\text{g})$ செறிவு அதிகரிக்க வேண்டும்.

இம்மாற்றங்களைப் பின்வரும் உரு 2.11 இனால் விளக்கலாம்.



உரு 2.11 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ என்னும் தாக்கத்தில் N_2 வைச் சேர்ப்பதன் விளைவினால், தாக்கிகள், விளைவுகள் என்பனவற்றின் செறிவுகளில் ஏற்படும் மாற்றம்

சமநிலைக்கு இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவத்தைப் பிரயோகிக்க, $\text{N}_2(\text{g})$ அல்லது $\text{H}_2(\text{g})$ செறிவை அதிகரித்து அல்லது $\text{NH}_3(\text{g})$ செறிவைக் குறைத்து விளைவு அமோனியாவை அதிகரிக்கலாம் என விளங்குகின்றது. கீழேயுள்ள வரிப்படம் சமநிலைத் தாக்கத்தில் விளைவு பற்றிய ஒரு அழுத்தத்தை எமக்குத் தருகின்றது.



சிவப்பு : சமநிலை வலதுபுறம் நகர்தல்

நீலம் : சமநிலை இடதுபுறம் நகர்தல்

உரு 1 $N_2(g)$ அல்லது $H_2(g)$ செறிவு அதிகரிப்பு அல்லது $(NH_3(g))$ செறிவுக் குறைவு சமநிலையை இடப்புறத்திலிருந்து வலப்புறமாக நகர்த்துகின்றது. $N_2(g)$ அல்லது $H_2(g)$ செறிவுக் குறைவு அல்லது $NH_3(g)$ செறிவு அதிகரிப்பு சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து இடப்புறமாக நகர்த்துகின்றது.

இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவமானது பிரயோகிக்கப்படும் அழுத்தத்துடன் சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பு மாற்றங்களை எதிர்வு கூறுகின்றதேயொழிய, அது ஏன் அவ்வாறான மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.

என்பதை விளக்கவில்லை. எனினும் தாக்க ஈவை Q_c , கருத்திலெடுத்து நாம் அவ்விளைவை விளங்கிக்கொள்ளலாம். $0.50 \text{ mol dm}^{-3} N_2(g)$, $3.00 \text{ mol dm}^{-3} H_2(g)$, $1.98 \text{ mol dm}^{-3} NH_3(g)$ என்பவற்றை உடைய ஆரம்பச் சமநிலைக் கலவைக்கு 700 K யில் Q_c யானது சமநிலை மாறிலி K_c யிற்கும் சமம் (0.291) காரணம் தொகுதி சமநிலையிலுள்ளது.

$$Q_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{[1.98]^2}{[0.5][3.0]^3} = 0.29 = K_c$$

$N_2(g)$ செறிவினை 1.50 mol dm^{-3} ஆக அதிகரித்துச் சமநிலையைக் குழப்பும்போது, சமநிலை மாறிலிக் கோவையின் விசுதி அதிகரிக்கின்றது, Q_c யானது K_c பெறுமானத்திலும் குறைந்த அளவிற்குக் குறைகின்றது.

$$Q_c = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{[1.98]^2}{[0.5][3.0]^3} = 0.0968 < K_c$$

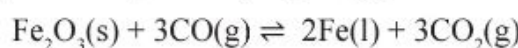
தொகுதி புதிய சமநிலைத் தானத்திற்கு நகர்வதற்கு, Q_c அதிகரிக்க வேண்டும். அதாவது சமநிலை மாறிலிக் கோவையின் தொகுதி அதிகரிக்க வேண்டும், விசுதி குறையவேண்டும். இது $N_2(g)$, $H_2(g)$ ஆனது $NH_3(g)$ ஆக மாறும் நிகர மாற்றம் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறியவாறு நிகழ்கின்றது என்பதைக் குறித்துக் காட்டுக்கின்றது. உரு 2.11 இல் காட்டியவாறு புதிய சமநிலை எய்தப்படும்பொழுது செறிவுகள் பின்வருமாறு $1.31 \text{ mol dm}^{-3} N_2(g)$, $2.43 \text{ mol dm}^{-3} H_2(g)$, $2.36 \text{ mol dm}^{-3} NH_3(g)$, Q_c மீண்டும் K_c யிற்கு சமமாகின்றது.

$$Q_c = \frac{[2.36]^2}{[1.31][2.43]^3} = 0.29 = K_c$$

உதாரணம் :

திண்மம் $\rightleftharpoons$ வாயுத் தொகுதிகளிற்கு இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவத்தின் பிரயோகம்:

இரும்புத்தாது இரும்பு உலோகமாக ஊதுலையில் தாழ்த்தப்படும்போது, Iron (III) Oxide இற்கும் காபன் ஓரொட்சைட்டிற்கும் இடையில் தாக்கம் நிகழ்கின்றது.



சமநிலைக் கலவை பின்வருமாறு குழப்பப்படும்பொழுது நிகரத் தாக்கத்தின் திசையை எதிர்வு கூற நாம் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்துவோம்.

a. Fe_2O_3 ஐச் சேர்த்தல்

b. CO_2 வை அகற்றல்

c. CO வை அகற்றல், தாக்க ஈவை Q_c பயன்படுத்தி மாற்றத்திற்குக் காரணம் கூறல்

(a) Fe_2O_3 தூய திண்மமாதலால், அதன் செறிவு 1 இற்குச் சமன், Fe_2O_3 யை கூடுதலாகச் சேர்க்கும்போது அது மாறாது. ஆகவே இங்கு செறிவு அழுத்தம் இல்லை. ஏற்கனவேயுள்ள சமநிலையைக் குழப்பப்படமாட்டாது.

(b) CO_2 வை அகற்றுவதனால் உள்ள செறிவு அழுத்தம், CO_2 வை மேலும் தோற்றுவிக்கக் கூடியவாறு நிகரத்தாக்கம் தாக்கிகளிலிருந்து விளைவிற்கு நகரல் மூலம் விடுவிக்கப்படுகின்றது என இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறுபடுகின்றது.

(c) அகற்றப்படும் CO வினால் உள்ள செறிவு அழுத்தம், விளைவுகளிலிருந்து தாக்கிகளுக்கு நிகரத்தாக்கம் நகர்வதனால் மேலும் தோற்றுவிக்கப்படும் CO வினால் விடுவிக்கப்படுகின்றது என இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறுகின்றது.

$$\text{தாக்க ஈவு } Q_c = \frac{[\text{CO}_2(\text{g})]^3}{[\text{CO}(\text{g})]^3}$$

$\text{CO}(\text{g})$ ஐ குறைப்பதன் மூலம் சமநிலை குழப்பப்படின் Q_c அதிகரிக்கின்றது, ஆகவே $Q_c > K_c$ தொகுதி புதிய சமநிலையை நோக்கி நகர்வதற்கு, Q_c குறைய வேண்டும். அதாவது $[\text{CO}_2]$ குறைய வேண்டும். $[\text{CO}]$ அதிகரிக்க வேண்டும். ஆகவே நிகரத்தாக்கம் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறியவாறு தாக்கிகளை நோக்கிச் செல்ல வேண்டும்.

உதாரணம் : 1

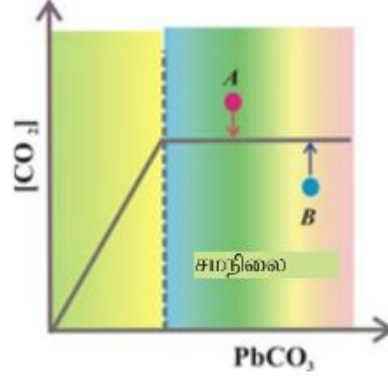
பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க ஈயக்காபனேற்றானது, ஈய ஒட்சைட்டாகவும் காபன்சுரோட்சைட்டாகவும் பிரிகையடைகின்றது.



PbCO_3 யும் PbO வும் திண்மங்களாதலினால், சமநிலை மாறிலி $K = [\text{CO}_2(\text{g})]$ ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், திண்ம PbCO_3 ஐயும் திண்ம PbO வையும் உடைய ஏதாவதொரு தொகுதி, திண்மங்களின் விகிதம் அல்லது அளவுகளில் சார்ந்திராது ஒரே செறிவு PbCO_3 வை சமநிலையில் கொண்டிருக்கும். இது உரு 2.12 வினால் விளங்குகின்றது, இதில் $[\text{CO}_2(\text{g})]$ எதிர் இடப்படும் திண்ம PbCO_3 அளவு வரைபில் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஆரம்பத்தில் இடப்படும் PbCO_3 முற்றாக $\text{CO}_2(\text{g})$ ஆகப் பிரிகையடைகின்றது, காரணம் சமநிலை K யிற்கு சமமான $\text{CO}_2(\text{g})$ செறிவை வழங்குவதற்கு PbCO_3 யின் அளவு போதுமானதல்ல ஆகும். ஆகவே வரைபின் இடதுபக்கம் சமநிலையில் இல்லாத தொகுதியைப் பிரதிபலிக்கின்றது, காரணம் அதில் $\text{CO}_2(\text{g})$ உம் $\text{PbO}(\text{g})$ உம் மட்டும் உண்டு.

இதற்கு மாறாக, மட்டு மட்டாகப் போதியளவு PbCO_3 இட்டுப் பெறப்படும் $[\text{CO}_2(\text{g})] = K$ எனின் தொகுதி சமநிலை அடைந்துள்ளது, மேலும் PbCO_3 சேர்த்தல் $\text{CO}_2(\text{g})$ செறிவில் ஒரு விளைவையும் ஏற்படுத்தாது, ஆகவே வரைபு ஒரு கிடைக்கோடாகும். ஆகவே கிடைக்கோட்டில் இல்லாத ஏதேனும் $\text{CO}_2(\text{g})$ செறிவு சமநிலையல்லாத நிலையைக் குறிக்கின்றது, தொகுதியில் போதியளவு PbCO_3 யும் PbO வும் உள்ளபோது அதன் அமைப்பைச் சமநிலையை எய்துமாறு சரிப்படுத்தும். உதாரணமாக உரு 2.12 யில் A என அடையாளமிட்ட புள்ளி A யில் $\text{CO}_2(\text{g})$ வின் செறிவு கிடைக்கோட்டிற்கு மேலே உள்ளது. எனவே சமநிலையிலுள்ள $[\text{CO}_2(\text{g})]$ யிலும் உயர்ந்தளவு $\text{CO}_2(\text{g})$ செறிவினைக் குறிக்கின்றது. ($Q > K$). சமநிலையை அடைவதற்குத் தொகுதி $[\text{CO}_2(\text{g})]$ ஐக் குறைத்தல் வேண்டும், அது $\text{CO}_2(\text{g})$ திண்ம PbO டுடன் தாக்கமுற்றுத் திண்ம PbCO_3 தோன்றுவதனால் மட்டுமே நிகழமுடியும். ஆகவே தாக்கம் இடதுபுறமாக, $[\text{CO}_2(\text{g})]$ ஆகும்வரை நிகழும். மாறாக B என அடையாளமிட்ட புள்ளி உருவில் கிடைக்கோட்டிற்குக் கீழே உள்ளது, $[\text{CO}_2(\text{g})]$ கிடைக்கோட்டிற்கு கீழே உள்ளது.

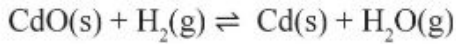
ஆகவே அது $\text{CO}_2(\text{g})$ இன் சமநிலைச் செறிவிலும் குறைந்த செறிவு $\text{CO}_2(\text{g})$ ஐக் குறிக்கின்றது. ($Q < K$) சமநிலையை அடைவதற்குத் தொகுதி PbO ஐ அதிகரிக்க வேண்டும், இது திண்ம PbCO_3 ஆனது $\text{CO}_2(\text{g})$ ஐயும் திண்ம PbO வையும் தரக்கூடியவாறு பிரிகையடைவதனால் மட்டும் நிகழும். ஆகவே தாக்கம் எழுதியபடி வலது புறத்தை நோக்கி $[\text{CO}_2(\text{g})] = K$ ஆகும் வரை நிகழும்.



உரு 2.12 ஆரம்பத்தில் $\text{CO}_2(\text{g})$ இன் செறிவு திண்ம PbCO_3 அளவுடன் சீராக அதிகரிக்கின்றது, PbCO_3 யானது $\text{CO}_2(\text{g})$ ஆகவும் திண்ம PbO ஆகவும் பிரிகையடைகின்றது. $\text{CO}_2(\text{g})$ இன் செறிவு, சமநிலையில் உள்ள செறிவை அடைந்தவுடன் இடப்படும் மேலதிக திண்ம PbCO_3 ஆனது $[\text{CO}_2(\text{g})]$ வின் மீது, வெப்பநிலை மாறாதிருக்கும் வரை ஒரு வித விளைவையும் ஏற்படுத்தாது.

உதாரணம் : 2

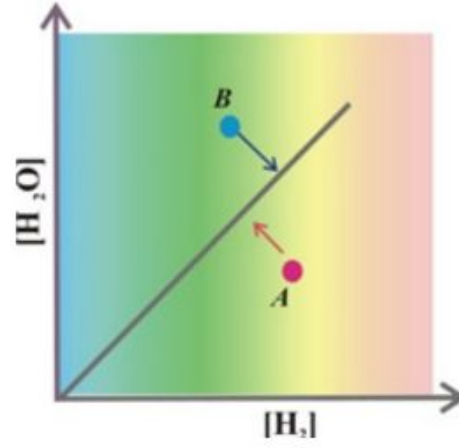
கடமியம் ஒட்சைட்டானது ஐதரசனால் தாழ்த்தப்பட்டு உலோகக் கடமியமும் நீராவியும் பெறப்படல் இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம்பற்றிக் கூடுதலான விளக்கத்தைக் காண்பிக்கின்றது.



சமநிலை மாறிலி $K_c = [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] / [\text{H}_2(\text{g})]$.

உதாரணமாக :

சமநிலையில் $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ இரட்டிக்கப்படின, தொகுதி சமநிலையில் இருப்பதற்கு $[\text{H}_2(\text{g})]$ வும் இரட்டிக்கப்படல் வேண்டும் சமநிலையில் $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ எதிர் $[\text{H}_2(\text{g})]$ வரைபு K_c படித்திறன் உடைய ஒரு நேர்க்கோடாகும். சமநிலையைக் குறிக்கும் நிலைகளிலுள்ள $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$, $[\text{H}_2(\text{g})]$ சோடிகள் செறிவுகளே கோட்டில் காணப்படும் கோட்டில் சோடிகளின் செறிவுகளைக் குறிக்கும் யாதேனும் புள்ளி சமநிலையல்லாத நிலையைக் குறிக்கும். இவ்வாறான வகைகளில் சமநிலைக்கோட்டை நோக்கிக் கலவையின் அமைப்பு நகரும் திசையில் தாக்கம் நிகழும். உதாரணமாக உரு 2.13 இல் உள்ள புள்ளி A கோட்டிற்குக் கீழே உள்ளது. இது $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] / [\text{H}_2(\text{g})]$ விகிதம், சமநிலைக் கலவையில் உள்ள விகிதத்திலும் குறைவு ($Q < K$) ஆகவே தாக்கம் வலப்புறமாக நிகழும் $[\text{H}_2(\text{g})]$ பயன்படுத்தப்படும் $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ உருவாக்கப்படும் இது செறிவு விகிதத்தை மேலே உயர்த்தி இடப்புறமாகச் சமநிலைக் கோட்டை அடையும். இதற்கு மாறாக புள்ளி B உரு 2.13 இல் கோட்டிற்கு மேலே உள்ளது, இது $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] / [\text{H}_2(\text{g})]$ செறிவு விகிதம், சமநிலைக் கலவையில் உள்ளதிலும் உயர்வு என்பதைக் குறிக்கின்றது. ($Q > K$) ஆகவே தாக்கம் மேலே எழுதியவாறு இடப்புறமாக நிகழும், $[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ பயன்படுத்தப்படும், $[\text{H}_2(\text{g})]$ உருவாக்கப்படும் இது செறிவு விகிதத்தைக் கீழே நகர்த்தி வலப்புறமாகச் சமநிலைக்கோட்டை அடையும்.



உரு 2.13 ஏதாவதொரு $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ சமநிலைச் செறிவிற்கு ஒரு $\text{H}_2(\text{g})$ சமநிலைச் செறிவு மட்டுமே உண்டு. காரணம் இரு செறிவுகளினதும் பெறுமானங்கள் நேர்விகித சமம், சமநிலையில் $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ இன் பெரிய பெறுமானத்திற்கு பெரிய $\text{H}_2(\text{g})$ தேவைப்படும், இதன் மறுதலையும் உண்மையாகும். இந்த வகையில் கோட்டின் படித்திறன் K_c யிற்குச் சமனாகும்.

அழுக்கத்திலும் கனவளவிலும் மாற்றங்கள்

கனவளவு மாற்றத்தினால் ஏற்படும் அழுக்க மாற்றம் ஒரு சமநிலைக் கலவையை எவ்வாறு பாதிக்கும் என்பதை எடுத்துக் காட்டுவதற்கு அமோனியாவின் ஏயர்முறை உற்பத்திக்கு மீண்டும் வருவோம். தாக்கத்திற்கான சமப்படுத்திய சமன்பாடு தாக்கிகள் பக்கம் 4 மூல்கள் வாயுக்களையும் விளைவு பக்கம் 2 மூல்கள் வாயுவையும் உடையது.



கனவளவைக் குறைத்து நாம் அழுக்கத்தை அதிகரித்தால் சமநிலையில் கலவையின் அமைப்பிற்கு யாது நிகழும், (மாறாத வெப்பநிலையிலும் மாறாத வாயு மூல் எண்ணிக்கையிலும் இலட்சிய வாயுவின் அழுக்கம் கனவளவிற்கு நேர்மாறு விகித சமம்). இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி, விளையுள் தாக்கமானது அழுக்க அதிகரிப்பின் அழுத்தத்தை விடுவிக்கும் திசையில் நிகழும், காரணம் முன்முகத் தாக்கம் 4 மூல்கள் வாயுத்தாக்கிகளை 2 மூல்கள் வாயு விளைவுகளாக மாற்றுகின்றது. பொதுவாக இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறுவது,

- கனவளவைக் குறைத்து அழுக்கத்தை அதிகரித்தல், நிகரத் தாக்கத்தை வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கை குறைவும் திசையில் நிகழ்த்துகின்றது.
- கனவளவை அதிகரித்து அழுக்கத்தைக் குறைத்தல், நிகரத் தாக்கத்தை வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் திசையில் நிகழ்த்துகின்றது.

இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் ஏன் அழுக்க (கனவளவு) மாற்றங்களிற்குச் செயற்படுகின்றது என்பதைப் பார்ப்பதற்கு, நாம் மீண்டும் தாக்க ஈவை, $0.50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ N}_2(\text{g})$, $3.00 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2(\text{g})$, $1.98 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3(\text{g})$ என்பனவற்றை 700 K யில் உடைய சமநிலைக் கலவைக்குப் பார்ப்போம். இங்கு தாக்க ஈவு Q_c சமநிலை மாறிலி K_c (0.291) யிற்குச் சமம், காரணம் தொகுதி சமநிலையில் உள்ளது.

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3} = \frac{[1.98]^2}{[0.5][3.0]^3} = 0.29 = K_c$$

நாம் சமநிலையில், கனவளவை காரணி 2 இனால் குறைத்து குழப்பினால், நாம் மொத்த அழுக்கத்தை இருமடங்காக்குவது மட்டுமன்றி, நாம் பகுதி அழுக்கத்தையும் இருமடங்காக்குகின்றோம்., எனவே ஒவ்வொரு தாக்கி, விளைவு ஆகியனவற்றின் மூலர்ச்செறிவையும் (மூலத்திறன் $= n/V = P/RT$) இருமடங்காக்குகின்றோம். சமப்படுத்திய சமன்பாடு தாக்கிகளின் வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கையை வாயு விளைவுகளிலும் பார்க்கக் கூடியளவில் கொண்டுள்ளதால், சமநிலை மாறிலிக் கோவையில்

விசுதியின் அதிகரிப்பு, தொகுதியின் அதிகரிப்பிலும் கூடுதலாகவிருக்கும் எனவே Q_c யின் புதிய பெறுமானம் சமநிலை மாறிலியிலும் குறைவாக இருக்கும்.

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3} = \frac{[3.96]^2}{[1.0][6.0]^3} = 0.073 < K_c$$

தொகுதியானது புதிய சமநிலைக்குரிய நிலையை நோக்கி நகருவதற்கு, Q_c அதிகரிக்க வேண்டும். அதாவது நிகரத் தாக்கம் இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவம் எதிர்வு கூறியது போன்று தாக்கிகளிலிருந்து விளைவை நோக்கி நிகழ வேண்டும். செயற்முறையில், ஏபர் முறையில் அமோனியாவிற் விளைவு உயர் அழுக்கத்தில், எடுத்துக் காட்டாக 130 – 300 atm விலும் தாக்கத்தை நிகழ்த்துவதனால் அதிகரிக்கின்றது.

சுடத்துவ வாயுவைச் சேர்ப்பதனால் உள்ள விளைவு

மூடிய விறைப்பான தொகுதியில் பரிசோதனையைச் செய்வதன் மூலம் கனவளவை மாறாது வைத்து, ஆகன் போன்ற தாக்கத்தில் பங்கெடுக்காத வாயுவைச் செலுத்தினால், சமநிலையில் குழப்பம் ஏற்படாது. இதற்குக் காரணம் மாறாக் கனவளவில் சுடத்துவ வாயுவை உட்புகுத்தல் தாக்கத்தில் பங்கெடுக்கும் பதார்த்தங்களின் பகுதி அழுக்கங்களை அல்லது மூலர்ச் செறிவுகளை மாற்றாது. சேர்க்கப்படும் வாயுத் தாக்கத்தில் பங்கெடுக்கும் தாக்கி அல்லது விளைவாக இருந்தால் மாத்திரமே தாக்க ஈவு மாறுபடும்.

வெப்பநிலை மாற்றத்தின் விளைவு

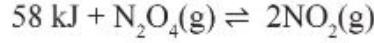
சமநிலையானது செறிவு, அழுக்கம் அல்லது கனவளவு மாற்றத்தினால் குழப்பப்படின, சமநிலைக் கனவளவின் அமைப்பு மாறும் காரணம் தாக்க ஈவு ஆனது சமநிலைத் தாக்கத்தின் மாற்றம். சமநிலை மாறிலி Q_c யிற்கு சமமாகவிருக்காது, இது சமநிலை மாறிலிப் பெறுமானத்தை மாற்றாது. எனினும் வெப்பநிலையில் மாற்றம் ஏற்படும்போது சமநிலை மாறிலி K_c பெறுமானத்தின் மாற்றம் ஏற்படும். பொதுவாக, சமநிலை மாறிலியின் வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ள தன்மை தாக்கத்தின் ΔH இன் குறியில் தங்கியுள்ளது.

- புறவெப்பத் தாக்கத்திற்குரிய (ΔH மறைப்பெறுமானம் உடையது) சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலையை அதிகரிக்கக் குறைவடையும்.
நாம் தாக்கத்தை : தாக்கிகள் $\rightleftharpoons$ விளைவுகள் + வெப்பம் ($\Delta < H$) என எழுதலாம்.
- அகவெப்பத் தாக்கத்திற்குரிய (நேர் ΔH) சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்கும்
நாம் தாக்கத்தை : தாக்கிகள் + வெப்பம் $\rightleftharpoons$ விளைவுகள் ($\Delta H > 0$) என எழுதலாம்.

மேலுள்ள தாக்கங்களின்படி, புறவெப்பத் தாக்கத்தில் வெப்பத்தை ஒரு விளைபொருளாகக் கருதலாம், அகவெப்பத் தாக்கத்தில் ஒரு தாக்கியாகக் கருதலாம். ஒரு தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால், தொகுதிக்கு வெப்பத்தைச் சேர்த்தலைக் குறிக்கும். ஒரு தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் (வெப்பம் சேர்க்கப்படுகின்றது) இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி புறவெப்பத்தாக்கம் இடப்புறமாக (தாக்கிகள் பக்கம்) நகரும். மாறாக அகவெப்பத்தாக்கத் தொகுதியின் வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் வலப்புறமாக (விளைவுகள்) பக்கமாக நகரும் ஒரு தாக்கம் வெப்ப இயக்கவியல் ரீதியாக நடுநிலையாக இருந்தால் ($\Delta H_{\text{rxn}} = 0$), வெப்பநிலை மாற்றம் சமநிலைக் கலவையின் அமைப்பை மாற்றாது.

உதாரணம் : 3

$\Delta H = +58 \text{ kJ mol}^{-1}$ ஆகவுடைய $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ஆனது $\text{NO}_2(\text{g})$, ஆகப் பிரிகையடையும் தாக்கத்தில் வெப்பநிலையின் விளைவை நாம் பரிசோதிக்கலாம். இத்தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}$$

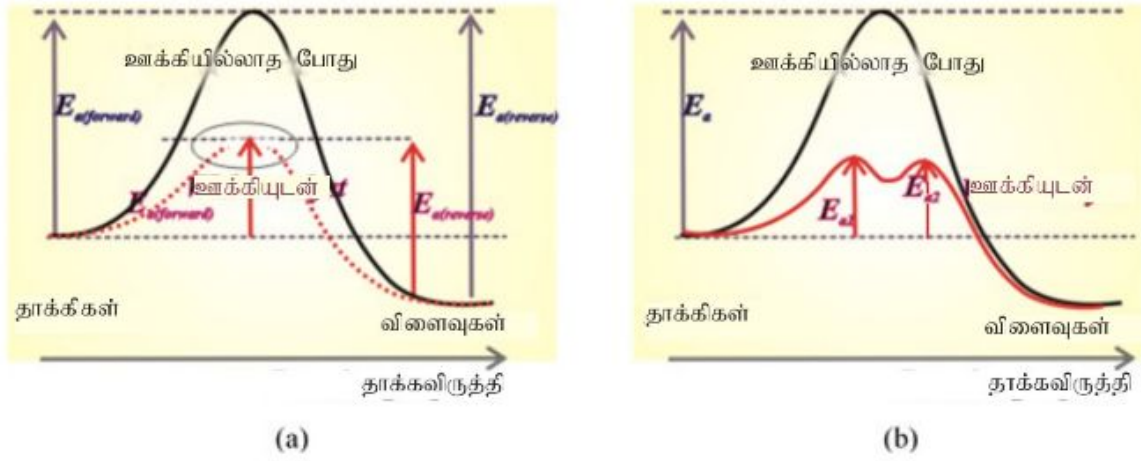
வெப்பநிலையை அதிகரித்தல் (தொகுதிக்கு வெப்பத்தை சேர்த்தல்) தாக்கத்தை முன்னோக்கிச் செலுத்தும் ஒரு அழுத்தமாகும். ஆகவே வெப்பநிலையை அதிகரித்தல், சமநிலையில் $\text{N}_2(\text{g})$ இற்கும் $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ற்கும் இடையிலான விகிதத்தை அதிகரிக்கும், இது சமநிலை மாறிலி K_c யை அதிகரிக்கும்.

சமநிலையில் உள்ள ஒரு தொகுதியில் வெப்பநிலையின் அதிகரிப்பின் விளைவைப் பின்வருமாறு சுருக்கிக் கூறலாம். ஒரு அகவெப்பத்தாக்கத்தில் வெப்பநிலை அதிகரிப்பு, சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தை அதிகரிக்கும், ஒரு புறவெப்பத் தாக்கத்திற்குச் சமநிலை மாறிலி குறையும், வெப்பவியல் ரீதியாக நடுநிலையான தாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலியில் விளைவை ஏற்படுத்தாது.

சுருக்கமாக, ஒரு சமநிலைத் தொகுதியின் அமைப்பை மூன்று விதமான அழுத்தங்களாக மாற்றலாம். தாக்கிகள் அல்லது விளைவுகளைச் சேர்த்தல் அல்லது அகற்றல், மொத்த அழுக்கத்தை அல்லது கனவளவை மாற்றல், தொகுதியின் வெப்பநிலையை மாற்றல். உகந்ததல்லாத சமநிலை மாறிலியை உடைய ஒரு தாக்கம், தாக்கத்தின் விளைபொருட்களில் ஒன்றைத் தொடர்ச்சியாக அகற்றுவதன் மூலம் முற்றுப் பெறச் செய்யலாம். வெவ்வேறு எண்ணிக்கை மூலக்கூறுகளை உடைய வாயுத்தாக்கிகள் வாயு விளைபொருட்கள் உடைய சமநிலைகள், கனவளவு அல்லது அழுக்க மாற்றங்களுக்கு உணர்திறனுடையவை, உயர் அழுக்கங்கள், குறைந்தளவு வாயு மூலக்கூறுகள் உடைய பக்கமாகச் சாத்தியமாக இருக்கும். புறவெப்பத்தாக்கத்திலிருந்து வெப்பத்தை அகற்றல் விளைவுகள் உருவாவதைச் சாத்தியமாக்கும், அகவெப்பத் தாக்கத்திலிருந்து வெப்பத்தை அகற்றல் தாக்கிகள் உருவாவதைச் சாத்தியமாக்கும்.

சமநிலையில் ஊக்கியின் விளைவு

ஒரு தாக்கத்திற்கு ஊக்கியைச் சேர்த்தால் தாக்கிகள் விளைவுகளாக மாற்றப்படும். ஒரு புதிய தாழ்ந்த - சக்தி மற்றும் பாதையை வழங்கித் தாக்க வீதத்தை அதிகரிக்கும் முன்முக பின்முக தாக்கங்கள் ஒரே தாண்டல் நிலையினூடாகச் செல்வதனால், ஒரு ஊக்கி முன்முக, பின்முக தாக்கங்களின் ஏவற் சக்தியைத் திட்டமாக ஒரே அளவால் குறைக்கும். ஊக்கி இல்லாதபோது தாக்கக் கலவை சமநிலையில் இருப்பின் (அதாவது முன்முக, பின்முக தாக்க வீதங்கள் சமம்), ஊக்கியைச் சேர்த்த பின்பும் அது சமநிலையிலேயே இருக்கும். காரணம் முன்முக பின்முக வீதங்கள் விரைவானவை எனினும் சமமாகவே காணப்படும். தாக்கக் கலவை சமநிலையில் இல்லாதிருப்பின் ஊக்கி சமநிலையை அடையும் வீதத்தை ஆர்முடுகலையைச் செய்யும், ஆனால் சமநிலைக் கனவளவின் அமைப்பில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாது, காரணம் சமநிலைச் செறிவுகளில் ஊக்கி விளைவை ஏற்படுத்தாது. ஊக்கி சமப்படுத்தப்பட்ட சமன்பாட்டில் காணப்படுவதும் இல்லை சமநிலை மாறிலிக் கோவையில் காணப்படுவதில்லை. (ஊக்கி தாக்கத்தில் செலவழிவதில்லை, அவை மொத்த வீதச் சமன்பாட்டில் கருதப்படுவதில்லை, இதனால் ஊக்கி, தாக்கத்தின் சமநிலையைப் பாதிக்காது, தாக்க வீதத்தை மாத்திரம் பாதிக்கும்) ஊக்கி சமநிலைத் தாக்கத்தை மாற்றுவதில்லையாயினும், தாக்கத்திற்குரிய சிறப்பு நிபந்தனைகளைத் தெரிவு செய்வதில் முக்கியமாகச் செல்வாக்குச் செலுத்துகின்றது.



உரு 2.14 ஊக்கி உள்ளபோதும், ஊக்கி இல்லாதபோதும் தாக்க வரைபடங்களை ஒப்பிடல். ஒரு தாக்கத்திற்கு ஊக்கியைச் சேர்க்கும்போது, (a) யில் காட்டியவாறு ஒரு புதிய தாழ்ந்த சக்தி உடைய மாற்றுப் பாதையை வழங்குவதன் மூலம் வீதத்தை அதிகரிக்கின்றது. அத்துடன் (b) யில் காட்டியவாறு தாக்கம் பலபடிகளை உடைய ஒத்த பாதையை இணைநிலையினூடாகத் தெரிவு செய்யலாம்.

உதாரணமாக அமோனியாவை ஏபர் முறைத் தொகுப்பில், தாக்கம் $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ புறவெப்பத்திற்குரியது. அதன் சமநிலை மாறிலி வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் குறைகின்றது, தாழ்வெப்பநிலைகளிலேயே $NH_3(g)$ இன் சிறப்பான அளவு விளைவுகள் பெறப்படுகின்றன. எனினும் அத்தாழ் வெப்பநிலைகளில் சமநிலைகள் சிறந்தளவு விளைவுகளைத் தருகின்றன, ஆனால் மெதுவான வீதங்கள், உயர் வெப்பநிலைகள் திருப்தியளிக்கக் கூடிய வீதங்களைத் தருகின்றன. ஆனால் மிகக் குறைந்தளவு விளைவுகள் இந்தச் சிக்கலான நிலைக்கான விடை ஒரு ஊக்கியைப் பயன்படுத்தல் ஆகும். சில உலோக ஒட்சைட்டுகளுடன் கலக்கப்பட்ட இரும்புக் ஊக்கி தாக்கத்தை சமநிலையில் $NH_3(g)$ யின் செறிவு நியாயமான உகந்தளவாக இருக்கும் வெப்பநிலையில் தாக்கம் திருப்தியளிக்கக் கூடிய வீதத்தில் நிகழச் செய்கின்றது. $NH_3(g)$ இன் விளைவைத் தாக்கத்தை உயர் அழுக்கத்தில் நடாத்துவதன் மூலம் மேலும் விருத்தி செய்யலாம். அமோனியாவைக் கைத்தொழில் ரீதியாகத் தொகுப்பதற்குரிய எடுத்துக்காட்டான தாக்க நிபந்தனைகள் $400 - 500^\circ C$ யும் $130 - 300$ atm உம் ஆகும்.

பின்வரும் அட்டவணை ஒரு சமநிலைத் தொகுயில் பிரயோகிக்கும் அழுத்தங்களிற்குப் பதிலளிக்குமாறு சமநிலையின் நகர்வினைச் சுருக்கியளிக்கின்றது.

அட்டவணை 2.1 பிரயோகிக்கப்படும் அழுத்தங்களிற்குச் சமநிலைத் தொகுதியின் வெளிப்பாடு

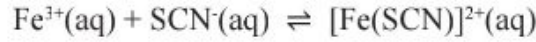
அழுத்தம்	தொகுதியின் வெளிப்பாடு	சமநிலை மாறிலியில் விளைவு
மாறா வெப்பநிலையில் செறிவு அதிகரிப்பு	தொகுதியின் சமநிலை இடப்பட்ட தாக்கி அல்லது விளைவைக் குறைக்குமாறு நகரும்	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள், யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதத்தை மாறாது வைத்திருக்குமாறு மாற்றமடையும்
மாறா வெப்பநிலையில் செறிவு குறைப்பு	அகற்றப்பட்ட தாக்கி அல்லது விளைவை அதிகரிக்குமாறு தொகுதியின் சமநிலை நகரும்	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதத்தை மாறாது வைத்திருக்குமாறு மாற்றமடையும்.

மாறா வெப்பநிலையில் கனவளவு அதிகரிப்பு (அழுக்க குறைப்பு)	தொகுதியின் சமநிலை வாயு இனங்களின் அளவு கூடுதலான பக்கம் நகரும். (இரு பக்கங்களிலும் வாயு இனங்களின் எண்ணிக்கை சமம் எனின்) (புறவெப்ப/அகவெப்பத் தன்மையைக் கருதுக)	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதம் மாறா திருக்குமாறு மாறும்
மாறா வெப்பநிலையில் கனவளவு குறைப்பு (அழுக்கத்தில் அதிகரிப்பு)	தொகுதியின் சமநிலை வாயு இனங்களின் அளவு குறையும் பக்கமாக நகரும் (இரு பக்கங்களிலும் வாயு இனங்களின் எண்ணிக்கை சமம் எனின்) (புறவெப்ப/அகவெப்பத் தன்மையைக் கருதுக)	மாற்றம் இல்லை தாக்கிகள், விளைவுகள் யாவற்றினதும் செறிவுகள் விகிதம் மாறா திருக்குமாறு மாறும்.
வெப்பநிலை அதிகரிப்பு	சேர்க்கப்படும் வெப்பத்தை உபயோகித்து அகவெப்பத் தாக்கம் சாத்தியமாக்கப்படும்.	சமநிலை மாற்றமடையும் காரணம் சமநிலைத்தானம் நகர்கின்றது.
வெப்பநிலை குறைப்பு	கூடுதலான வெப்பத்தை வெளியிட்டு புறவெப்ப தாக்கம் சாத்தியமாக்கப்படும்	சமநிலை மாறிலி மாற்ற மடையும் காரணம் சமநிலைத் தானம் நகர்கின்றது.
ஒரு ஊக்கியை சேர்த்தல்	தொகுதியில் மாற்றம் இல்லை காரணம் ஊக்கி முன்முக, பின்முகத் தாக்க வீதங்களை ஒரேயளவிற்கு அதிகரிக்கும் இங்கு நிகழ்வது தொகுதிச் சமநிலையை விரைவாக அடைவது மட்டுமேயாகும்.	மாற்றம் இல்லை
ஒரு சடத்துவ வாயுவைச் சேர்த்தல்	தொகுதியில் மாற்றம் இல்லை. காரணம் அது தாக்கத்தில் பங்கெடுப்பதில்லை	மாற்றம் இல்லை

2.2 நீர்க்கரைசல்களில் அயன்சமநிலை

இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட பதார்த்தங்களின் ஓரினமான கலவை என ஒரு கரைசலை வரையறுக்கலாம். சிறிய அளவில் காணப்படும் அல்லது கரைக்கப்பட்ட பதார்த்தம் கரைய மாகும். அதிகளவில் காணப்படும் பதார்த்தம் கரைப்பான் ஆகும். ஒரு கரைசல் வாயுவாக (வளி) போன்ற திண்மமாக (கலப்புலோகம் போன்ற) அல்லது திரவமாகக் (உதாரணமாக கடல் நீர்) காணப்படலாம். இப்பகுதியில் நாம் நீர்க் கரைசல்களை மாத்திரம் கலந்துரையாடுவோம். இக்கரைசல்களில் கரையம் ஆரம்பத்தில் திரவமாக அல்லது திண்மமாகவும் கரைப்பான் நீராகவும் கரைசல் தோன்றியவுடன் பதார்த்தம் அயன் வடிவத்தில் நீர் அவத்தையில் சமநிலையி லுள்ளதாகவும் கருதுவோம்.

உதாரணமாக : சமநிலைத்திசையில், செறிவு மாற்றத்தின் விளைவில் நாம் முன்பு அயன்கள் சம்பந்தப்படும் பின்வரும் சமநிலையைக் கருதியுள்ளோம்.



அயன்கள் மாத்திரம் சம்பந்தப்படும் பெருமளவிலான சமநிலைகள் உள்ளன. சீனியின் நீர்க் கரைசல் மின்னைக் கடத்துவதில்லை என்பது மிகவும் தெரிந்த ஒன்றாகும். எனினும் பொதுவான உப்பை (சோடியம் குளோரைட்டு) நீரினுள் இட்டதும், அக்கரைசல் மின்னைக் கடத்தும். அத்துடன் மின்கடத்துதிறன் பொது உப்பின் செறிவு அதிகரிக்க, அதிகரிக்கின்றது. பதார்த் தங்களை அவற்றின் மின்கடத்துதிறனை அடிப்படையாக உபயோகித்து மைக்கல் பரடே அவற்றை இரு வகைகளாகப் பாகுபடுத்தினார். ஒரு வகைப் பதார்த்தங்கள் அவற்றின் நீர்க்கரைசல்களில் மின்னைக் கடத்தும், அவை மின்பகுபொருட்கள் என அழைக்கப்படும். மற்றைய வகை மின்னைக் கடத்தமாட்டா, அவை மின்பகாப்பொருட்கள் எனப்படும். பரடே மின்பகுபொருட்களை மேலும் வன், மென் மின்பகுபொருட்கள் எனப் பாகுபடுத்தினார். வன்மின்பகுபொருட்கள் நீரில் கரையும் போது அனேகமாக முற்றாக அயனாக்கமடையும், மென்மின்பகு பொருட்கள் பகுதியாக மாத்திரம் அயனாக்கமடையும். உதாரணமாகச் சோடியம் குளோரைட்டின் நீர்க்கரைசல் முழுவதும் சோ- டியம் அயன்கள், குளோரைட்டு அயன்கள் என்பவற்றை உடையது, அதாவது



அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பனவும் மின்பகுபொருட்கள் ஆகும். ஐதரோக்குளோரிக்கமிலம் (HCl), நைத்திரிக்கு அமிலம் (HNO₃) போன்ற சில அமிலங்கள் வன்மின்பகுபொருட்கள் இவ்வமிலங்கள் நீரில் முற்றாக அயனாக்கமடைகின்றன: உதாரணமாக ஐதரசன் குளோரைட்டு வாயு நீரில் கரையும் போது, நீரேற்றப்பட்ட H⁺ உம் Cl⁻ உம் உருவாகின்றன.



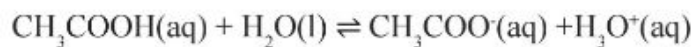
அல்லது தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



எனினும் அசற்றிக்கு அமிலம் பிரதானமாக அயனாக்கமடையாத அசற்றிக்கு அமில மூலக் கூறுகளை உடையது அத்துடன் சில அசற்றேற்று அயன்களையும் புரோத்தன்களையும் உடையது. அதாவது,



அல்லது தாக்கத்தை நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



—>(தனி அம்புக்குறி), HCl இன் முற்றான அல்லது அனேகமாக 100% அயனாக்கத்தைக் குறிப்பதற்குப் பயன்படுத்துவதை நாம் அவதானிக்கலாம். அத்துடன் HCl கரைசல் சுயாதீன HCl(aq) மூலக்கூறு களைக் கொண்டிருப்பதில்லை எனவும் அவை H₃O⁺(aq) ஆகவும் Cl⁻(aq) ஆகவும் முற்றாகப் பிரிகையடைந்துள்ளதையும் நாம் விளங்கிக்கொள்ளலாம். அசற்றிக்கு அமிலத்தில்

ஒரு $\rightleftharpoons$ (இரட்டை அம்புக்குறி), நீரில் அதன் அயனாக்கம் பகுதியான அல்லது 5% அயனாக் கத்திலும் குறைவானதையும் தாக்கம் மீள் தன்மையுடையது எனவும் குறிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகின்றது. ஆரம்பத்தில் ஒரு குறித்த எண்ணிக்கை CH_3COOH மூலக்கூறுகள் $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$ அயன்களாக உடைக்கப்படுகின்றன. நேரம் செல்ல, சில $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$ அயன்கள் மீள இணைந்து CH_3COOH மூலக்கூறுகளாகின்றன. பின்பு அமில மூலக்கூறுகள் அயனாக்கமடையும் வீதமும், அயன்கள் மீள இணையும் வீதமும் சமனாகின்ற நிலை எய்தப்படுகின்றது. இந்நிலை இரசாயனச் சமநிலையாகும். தொகுதியிலுள்ள ஒவ்வொரு இனத்தினதும் பௌதீகநிலை குறித்துக் காட்டப்படுவது மிக முக்கியமாகும். இனங்கள் நீர் ஊடகத்திலுள்ளன எனக் குறிப்பதற்கு (aq) உபயோகிக்கப்படுகின்றது. மேலும் நீரின் (கரைப்பான்) அளவு மிக அதிகமாகவுள்ளபோது, தனிப்புரோத்தன் H^+ மிகவும் தாக்குதிறனுள்ளது. நீர்க் கரைசல்களில் H^+ தனித்து இருக்கமுடியாது. எனவே அது கரைப்பான் நீர் மூலக்கூறின் ஓட்சிசன் அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டு முக்கோணக் கூம்பக வடிவமுடைய நீரேற்றப்பட்ட புரோத்தனைத் தருகின்றது. அது ஐதரோனியம் அயன், $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ என அழைக்கப்படுகின்றது. $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ஆகிய இரண்டும் ஒன்றையே குறிக்கின்றன என்பதைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். அதாவது ஒரு புரோத்தன் அல்லது ஒரு நீரேற்றப்பட்ட புரோத்தன்.

மேலுள்ள எளிய விளக்கங்களின்படி, மென்மின்பகுபொருட்களில் அயன்களிற்கும் அயனாகாத மூலக்கூறுகளிற்குமிடையில் சமநிலை உருவாக்கப்படுகின்றது என்பதை நாம் குறித்துக்கொள்ளலாம். இவ்வகையான நீர்க்கரைசலிலுள்ள அயன்கள் சம்பந்தப்படும் சமநிலை அயன் சமநிலை என அழைக்கப்படும். அமிலங்கள், மூலங்கள், உப்புகள் என்பன மின்பகுபொருட்கள் என்னும் வகைக்குக் கீழே வருகின்றன. அவை வன் அல்லது மென் மின்பகுபொருட்களாகத் தொழிற்படலாம்.

2.2.1 அமிலங்கள், மூலங்கள் (மற்றும் உப்புகள்)

இயற்கையில் அமிலங்கள், மூலங்கள், உப்புகள் பரந்த அளவில் காணப்படுகின்றன. ஐதரோக் குளோரிக்கு அமிலம் நாளொன்றுக்கு 1.2-1.5 L அளவில் எமது உதரத்தின் (வயிற்றின்) சுவரினால் சுரக்கப்படும் உதரச்சாறில் உண்டு, இவ்வமிலம் சமிபாட்டுச் செயற்பாடுகளுக்கு அத்தியாவசியமானது. அசற்றிக்கு அமிலம் வினாகிரியில் முக்கிய கூறு என அறியப்பட்டுள்ளது. எலுமிச்சம்பழம், தோடம்பழம் என்பவற்றின் சாறுகள் சித்திரிக்கு அமிலம், அஸ்கோபிக்கு அமிலம் என்பவற்றை உடையன. அனேக அமிலங்கள் புளிப்புச் சுவையுடையன. அமிலம் (acid) என்னும் சொல் புளிப்பு என்னும் கருத்துடைய லத்தீன்மொழிச் சொல் “acidusi” இலிருந்து பெறப்பட்டது. அமிலங்கள் நீலப் பாசிச்சாயத்தாளைச் சிவப்பாக மாற்றும் எனவும் உலோகங்களுடன் தாக்கமுறும்போது ஈர்ஐதரசனை (H_2) வெளியேற்றும் எனவும் அறியப்பட்டுள்ளன. இதேபோல் மூலங்கள் சிவப்புப் பாசிச்சாயத்தாளை நீலநிறமாக மாற்றும், கசப்பு சுவை உடையன, வழுவுழுப்பான உணர்வுடையன. ஒரு மூலத்திற்குப் பொதுவான உதாரணம் கழுவுவதற்குப் பயன்படுத்தும் கழுவற்சோடா ஆகும். அமிலங்களையும் மூலங்களையும் சரியான விகிதத்தில் கலக்கும்பொழுது அவை ஒன்றோடொன்று தாக்கமுற்று உப்புகளைத் தரும். சில பொதுவாக அறியப்பட்ட உப்புகளுக்கு உதாரணங்களாவன சோடியம் குளோரைட்டு, பேரியம் சல்பேற்று, சோடியம் நைத்திரேற்று. நீரில் ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்தின் அயனாக்கத்தை அசற்றிக் அமிலத்துடன் ஒப்பிடும் பொழுது இரண்டும் முனைவுப் பங்கீட்டு மூலக்கூறுகளாக உள்ளபோதும் முன்னையது ($\text{HCl}(\text{aq})$) அதன் ஆக்கக்கூறு அயன்களாக முற்றாக அயனாக்கமடைந்துள்ளது, அதேவேளை பின்னையது ($\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$) பகுதியாகவே மட்டும் அயனாக்கமடைந்துள்ளது (<5%) எவ்வளவு தூரத்திற்கு அயனாக்கமடைந்துள்ளது என்பது பிணைப்பு வலிமையிலும், உருவாகும் அயன்கள் எவ்வளவு தூரத்திற்கு நீரேற்றப்படுகின்றன என்பதிலும் தங்கியுள்ளது.

அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றின் ஆரினியசு எண்ணக்கரு

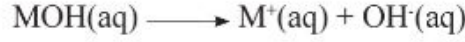
ஆரினியசு கொள்கைப்படி அமிலங்கள் என்பன நீரில் பிரிகையடைந்து ஐதரசன் அயன்களை $\text{H}^+(\text{aq})$ தரும் பதார்த்தங்கள் ஆகும். மூலங்கள் என்பன ஐதரோட்சில் அயன்களை $\text{OH}^-(\text{aq})$ உருவாக்கும் பதார்த்தங்கள் ஆகும். ஒரு அமிலம் $\text{HX}(\text{aq})$ ன் அயனாக்கம் பின்வரும் சமன் பாடுகள் மூலம் எடுத்துக் காட்டப்படலாம்.



அல்லது



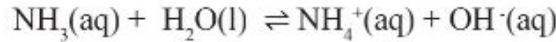
இதேபோல் MOH(aq) போன்ற மூல மூலக்கூறு நீர்க்கரைசலில் பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க அயனாக்கமடையும்:



ஐதரோட்சில் அயனும் நீர்க்கரைசலில் நீரேற்றப்பட்ட வடிவத்தில் ($\text{H}_3\text{O}_2^+(\text{aq})$) நிலவுகின்றது. (காணப்படும்) அமிலம், மூலம் ஆகியவற்றின் ஆரின்னியசு எண்ணக்கரு நீர்க்கரைசல்களுக்கு மட்டுமே பயன்படுத்தப்படலாம். அத்துடன் ஐதரோட்சில் கூட்டத்தைக் கொண்டிருக்காத அமோனியா போன்ற பதார்த்தங்களின் மூலத்தன்மைக்குப் பொறுப்புக் கூறவில்லை என்பவற்றிலிருந்து எல்லைப் படுத்தப்படுகின்றது.

அமிலங்கள் மூலங்கள் என்பனவற்றின் புரோன்ஸ்ட் - லௌரி (Bronsted - Lowry) வரைவிலக்கணம்

இரசாயினி (இரசாயன விஞ்ஞானி), ஜோஆன்ஸ் புரோன்ஸ்ட் (Johannes Bronsted) ஆங்கில இரசாயினி தோமஸ் M. லௌரி (Thomas M. Lowry) ஆகிய இருவரும் மிகவும் பொதுவான ஒரு வரைவிலக்கணத்தை அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றிற்குக் கொடுத்தனர். புரோன்ஸ்ட் லௌரி கொள்கைப்படி அமிலம் என்பது ஒரு ஐதரசன் அயனை H^+ வழங்கும் ஆற்றல் உடைய பதார்த்தம், மூலங்கள் என்பன ஒரு ஐதரசன் அயனை, H^+ ஏற்கும் ஆற்றல் உடைய பதார்த்தங்கள் ஆகும். சுருக்கமாக அமிலங்கள் என்பன புரோத்தன் வழங்கிகள், மூலங்கள் என்பன புரோத்தன் வாங்கிகள். உதாரணமாக, $\text{HCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ இங்கு HCl(aq) மூலக்கூறு ஒரு புரோத்தனை நீரிற்கு வழங்கி $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ அயன்கள் உருவாவதை நாம் பார்க்கலாம். அதாவது HCl(aq) ஐ புரோன்ஸ்ட் அமிலமாகப் பாடுபடுத்தலாம், காரணம் அது ஒரு H^+ அயனை வழங்கலாம். (அத்துடன் $\text{H}_2\text{O(l)}$ மூலக்கூறு அப்புரோத்தனை ஏற்கின்றது, மூலமாகத் தொழிற்படுவதை நாம் பார்க்கலாம் : மேலும் இத்தன்மையின் ஆழமான அறிவு இணை அமில - மூலச் சோடிகள் பற்றிய பின்னைய பகுதியில் விளங்கப்படுத்தப்படும்.)



இங்கு நாம் $\text{NH}_3(\text{aq})$ மூலக்கூறு நீரிலிருந்து ஒரு புரோத்தனை ஏற்று $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ யும் $\text{OH}^-(\text{aq})$ யும் தோற்றுவிப்பதைப் பார்க்கலாம். ஆகவே $\text{NH}_3(\text{aq})$ ஒரு H^+ அயனை ஏற்கக்கூடியதாக இருப்பதால் அதனை புரோன்ஸ்ட் மூலம் எனப் பாடுபடுத்தலாம்.

லூயிஸ் அமிலங்கள், மூலங்கள்

1923இல் G.N.லூயிஸ் அமிலத்தை இலத்திரன் சோடி வாங்கி இனமாகவும், மூலத்தை இலத்திரன் சோடி வழங்கி இனமாகவும் வரையறுத்தார். மூலங்களைக் கருதும்பொழுது புரோன்ஸ்ட் - லௌரிக்கும் லூயிஸ் எண்ணக்கருக்களிற்கிடையே பெரிய வேறுபாடு இல்லை, இரண்டினதும் மூலம் தனிச்சோடியை வழங்குகின்றது. எனினும் லூயிஸ் எண்ணக்கருவில் அதிகளவு அமிலங்கள் புரோத்தன்களைக் கொண்டிருப்பதில்லை. இலத்திரன் பற்றாக்குறையுடைய BF_3 யானது NH_3 யுடன் நிகழ்த்தும் தாக்கம் ஒரு மாதிரி உதாரணமாகும். BF_3 யானது புரோத்தனைக் கொண்டிருக்கவில்லை, எனினும் NH_3 யுடன் அதிலுள்ள தனிச்சோடி இலத்திரன்களை ஏற்று அமிலமாகத் தாக்கம் புரிகின்றது. இத்தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு எடுத்துக் காட்டலாம்.

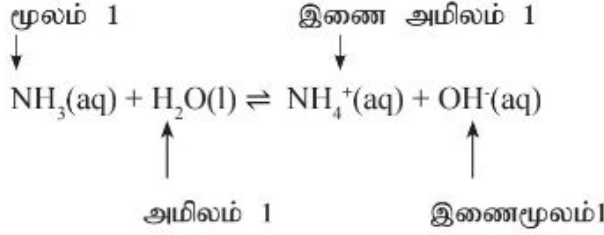


இலத்திரன் பற்றாக்குறையுடைய இனங்கள் AlCl_3 , Co^{3+} , Mg^{2+} போன்றன லூயிஸ் அமிலங்களாகத் தொழிற்படலாம். அதேவேளை ஒரு இலத்திரன் சோடியை வழங்கக்கூடிய இனங்களான H_2O , NH_3 , OH^- போன்றன லூயிஸ் மூலங்களாகத் தொழிற்படலாம்.

2.2.2 இணை அமில - மூலச் சோடிகள்

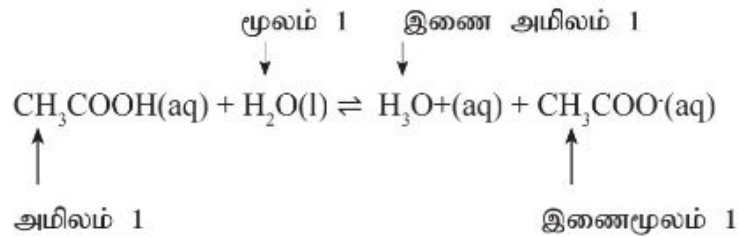
அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றின் புரோன்ஸ்ட் வரைவிலக்கணத்தை இணை அமில - மூலச் சோடி என்னும் எண்ணக்கருவிற்கு மேலும் விரிவுபடுத்தலாம். இணை அமில - மூலச் சோடியை ஒரு அமிலம் அதன் இணை மூலம் அல்லது ஒரு மூலம் அதன் இணை அமிலம் என வரைவிலக்கணப்படுத்தலாம். புரோன்ஸ்ட் அமிலத்திலிருந்து ஒரு புரோத்தனை அகற்றிய பின்பு எஞ்சும் மீதி அப்புரோன்ஸ்ட் அமிலத்தின் இணைமூலம் ஆகும். எதிரிடையாக ஒரு புரோன்ஸ்ட் மூலத்திற்கு ஒரு புரோத்தனைச் சேர்ப்பதனால் இணை அமிலம் (உருவாகின்றது) விளைவாகின்றது.

நீரில் $\text{NH}_3(\text{aq})$ வின் பகுதியான பிரிகையைக் கருதுக.



ஐதரோட்சில் அயன்களின் பிரசன்னம் காரணமாக ஒரு காரச்சுரைசல் தோன்றியுள்ளது. இத்தாக்கத்தில், நீர்மூலக்கூறு புரோத்தன் வழங்கியாகவும் அமோனியா மூலக்கூறு புரோத்தன் வாங்கியாகவும் தொழிற்படுகின்றன. ஆகவே இவை முறையே லௌரி - புரோன்ஸ்ட் அமிலம், மூலம் என அழைக்கப்படுகின்றன. எதிர் மாறான தாக்கத்தில் $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ லிருந்து H^+ ஆனது $\text{OH}^-(\text{aq})$ ற்கு மாற்றீடு செய்யப்படுகின்றது. இதில் $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ஒரு புரோன்ஸ்ட் அமிலமாகவும் அதேவேளை $\text{OH}^-(\text{aq})$ புரோன்ஸ்ட் மூலமாகவும் தொழிற்படுகின்றன. ஒரு புரோத்தனால் மாத்திரம் வேறுபடும் அமில - மூலச்சோடி இணை அமில - மூலச்சோடி என அழைக்கப்படும். எனவே $\text{OH}^-(\text{aq})$ ஆனது அமிலம் H_2O வின் இணை மூலம் எனவும் $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ஆனது மூலம் $\text{NH}_3(\text{aq})$ வின் இணை அமிலம் எனவும் அழைக்கப்படும். புரோன்ஸ்ட் அமிலம் ஒரு வன்னமிலாக இருப்பின் அதன் இணை மூலம் மென்மூலமாகவும் அதன் மறுதலையாகவும் காணப்படும். இணை அமிலம் ஒரு மேலதிக புரோத்தனையும் ஒவ்வொரு இணை மூலமும் ஒரு புரோத்தன் குறைவையும் கொண்டிருக்கும் எனக் குறிப்பிடலாம்.

நீரில் அசற்றிக் அமிலத்தின் $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ அயனாக்கத்தை உதாரணமாகக் கருதுக. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ ஒரு புரோத்தனை நீர் மூலக்கூறிற்கு வழங்குவதன் மூலம் அமிலமாகவும் நீர் மூலமாகவும் தொழிற்படும்.



மேலுள்ள சமன்பாட்டில் நீர் புரோத்தனை ஏற்பதனால் மூலமாகத் தொழிற்படுகின்றது என்பதனைப் பார்க்கலாம். $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ விலிருந்து நீர் புரோத்தனை ஏற்பதனால் $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ என்னும் இனம் உருவாக்கப்படுகின்றது. ஆகவே $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ ஆனது $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ அமிலத்தின் இணை மூலமாகும். $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ ஆனது $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ மூலத்தின் இணை அமிலமாகும். இதேபோல் H_2O வானது $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ அமிலத்தின் இணை மூலமாகும். $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ஆனது மூலம் H_2O வின் இணை அமிலமாகும்.

நீரானது அமிலமாகவும் மூலமாகவும் இரட்டை வகிபங்கினை வகுத்தலை அவதானித்தல் சுவாரஷ்யமாகவுள்ளது. CH_3COOH அமிலத்துடனான தாக்கத்தில், நீர் ஒரு மூலமாகத் தொழிற்படுகின்றது, அதேவேளை அமோனியாவுடன் நீரானது புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகத் தொழிற்படுகின்றது.

உதாரணம் 2.12

- (i) பின்வரும் புரோன்ஸ்டர் அமிலங்களுக்கு இணை மூலங்களாகக் காணப்படக்கூடியவை எவை? HF , H_2SO_4 , HCO_3^-

விடை

ஒவ்வொரு வகையிலும் இணை மூலங்கள் ஒவ்வொரு புரோத்தனைக் குறைவாகக் கொண்டிருக்க வேண்டும். ஆகவே ஒவ்வொரு புரோத்தன் குறைவாகவுள்ள மூலங்களாவன முறையே F^- , HSO_4^- , CO_3^{2-}

- (ii) பின்வரும் புரோன்ஸ்டர் மூலங்களுக்குரிய இணை அமிலங்களை எழுதுக: NH_2^- , NH_3 , HCOO^-

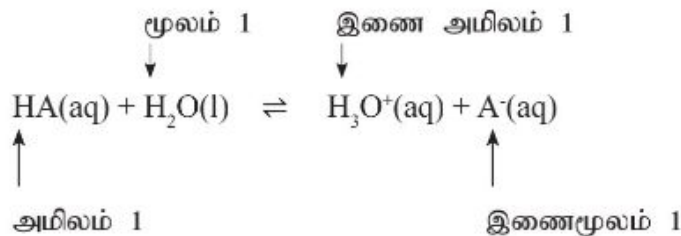
விடை

ஒவ்வொரு வகையிலும் இணை அமிலம் ஒவ்வொரு புரோத்தனை மேலதிகமாகக் கொண்டிருக்க வேண்டும். ஆகவே இணை அமிலங்கள்: முறையே NH_3 , NH_4^+ , HCOOH

2.2.3 அமிலங்கள், மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக்கம்

இரசாயன, உயிரியல் தொகுதிகளில் அனேக அயனாக்கங்கள் நீர் ஊடகத்தில் நிகழ்வதால் அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றிற்கு ஆரினியசு எண்ணக்கரு அமிலங்கள், மூலங்கள் ஆகியவற்றின் அயனாக்கத்திற்குப் பயன்படுகிறது. பேர்குளோரிக்கு அமிலம் (HClO_4) ஐதரோகுளோரிக்கு அமிலம் (HCl), ஐதரோபுரோமிக்கு அமிலம் (HBr), ஐதரோஅயடிக் அமிலம் (HI) நைத்திரிக் அமிலம் (HNO_3), சல்பூரிக் அமிலம் (H_2SO_4) போன்ற வன்னமிலங்களுக்கு வன்மை என்னும் பதம் உபயோகிப்பதன் காரணம் அவை அனேகமாக முற்றாக அவற்றின் “சுறு” அயன்களாக நீர் ஊடகத்தில் பிரிகையடைகின்றன. அதன் மூலம் புரோத்தன் (H^+) வழங்கிகளாகத் தொழிற்படுகின்றன, அதே போல் இலித்தியம் ஐதரொக்சைட்டு (LiOH), சோடியம் ஐதரொக்சைட்டு (NaOH), பொற்றாசியம் ஐதரொக்சைட்டு (KOH), சீசியம் ஐதரொக்சைட்டு (CsOH), பேரியம் ஐதரொக்சைட்டு (Ba(OH)_2) போன்ற வன்மூலங்கள் நீர் ஊடகத்தில் அனேகமாக முற்றாக அயன்களாகப் பிரிகையடைந்து ஐதரொட்சில் அயன்களைத் தருகின்றன. ஆரினியசின் எண்ணக்கருவின்படி அவை வன் அமிலங்கள், மூலங்கள், காரணம் அவை ஊடகத்தில் முற்றாகப் பிரிகையடைந்து முறையே H_3O^+ , OH^- அயன்களை உருவாக்கும்.

அமிலம் அல்லது மூலத்தின் வன்மை, அமிலங்கள், மூலங்கள் என்பவற்றின் புரோன்ஸ்டர் - லௌரி எண்ணக்கருவிலும் அளவிடப்படலாம். வன்னமிலம் குறிப்பது சிறந்த புரோத்தன் வழங்கியையும், வன் மூலம் குறிப்பது சிறந்த புரோத்தன் வாங்கியையும் ஆகும். மென்னமிலம் HA யின் அமில - மூல பிரிகைச் சமநிலையைக் கருதுக.



நாம் முன்பு பார்த்தவாறு அமிலம் (அல்லது மூலம்) பிரிகைச் சமநிலை இயக்கத்திற்குரியது, முன்முக, பின்முக திசைகளில் புரோத்தன் இடமாற்றம் நிகழ்கின்றது. சமநிலை இயக்கத்திற்குரியது எனில் நேரத்துடன் எச்சமநிலை சாதகமாக்கப்படும் என்னும் கேள்வி எழுகின்றது. இதன் பின்னால் இயக்குகின்ற விசை யாது? இவ்வினாக்களுக்கு விடையளிக்க நாம் பிரிகைச் சமநிலையில் ஈடுபட்டுள்ள இரு அமிலங்களின் (அல்லது மூலங்களின்) வலிமைகளை ஒப்பிடுவதைப் பார்ப்போம். மேலே குறிப்பிட்ட அமில - பிரிகைச் சமநிலையிலுள்ள இரு அமிலங்கள் HA , H_3O^+ என்பவற்றைக் கருதுக. இவற்றில் எது வலிமையான புரோத்தன் வழங்கி என்பதை நாம் பார்க்க

வேண்டும். எது புரோத்தன் வழங்கலில் மற்றையதை விஞ்சுகின்றதோ அதனை வலிமையான அமிலம் எனக் குறிக்கலாம். சமநிலை வலிமை குறைந்த அமிலப் பக்கம் நகர்த்தப்படும். HA(aq) ஆனது $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ விலும் வலிமை கூடிய அமிலம் எனின், HA(aq) புரோத்தனை வழங்கும், $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ அல்ல, கரைசல் பிரதானமாக $\text{A}^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ அயன்களைக் கொண்டிருக்கும். சமநிலை வலிமை குறைந்த அமிலம், வலிமை குறைந்த மூலம் ஆகியன உருவாகும் திசையில் நகரும். காரணம் வலிமையான அமிலம் வலிமையான மூலத்திற்கு ஒரு புரோத்தனை வழங்கும்.

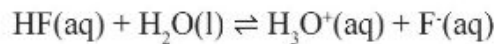
நீரில் வன்னமிலம் முற்றாகப் பிரிகையடைவதால், உருவாகும் மூலம் மிக மென்மையாகக் காணப்படும். அதாவது வன்னமிலங்கள் மிக மென் இணை மூலங்களை உடையன. பேர்குளோரிக்கு அமிலம் (HClO_4), ஐதரோக்குளோரிக்கு அமிலம் (HCl), ஐதரோபுரோமிக்கு அமிலம் (HBr), ஐதரோ அயடிக்கு அமிலம் (HI), நைத்திரிக்கு அமிலம் (HNO_3), சல்பூரிக்கு அமிலம் (H_2SO_4) போன்ற வன்னமிலங்கள் முறையே ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , HSO_4^- ஆகிய நீரிலும் மிக வலிமை குறைந்த இணை மூல அயன்களைத் தருகின்றன. அதேபோல் ஒரு மிக வன் மூலம், மிக மென் இணை அமிலத்தைத் தருகின்றது. மறுபக்கமாக ஒரு மென்னமிலம் HA நீர் ஊடகத்தில் பகுதியாக மாத்திரமே பிரிகையடைவதனால், கரைசல் பிரதானமாக பிரிகையடையாத HA மூலக்கூறுகளைக் கொண்டிருக்கும். நைத்திரிக அமிலம் (HNO_2), ஐதரோபுரோமிக்கு அமிலம் (HF), அசற்றிக்கு அமிலம் (CH_3COOH) ஆகியன மென்னமிலங்கள் ஆகும். மென்னமிலங்கள் மிக வன் இணை மூலங்களைக் கொண்டிருக்கும் என்பதைக் குறித்துக் கொள்ளவேண்டும். உதாரணமாக, NH_2^- , O^{2-} , H^- என்பன மிகச் சிறந்த புரோத்தன் வாங்கிகள், நீரிலும் (H_2O) மிக வலிமையான மூலங்கள்.

எனவே இணை அமில - மூலச் சோடிகள் பற்றி நாம் பின்வருவனவற்றைத் தொகுக்கலாம்.

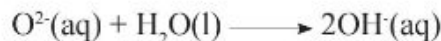
- அமிலம் வன்மையாகக் காணப்படின் அதன் இணை மூலம் அளவிடக்கூடிய வலிமையைக் கொண்டிருக்காது. ஆகவே வன்னமிலம் HCl இன் இணை மூலம் Cl^- ஆனது மிக மென் மூலமாகும்.
- நீர் ஊடகத்தில் காணப்படக்கூடிய மிக வன்னமிலம் H_3O^+ ஆகும். H_3O^+ இலும் வலிமையான அமிலங்கள் நீருடன் தாக்கி H_3O^+ ஐயும் அவற்றின் இணை மூலங்களையும் உருவாக்கும். ஆகவே H_3O^+ இலும் வலிமையான அமிலம் HCl , நீருடன் முற்றாகத் தாக்கி H_3O^+ ஐயும் Cl^- ஐயும் உருவாக்கும்.



H_3O^+ இலும் வலிமை குறைந்த அமிலங்கள் நீருடன் குறைந்தளவில் தாக்கி H_3O^+ ஐயும் அவற்றின் இணை மூலங்களையும் தரும். உதாரணமாகப் பின்வரும் சமநிலை பிரதானமாக இடப்புறமாகக் காணப்படும்.



- நீர்க் கரைசலில் காணப்படக்கூடிய மிக வன் மூலம் OH^- அயனாகும். OH^- இலும் வலிமைகூடிய மூலங்கள் நீருடன் தாக்கமுற்று OH^- ஐயும் அவற்றின் இணை அமிலங்களையும் தரும். உதாரணமாக, ஒட்சைட்டு அயன் (O^{2-}) OH^- இலும் வலிமைகூடிய மூலம், எனவே அது நீருடன் பின்வருமாறு முற்றாகத் தாக்கமுற்று:



இதன் காரணத்தினால் நீர்க்கரைசல்களில் ஒட்சைட்டு அயன் காணப்படுவதில்லை.

2.2.4 நீரின் அயனாக்க மாறிலி அதன் அயன்பெருக்கம்

நீரும் சில பதார்த்தங்களும் அமிலமாகவும் மூலமாகவும் தொழிற்படுவதினால் தனித்துவமானவை. மேலுள்ள பகுதியில் நீரில் இதனை அவதானித்துள்ளோம். அமிலம் HA முன்னிலையில் நீர் புரோத்தனை ஏற்று மூலமாகவும், அதேவேளை ஒரு மூலம் B^- முன்னிலையில் நீர் புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகவும் தொழிற்படுகின்றது. தூய நீரில், ஒரு H_2O மூலக்கூறு ஒரு புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகவும், மற்றைய நீர் மூலக்கூறு புரோத்தனை வாங்கி மூலமாகவும் ஒரே

நேரத்தில் தொழிற்படுகின்றன. பின்வரும் சமநிலை காணப்படுகின்றது.



மேலுள்ள தாக்கத்தின் கூட்டப்பிரிகை மாறிலி பின்வருமாறு தரப்படுகின்றது.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]^2}$$

நீர் ஓர் தூய திரவம், அதன் செறிவு மாறிலியாகக் காணப்படும்.

(1.00dm³ கரைசலில் நீரின் செறிவு 10³gdm⁻³ / 18gdmol⁻¹ = 55.55mol dm⁻³, ஒரு மாறிலி) ஆகவே நீரின் செறிவு விடுவிக்கப்படும். ஆகவே [H₂O(l)] ஐ சமநிலை மாறிலியுடன் இணைத்து ஒரு புதிய மாறிலி K_w தரப்படும். இது நீரின் அயன் பெருக்கம் என அழைக்கப்படும்.

$$\text{அதாவது } K [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]$$

298 K யில் பரிசோதனை வாயிலாக H₃O⁺(aq), OH⁻(aq) செறிவுகள் 1.0x10⁻⁷mol dm⁻³ ஆகத் துணியப்பட்டுள்ளன. நீரின் அயனாக்கம் சம எண்ணிக்கையான H₃O⁺(aq), OH⁻(aq) அயன்களைத் தருகின்றது. 298K யில் K_w இன் பெறுமானம்.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})] = (1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3})^2 = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

K_w வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ளது, ஒரு சமநிலை மாறிலி என்பன குறித்துக் கொள்ளப்படல் வேண்டும். [H₃O⁺(aq)] = [OH⁻(aq)] ஆகவுள்ளபோது, நீர்க்கரைசலில் நடுநிலையானது. அமிலக் கரைசலில் மிகையான ஐதரோனியம் அயன்கள் உண்டு, [H₃O⁺(aq)] > [OH⁻(aq)], காரக் கரைசலில் (மூலத்தன்மையுடைய கரைசலில்) மிகையான ஐதரோக்சைட்டு அயன்கள் உண்டு, [H₃O⁺(aq)] < [OH⁻(aq)].

2.2.5 pH அளவுத்திட்டம்

ஐதரோனியம் அயன் செறிவை மூலர்த்திறனில் கூடிய வசதியுடையதாக மடக்கை அளவுத்திட்டத்தில் எடுத்துக்காட்டுவது pH அளவுத்திட்டம் என அறியப்பட்டுள்ளது. ஐதரோனியம் அல்லது ஐதரசன் அயன் தொழிற்பாட்டின் (a_{H₃O⁺(aq)}) அல்லது (a_{H⁺(aq)}) மடக்கை அடி 10 இன் மறை பெறுமானம் ஒரு கரைசலின் pH என வரையறுக்கப்படுகின்றது. ஐதான கரைசல்களில் (<0.01mol dm⁻³) ஐதரசன் அயனின் தொழிற்பாடானது [H₃O⁺(aq)] யினால் எடுத்துக்காட்டப்படும் மூலர்த்திறனிற்கு எண் பெறுமானத்தில் சமம். இதற்கு அலகு இல்லை என்பதைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும், அது பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படும்.

$$(a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} \text{ அல்லது } (a_{\text{H}^+(\text{aq})} = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] / 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

ஆகவே pH இன் வரைவிலக்கணத்திலிருந்து,

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}) = -\log\{([\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] / 1 \text{ mol dm}^{-3})\}$$

[H₃O⁺(aq)] ந்கு mol dm⁻³ அலகு உள்ளதனால்,

$$\text{pH} = -\log\{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] \text{ mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}\}$$

$$\text{pH} = -\log\{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]\}$$

அதாவது pH பெறுமானத்திற்கு அலகு இல்லை.

ஆகவே (10⁻²mol dm⁻³) HCl அமிலக் கரைசலின் pH = 2 ஆகக் காணப்படும். இதேபோல் [OH⁻(aq)] = 10⁻⁴mol dm⁻³ உம் [H₃O⁺(aq)] = 10⁻¹⁰ mol dm⁻³ ஆகவுள்ள NaOH கரைசலின் pH = 10 ஆகக் காணப்படும். 25°Cயில் தூய நீரில் ஐதரோனியம் அல்லது ஐதரசன் அயன்களின், [H₃O⁺] அல்லது [H⁺] = 10⁻⁷mol dm⁻³. ஆகவே தூய நீரின் pH,

$$\text{pH} = \log (10^{-7} \text{mol dm}^{-3} / \text{mol dm}^{-3}) = 7$$

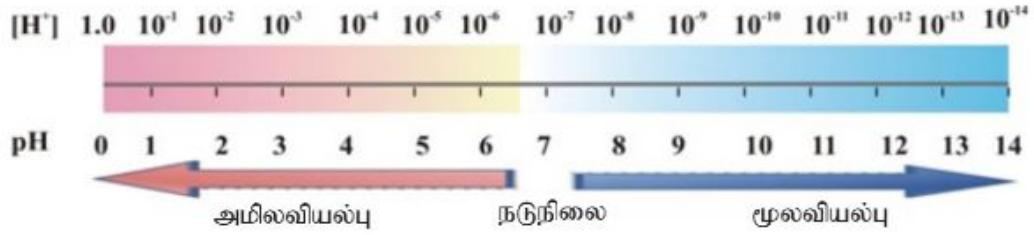
அமிலக் கரைசல்களில் ஐதரசன் அயன் செறிவு, $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}$ அதேவேளை காரக் கரைசல்களில் ஐதரசன் அயன் செறிவு, $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}$ எனவே

நாம் பின்வருமாறு சுருக்கிக் கூறலாம்.

அமிலக் கரைசல் $\text{pH} < 7$ உடையன

காரக்கரைசல் $\text{pH} > 7$ உடையன

நடுநிலையான கரைசலில் $\text{pH} = 7$



உரு 2.15: pH அளவுத்திட்டத்தின் எளிய தோற்றம் (பார்வை) $\text{pH} 7.0$ இல் கரைசல்கள் நடுநிலையானவை எனக் கூறப்படுகின்றன. தாழ்ந்த PH பக்கமாகச் செல்லல் அமிலத்தன்மை அதிகரித்தலாகும் அதேவேளை மறுபக்கமாகச் செல்லல் கரைசல்களின் மூலத்தன்மை அதிகரித்தலாகும்.
 $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]$

சமன்பாட்டின் இருபக்கங்களிலும் மடக்கையின் மறைப்பெறுமானத்தை எடுக்கும்போது, நாம் பெறுவது

$$-\log K_w = -\log \{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]\}$$

$$\text{p}K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] - \log [\text{OH}^-(\text{aq})]$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

அல்லது

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

K_w வெப்பநிலையுடன் மாறுபடினும், வெப்பநிலையுடன் pH மாற்றம் மிகச் சிறியதால் நாம் அதனைப் பெரும்பாலும் புறக்கணிக்கின்றோம் என்பதைக் குறித்துக்கொள்க. $\text{p}K_w$ நீர்க்கரைசல்களுக்கு ஒரு முக்கியமான கணியம், ஐதரசன் அயன், ஐதரோட்சில் அயன் ஆகியவற்றின் செறிவுகளின் பெருக்கம் மாறிலியானதால் $\text{p}K_w$ ஐதரசன், ஐதரோட்சில் அயன்களின் சார்புச் செறிவுகளைக் கட்டுப்படுத்துகின்றது. pH அளவுத்திட்டம் மடக்கையுடன் தொடர்புடையதனால், pH மாற்றத்தின் ஒரு அலகு குறிப்பது $[\text{H}^+]$ மாற்றத்தின் 10 மடங்கு காரணியையே ஆகும். இதே போல், ஐதரசன் அயன் செறிவு, $[\text{H}^+]$ மாற்றம் 100 மடங்கு காரணியாகும்போது, pH மாற்றம் 2 அலகுகளாகும். இப்பொழுது உங்களுக்கு வெப்பநிலையுடன் pH மாற்றம் அனேகமாக ஏன் புறக்கணிக்கப்படுகிறது என்பது புரிகின்றது.

உயிரியல், அழகு சாதனப்பொருட்கள் ஆகியவற்றின் பிரயோகங்களைக் கையாளும்போது pH பெறுமானம் தெரிந்திருக்க வேண்டுமாதலால் ஒரு கரைசலில் pH ஐ அளவிடல் மிக அத்தியாவசியமானது. வெவ்வேறு pH உடைய கரைசல்களில் pH தாள் வேறுபட்ட நிறங்களைத் தருவதனால் ஒரு கரைசலின் pH ஐ அண்ணளவாக அளப்பதற்கு pH தாளைப் பயன்படுத்தலாம். 1-14 pH வீச்சினுள் அண்ணளவாக 0.5 திருத்தத்துடன் pH தாளைப் பயன்படுத்தி pH ஐ அளக்கலாம். ஆய்வுச்சாலையில் கரைசலின் pH ஐ pH மானி உபயோகித்தும் அளவிடப்படும்.

pH ஐ அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ள கணித்தல்கள் உட்படும் பின்வரும் உதாரணங்களைப் பார்ப்போம்.

உதாரணம் 2.13

$1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$ HCl கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க.

விடை

$$\text{pH} = -\log (1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3} / \text{moldm}^{-3}) = 4$$

உதாரணம் 2.14

ஒரு NaOH கரைசலில் $[\text{OH}^-] 1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$ இக்கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க.

விடை

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$$

$$\text{POH} = -\log (10^{-4} \text{ moldm}^{-3} / \text{moldm}^{-3}) = 4$$

$$\text{ஆகவே PH} = 14 - 4 = 10$$

அல்லது

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3} \quad [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ moldm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log (10^{-10} \text{ moldm}^{-3} / \text{moldm}^{-3}) = 10$$

உதாரணம் 2.15

$1.0 \times 10^{-8} \text{ moldm}^{-3}$ HCl கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க.

விடை

இக்கணித்தலில் சிலர் பிழையான அணுகுமுறையைக் கையாளலாம் pH ஐ $\text{pH} = -\log(10^{-8} \text{ moldm}^{-3} / \text{moldm}^{-3}) = 8$ என எழுதலாம்.

இங்கு ஒருவர் HCl இலிருந்து பெறப்படும் $[\text{H}^+]$ நீரின் சுய அயனாக்கத்தினால் பெறப்படும் $[\text{H}^+]$ இலும் (ie $1.0 \times 10^{-7} \text{ moldm}^{-3}$) குறைவு என்பதைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். ஆகவே HCl, நீர் ஆகிய இரண்டு டிலிருந்தும் பெறப்பட்ட $[\text{H}^+]$ ஐக் கருத வேண்டும். தரப்பட்ட HCl கரைசலிலிருந்து பெறப்பட்ட $[\text{H}^+] 1.0 \times 10^{-8} \text{ moldm}^{-3}$, நீரிலிருந்து பெறப்பட்டதை x என எடுக்க.

$$\text{ஆகவே } [\text{OH}^-] = x, [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} + x$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})] = 10^{-14} = (10^{-8} + x) X$$

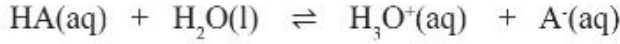
$$x^2 + 10^{-8} x - 10^{-14} = 0$$

மேலுள்ள இருபடிச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால், எமக்குக் கிடைப்பது $[\text{OH}^-] = 9.5 \times 10^{-8} \text{ moldm}^{-3}$, ஆகவே $\text{POH} = 7.02$, $\text{pH} = 6.98$

மேலுள்ள உதாரணங்களின் கணித்தல்களில், HCl, NaOH ஆகியன முறையே வன்னமிலம், வன்முலமாக இருப்பதனால் முற்றாக அயனாக்கமடைகின்றன. ஆகவே $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ செறிவுகளைத் தீர்மானிப்பதில் எமக்குச் சுலபமாக உள்ளது. எனினும் மென்னமிலங்கள், மென்முலங்கள் என்பவற்றின் நீர்க்கரைசல்கள் எமக்கு உள்ளபோது, அவை பகுதியாகப் பிரிகையடைவதனால் தொகுதி பற்றிய சில மேலதிக தரவுகள் தேவைப்படும். அடுத்த பகுதியில் நாம் மென்னமிலங்கள், மென்முலங்கள் என்பவற்றின் பிரிகையை அவற்றின் சமநிலைகளுக்கு அழுத்தம் கொடுத்துக் கருதுவோம்.

2.2.6 மென்னமிலங்கள், அவற்றின் அயனாக்க (கூட்டப்பிரிகை) மாறிலி

ஒரு புரோத்திரிக்கு மென்னமிலம், HA யைக் கருதுக. நீரில் அதன் அயனாக்கம் பின்வருமாறு எடுத்துக்காட்டப்படும்.



இவ் அயனாக்கத்திற்கான சமநிலைக் கோவை,

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}][\text{H}_2\text{O(l)}]}$$

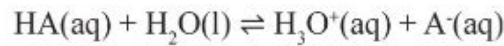
$$K[\text{H}_2\text{O(l)}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]}$$

$[\text{H}_2\text{O(l)}]$ ஒரு மாறிலியானதால், $K[\text{H}_2\text{O(l)}] = K_a$ ஒரு மாறிலியாக எடுத்து நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]}$$

K_a ஆனது மென்னமிலத்தின் கூட்டப்பிரிகை அல்லது அயனாக்க மாறிலி என அழைக்கப்படும். இது அமிலத்தின் அயனாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலியாகும். ஒரு தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், அமிலம் HA யின் வலிமையானது, அளவறிந்தியாக K_a யின் பெறுமானத்தினால் அளவிடப்படும். பெரிய K_a குறிப்பது அமிலம் வலிமையானது என்பதனை ஆகும். அதாவது நீர்க்கரைசலில் அயனாக்கம் காரணமாக சமநிலையில் உயர்ந்த $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ அல்லது $[\text{H}^+(\text{aq})]$ செறிவை ஆகும். மென்னமிலங்கள் மாத்திரம் அவற்றுடன் இணைந்த K_a பெறுமானங்களை உடையன.

மேலுள்ள அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலியின் வரைவிலக்கணத்தைப் பின்வருமாறும் நீர்க்கரைசலில் HA யின் பகுதியான அயனாக்கத்தைக் கருதி பரிந்துரைக்கலாம். பிரிகையடையாத அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவை C எனவும் அயனாக்கமடைந்த தூரம் (அல்லது அயனாக்க அளவு) α எனவும் கருதிச் சமநிலையை பின்வருமாறு நாம் எடுத்துரைக்கலாம்.



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}

C

0

0

செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}

- $c\alpha$

+ $c\alpha$

+ $c\alpha$

$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}

$c(1-\alpha)$

$c\alpha$

$c\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]} = \frac{c\alpha c\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

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

ஒரு மென்னமிலத்தின் அயனாக்கம் மிகச் சிறியதனால், α மிகச் சிறியது அல்லது $(1-\alpha) \sim 1$ எனக் கருதலாம். ஆகவே $K_a = C\alpha^2$

இது ஓகவாலின் ஐதாக்கல் விதி என அழைக்கப்படும்

குறிப்பு : இது நீர்க்கரைசல்களிலுள்ள மென்மூலங்களுக்கும் பொருந்தும்.

பின்வரும் அட்டவணையில் 298K யில் சில மென்னமிலங்களின் அயனாக்க மாறிலிகளின் பெறுமானங்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2.2 சில தெரிவு செய்யப்பட்ட மென்மலிங்களின் அயனாக்க மாறிலிகள் (298K யில்)

அமிலம்	Ka
ஐதரோபுளோரிக் அமிலம்(HF)	3.5×10^{-4}
நைதரஸ் அமிலம் (HNO_2)	4.5×10^{-4}
அசற்றிக் அமிலம் (CH_3COOH)	1.74×10^{-5}
பென்சோயிக் அமிலம் ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)	6.50×10^{-5}
உபகுளோரஸ் அமிலம் (HClO)	3.00×10^{-8}
ஐதரோசயனிக் அமிலம் (HCN)	4.90×10^{-10}
பீனோல் ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	1.30×10^{-10}

குறிப்பு : எல்லா இனங்களினதும் நியம நிலைச் செறிவு 1mol dm^{-3} என விளங்கினால் Ka ஒரு பரிமாணமற்ற கணியம். அதாவது சமநிலை மாறிலிக்கான கோவையில் காணப்படும் எல்லாச் செறிவுப் பதங்களும் 1mol dm^{-3} ஆல் பிரிக்கப்படும். இல்லாவிடின் சமநிலை மாறிலிக் கோவையுடன் தொடர்பான அலகுகளை நாம் குறித்துக் காட்டுவோம்.

pKw ($-\log \text{Kw}$) விற்குப் புறம்பாக ஐதரசன் அயன் செறிவிற்கான pH அளவுத்திட்டம் மிகவும் பயனுள்ளது, அது மற்றைய இனங்களுக்கும், கணியங்களுக்கும் விரிவுபடுத்தப்பட்டுள்ளது. எனவே :

$$\text{pKa} = -\log(\text{ka})$$

ஒரு அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலி Ka, அதன் ஆரம்பச் செறிவு C என்பன அறியப்பட்டால், எல்லா இனங்களினதும் சமநிலைச் செறிவுகள், அமிலத்தின் அயனாக்க அளவு, கரைசலின் PH ஆகியவற்றைக் கணிக்கலாம். ஒரு மென்மின்பகுபொருளின் pH ஐ மதிப்பீடு செய்வதற்கு ஒரு பொதுவான படிமுறை, அணுகுமுறையைப் பின்வருமாறு பின்பற்றலாம்.

படி 1 - பிரிகைக்கு முன்பாக உள்ள இனங்கள் புரோன்ஸ் லௌரி அமிலங்கள் / மூலங்களாக இனங் காணப்படும்.

படி 2 - எல்லாப் பொருத்தமான தாக்கங்களிற்கும் சமப்படுத்தப்பட்ட சமன்பாடுகள் அதாவது அமிலங்கள், மூலங்கள் ஆகிய இரண்டுமாகத் தொழிற்படும் இனங்களுடன் எழுதுதல்.

படி 3 - உயர்ந்த Ka உடைய தாக்கம் முதன்மைத் தாக்கமாக இனங்காணப்படும், மற்றையது உப (இரண்டாம் பட்சமான) தாக்கமாகக் கருதப்படும்.

படி 4 - முதன்மைத் தாக்கத்திலுள்ள ஒவ்வொரு இனத்திற்கும் பின்வரும் பெறுமானங்களை அட்டவணை வடிவத்தில் பதிவு செய்க.

(a) ஆரம்பச் செறிவு, C

(b) சமநிலையை அடையும்பொழுது, α (அயனாக்க அளவு) பதம் சார்பாக செறிவு மாற்றம்

(c) சமநிலைச் செறிவு

படி 5 - முதன்மைத் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலிச் சமன்பாட்டில் சமநிலைச் செறிவுகளைப் பிரதியிட்டுத் தீர்த்து α ஐப் பெறுக.

படி 6 - முதன்மைத் தாக்கத்தின் இனங்களின் செறிவுகளைக் கணிக்குக.

படி 7 - PH ஐக் கணிக்குக $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ அல்லது $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ஐ உபயோகித்து pH தெரிந்தால் $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ஐக் கணிக்குக.

பின்வரும் உதாரணங்கள் pH ஐக் கணித்தலில் மேலுள்ள அணுகுமுறையை எடுத்துக்காட்டுகின்றன.

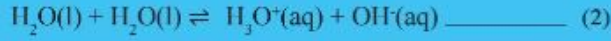
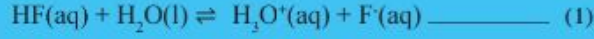
உதாரணம் 2.16

298K யில் HF இன் அயனாக்க மாறிலி 3.2×10^{-4} 0.20 mol dm^{-3} HF கரைசலில் அதன் அயனாக்க அளவைக் கணிக்க.

விடை

செய்முறை 1

பின்வரும் புரோத்தன் பரிமாற்றத் தாக்கங்கள் சாத்தியமானவை ஆகும்.



$K_a (3.2 \times 10^{-4}) \gg K_w (1.0 \times 10^{-14})$ ஆனதால் தாக்கம் (1) பெருமளவிலான தாக்கம் என்பதனை நாம் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

	$\text{HF(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$		
ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.2	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	-0.2x	+0.2x	+0.2x
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	-0.2 (1-x)	0.2 x	0.2x

முதன்மைத் தாக்கத்தின் சமநிலைக்கான கோவையில் சமநிலைச் செறிவுகளைப் பிரதியிடும் பொழுது

$$K_a = \frac{0.2x \times 0.2x}{0.2(1-x)} = \frac{0.2^2 x^2}{0.2(1-x)}$$

கருதப்படும் அமில்ம் மென்னமிலமாதலால், அயனாக்க அளவை ஆரம்ப அமிலச் செறிவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது மிகச் சிறிதாகக் கருதலாம் $1-x \sim 1$ அல்லது $0.2(1-x) \sim 0.2$.

K_a யில் பிரதியிடும்பொழுது

$$K_a = \frac{0.2x \times 0.2x}{0.2(1-x)} \sim \frac{(0.2x)^2}{0.2} = 3.2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 1.6 \times 10^{-3}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] = Cx = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.04 = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HF}] = C(1-x) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3} (1-0.04) = 19.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{ஆகவே, } \text{PH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(8.0 \times 10^{-3}) = 2.10$$

நாம் மேற்கொண்ட அண்ணளவாக்கத்தின் செல்லுபடியாகும் தன்மையை அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு சார்பாக அயனாக்கத்தின் நூற்று வீத அளவைக் கணிப்பதன் மூலம் சரி பார்க்கலாம். நூற்று வீத அளவு 5% இலும் குறைவாக இருப்பின் நாம் பொதுவாக அண்ணளவாக்கத்தை ஏற்றுக்கொள்வோம், இல்லாவிடின் x வின் அளவைப் பெறுவதற்கு இருபடிச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்துப் பெறவேண்டும்.

மேலுள்ள மதிப்பீடு செய்த பெறுமானம் 0.04 லிருந்து நாம் பெறுவது,

$$\frac{0.04 \times 100\%}{0.20} = 2.0\%$$

ஆகவே உபயோகித்த அண்ணளவாக்கத்தை ஏற்றுக்கொள்ளலாம்.

மேலும் நாம் இருபடிச் சமன்பாட்டை தீர்த்துப் பெறப்படும் α வின் பெறுமானத்தை உபயோகித்து அதன் சார்பு விலகல் வீதத்தைப் பெற்றும் மேலுள்ள அண்ணளவாக்கத்தை உறுதி செய்யலாம்.

மேலுள்ள உதாரணத்தில்

$$K_a = \frac{0.2 \alpha \times 0.2 \alpha}{0.2 (1-\alpha)} = 3.2 \times 10^{-4}$$

நாம் பின்வரும் இருபடிச் சமன்பாட்டைப் பெறுவோம்

$$\alpha^2 + 1.6 \times 10^{-3} \alpha - 1.6 \times 10^{-3} = 0$$

குறிப்பு : $ax^2 + bx + c = 0$ என்னும் இருபடிச்சமன்பாட்டில் x இற்கான பெறுமானம் பின்வருமாறு

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

α உடன் உள்ள இருபடிச் சமன்பாட்டைத் தீர்த்தால் பெறப்படும் α இன் இரு பெறுமானங்கள்,

$$\alpha = +3.92 \times 10^{-2} \text{ உம் } -4.08 \times 10^{-2}$$

மறைப்பெறுமானம் ஏற்றுக்கொள்ளப்படமாட்டாது,

$$\text{ஆகவே } \alpha = 3.92 \times 10^{-2}$$

இப்பொழுது நாம் சார்பு விலகல் நூற்று வீதத்தைக் கணிக்கலாம்,

$$\frac{0.04 - 3.92 \times 10^{-2}}{0.04} \times 100\% = 2.0 \%$$

மேலுள்ள இரு முறைகளிலும் நெருக்கமான ஒற்றுமையை நாம் பார்க்கலாம். ஆகவே இவ்வகையான கணித்தல்களுக்கு நாம் பொதுவாகக் கூறப்பட்ட அண்ணளவாக்கத்தைச் செய்கின்றோம்.

குறிப்பு : மேலுள்ள அண்ணளவாக்கத்தை அமிலம் / மூலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு, அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலி K_a யிலும் மிகப் பெரிதாக உள்ள போது (குறைந்தது மூன்று வரிசைப் பெறுமானம்) பிரியோகிக்கலாம்.

மேலுள்ள உதாரணத்தில் ஆரம்பச் செறிவு 0.2 mol dm^{-3} , $K_a = 3.2 \times 10^{-4}$, ஆகவே விகிதம்

$$\frac{2 \times 10^{-1}}{3.2 \times 10^{-4}} \sim 10^3$$

ஆகவே அண்ணளவாக்கத்தைச் செய்யலாம்.

செய்முறை II

மேலுள்ள உதாரணத்தைப் பின்வருமாறும் கருதலாம். தொகுதியிலுள்ள பிரதான / பெருமளவு தாக்கத்தை நாம் அறிவோம், அது



இப்பொழுது பிரிகையடைந்த செறிவை அல்லது மாற்றமடையும் செறிவை x எனக் கருதுவோம், நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

	$\text{HF(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$		
ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.2	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	- x	+ x	+ x
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.2 - x	x	x

சமநிலைக்கான கோவையில், சமநிலைச் செறிவுகளைப் பிரதியிடும்பொழுது,

$$K_a = \frac{x \times x}{(0.2 - x)} = \frac{x^2}{(0.2 - x)}$$

கருதப்படும் அமில்ம மென்னமில்மாதலால், அமில்த்தின் ஆரம்பச் செறிவுடன் ஒப்பிடும் பொழுது அயனாக்க அளவு சிறிதெனக் கருதலாம். $0.2 - x \sim 0.2$

$$K_a \text{ யில் பிரதியிடும்பொழுது, } K_a = \frac{x^2}{0.2} = 3.2 \times 10^{-4}$$

$$x^2 = 6.4 \times 10^{-5}$$

$$x = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HF}] = 0.2 - x = 0.2 - 0.008 = 19.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{ஆகவே pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (8.0 \times 10^{-3}) = 2.10$$

குறிப்பு : முறை II சமநிலைச் செறிவுகளை நேரடியாகத் தருகின்றது.

உதாரணம் 2.17

0.10 mol dm⁻³ ஒரு மூலம் அமிலம் HA(aq) யின் pH ஆனது 4.50 ஆகும். சமநிலையில் இனங்கள் H⁺(aq) A⁻(aq), HA(aq) என்பவற்றின் செறிவுகளைக் கணிக்க. அத்துடன், ஒரு மூல அமிலத்தின் K_a, pK_a ஆகியவற்றைத் தீர்மானிக்க.

விடை

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{ஆகவே } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4.50} = 3.16 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HA}]_{\text{சமநிலை}} = 0.1 - (3.16 \times 10^{-5}) \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

இவற்றை நாம் பின்வருமாறு சுருக்கி எழுதலாம்.

	HA(aq) + H ₂ O(l) ⇌ H ₃ O ⁺ (aq) + A ⁻ (aq)		
ஆரம்பச் செறிவு / moldm ⁻³	0.10	O	O
செறிவு மாற்றம் / moldm ⁻³	-3.16 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ⁻⁵
சமநிலைச் செறிவு / moldm ⁻³	(0.1 - 3.16 × 10 ⁻⁵)	3.16 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ⁻⁵
∴ சமநிலைச் செறிவு / moldm ⁻³	0.10	3.16 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ⁻⁵

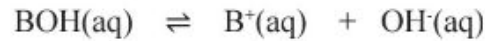
$$\text{ஆகவே } K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA}(\text{aq})]}$$

$$K_a = (3.16 \times 10^{-5})^2 / 0.1 = 1.0 \times 10^{-8} \text{ moldm}^{-3}$$

$$\text{pK}_a = -\log (10^{-8}) = 8$$

2.27 மென் மூலங்கள், அவற்றின் அயனாக்க மாறிலிகள்

மூலம் BOH இன் அயனாக்கம் பின்வரும் சமன்பாட்டினால் குறித்துக் காட்டப்படலாம்.



இத்தாக்கத்தை நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்



ஒரு மென்மூலம் BOH(aq) யில் B⁺(aq), OH⁻(aq) அயன்களாகப் பகுதியான அயனாக்கம் நிகழ் கின்றது. இது அமிலக் கூட்டப்பிரிகைச் சமநிலையை ஒத்தது. மூலத்தின் அயனாக்கத்தின் சமநிலை மாறிலி மூல அயனாக்க மாறிலி என அழைக்கப்படும். K_b யினால் குறிக்கப்படும். இது சமநிலை யிலுள்ள மூலர்த்திறன் செறிவுகள் என்னும் பதங்களில் பின்வரும் சமன்பாட்டினால் குறித்துக் காட்டப்படும்.

$$K = \frac{[\text{BH}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{B}(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}$$

மென்னமில்ங்களில் கருதியவாறு,

$$K [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = \frac{[\text{BH}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{B}(\text{aq})]}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{B}(\text{aq})]}$$

அல்லது $\text{BOH(aq)} \rightleftharpoons \text{B}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ என்னும்

$$\text{தாக்கத்திற்கு, } K_b = \frac{[\text{B}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{BOH(aq)}]}$$

C = மூலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு, α = சமநிலை எய்தியவுடன் மூலத்தின் அயனாக்க அளவு எனின் சமநிலை மாறிலியைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

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

மூலத்தின் அயனாக்கத் தாக்கத்தில் ஐதரோட்சைட்டு அயன்களின் உருவாக்கத்தின் கருத்து $[\text{OH}^-(\text{aq})] > [\text{H}^+(\text{aq})]$ ஆகவே $\text{pH} > 7$

பின்வரும் அட்டவணையில் 298K யில் ஒரு சில மூலங்களின் அயனாக்க மாறிலிகள் (298K யில்)

மூலம்	K_b
இருமெதைல் அமின் $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.40×10^{-4}
மூஎனதல் அமின் $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	6.45×10^{-5}
அமோனியா NH_3 அல்லது NH_4OH	1.77×10^{-5}
பிரிடின் $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$	1.77×10^{-9}
அனிலீன் $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$	4.27×10^{-10}
யூரியா $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.30×10^{-14}

மென்மூலங்களில் பிரசினங்களைத் தீர்ப்பதற்கு மென்னமில்ங்களுக்குப் பயன்படுத்திய அதே செயன்முறை யைப் பின்பற்றுவோம். பிரதான வேறுபாடு யாதெனின், $[\text{H}^+(\text{aq})]$ விற்குப் பதிலாக முதலில் $[\text{OH}^-(\text{aq})]$ ஐ நாம் கணிப்போம். பின்வரும் உதாரணம் இந்த அணுகுமுறையைக் காண்பிக்கின்றது.

உதாரணம் 2.18

0.40 mol dm^{-3} அமோனியாக் கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க. $K_b = 1.80 \times 10^{-5}$

விடை

பின்வரும் சமநிலைத் தாக்கம் நிலவும், $\text{NH}_4^+(\text{aq}), \text{OH}^-(\text{aq})$ என்பவற்றின் சமநிலைச் செறிவுகளை mol dm^{-3} இல் x என்க. கருக்கமாக,



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.4	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	- x	+x	+x
சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$0.4 - x$	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(x)(x)}{(0.4 - x)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

அண்ணளவாக்கத்தைப் பிரயோகிக்கும்பொழுது, $0.40 - x \sim 0.4$

$$\frac{x^2}{0.4} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{OH}^-(\text{aq})] = 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

குறிப்பு : அண்ணளவாக்கத்தைப் பரிசோதிக்க, $\frac{2.7 \times 10^{-3}}{0.4} \times 100 = 0.68\%$

அதாவது அண்ணளவாக்கம் செல்லுபடியாகும்.

$$\therefore \text{pOH} = -\log(2.7 \times 10^{-3}) = 2.57$$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$ எனும் தொடர்பைப் பிரயோகிப்பின், நாம் பின்வருவனவற்றைப் பெறலாம்.

$$\text{pH} = 14.00 - 2.57 = 11.43$$

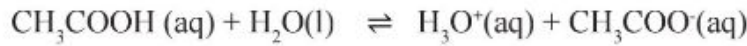
$$\text{அல்லது } [\text{OH}^-(\text{aq})] = (2.7 \times 10^{-3})$$

$$\text{ஆகவே } [\text{H}^+(\text{aq})] = 10^{-14} / (2.7 \times 10^{-3}) = 3.7 \times 10^{-12}$$

$$\text{ஆகவே } \text{pH} = 11.43$$

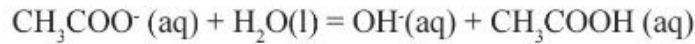
2.2.8 K_a , K_b என்பவற்றுக்கிடையிலான தொடர்பு

K_a , K_b ஆகியன முறையே அமிலம், மூலம் என்பனவற்றின் வலிமையை எடுத்துக்காட்டுகின்றன. இணை அமில - மூலச் சோடியில், அவை எளிமையான முறையில் தொடர்புடையன, அவற்றினுள் ஒன்று தெரிந்தால் மற்றையதை உய்த்தறியலாம். பின்வரும் உதாரணத்தைக் கருதுக.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}$$

இணை மூலம் $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க நீருடன் தாக்க முறுகின்றது.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}$$

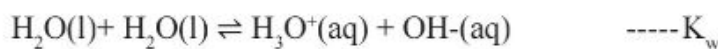
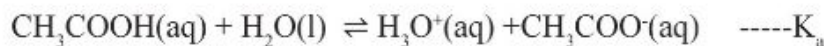
இவ்விரு அயனாக்க மாறிலிகளின் பெருக்கத்தைக் கருதுக,

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]} \times \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}$$

$$K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]$$

$$K_a \times K_b = K_w$$

இரு தாக்கங்களையும் கூட்டும்பொழுது நாம் எளிமையாக நீரின் சுய அயனாக்கத்தைப் பார்க்கலாம்.



நாம் முன்பு இரசாயனச் சமநிலையில் கலந்துரையாடிய பொதுவான விதியைப் பின்பற்றுகின்றது.

குறிப்பு : ஒரு தாக்கத்தை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தாக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாகத் தெளிவாகக் கூறினால், நிகரத் தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி, தனிப்பட்ட தாக்கங்களின் சமநிலை மாறிலிகளின் பெருக்கத்தினால் தரப்படும்.

$K_a, K_b = K_w$ என்னும் தொடர்பை மென் மூலத்தின் அயனாக்கத்தைக் கருதியும் பெறலாம்.

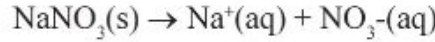
இதிலிருந்து எமக்கு கிடைப்பது $K_a \times K_b = K_w$

$$\text{ஆகவே } K_a = \frac{K_w}{K_b}, K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

இதிலிருந்து அமிலம் கூடிய வலிமையாக (பெரிதளவிலான (K_a)) உள்ளபோது இணை மூலம் வலிமை குறைந்ததாக (சிறிதளவிலான (K_b)) காணப்படும், இதன் மறுதலையும் உண்மையாகக் காணப்படுவதையும் நாம் பார்க்கலாம்.

2.2.9 உப்புக்களின் நீர் பகுப்பு, அவற்றின் கரைசல்களின் pH

திட்டமான விகிதங்களில் அமிலங்களிற்கும் மூலங்களிற்கும் இடையிலான தாக்கங்களின்போது உருவாகும் உப்புகள் நீரில் அயனாக்கமடைகின்றன. உப்புகளின் அயனாக்கத்தினால் உருவாகும் கற்றையன்கள்/அன்னயன்கள் நீர்க்கரைசல்களில் நீரேற்றப்பட்ட அயன்களாகக் காணப்படலாம் அல்லது உப்புகளின் தன்மையைப் பொறுத்து நீருடன் இடைத்தாக்கமடைந்து அமிலங்கள்/மூலங்களை மீள உருவாக்கலாம். உப்புகளின் கற்றையன்/அன்னயன்கள் அல்லது இரண்டு வகையான அயன்களிற்கும் நீரிற்கும் இடையிலான இடைத்தாக்கம் நீர்ப்பகுப்பு என அழைக்கப்படும். இவ் இடைத்தாக்கங்களினால் கரைசலின் pH பாதிக்கப்படும். வன் மூலங்களின் கற்றையன்கள் (உ+ம்: $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$.) வன் அமிலங்களின் அன்னயன்கள் (உ+ம்: $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$ etc.) நீரேற்றமடையும், ஆனால் நீர்ப்பகுப்பு அடையமாட்டா, ஆகவே வன்னமிலங்கள், வன்மூலங்கள் ஆகியவற்றிலிருந்து உருவாகும் உப்புக்களின் கரைசல்கள் நடுநிலையானவை ஆகும். அதாவது அவற்றின் pH 7. உதாரணமாக



எனினும், மற்றைய வகையைச் சேர்ந்த உப்புகள் நீர்ப்பகுப்படையும்.

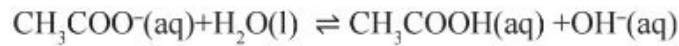
இப்பொழுது நாம் பின்வரும் வகைகளுக்குரிய உப்புகளின் நீர்ப்பகுப்பைக் கருதுவோம்.

- மென்னமிலத்தினதும் வன்காரத்தினதும் உப்புகள் உ+ம் CH_3COONa
- வன்னமிலத்தினதும் மென்மூலத்தினதும் உப்புகள் உ+ம் NH_4Cl .
- மென்னமிலத்தினதும் மென்மூலத்தினதும் உப்புகள் உ+ம் $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

முதலாவது வகையில், CH_3COONa ஆனது மென்னமிலம் CH_3COOH இனதும் வன்மூலம் NaOH , இனதும் உப்பு ஆனதால், வன்மூலம் NaOH , நீர்க்கரைசலின் முற்றாக அயனாக்கமடையும்.



உருவாகும் அசற்றேற்று அயன் நீரில் நீர்ப்பகுப்படைந்து அசற்றிற்கு அமிலத்தையும் OH^- அயன்களையும் தரும்.



அசற்றிக்கு அமிலம் மென்னமிலம் ஆனதால் ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) கரைசலில் பிரதானமாக அயனாக்கமடையாது / கூட்டப்பிரிகையடையாது காணப்படும். இது கரைசலில் OH^- அயன் செறிவு அதிகரிப்பை விளைவித்து கரைசலைக் காரத்தன்மை உடையதாக்குகின்றது. இவ்வாறான கரைசலின் pH 7 இலும் உயர்வானது.

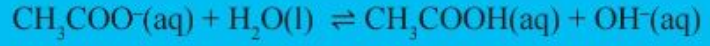
உதாரணம் 2.19

0.10 mol dm⁻³ சோடியம் அசற்றேற்றுக் கரைசலின் (CH₃COONa) pH ஐக் கணிக்க.

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5.6 \times 10^{-10}$$

விடை

CH₃COONa கரைசலில், CH₃COO⁻(aq), Na⁺(aq) அயன்களாக முற்றாக அயனாக்க மடைவதனாலும், CH₃COO⁻(aq) அயன் நீர்ப் பகுப்படைவதனாலும்



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm ⁻³	0.10	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm ⁻³	-x	+x	+x
சமநிலைச் செறிவு / mol dm ⁻³	0.10-x	+x	+x

நாம் இப்பொழுது நீர்ப்பகுப்பிற்கான சமநிலை மாறிலி அல்லது மூலத்தின் அயனாக்க மாறிலியை எழுதலாம்.

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}$$

சமநிலையிலுள்ள மேலுள்ள பெறுமானங்களைப் பிரதியிடும்பொழுது,

$$K_b = \frac{x^2}{(0.10-x)} = 5.6 \times 10^{-10}$$

K_b மிகச் சிறியதாக உள்ளதானாலும், மூலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு உயர்வாக உள்ளதனாலும், 0.10 - x ~ 0.10 என்னும் அண்ணளவாக்கத்தை நாம் பிரயோகிக்கலாம்.

$$\frac{x^2}{0.10} \sim 5.6 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 5.6 \times 10^{-11}$$

$$x = [\text{OH}^-(\text{aq})] = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

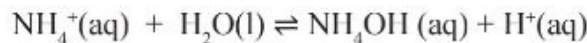
$$\therefore \text{pOH} = 5.13$$

$$\text{pH} = 14.00 - 5.13 = 8.87$$

இதேபோல் மென்மூலம், NH₄OH வன்னமில், HCl ஆகியவற்றிலிருந்து உருவாகும் NH₄Cl நீரில் முற்றாகப் பிரிகையடைகின்றது.

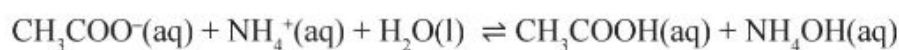


அமோனியம் அயன்கள் நீருடன் நீர்ப்பகுப்படைந்து NH₄OH(aq) வும் H⁺(aq) அயன்களும் உருவாகின்றன.

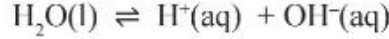


அமோனியம் ஐதரோக்சைட்டு ஒரு மென்மூலம் (K_b = 1.77 × 10⁻⁵) ஆகவே கரைசலில் அனேகமாக அயனாக்கமடையாது காணப்படும். இது கரைசலில் H⁺ அயன் செறிவு அதிகரிப்பை ஏற்படுத்துகின்றது. கரைசல் அமிலத்தன்மை உடையதாகின்றது. ஆகவே நீரில் NH₄Cl கரைசலின் pH 7 இலும் குறைவு

மென்னமில், மென்மூலத்திலிருந்து உருவாகிய உப்பு CH₃COONH₄ வின் நீர்ப்பகுப்பைக் கருதுக. உருவாகிய அயன்கள் பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படைகின்றன:



CH_3COOH உம் NH_4OH உம் பகுதியாகப் பிரிகையடைந்த வடிவத்திலும் காணப்படும்.



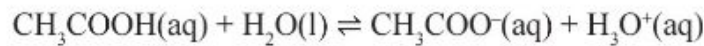
எனினும் மென்னமில்லம் மென்மூலம் ஆகியவற்றின் சார்பு வலிமைகளைப் பொறுத்து மேலுள்ள வகை உப்புக் கரைசல் அமிலமாக, மூலமாக அல்லது நடுநிலையாகக் காணப்படலாம். இக்கரைசல்கள் தொடர்பாக நாம் பண்பறிதீர்மான பின்வரும் எதிர்வு கூறல்களை உருவாக்கலாம்.

- $K_b > K_a$ ($pK_b < pK_a$); அதாவது அன்னயனின் K_b கற்றயனின் K_a யிலும் பெரிது, அப்பொழுது அன்னயன் நீர்ப்பகுப்படையும் அளவு கற்றயனிலும் உயர்வு காரணமாக கரைசல் கார இயல்புடையதாக இருக்க வேண்டும். சமநிலையில் OH^- அயன்கள் H^+ அயன்களிலும் கூடுதலாக காணப்படும்.
- $K_b < K_a$ ($pK_b > pK_a$); அன்னயனின் K_b யானது கற்றயனின் K_a யிலும் சிறியதெனின், கரைசல் அமிலத்தன்மையுடையதாக இருக்கும், காரணம் கற்றயனின் நீர்ப்பகுப்படைந்த அளவு அன்னயன் நீர்ப்பகுப்பிலும் கூடுதலாகவிருக்கும்.
- $K_a \sim K_b$ ($pK_a \sim pK_b$); K_a யானது K_b யிற்கு அண்ணளவாகச் சமம் எனின் கரைசல் அண்ணளவாக நடுநிலையாகவிருக்கும்.

2.2.10 ஒரு பொது அயனைக் கொண்ட நீர்க்கரைசல்கள்

முந்திய பகுதிகளில் அமில - மூல அயனாக்கம், உப்புக்களின் நீர்ப்பகுப்பு ஆகியவற்றில் நாம் ஒரு கரையத்தை உடைய கரைசல்களின் இயல்புகளையே கலந்துரையாடினோம். ஒரே அயனை அல்லது பொது அயனை உடைய இரு கரைக்கப்பட்ட கரையங்களை உடைய கரைசல்களின் இயல்புகள் வேறுபட்டவையாகக் காணப்படும். ஒரு பொது அயன் ஒரு மென்னமில்லம் அல்லது ஒரு மென்மூலத்தின் அயனாக்கத்தை அடக்குகின்றது (குறைக்கின்றது).

உதாரணமாக சோடியம் அசற்றேற்றும் அசற்றிக் அமிலமும் ஒரே கரைசலில் கரைக்கப்பட்டுள்ள பொழுது, அவை இரண்டும் பிரிகையும் அயனாக்கமும் அடைந்து CH_3COO^- அயன்களை உருவாக்கும். கீழேயுள்ள சமன்பாடுகளில் காட்டிவாறு $\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$ முற்றாகப் பிரிகையடைகின்றது, அதே நேரம் $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ பகுதியாகப் பிரிகைக்குள்ளாகின்றது.



இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி, ஒரு CH_3COOH கரைசலினுள் இடப்படும் CH_3COONa யிலிருந்து பெறப்படும் CH_3COO^- அயன்கள், சமநிலையை வலப்புறத்திலிருந்து இடப்புறமாக நகர்த்துவதனால் CH_3COOH இன் அயனாக்கத்தைக் குறைத்து ஐதரசன் அயன் செறிவில் குறைவை ஏற்படுத்துகின்றது. இதனால் CH_3COOH ஐயும் CH_3COONa ஐயும் உடைய கரைசல் அதே செறிவுடைய CH_3COOH ஐ மட்டும் உடைய கரைசலிலும் குறைந்த அமிலத் தன்மையுடையது. அசற்றிக் அமிலத்தின் அயனாக்கத்தின் சமநிலையில் ஏற்படுத்தப்படும் நகர்விற்குக் காரணம் உப்பிலிருந்து பெறப்படும் அசற்றேற்றும் அயனாகும். CH_3COOH , CH_3COONa ஆகிய இரண்டினாலும் CH_3COO^- வழங்கப்படுவதனால், இவ்வயன் பொது அயனாகும்.

கரைக்கப்பட்ட பதார்த்தங்களுடன் பொது அயனாகவுடைய ஒரு சேர்வையைச் சேர்ப்பதன் மூலம் சமநிலையில் நகர்வை ஏற்படுத்தல் பொதுஅயன் விளைவாகும்.

பொது அயன் விளைவானது, ஒரு கரைசலின் pH, சிறிதளவில் கரையும் உப்பின் கரைதிறன் ஆகியவற்றைத் தீர்மானிப்பதில் முக்கிய பங்கினை வகிக்கின்றது.

ஒரு மென்னமில்லம் HA யையும் NaA போன்ற மென்னமில்லத்தின் கரையும் உப்பையும் கொண்ட ஒரு கரைசலின் pH ஐக் கருதுவோம்.

$$\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{K_a [\text{HA(aq)}]}{[\text{A}^-(\text{aq})]}$$

இருபக்கங்களிலும் $-\log$ எடுக்கும்பொழுது,

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA(aq)}]}{[\text{A}^-(\text{aq})]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

மேலுள்ள கோவை **Henderson-Hasselbalch** சமன்பாடு என அழைக்கப்படும்.

K_a, அமிலம், அமிலத்தின் உப்பு என்பனவற்றின் செறிவுகள் எமக்குத் தெரிந்தால் கரைசலின் pH ஐ நாம் கணிக்கலாம்.

பொது அயன் விளைவு சம்பந்தப்படும் பிரசினங்களில், எமக்குப் பொதுவாக மென்னமில் HA , NaA போன்ற அதன் உப்பு என்பனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகள் தரப்படுகின்றன. இவ்வினங்களின் செறிவு நியாயமான உயர்வாக (0.10 mol dm^{-3}) உள்ள வரை, நாம் அமிலத்தின் அயனாக்கம், உப்பின் நீர்ப்பகுப்பு என்பனவற்றைப் புறக்கணிக்கலாம். இது ஒரு செல்லுபடியாகின்ற அண்ணளவாக்கம் காரணம் HA ஒரு மென்னமில், $\text{A}^-(\text{aq})$ வின் நீர்ப்பகுப்பளவு பொதுவாக மிகச் சிறியது. மேலும், உப்பு NaA யிலிருந்து பெறப்படும் பொது அயன் $\text{A}^-(\text{aq})$ யின் பிரசன்னம் HA யின் அயனாக்கத்தைக் குறைக்கின்றது, அயனாக்கமடையாத HA யின் பிரசன்னம் மேலும் $\text{A}^-(\text{aq})$ வின் நீர்ப்பகுப்பைக் குறைக்கின்றது. எனவே Henderson-Hasselbalch சமன்பாட்டில் நாம் ஆரம்பச் செறிவுகளைச் சமநிலைச் செறிவுகளாக உபயோகிக்கலாம்.

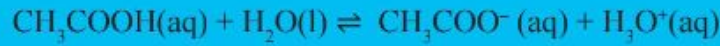
உதாரணம் 2.20

- i. $0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ஐயும் $0.40 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ ஐயும் உடைய ஒரு கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க.
- ii. உப்பு இல்லாதபொழுது, $0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ கரைசலின் pH யாதாக விருக்கும்?

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5}$$

விடை

- i. $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$ ஒரு வன்மின்பகுபொருளாதலினால் அது முற்றாகப் பிரிகையடைந்து 0.40 mol dm^{-3} செறிவுடைய $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ ஐ வழங்குகின்றது. CH_3COOH அமிலத்தின் பிரிகை மட்டுப்படுத்தப்படுவதனால், அமிலத்திலிருந்து பெறப்படும் $[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]$ ஐ நாம் புறக்கணிக்கலாம். எனவே நாம் $[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]$ ஐ 0.40 mol dm^{-3} ஆகவும் $[\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]$ ஐ 0.20 mol dm^{-3} ஆகவும் எடுக்கலாம்.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{(0.20)}{(0.40)} \times 1.8 \times 10^{-5} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 5.04$$

அல்லது

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]} \right)$$

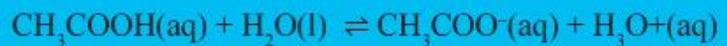
$$\text{pH} = -\log(K_a) + \log \left(\frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]} \right)$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.40}{0.20}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log 2$$

$$\text{pH} = 5.04$$

- (ii) பொது அயன் இல்லாதபொழுது, பின்வரும் சமநிலை மட்டும் காணப்படும்



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.20	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	-x	+x	+x
சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$0.20 - x$	+x	+x

$0.20 - x \sim 0.20$ என்னும் எடுகோளுடன் பிரதியிடுக.

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(x)^2}{0.20} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$pH = 2.70$$

பொதுஅயன் CH_3COO^- இன் பிரசன்னம், அமிலம் CH_3COOH இன் அயனாக்கத்தை மட்டுப்படுத்துகின்றது என்பதை இது தெளிவாகக் காட்டுகின்றது.

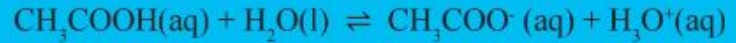
அமிலத்தினதும் உப்பினதும் செறிவுகள் சமமாக உள்ளபோது, ஒரு முக்கியமான நிலைமையைப் பின்வரும் உதாரணம் காட்டுகின்றது.

உதாரணம் 2.21

0.1 mol அசற்றிற்கு அமிலத்தையும் 0.10 mol சோடியம் அசற்றேற்றையும் சேர்த்துப் பெற்ற 1.0 dm³ கரைசலின் pH ஐக் கணிக்க.

விடை

இந்த வகையில் $[CH_3COO^-(aq)]$ ஆனது CH_3COONa செறிவாகும் காரணம் அது முற்றாக அயனாக்கமடைகின்றது. எனவே நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm ⁻³	0.10	0.1	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm ⁻³	-χ	+χ	+χ
சமநிலைச் செறிவு / mol dm ⁻³	0.10 - χ	0.1+χ	χ

$$K_a = \frac{[H_3O^+(aq)][CH_3COO^-(aq)]}{[CH_3COOH(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{(\chi)(0.10+\chi)}{(0.10-\chi)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

χ சிறிதாதலினால், பின்வருமாறு எழுதலாம்.

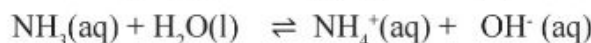
$$\frac{(\chi)(0.10)}{(0.10)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\chi = [H_3O^+(aq)] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore pH = 4.74$$

$$\text{அதாவது } pH = pK_a$$

NH_3 , போன்ற மென்மூலத்தையும், NH_4Cl , போன்ற அம்மூலத்தின் உப்பையும் உடைய கரைசலிலும் பொது அயன் விளைவு செயற்படுகின்றது. சமநிலையில்



இங்கு $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ஆனது NH_4Cl இன் முற்றான அயனாக்கத்தினால் பெறப்படுவதினால் $\text{NH}_3(\text{aq})$ மீது ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றது. எனவே $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ என்னும் சமநிலை ஓடுக்கப்படுகின்றது. ஆகவே இக்கரைசலில், pH பின்வரும் சமநிலையினால் முக்கியமாகக் கட்டுப்படுத்தப்படுகின்றது.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{K_a [\text{NH}_4^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log K_a - \log \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log K_a + \log \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$$

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$$

$$\text{pH} = -\log (K_a) + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

NH_3 ஐயும் அதன் உப்பையும், NH_4Cl கொண்டுள்ள கரைசல் அதே செறிவுடைய NH_3 ஐ மட்டும் கொண்டுள்ள கரைசலிலும் குறைந்த மூலத்தன்மை உடையது, பொது அயன் NH_4^+ , மூலத்தையும் உப்பையும் கொண்டுள்ள கரைசலில் NH_3 யின் அயனாக்கத்தை மட்டுப்படுத்துகின்றது.

2.2.11 கனமான நியமிப்புகள்

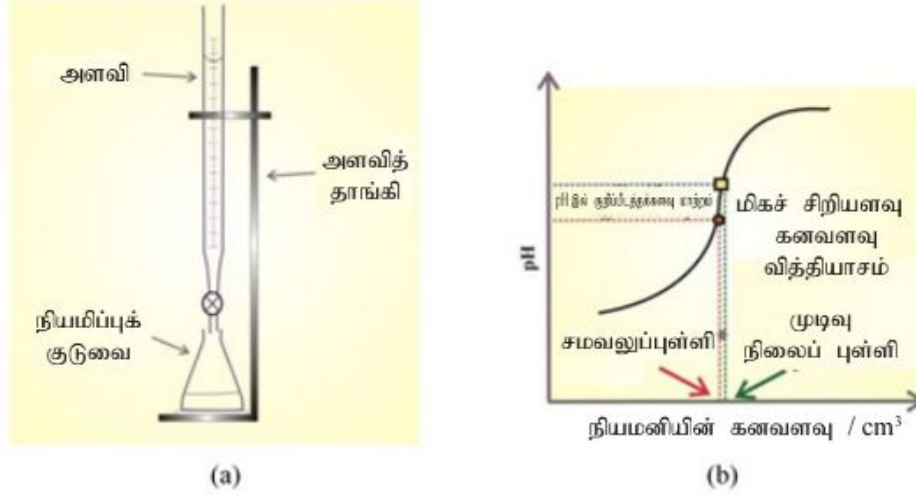
நியமக் கரைசல் என அழைக்கப்படும் செறிவு தெரிந்த ஒரு கரைசலை உபயோகித்து வேறொரு கரைசலின் செறிவைத் தீர்மானிக்கும் செயன்முறை நியமிப்பு ஆகும். இதில் பொதுவாக நாம் கனவளவு அளவீடுகளை மேற்கொண்டு ஒன்றுடன் முற்றாகத் தாக்கமுறத் தேவையான மற்றைய கனவளவு கண்டுபிடிக்கப்படும். தீர்மானிக்கப்படும் கனவளவு தாக்கம் முற்றுப்பெறுவதைக் கண்டுபிடிக்கும் விதத்தில் தங்கியுள்ளது.

சமவலுப்புள்ளிகள், முடிவுநிலைப் புள்ளிகள்

ஒரு நியமிப்பு திருத்தமாக இருப்பதற்கு பீசமானத்திற்குச் சமமான நியமனியை (அளவியிலுள்ள செறிவு தெரிந்த கரைசல்) பகுப்பிற்குள்ளாக்கப்படும் கரைசலினுள் (analyte நியமிப்புக் குடுவையிலுள்ள செறிவு தெரியாத கரைசல்) நாம் சேர்க்க வேண்டும். இந்தப் பீசமானக் கலவையை அடைவதற்குத் தேவையான நியமனியின் கனவளவை நாம் சமவலுப்புள்ளி, V_{eq} என அழைப்போம்.

நியமிப்புத் தாக்கத்தின் (தாக்கங்களின்) பீசமானத்தை அறிந்தால், பகுப்பிற்குள்ளாக்கப்படும் பதார்த்தத்தின் (analyte) மூல் அளவுகளை நாம் கணிக்கலாம். துரதிஷ்டவசமாக அனேகமான நியமிப்புகளில் சமவலுப்புள்ளியை அடைந்ததிற்கான நிலையைத் தெளிவாகச் சுட்டிக்காட்டுகின்ற தன்மை எம்மிடம் இல்லை. பதிலாக நாம் தெரிவு செய்யும் முடிவுநிலைப் புள்ளியை அடைந்ததும் நியமனியை இடுவதை நாம் நிறுத்துவோம். பகுப்புக்குரிய பதார்த்தத்தை உடைய கரைசலினுள் இடப்படும் ஒரு பதார்த்தத்தின் நிறமாற்றம் பெரும்பாலும் முடிவுநிலைப் புள்ளியைச் சுட்டிக்காட்டும். இவ்வாறான பதார்த்தங்கள் காட்டிகள் என அறியப்பட்டுள்ளன. பொதுவாகக், காட்டிகள் கரைசலின் pH மாற்றத்துடன் அவற்றின் நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும், முடிவு நிலைப்புள்ளியை அடையத் தேவையான நியமனியின் கனவளவு, சமவலுப்புள்ளிக் கனவளவிலும் சிறிதளவு மிகையாகக் (நியமனியின் 1 துளி அல்லது 0.05 cm^3) காணப்படும். முடிவுநிலைப்

புள்ளிக்கும் சமவலுப்புள்ளிக்கும் இடையிலான வித்தியாசம் நியமிப்பு வழி என அழைக்கப்படும். கனவளவுகளிலுள்ள வித்தியாசம் மிகச் சிறியதெனினும், இது pH இல் குறிப்பிடத்தக்களவு மாற்றத்தை ஏற்படுத்துவதை நாம் பார்க்கலாம். எனவே முடிவுநிலைப் புள்ளியிலும் சமவலுப்புள்ளியிலும் உள்ள pH பெறுமானங்கள் ஒப்பிடத்தக்கனவல்ல. நியமனியினதும் பகுப்பாய்வுக்குள்ளாகும். பதார்த்தத்தினதும் செறிவுகள் தெரிந்த வகையில் ஒரு அளவிடப்பட்ட இயல்பில் (உதாரணமாக pH) நியமனியின் கனவளவுடன் மாற்றத்தின் மாதிரியை நாம் உருவாக்கலாம், இந்த வழியில் சமவலுப் புள்ளியைத் தெளிவாக வரையறுக்கலாம். கீழேயுள்ள உருக்கள் நியமிப்பிற்கான அமைப்பையும் சமவலுப்புள்ளி, முடிநிலைப்புள்ளி ஆகிய இரண்டினதும் ஒப்பீட்டையும் காட்டுகின்றன.



உரு 2.16 (a) நியமிப்பு அமைப்பின் வரிவடிவம் : செறிவு அறியப்படாத கரைசல் நியமிப்புக் குடுவையினுள் வைக்கப்படுகின்றது. இக்கரைசல் அளவியிலுள்ள நியமனிக்கு எதிராக அதனை மெதுவாகச் சேர்ப்பதன் மூலம் நியமிக்கப்படுகின்றது. (b) முடிவுநிலைப் புள்ளிக்கும் சமவலுப்புள்ளிக்கும் இடையிலான வித்தியாசத்தைக் காண்பிக்கின்றது, முடிவுநிலைப்புள்ளி காட்டியை உபயோகித்துத் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது, இங்கு சிறிதளவு மேலதிக நியமனி ($\sim 0.05 \text{ cm}^3$) எமக்குக் காட்டியின் நிறமாற்றத்தை அவதானிக்கத் தேவைப்படுகின்றது. சமவலுப்புள்ளியில் திட்டமாக பீசமான அளவுகள் தாக்கமுறுகின்றன. ஆகவே சமவலுப்புள்ளிக் கனவளவு எப்பொழுதும் முடிவு நிலைப்புள்ளிக் கனவளவிலும் எப்பொழுதும் குறைவு. இந்தச் சிறிய கனவளவு வித்தியாசம், pH இல் மிகப் பெரிய வித்தியாசத்தை ஏற்படுத்துகின்றது.

அமில - மூல நியமிப்புகள்

இந்தப் பகுதியில் நான்கு வகையான நியமிப்புகளைக் கருதுவோம்.

- ஒரு வன்காரம், ஒரு வன்னமில்ம்
- ஒரு மென்னமில்ம், ஒரு வன்காரம்
- ஒரு வன்னமில்ம், ஒரு மென்காரம்
- ஒரு மென்னமில்ம், ஒரு மென்காரம்

மென்னமில்ம், மென்காரம் தொடர்பான நியமிப்புக்கள் உருவாகும் உப்பின் கற்றயன், அன்னயன் ஆகிய இரண்டினதும் நீர்ப்பகுப்புக் காரணமாகச் சிக்கல் தன்மையுடையன.

பின்பு உள்ள பகுதியில், நாம் மேலுள்ள வகை நியமிப்புகளில் முறையே அவற்றின் சமவலுப்புள்ளிகளை விளங்கிக் கொள்வதுடன் நியமிப்பின்போது (நியமனியின் கனவளவுடன்) pH ஐக் கணித்தல், அதன் மாற்றம் என்பவற்றைக் கருதுவோம். இது செறிவு தெரிந்த நியமிப்பிற்குள்ளாகும் பதார்த்தத்திற்கும் செறிவு தெரிந்த நியமனிக்கும் இடையிலான நியமிப்பைக் கருத்தில் எடுத்து கொள்கை ரீதியான pH மாற்றத்தை எளிதாக விளங்கிக் கொள்ளல் என்பதனைக் குறித்துக்கொள்ள வேண்டும். நாம் கொள்கை ரீதியாக நியமிப்பு வரைபுகளை (கனவளவு எதிர் pH) உருவாக்கலாம். ஒரு நியமிப்பு வரைபு எமக்கு pH போன்ற ஒரு இயல்பு நியமனியைச்

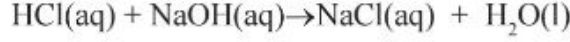
சேர்க்கும்பொழுது எவ்வாறு மாறுகின்றது என்னும் ஒரு பார்க்கக் கூடிய படத்தை வழங்குகின்றது.

வன்னமில் - வன்மூல நியமிப்புகள்

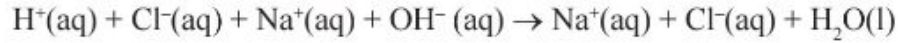
$0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$, உடன் 25.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}$ இன் நியமிப்பைக் கருதுக.

(குறிப்பு : 0.00 cm^3 திருத்தத்துடன் கனவளவுகள் அளவி, குழாயி என்பன உபயோகித்து அளவிடப்படுகின்றன.)

நிகழும் தாக்கம் பின்வருமாறு



HCl(aq) , NaOH(aq) , NaCl(aq) ஆகியன வன்மின்பகு பொருட்கள் என்பதனால், மேலுள்ள சமன்பாட்டை நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்.



கரைசலின் pH இடப்படும் NaOH இன் கனவளவின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் காணப்படும் $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$ அயன்களின் சார்புச் செறிவில் தங்கியுள்ளது. ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில் pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு pH சமவலுப்புள்ளிக்கு பின்பு pH போன்ற நிலைகளைக் கருதலாம்.

முதலில் சமவலுப்புள்ளியை அடையத் தேவையான NaOH இன் கனவளவைக் கணிப்போம்.

சமவலுப்புள்ளியில் HCl மூல்களின் அளவு = NaOH மூல்களின் அளவு (HCl யிற்கும் NaOH யிற்கும் இடையிலான பீசமானம் 1:1 என்பதனால்)

எளிய சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க $C_a V_a = C_b V_b$ அடியில் எழுதப்படும் 'a' அமிலம் HCl , ஐக் குறிக்கின்றது. அடியில் எழுதப்படும் 'b' மூலம் NaOH : ஐக் குறிக்கின்றது.

(i) ஆகவே சமவலுப் புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான NaOH கனவளவு

$$0.100 \times 25.00 = 0.100 V_b$$

$$\therefore V_b = 25.00 \text{ cm}^3$$

(ii) ஆரம்பத்தில் கரைசல் $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ஆகும். HCl வன்னமில்மாதலால்,

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{HCl}] = -\log(0.100) = 1.00$$

(iii) சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு HCl மிகையாக உள்ளது. pH ஆனது மிகையாகவுள்ள HCl செறிவினால் தீர்மானிக்கப்படும். 10.00 cm^3 NaOH HCl ஐச் சேர்த்த பின்பு, அதாவது NaOH ஐச் காணப்படும் HCl இன் அளவுடன் ஒப்பிடும்போது NaOH , பீசமான விகிதப்படி குறைவாக உள்ளது, மிகையாக உள்ள (அல்லது எஞ்சியுள்ள) HCl செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

$$\begin{aligned}\text{ஆரம்ப HCl அளவு (மூலங்களில்)} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{சேர்த்த NaOH அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 10.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

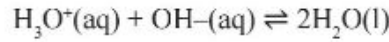
$$\text{தாக்கமுற்ற HCl அளவு} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள NaOH அளவு} &= (2.50 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள HCl (H}_3\text{O}^+) \text{ செறிவு} &= \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{35.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.043 \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log (0.043) = 1.37$$

- (iv) சமவலுப்புள்ளியில் (25.00 cm^3 NaOH ஐச் சேர்த்த பின்பு) H^+ , OH^- அயன்கள் யாவும் உட்கொள்ளப்பட்டுவிட்டன. அத்துடன் Na^+ , Cl^- ஆகக் காணப்படும் உப்பு NaCl நீர்ப்பகுப்படைவதில்லை. ஆகவே, வன்னமில்லத்துடன் வன்முலத்தின் தாக்கத்திற்கு சமவலுப்புள்ளியில் முக்கியமான சமநிலைத் தாக்கம் (நிகரத் தாக்கம்) பின்வருமாறு மாத்திரமாகும்.



சமவலுப்புள்ளியில், $[\text{H}^+(\text{aq})] = [\text{OH}^-(\text{aq})]$ கரைசலின் pH 7.00 ஆகும்.

- (v) 35.00 cm^3 NaOH, இட்ட பின்பு, HCl காணப்படும் HCl அளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது பீசமான விகிதப்படி உயர்ந்தளவு மிகையாகவுள்ள (அல்லது எஞ்சியுள்ள) NaOH செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

$$\begin{aligned}\text{ஆரம்ப HCl அளவு (மூலங்களில்)} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{சேர்த்த NaOH அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 35.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{தாக்கமுற்ற HCl அளவு} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள HCl அளவு} &= (3.50 \times 10^{-3} - 2.50 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள NaOH (OH}^-) \text{ செறிவு} &= \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.017 \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{pOH} = -\log (0.017) = 1.77$$

$$\therefore \text{pH} = 14.00 - 1.77 = 12.23$$

முக்கியமானது : pH=7 யிற்கு அண்மையில் pH வளையியில் சில விலகலை இப்பொழுது நாம் காணலாம். சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் pH இல் ஏற்படும் மாற்றங்களை நாம் பார்ப்போம்.

24.90 cm³ NaOH ஐச் சேர்த்தல்:

24.90 cm³ NaOH, ஐ இட்ட பின்பு, அதாவது HCl அளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது பீசமான விகிதத்திலும் குறைந்தளவு NaOH காணப்படும். மிகையான (எஞ்சும்) HCl செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

$$\begin{aligned}\text{ஆரம்ப HCl அளவு (மூல்களில்)} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{சேர்த்த NaOH அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 24.90 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.49 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{தாக்கமுற்ற HCl அளவு} = 2.49 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள HCl அளவு} &= (2.50 \times 10^{-3} - 2.49 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள HCl (H}_3\text{O}^+) \text{ அளவு} &= \frac{1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}}{49.90 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log (2.00 \times 10^{-4}) = 3.7$$

25.10 cm³ NaOH ஐச் சேர்த்தல் :

$$\begin{aligned}\text{ஆரம்ப HCl அளவு (மூல்களில்)} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{இடப்பட்ட NaOH அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.10 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.51 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{தாக்கமுற்ற HCl அளவு} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சும் NaOH அளவு} &= (2.51 \times 10^{-3} - 2.50 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{மிகுதியாகவுள்ள NaOH (OH}^-) \text{ செறிவு} &= \frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}}{50.10 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

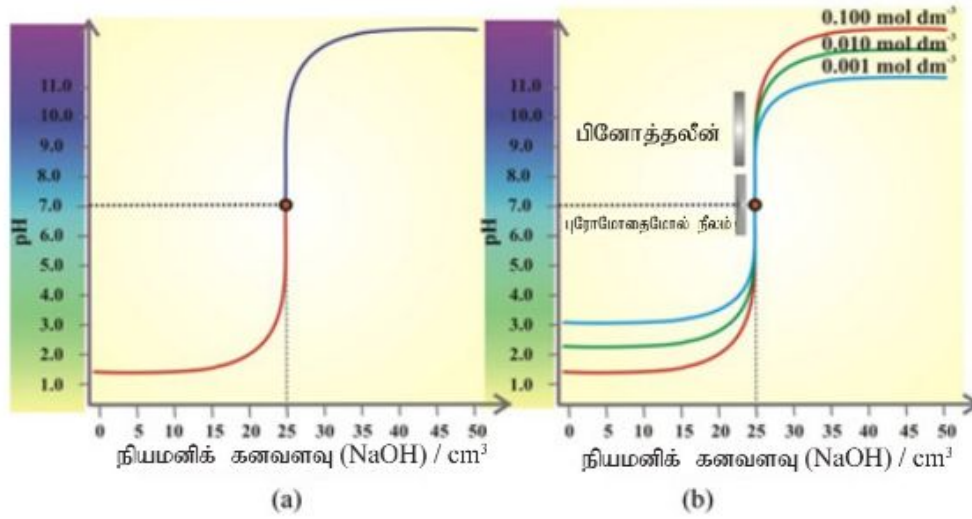
$$\therefore \text{pOH} = -\log (2.00 \times 10^{-4}) = 3.7$$

$$\therefore \text{pH} = 14.00 - 3.70 = 10.30$$

இடப்படும் NaOH கனவளவுகள் 25.00 cm³, இலும் உயர்வாக உள்ளபொழுது, அதாவது காணப்படும் HCl அளவுடன் ஒப்பிடும் பொழுது பீசமானவிகிதப்படி NaOH அளவு உயர்வாக உள்ளது, மிகையான (மீதியாகவுள்ள) NaOH செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

இந்த வன் அமிலம் எதிர் மூலம் நியமிப்பில் சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் பெரியளவு pH மாற்றத்தை (0.020 cm³ கனவளவு இடைவெளியினுள் 6.6 pH அலகுகள் மாற்றம்) நாம் காணலாம்,

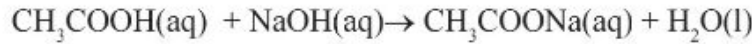
வெவ்வேறு கனவளவுகள் NaOH ஐ சேர்க்கும்போது கணித்த pH பெறுமானங்களை வெவ்வேறு கனவளவுகள் NaOH இற்கு எதிராக வரைபாக்கம் செய்து உருக்கள் 2.17(a), 2.17(b) உள்ளவாறு pH வரைபைப் பெறலாம். அமிலம், மூலம் ஆகியனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவு மாற்றத்துடன் pH நடத்தை வரைபுகளை இவ்வுருக்கள் காண்பிக்கின்றன.



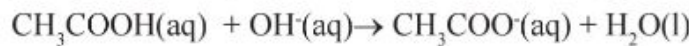
உரு 2.17 (a) $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$. உடன் 25.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}$ இன் நியமிப்பதற்கான நியமிப்பு வரைபு. $25.00 \text{ cm}^3 \text{HCl}$ உடன் பெற்ற சமவலுப்புள்ளியில் $\text{pH} = 7.0$ சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் pH இல் பெரிய மாற்றம் ஏற்படுகின்றது. (b) HCl , NaOH ஆகியனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுடன் pH மாற்ற வரைபுகளைக் காண்பிக்கின்றது. ஆரம்பச் செறிவு குறையும்போழுது pH வரைபின் வியாபகத்தன்மை குறைகின்றது. பினோத்தலின் புரோமோத்தைபோல் நீலம் ஆகிய காட்டிகளின் நடிபங்கு பின்பு வேறொரு பகுதியில் கலந்துரையாடப்படும்.

மென்னமில - வன்மூல நியமிப்புகள்

அசற்றிக் அமிலத்திற்கும் (ஒரு மென்னமிலம்) சோடியம் ஐதரோக்சைட்டிற்கும் (ஒரு வன்மூலம்) இடையிலான தாக்கத்தைக் கருதுக.

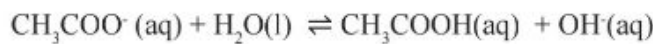


NaOH வன்மூலமானதால் நாம் தாக்கத்தைப் பின்வருமாறு மீள எழுதலாம்.



நாம் முன்பு கலந்துரையாடியவாறு, $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ நீர்ப்பகுப்படைவதனால், இத்தாக்கம் நியமிப்பின் சமவலுப்புள்ளியின் pH ஐத் தீர்மானிக்கும்.

அசற்றேற்று அயன் பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படையும்.



ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில், சோடியம் அசற்றேற்று மட்டும் உண்டு, அசற்றேற்று அயன்களின் நீர்ப்பகுப்பினால் மிகையான $\text{OH}^-(\text{aq})$ பெறப்படுவதனால் pH 7 இலும் உயர்வாக இருக்கும். மென்னமிலம் வன்காரத்தினால் நியமிக்கப்படும் போதுள்ள நியமிப்பு வகையின் நியமிப்பு வரைபினை நாம் விளங்குவதற்கு எத்தனிப்போம்.

$0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$ உடன் 25.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ இன் நியமிப்பைக் கருதுக. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.80 \times 10^{-5}$

இடப்படும் NaOH கனவளவின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் கரைசலின் pH, கூட்டப்பிரிகையடையாத $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ அமிலம், $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ அயன்கள் ($\text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq})$ ஆக உருவாகின) ஆகியனவற்றின் சார்புச் செறிவுகளில் தங்கியுள்ளதை நாம் பார்க்கலாம். வன்னமிலத்திற்கும் வன்மூலத்திற்கும் இடையிலான நியமிப்பைப் போன்று, சமவலுப்புள்ளியின் pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு பின்பு pH போன்ற நிலைமைகளைக் கருதலாம்.

முதலில் நாம் சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான NaOH கனவளவைக் கணிப்போம். சமவலுப்புள்ளியில், CH_3COOH மூல்களின் அளவு = NaOH மூல்களின் அளவு (CH_3COOH விற்கும் NaOH யிற்கும் இடையிலான பீசமானம் 1:1 என்பதனால்)

எளிய சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க $C_a V_a = C_b V_b$

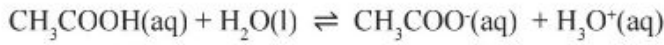
அடியில் எழுதப்படும் 'a' அமிலம் CH_3COOH ஐக் குறிக்கும். அடியில் எழுதப்படும் 'b' மூலம், NaOH ஐக் குறிக்கும்

(i) ஆகவே சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான NaOH கனவளவு,

$$0.100 \times 25.00 = 0.100 \times V_b$$

$$\therefore V_b = 25.00 \text{ cm}^3$$

(ii) ஆரம்பத்தில் கரைசல் $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ CH_3COOH ஆகும். CH_3COOH மென்னமிலமானதால் $[\text{H}_3\text{O}^+]$ அதன் பகுதியான அயனாக்கத்தின் மூலம் தீர்மானிக்கப்படும், அதாவது



K_a யிலிருந்து $[\text{H}_3\text{O}^+]$ கணிக்கப்படும்.

	$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$		
ஆரம்பச் செறிவு/ mol dm^{-3}	0.1	0	0
செறிவு மாற்றம்/ mol dm^{-3}	$-\chi$	$+\chi$	$+\chi$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு/ mol dm^{-3}	$(0.10 - \chi)$	$+\chi$	$+\chi$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு/ mol dm^{-3}	0.10	$+\chi$	$+\chi$

$(0.10 - \chi) \sim 0.1$ என்னும் எடுகோளுடன்

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}][\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]} = \frac{\chi^2}{(0.1)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$\chi^2 = 1.80 \times 10^{-6}$$

$$\chi = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[1.34 \times 10^{-3}] = 2.87$$

அல்லது

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}][\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}]}{[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}]^2}{C_0}$$

இங்கு அமிலத்தின் ஆரம்பச் செறிவு C_0 ஆகும்.

$$[\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}] = (K_a C_0)^{\frac{1}{2}}$$

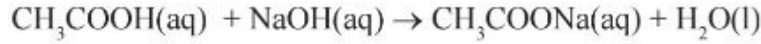
$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}] = -\log(K_a)^{\frac{1}{2}} - \log(C_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}] = -\frac{1}{2}\log(K_a) - \frac{1}{2}\log(C_0)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log(C_0)$$

- (iii) சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு, இடப்படும் NaOH அளவு பீசமான விகிதப்படி கரைசலில் காணப்படும் CH_3COOH அமிலத்தின் அளவிலும் குறைவாகும். எனவே கரைசல் கூட்டப் பிரிகை யடையாத CH_3COOH அமிலத்தையும் உப்பு CH_3COONa . ஐயும் கொண்டிருக்கும் வேறு விதமாகக் கூறினால் இப்பொழுது எம்மிடம் மென்னமிலத்தையும் அதன் உப்பையும் (இணைமூலம்) கொண்டுள்ள ஒரு கலவை உண்டு. அதாவது ஒரு தாங்கற் கரைசல் உண்டு. pH ஐக் கணிப்பதற்கு, நாம் **Henderson-Hasselbalch** சமன்பாட்டை, தாங்கற் கரைசல்கள் பற்றிய அறிவுடன் உபயோகிக்கலாம்.

10.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH இடப்பட்ட பின்புள்ள தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.



$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH இன் ஆரம்ப அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{சேர்க்கப்பட்ட NaOH அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 10.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{தாக்கமுற்ற CH}_3\text{COOH அளவு} &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ \text{எஞ்சியுள்ள CH}_3\text{COOH அளவு} &= (2.50 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}) \text{ mol} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{எஞ்சியுள்ள CH}_3\text{COOH செறிவு} &= \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{35.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.043 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{உருவாகிய CH}_3\text{COONa அளவு} = \text{சேர்த்த NaOH அளவு} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{உருவாகிய CH}_3\text{COONa செறிவு} &= \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{35.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.029 \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

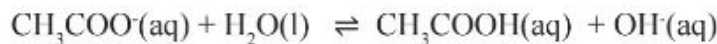
இப்பெறுமானங்களைப் பின்வரும் சமன்பாட்டில் பிரதியிடும்பொழுது,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{(0.029)}{(0.043)}$$

$$\text{pH} = 4.57$$

- (iv) சமவலுப்புள்ளியில் (25.00 cm^3 NaOH ஐ சேர்த்த பின்பு) எல்லா CH_3COOH உம் NaOH உம் பயன்படுத்தப்படும். (இரண்டும் முழுவதும் பயன்படுத்தப்படும்) காணப்படும் உப்பு CH_3COONa பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படையும்.

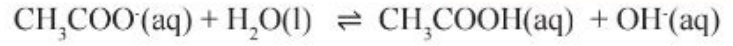


$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ என்னும் சமன்பாட்டிற்கு இணங்க,

உருவாகிய CH_3COONa ($\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$) அளவு $= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\therefore \text{உப்பின் செறிவு} = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3}$$

$$= 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$$



ஆரம்பச் செறிவு/ mol dm ⁻³	0.05	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm ⁻³	χ	$+\chi$	$+\chi$
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm ⁻³	$(0.05 - \chi)$	$+\chi$	$+\chi$
∴ சமநிலைச் செறிவு / mol dm ⁻³	0.05	$+\chi$	$+\chi$

$(0.05 - \chi) \sim 0.05$ என்னும் அண்ணளவாக்கத்துடன்

மேலுள்ள நீர்ப்பகுப்புத் தாக்கத்திற்கு, K_b யிற்கான கோவையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]} = \frac{\chi^2}{0.05} = \frac{K_w}{K_a} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\chi = [\text{OH}^-(\text{aq})] = 5.3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 5.28$$

$$\therefore \text{pH} = 14.00 - 5.28$$

$$\therefore \text{pH} = 8.72$$

அல்லது

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})][\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})]^2}{S}$$

இங்கு S என்பது உப்பின் செறிவாகும்.

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-(\text{aq})] &= (K_b S)^{\frac{1}{2}} \\ -\log[\text{OH}^-(\text{aq})] &= -\log(K_b)^{\frac{1}{2}} - \log(S)^{\frac{1}{2}} \\ -\log[\text{OH}^-(\text{aq})] &= -\frac{1}{2} \log(K_b) - \frac{1}{2} \log S \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log S$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w, \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w \text{ ஆகியவற்றைப் பிரதியிடும் போது}$$

$$\text{p}K_w - \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_w - \text{p}K_a) - \frac{1}{2} \log S$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \log S$$

- (v) சமவலுப்புள்ளிக்குப் பின்பு, ஆரம்பத்தில் உள்ள CH_3COOH அளவு முழுவதும் உப்பு CH_3COONa ஆக மாற்றப்படும் அத்துடன் மிகை NaOH ஆனது OH^- ஆகக் காணப்படும். ஆகவே கலவையின் pH மிகையாகவுள்ள $[\text{OH}^-(\text{aq})]$ செறிவினால் தீர்மானிக்கப்படும். 35.00 cm^3 NaOH சேர்த்த பின்பு, அதாவது காணப்படும் CH_3COOH அளவுடன் ஒப்பிடும்பொழுது உயர்ந்தளவு NaOH காணப்படும். மிகையான (அல்லது மீதியாகவுள்ள) NaOH , செறிவு துணியப்படல் வேண்டும்.

$$\begin{aligned}\text{ஆரம்ப அளவு } \text{CH}_3\text{COOH மூல்கள்} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{சேர்த்த அளவு NaOH} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 35.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{தாக்கமுற்ற } \text{CH}_3\text{COOH அளவு} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள NaOH அளவு} &= (3.50 \times 10^{-3} - 2.50 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{எஞ்சியுள்ள NaOH (OH}^-) \text{ செறிவு} &= \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.017 \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{pOH} = -\log(0.017) = 1.77$$

$$\therefore \text{pH} = 14.00 - 1.77 = 12.23$$

அல்லது, சமவலுப்புள்ளிக்குப் பின்பு, $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] \frac{K_w}{[\text{OH}^-(\text{aq})]}$
 $[\text{OH}^-(\text{aq})]$ என்பது வன்மூலத்தின் மிகையாகவுள்ள செறிவாகும்.

மிகையாகவுள்ள $[\text{OH}^-(\text{aq})] = B$ என்க.

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{K_w}{B}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log(K_w) - (-\log B)$$

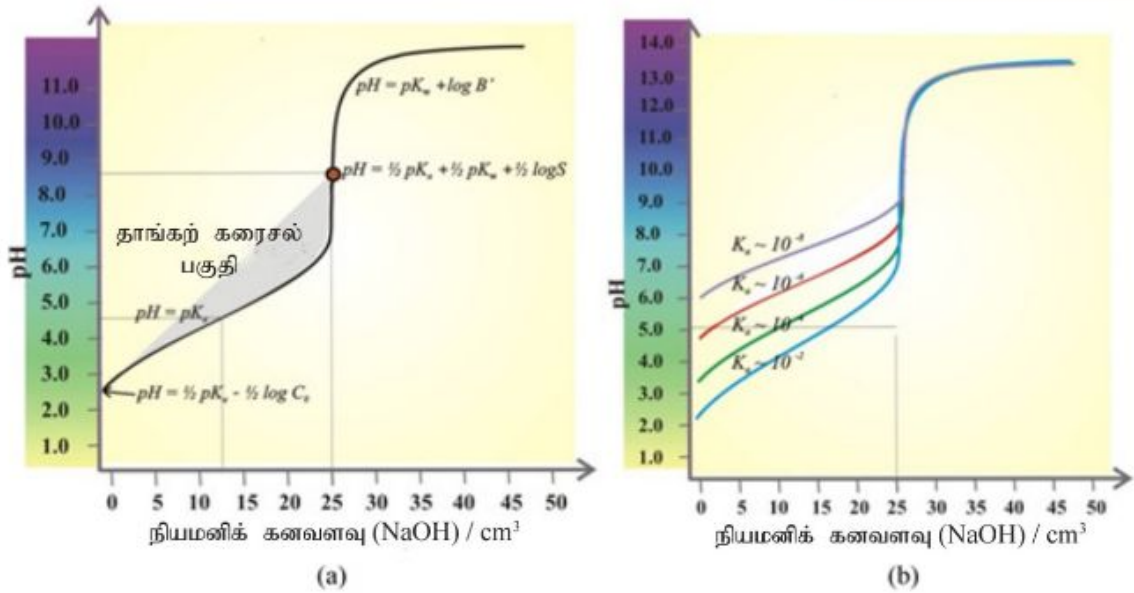
$$\text{pH} = \text{p}K_w + \log(B)$$

சமவலுப்புள்ளியின் அரைவாசியில்

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{இணைமூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

அமிலச் செறிவும், இணை மூலச் செறிவும் சமம் $\therefore \text{pH} = \text{p}K_a$

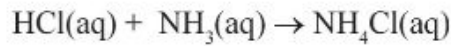
பின்வரும் உரு 2.18 இல் உள்ள pH வரைபில் மேலுள்ளவற்றைச் சுருக்கமாகக் காண்பிக்கலாம்.



உரு 2.18 (a) 0.100 mol dm⁻³ NaOH யுடன் 25.00 cm³, 0.100 mol dm⁻³ CH₃COOH இன் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு சமவலுப்புள்ளி pHI பெறுமானம் 8.72 வில் காரமான பகுதியில் பெறப்படும். இந்த நியமிப்புக்களில் சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு ஒரு தாங்கற் கரைசல் உருவாகின்றது. (வேறொரு பகுதி 12.3 இல் இது விளங்கப்படுத்தப்படும்). pH தொழிற்பாடுகளின் சிறப்பியல்பான புள்ளிகளும் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. (b) மென்னமிலத்தின் வலிமையுடன் வேறுபடும் pH வரைபுகள் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன. அமிலத்தின் வலிமை குறையும்போது, சமவலுப்புள்ளி கூடுதலாக மூலப்பக்கம் நகர்கின்றது.

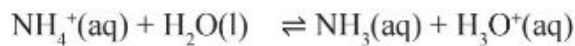
வன்னமில் - மென்மூல நியமிப்புகள்

மென்மூலம் NH₃ யிற்கும் வன்னமில்ம் HCl, யிற்கும் இடையிலான நியமிப்பைக் கருதுவோம்: நிகழும் தாக்கம் பின்வருமாறு



அல்லது எளிமையாக $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq})$

NH₄⁺(aq) இன் நீர்ப்பகுப்புக் காரணமாக சமவலுப்புள்ளியில் pH பெறுமானம் 7 இலும் குறைவாக இருப்பதைக் காணலாம்.



அமோனியா நீர்க்கரைசலின் ஆவியாகும் தன்மை காரணமாக, அமோனியாக் கரைசலினுள் அளவியலிருந்து HCl அமிலத்தை இடுதல் கூடுதலாக வசதியானதாகவிருக்கும்.

உதாரணம்

25.00 cm³, 0.10 mol dm⁻³ NH₃, மென்மூலமானது 0.10 mol dm⁻³ HCl ஒரு வன்னமிலத்துடன் நியமிக்கப்படுவதாகக் கருதுக.

இடப்படும் HCl கனவளவின் ஒவ்வொரு நிலையிலும் கரைசலின் pH, கூட்டப்பிரிகையடையாத NH₃, NH₄Cl ஆகியவற்றின் சார்புச் செறிவுகளில் தங்கியுள்ளதை நாம் காணலாம். எனவே மென்னமில் - வன்கார நியமிப்பு வகையில் கருதியவாறு சமவலுப்புள்ளியில் pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு pH, சமவலுப்புள்ளிக்கு பின்பு pH ஆகியவற்றைக் கருதுவதற்கான சாத்தியம் உண்டு.

முதலில் நாம் சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான HCl இன் கனவளவைக் கணிப்போம். சமவலுப்புள்ளியில், NH₃ மூல்களின் அளவு = HCl மூல்களின் அளவு (NH₃ யிற்கும் HCl யிற்கும் இடையிலான பீசமானம் 1:1 என்பதானால் ஆகும்.)

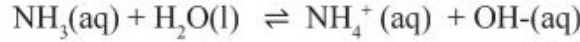
சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க, $C_a V_a = C_b V_b$

- (i) ஆகவே சமவலுப்புள்ளியை அடைவதற்குத் தேவையான HCl கனவளவு,

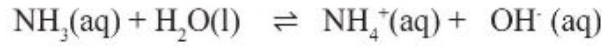
$$0.100 \times V_a = 0.100 \times 25.00$$

$$\therefore V_a = 25.00 \text{ cm}^3$$

- (ii) ஆரம்பத்தில் கரைசல் $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_3$ ஆகும். NH_3 ஒரு மென்மூலமாதலால் $[\text{OH}^-]$ அதன் பகுதி அயனாக்கத்தைக் கருத்திற்கொண்டு தீர்மானிக்கப்படும், அதாவது



K_b யிலிருந்து பின்வருமாறு $[\text{OH}^-]$ கணிக்கப்படும்.



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}

0.1

0

0

செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}

-x

+x

+x

$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}

(0.10-x)

+x

+x

$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}

0.10

+x

+x

(0.10 - x ~ 0.1) என்னும் எடுகோளுடன்

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]} = \frac{x^2}{(0.1)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 1.80 \times 10^{-6}$$

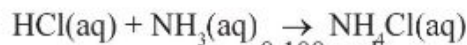
$$x = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-(\text{aq})] = -\log[1.34 \times 10^{-3}] = 2.87$$

$$\therefore \text{pH} = 14.00 - 2.87 = 11.13$$

- (iii) சமவலுப்புள்ளிக்கு முன்பு இடப்படும் HCl அளவுப் பீசமானப்படி கரைசலில் காணப்படும் NH_3 அளவிலும் குறைவு ஆகும். ஆகவே கரைசல் கூட்டப்பிரிகையடையாத NH_3 யையும் உப்பு NH_4Cl ஐயும் கொண்டிருக்கும். இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், இப்பொழுது எம்மிடம் மென்மூலத்தினதும் அதன் உப்பினதும் (இணை அமிலம்) கலவை உண்டு. அதாவது ஒரு தாங்கற்கரைசல் உண்டு. pH ஐக் கணிப்பதற்கு, தாங்கற் கரைசல்கள் பற்றிய எமது அறிவைப் பயன்படுத்தலாம்.

10.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ஐ இட்ட பின்பு உள்ள தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.



$$\text{ஆரம்ப } \text{NH}_3 \text{ அளவு} = \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{சேர்த்த HCl அளவு} = \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 10.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{தாக்கமுற்ற } \text{NH}_3 \text{ அளவு} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{மிகுதியாகவுள்ள } \text{NH}_3 \text{ அளவு} = (2.50 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}) \text{ mol}$$

$$= 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{மிகுதியாகவுள்ள } \text{NH}_3 \text{ செறிவு} = \frac{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{35.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3}$$

$$= 0.043 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned}\text{உருவாகிய NH}_4\text{Cl அளவு} &= \text{இடப்பட்ட HCl அளவு} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{உருவாகிய NH}_4\text{Cl செறிவு} &= \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{35.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.029 \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

பெறுமானங்களைப் பின்வரும் சமன்பாட்டில் பிரதியிட,

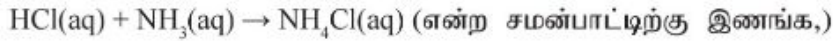
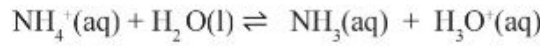
$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{இணை அமிலம்}]}{[\text{மூலம்}]}$$

$$\text{pOH} = 4.74 + \log \frac{(0.029)}{(0.043)}$$

$$\text{pOH} = 4.57$$

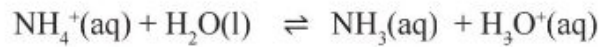
$$\therefore \text{pH} = 14.00 - 4.57 = 9.43$$

- (iv) சமவலுப்புள்ளியில் (25.00 cm^3 HCl ஐ இட்ட பின்பு) NH_3 , HCl ஆகியன யாவும் தாக்கமுறும். காணப்படும் உப்பு NH_4Cl பின்வருமாறு நீர்ப்பகுப்படையும்



$$\text{உருவாகிய NH}_4\text{Cl (NH}_4^+(\text{aq})) \text{ அளவு} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore \text{NH}_4\text{Cl உப்பின் செறிவு} = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{50.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$$



ஆரம்பச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.05	0	0
செறிவு மாற்றம் / mol dm^{-3}	x	$+x$	$+x$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	$(0.05-x)$	$+x$	$+x$
$\therefore$ சமநிலைச் செறிவு / mol dm^{-3}	0.05	$+x$	$+x$

$(0.05 - x \sim 0.05)$ என்னும் எடுகோளுடன்

மேலுள்ள நீர்ப்பகுப்புத் தாக்கத்திற்கு (K_a) யிற்கான கோவையைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})][\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{(0.05)} \text{ அண்ணளவாக்க எடுகோளுடன்}$$

$$x^2 = 28 \times 10^{-12}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 5.3 \times 10^{-6}$$

$$\therefore \text{pH} = 5.28$$

- (v) சமவலுப்புள்ளியின் பின்பு, ஆரம்பத்தில் காணப்பட்ட NH_3 முழுவதும் உப்பு NH_4Cl ஆக மாற்றப்படும், அத்துடன் மிகையான HCl, H_3O^+ ஆகக் காணப்படும். ஆகவே கலவையின் pH ஆனது மிகையாகவுள்ள $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ செறிவினால் தீர்மானிக்கப்படும்.

35.00 cm³ HCl ஐ இட்ட பின்பு pH ஐக் கணிப்பதற்கு அதாவது காணப்படும் NH₃ அளவு சார்பாக பீசமானப்படி உயர்ந்தளவு HCl உள்ளபோது, மிகையாகவுள்ள (அல்லது மீதியாகவுள்ள) HCl செறிவு துணியப்படும்.

$$\begin{aligned}\text{ஆரம்ப அளவு NH}_3 &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 25.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

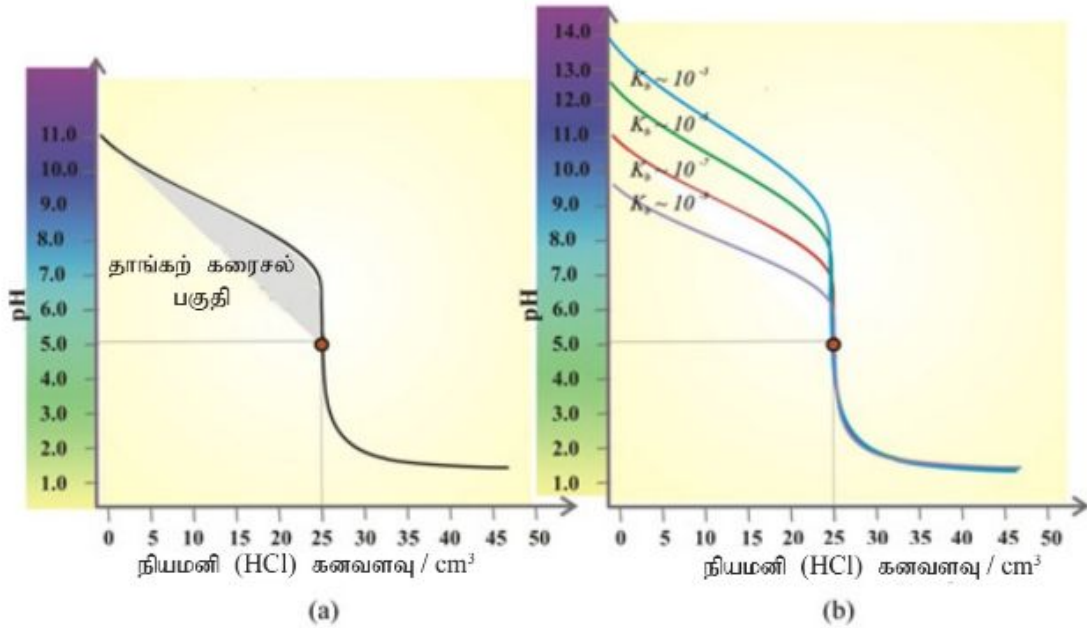
$$\begin{aligned}\text{சேர்த்த HCl அளவு} &= \frac{0.100 \text{ mol}}{1.0 \text{ dm}^3} \times 35.00 \text{ cm}^3 \times \frac{1.0 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \\ &= 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\text{தாக்கமுற்ற NH}_3 \text{ அளவு} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{மிகுதியாகவுள்ள HCl அளவு} &= (3.50 \times 10^{-3} - 2.50 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{மிகுதியாகவுள்ள HCl (H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \text{ செறிவு} &= \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{60.00 \text{ cm}^3} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ dm}^3} \\ &= 0.017 \text{ mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log(0.017) = 1.77$$



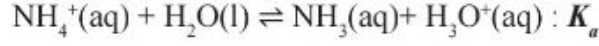
உரு 2.19 (a) 0.100 mol dm⁻³ HCl உடன் 25.00 cm³, 0.100 mol dm⁻³ NH₃ யின் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு சமவலுப்புள்ளியானது pH பெறுமானம் 5.28 இல் அமிலப்பகுதியில் காணப்படுகின்றது. இவ்நியமிப்புக்களில் ஒரு தாங்கற் கரைசல் சமவலுப்புள்ளிக்கு மிகவும் மேலேயே உருவாகின்றது. (b) மென்மூலங்களின் வலிமையுடன் pH வளையிகளின் மாற்றங்கள் ஒப்பிடப்படுகின்றன. மூலவலிமை குறைவடையச் சமவலுப்புள்ளி கூடுதலாக அமிலப்பக்கமாக நகர்கின்றது.

மென்னமில மென்மூல நியமிப்பு

மென்னமிலமான அசற்றிக்கமில்லம் மென்மூலமான அமோனியாவுடன் தாக்கமுறும்பொழுது, நிகழும் தாக்கம் பின்வருமாறு,



விளைவுகள் மூலம் CH_3COO^- ஐயும் அமிலம் NH_4^+ ஐயும் கொண்டிருப்பதை நாம் காணலாம். ஆகவே சமவலுப்புள்ளியின் pH ஆனது இவற்றின் நீர்ப்பகுப்பு வலிமையினால் தீர்மானிக்கப்படும்.



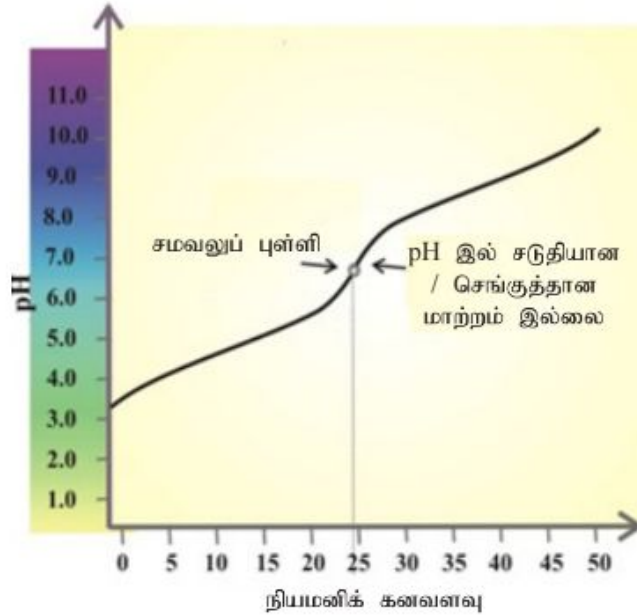
மேலுள்ள தாக்கங்களிலிருந்து H_3O^+ , OH^- ஆகிய அயன்கள் உருவாவதைக் காணலாம். அவை நடுநிலையாக்கங்களில் ஈடுபடும் நடுநிலையாக்கம் நிகழினும் H_3O^+ , OH^- அளவுகள் சமமில்லாது காணப்படலாம், ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில் $\text{pH} \neq 7$ அது K_a, K_b என்பனவற்றின் சார்பு வலிமைகளில் தங்கியுள்ளது. $K_a > K_b$ எனின் கரைசல் அமிலத்தன்மை உடையது. $K_a < K_b$ எனின் கரைசல் மூலத்தன்மை உடையது. $K_a = K_b$ எனின் கரைசல் நடுநிலையானது.

இந்த வகை நியமிப்பில் இன்னொரு முக்கியமான அம்சம் யாதெனின், pH வரைபில் திடீர் pH மாற்றப்பகுதி காணப்படுவதில்லை, அது பிரதானமாக ஒரு விலகல் புள்ளியைக் காண்பிக்கின்றது. எனவே சமவலுப்புள்ளியின் இருப்பிடத்தைக் கண்டுபிடிப்பதற்குக் காட்டியைப் பயன்படுத்துவதில் கடினம் ஏற்படுகின்றது. எனவே மென்னமிலத்திற்கும் மென்மூலத்திற்கும் இடையிலான நியமிப்பைச் செய்வதில்லை. இந்த வகையான நியமிப்பில் உள்ள pH மாற்றத்தை உரு 2.20 காண்பிக்கின்றது.

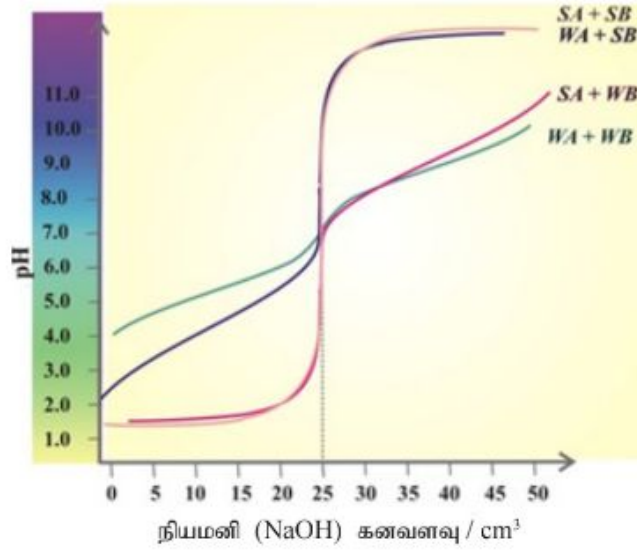
குறிப்பு : இவ்வகையான கரைசல்களின் pH ஆனது பின்வரும் கணிதச் சமன்பாட்டில் அமிலம், மூலம் ஆகியனவற்றின் pK பெறுமானங்களை உபயோகித்துத் தீர்மானிக்கப்படும் என்பதனைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும்.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

pK_a, pK_b என்பனவற்றிற்கிடையிலான வித்தியாசம் நேர்ப்பெறுமானம் உடையதெனின் கரைசலின் pH 7 இலும் உயர்வாகக் காணப்படலாம், வித்தியாசம் மறைப்பெறுமானம் உடையதெனின் (pH 7 இலும் குறைவாகக் காணப்படலாம். $\text{pK}_a = \text{pK}_b$ எனின் pH 7 ஆகக் காணப்படலாம்.



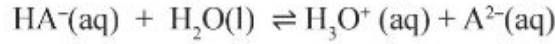
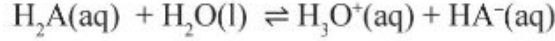
உரு 2.20 $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_3$ உடன் 25.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH}$ இன் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு. அமிலத்தினதும் மூலத்தினதும் சார்பு வலிமைகளில் சமவலுப்புள்ளி தங்கியுள்ளதனால் அதன் இருப்பிடத்தை மதிப்பிடுதல் கடினம். இவ்வகையான தொகுதிகளில் pH இல் செங்குத்தான மாற்றம் இல்லை.



உரு 2.21 மேலே விபரிக்கப்பட்ட $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ அமிலத்துடன் (ஒரு மூல) $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ மூலத்தின் (ஒரமில) நான்கு வகை நியமிப்புக்களின் சுருக்கம் (SA வன்னமிலம், SB வன்மூலம், WA-Weak மென்னமிலம், WB-Weak மென்மூலம்)

2.2.12 இரு, பல்மூல அமிலங்கள், இரு, பல்லமில மூலங்கள்

ஒட்சாலிக் அமிலம் $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, சல்பூரிக் அமிலம் (H_2SO_4) பொஸ்போரிக் அமிலம் (H_3PO_4) போன்ற சில அமிலங்கள் மூலக்கூறொன்றிற்கு அயனாக்கத்தக்க புரோத்தனை ஒன்றிற்கு மேல் கொண்டுள்ளன. இவ்வாறான அமிலங்கள் பல்மூல அல்லது பல்புரோத்திரிக்கு அமிலங்கள் (polybasic அல்லது polyprotic acids) என அறியப்பட்டுள்ளன. இருமூல அமிலம் H_2A யின் அயனாக்கத் தாக்கங்கள் பின்வரும் சமன்பாடுகளினால் எடுத்துக் காட்டப்படுகின்றன.

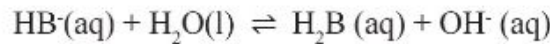
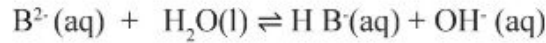


ஒத்த சமநிலை மாறிலிகள் (அமிலத்தின் அயனாக்க மாறிலிகள்) கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HA}^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{A}(\text{aq})]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^{2-}(\text{aq})]}{[\text{HA}^-(\text{aq})]}$$

இதேபோல் இரு அமில மூலம் B^{2-} இன் அயனாக்கத் தாக்கங்கள் பின்வரும் சமன்பாடுகளினால் எடுத்துக் காட்டப்படுகின்றன.



ஒத்த சமநிலை மாறிலிகள் (மூலத்தின் அயனாக்க மாறிலிகள்) கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

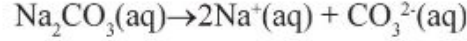
$$K_{b1} = \frac{[\text{HB}^-(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{B}^{2-}(\text{aq})]}$$

$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{B}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{HB}^-(\text{aq})]}$$

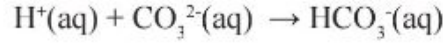
பல்லமில் மூலத்தின் நியமிப்புக்கள்

சோடியம் ஐதரோக்சைட்டுடன் ஐதரோக்குளோரிக்கு அமிலத்தின் நியமிப்பிற்கான pH வரைபு ஒரு சமவலுப்புள்ளியை (முடிவுப் புள்ளியை) மாத்திரம் கொண்டுள்ளது. (உரு 2.17) ஆனால் $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ விற்கு $\text{HCl}(\text{aq})$ வை (நியமனி) சேர்ப்பதனால் பெறப்படும் pH வரைபு இரு சமவலுப்புள்ளிகளைக் காட்டுகின்றது. அதாவது இரண்டு விரைவான pH மாற்றம் உண்டு. இங்கு, உதாரணமாக இரண்டு அடுத்தடுத்த தாக்கங்கள் நிகழ்கின்றன. உரு 2.22 இல் உள்ள இரண்டு முடிவுநிலைப் புள்ளிகள் இரண்டு வித்தியாசமான புரோத்தன் மாற்றீடுச் சமன்பாடுகளினால் விளங்கப்படுத்தப்படலாம்.

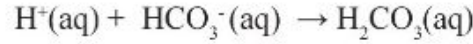
சோடியம் காபனேற்று ஒரு வன்மின்பகு பொருள், $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ அயன்களாக முற்றாகப் பிரிகையடைகின்றது.



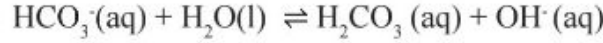
ஆகவே கலவையிலுள்ள பெரும்பாலான இனங்கள் $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ஆகியனவாகும். நியமிப்பின் ஆரம்பத்தில் $\text{HCl}(\text{aq})$ விலிருந்து பெறப்படும் $\text{H}^+(\text{aq})$ அயன்கள் $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ அயன்களுடன் தாக்கமுறும், காரணம் தொடக்கக் கலவையில் வலிமை கூடிய மூலமாக CO_3^{2-} அயன்கள் காணப்படுகின்றன.



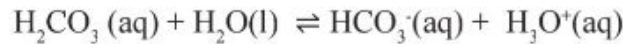
பின்பு இரண்டாவது தாக்கத்தில், $\text{HCl}(\text{aq})$ விலிருந்து பெறப்படும் புரோத்தன்கள் முதலாம் தாக்கத்தில் உருவாகிய ஐதரசன் காபனேற்று அயன்களுடன் தாக்கமுறும்.



முதலாவது சமவலுப்புள்ளியில் கலவையில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுதல் தெளிவாக உள்ளது. ஆகவே pH யானது $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ அயன்களின் நீர்ப்பகுப்பினால் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது.



இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் கலவையில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகின்றது, ஆகவே pH யானது $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ அமிலத்தின் நீர்ப்பகுப்பினால் ($\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$) வின் முதலாவது அயனாக்கம்) தீர்மானிக்கப்படும்.



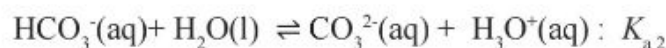
மேலுள்ள இரு தாக்கங்களையும் அவதானிப்பதன் மூலம் கலவை முதலாவது சமவலுப்புள்ளியில் மூலமாகவும், அதே நேரம் இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் அமிலமாகவும் உள்ளது என்பதை ஒருவர் குறித்துக் கொள்ளலாம்.

உதாரணம்

$0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}(\text{aq})$ அமிலத்துடன் 25.00 cm^3 , $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ கரைசலின் நியமிப்பைக் கருதுக. காபோனிக் அமிலம், H_2CO_3 இன் அமிலக் கூட்டப்பிரிகை மாறிலிகள் $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$.

கரைசல்களின் மூலர்த்திறன்களிலிருந்து, முதலாவது சமவலுப்புள்ளி HCl அமிலத்தின் 25.00 cm^3 இலும் இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளி 50.00 cm^3 இலும் உள்ளது என்பதை ஒருவர் குறித்துக் கொள்ளலாம்.

H_2CO_3 அமிலத்தின் பிரிகையை நாம் கருதினால்,



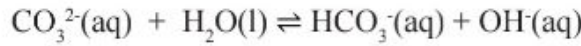
ஆகவே,

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+(aq)][HCO_3^-(aq)]}{[H_2CO_3(aq)]} = 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+(aq)][CO_3^{2-}(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

ஆரம்ப pH (HCl இன் கனவளவு 0.00 cm³)

இப்புள்ளியில் அமில்ம் இடப்படாததினால், 0.10 mol dm⁻³ சோடியம் காபனேற்றுக் கரைசல், (Na₂CO₃(aq)) மட்டுமே உள்ளது. ஆகவே pH ஆனது HCO₃⁻(aq), OH⁻(aq) என்பனவற்றைத் தருவதற்கான நீருடன் காபனேற்று அயனின் தாக்க அளவினால் தீர்மானிக்கப்படும்.



இங்கு நீர் மூலமான CO₃²⁻ இற்கு ஒரு புரோத்தனை வழங்கி அமிலமாகத் தொழிற்படுகின்றது. இத்தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி பின்வருமாறு எழுதப்படும்.

$$K' = \frac{[HCO_3^-(aq)][OH^-(aq)]}{[CO_3^{2-}(aq)]}$$

பின்வருவனவற்றைக் கருதுக,

$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_3O^+(aq)][CO_3^{2-}(aq)]} = \frac{[HCO_3^-(aq)][OH^-(aq)]}{[CO_3^{2-}(aq)]} = K' = K_{b1}$$

$$K_{b1} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}} = 2.13 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore K_{b1} = \frac{[OH^-(aq)]^2}{[CO_3^{2-}(aq)]} \quad ([HCO_3^-(aq)] = [OH^-(aq)] \text{ என்பதனால்})$$

$$[OH^-(aq)]^2 = K_{b1} [CO_3^{2-}(aq)] = 2.13 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 0.10 \text{ mol dm}^{-3} \\ = 2.13 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

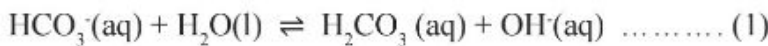
$$\therefore [OH^-(aq)] = 4.61 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 2.2 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 11.71$$

முதலாவது சமவலுப்புள்ளி S(25.00 cm³ HCl இல்)

முன்பு விளக்கியவாறு, முதலாவது சமநிலைப் புள்ளியில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகிறது.



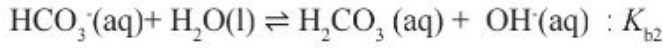
மேலுள்ள சமநிலைக்கு, நாம் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

$$K = \frac{[H_2CO_3(aq)][OH^-(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]}$$

இவ் K யானது காபோனிக் அமிலத்தின் K_{a1} யுடன் பின்வருமாறு நேரடித் தொடர்பு உடையது,

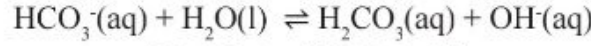
$$K = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_3O^+(aq)][HCO_3^-(aq)]} = \frac{[H_2CO_3(aq)][OH^-(aq)]}{[HCO_3^-(aq)]} = K_{b2}$$

K_{b2} ஆனது $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ வின் இரண்டாவது அயனாக்க மாறிலி ஆகும்.



$$\therefore K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}{4.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}} = 2.33 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

தாக்கம் 1 இற்கு,



$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}$$

சமநிலையில் :

$$K_{b2} = \frac{[\text{OH}^-(\text{aq})]^2}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} \quad ([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = [\text{OH}^-(\text{aq})] \text{ என்பதனால்})$$

25.00 cm³ HCl இடப்படும்பொழுது முதலாவது சமவலுப்புள்ளி பெறப்படுவதனால்

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = \frac{0.10 \text{ mol dm}^{-3} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{50.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore [\text{OH}^-(\text{aq})]^2 = K_{b2} [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = 2.33 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \times 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$$

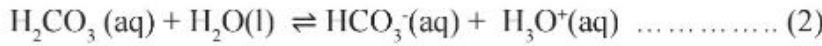
$$\therefore [\text{OH}^-(\text{aq})] = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 2.9 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 9.47$$

இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளி (50.00 cm³ HCl இல்):

முன்பு விளக்கியவாறு, இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் பின்வரும் சமநிலை நிலவுகின்றது,



மேலுள்ள சமநிலைக்குப் பின்வருமாறு எழுதலாம்,

$$K' = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})][\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]} = K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]}$$

$$([\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] \text{ என்பதனால்})$$

முதலாவது சமநிலைப்புள்ளிக்கு பின்பு, இரண்டாவது சமவலுப் புள்ளியை அடைவதற்கு மேலும் 25.00 cm³, HCl தேவைப்படுகின்றது. ஆகவே இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$ ஐப் பின்வருமாறு கணிக்கலாம்.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = \frac{0.10 \text{ mol dm}^{-3} \times 25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{75.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$$

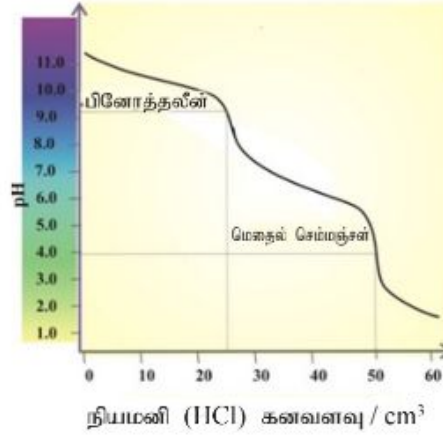
$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^2 = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^2 = 4.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \times 0.03 \text{ mol dm}^{-3} = 1.3 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.94$$

மேலுள்ள கண்டுபிடிப்புகளின்படி முதலாவது சமவலுப்புள்ளியில் pH ஆனது 9.4 ஆகும். இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியில் pH 4.0 ஆகவே ஒரு பரிசோதனையில் முதலாவது சமவலுப்புள்ளியைக் கண்டறிய பினோத்தலின் காட்டியும், அதேவேளை இரண்டாவது சமவலுப்புள்ளியைக் கண்டறிய மெதைல் செம்மஞ்சள் காட்டியும் பொருத்தமானது எனவும் தெளிவாகத் தெரிகின்றது. உரு 2.22 நியமிப்பின் பொழுது pH மாற்றத்தைக் காண்பிக்கின்றது.



உரு 2.22 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl உடன் 25.00 cm^3 , $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2CO_3 இன் நியமிப்பிற்கான நியமிப்பு வரைபு. இரண்டு சமவலுப்புள்ளிகள் உண்டு. முதலாவது HCl உடன் CO_3^{2-} இன் தாக்கத்தினால் HCO_3^- உருவாகுதல், இரண்டாவது HCO_3^- ஐ H_2CO_3 ஆக மாற்றும் பொழுது பெறப்படுகின்றது.

2.2.13 அமில - மூலக் காட்டிகள்

முன்னைய பகுதியில் அமில - மூல நியமிப்பின்போது பெறப்படும் சமவலுப்புள்ளியை, ஆரம்பத்தில் கரைசலில் காணப்பட்ட H^+ மூல்களுக்குச் சமமான மூல்கள் OH^- இடப்பட்ட புள்ளி எனக் கலந்துரையாடினோம். ஒரு நியமிப்பில் சமவலுப்புள்ளியைத் தீர்மானிப்பதற்கு, நியமிப்புக் குடுவையிலுள்ள அமிலத்திற்குள், அளவியிலிருந்து திருத்தமாக எக்கனவளவு மூலக்கரைசலைச் சேர்க்க வேண்டும் என எமக்குத் தெரிய வேண்டும். இந்த இலக்கை அடைவதற்கான ஒரு வழி யாதெனில் நியமிப்பின் ஆரம்பத்தில் அமிலக் கரைசலினுள் அமில - மூலக் காட்டி என அழைக்கப்படும் ஒரு அந்நிய (சம்பந்தமில்லாத) பதார்த்தத்தின் சில துளிகளைச் சேர்த்தல் ஆகும்.

காட்டியின் உதவியுடன் முடிவுநிலைப் புள்ளியைத் துணிதல்

சேதனச் சாயங்களின் பெறுதிகளான மென்னமிலங்கள், மென்மூலங்கள் என்பன கவனத்தைக் கவருகின்ற இந்தக் கூட்டமான காட்டிகளாகும். காரணம் இவ்வாறான சேர்வைகள் உயர்ந்த நிறங்களை உடைய ஆகக் குறைந்தது ஒரு இணை அமிலம் - மூலம் இனங்களை உடையன. அவை நியமிப்பில் உபயோகிக்கும்போது pH மாற்றத்துடன் நிறமாற்றத்தைக் காட்டும் இந்நிற மாற்றம் ஒரு நியமிப்பின் முடிவுநிலையைத் தீர்மானிப்பதற்கு ஒரு உபயோகமான கருவியாகத் தொழிற்படலாம். இந்நிறமாற்றம் நியமிப்பின் சமவலுப்புள்ளியில் ஏற்படவேண்டும். காட்டி அதன் அயனாகாத, அயனாகிய வடிவங்களில் தெளிவான வித்தியாசமான நிறங்களைக் கொண்டிருக்கும். இந்த இருவடிவங்களும் காட்டி கரைக்கப்பட்ட கரைசலின் pH உடன் தொடர்புடையன. ஒரு அமில - மூலக் காட்டி நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும் pH அதன் அமிலக் கூட்டப்பிரிகை மாறிலியினால் தீர்மானிக்கப்படும். ஒரு புரோத்திரிக்கு மென்னமிலம் HIn ஆகவுள்ள ஒரு காட்டியில் பின்வரும் கூட்டப்பிரிகைத் தாக்கம் நிகழும்.

$$\text{HIn(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{In}^-(\text{aq})$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log K_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-(\text{aq})]}{[\text{HIn(aq)}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-(\text{aq})]}{[\text{HIn(aq)}]}$$

சமன்பாட்டில் ஒவ்வொரு பக்கத்திலும் மறை மடக்கையை எடுத்து pH ஐக் காண்பதற்கு மீள ஒழுங்குபடுத்தும்போது பரிட்சையமான சமன்பாடு கிடைக்கின்றது.

$$K_{in} = \frac{[H_3O^+(aq)][In^-(aq)]}{[HIn(aq)]}$$

காட்டியின் இருவடிவங்கள், HIn, In⁻ என்பன வித்தியாசமான நிறங்களை உடையன. காட்டியை உடைய கரைசலின் நிறம், HIn இன் செறிவு குறைந்து In⁻ இன் செறிவு அதிகரிக்கும்போது தொடர்ந்து மாற்றம் அடையும். HIn ஐயும் In⁻ ஐயும் சமமான அளவு இலகுத்தன்மையுடன் கண்டறியப்படலாம் எனக் கருதினால் இரு நிறங்களினதும் தாண்டல் நிலையை இரு செறிவுகளும் சமமாகவுள்ளபோது நடுப்புள்ளியில் அடையும் அல்லது pH ஆனது காட்டியின் pK_{in} இற்கு சமமாகவுள்ளபோது அடையும். சமவலுப்புள்ளியும் முடிவுப் புள்ளியும் ஒத்திருக்கும் ஆகவே சமவலுப்புள்ளியில் pH இற்கு சமமான pK_{in} உடைய காட்டியைத் தெரிவு செய்து நியமிப்பைக் காட்டியின் நிறம் திருத்தமாக HIn இற்கும் In⁻ இற்கும் இடைப்பட்ட அரைவாசி வழியில் உள்ள வரைக்கும் தொடர்ந்தால் சமவலுப்புள்ளியும் முடிவுப் புள்ளியும் பொருந்தும்.

துரதிஷ்டவசமாக, சமவலுப்புள்ளியில் திருத்தமான pH அபூர்வமாகவே தெரியும். மேலதிகமாக, நிறமாற்றம் நுண்ணியதாக இருந்தால் HIn, In⁻ ஆகியனவற்றின் செறிவுகள் சமமாக உள்ள நிலையைக் கண்டுபிடிப்பது கடினமாக இருக்கலாம். HIn, இன் செறிவு In⁻ இன் செறிவிலும் பத்து மடங்கு கூடுதலாக இருப்பின் காட்டிக் கரைசலின் நிறம் HIn, இன் நிறமாகவும், HIn, இன் செறிவு In⁻ இன் செறிவிலும் பத்து மடங்கு குறைவாக இருப்பின் In⁻ இன் நிறமுடையதாக இருப்பதாகவும் நாம் கருதினால் காட்டியின் நிறமாற்றத்தை அவதானிக்கக் கூடிய ஒரு pH வீச்சை உருவாக்கலாம்.

அதாவது காட்டி போதியளவு அமில ஊடகத்தில் காணப்படின, சமநிலை இலிச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி இடப்புறமாக நகர்ந்து காட்டியின் தலைமையான நிறம் அயனாக்கமடையாத வடிவத்தின் HIn நிறமாகும். மறுபக்கமாக, ஒரு மூல ஊடகத்தில், சமநிலை வலப்புறமாக நகர்ந்து கரைசலின் நிறம் இணைமூலத்தின் In⁻ நிறமாகவிருக்கும். ஆகவே காட்டியின் காண்பிக்கும் நிறத்தை எதிர்வு கூற நாங்கள் பின்வரும் செறிவுகளின் விகிதத்தைப் பயன்படுத்தலாம்.

$$\frac{[HIn(aq)]}{[In^-(aq)]} \geq 10 \quad \text{ஆக உள்ள பொழுது}$$

$$pH = pK_{in} + \log \frac{1}{10}$$

$$pH = pK_{in} - 1$$

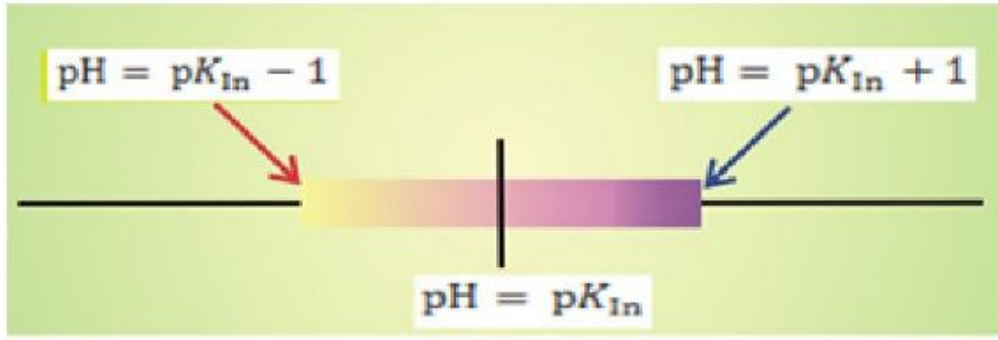
∴ HIn அமிலத்தின் நிறம் மேன்மையடையும், தென்படும்,

$$\frac{[In^-(aq)]}{[HIn(aq)]} \geq 10 \quad \text{ஆக உள்ள பொழுது}$$

$$pH = pK_{in} + \log \frac{10}{1}$$

$$pH = pK_{in} + 1$$

இணை மூலம் In⁻ இன் நிறம் மேன்மையடையும், தென்படும்.



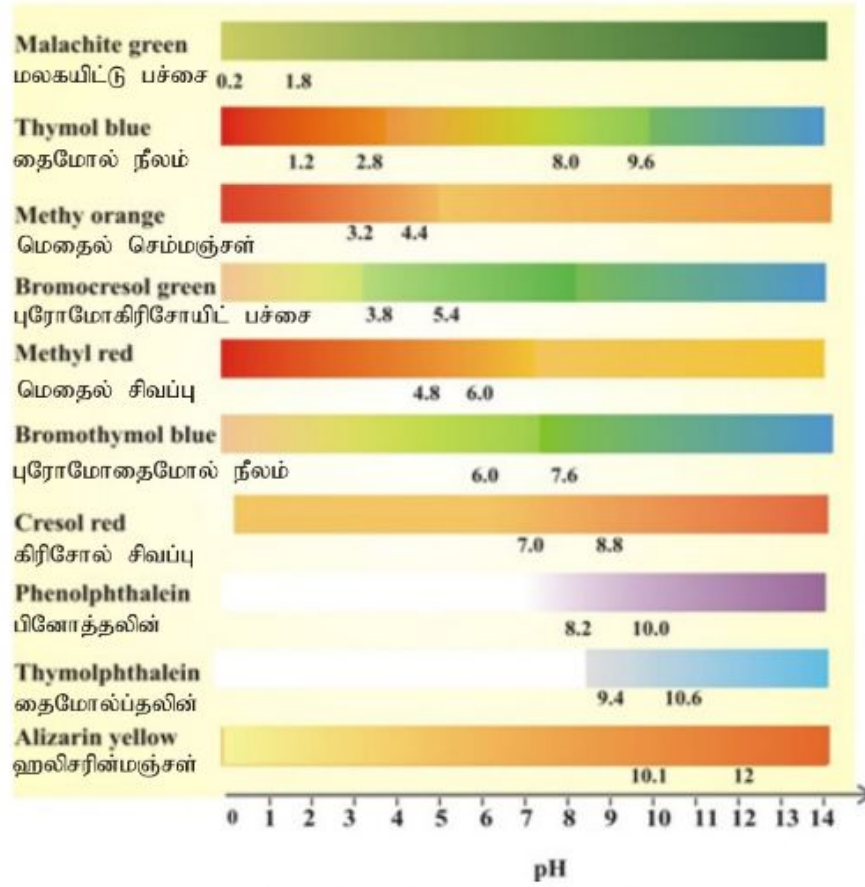
உரு 2.23 ஒரு காட்டியின் நடத்தை, $\text{HIn(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{In}^-(\text{aq})$

ஒரு காட்டியின் முடிவுநிலைப்புள்ளி ஒரு குறிப்பிட்ட pH இல் நிகழாது: ஒரு குறிப்பிட்ட pH வீச்சினுள் முடிவுநிலைப்புள்ளி நிகழும். செயன்முறையில் நியமிப்பு வரைபின் நிலைக்குத்துப் பகுதியில் முடிவு நிலைப் புள்ளியை உடைய காட்டியை நாம் தெரிவு செய்வோம். காரணம் சமவலுப்புள்ளியும் வரைபின் நிலைக்குத்துப் பகுதியில் காணப்படும் இவ்வாறான தெரிவு சமவலுப்புள்ளியில் pH, காட்டி நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும் வீச்சினுள் உள்ளதை உறுதிப்படுத்தும். உதாரணமாக NaOH யிற்கும் HCl யிற்கும் இடையிலான நியமிப்பிற்கு பினோத்தலீன் ஒரு பொருத்தமான காட்டி ஆகும். பினோத்தலீன் அமிலம், நடுநிலை ஆகிய கரைசல்களில் நிறமாற்றது, ஆனால் மூலக் கரைசல்களில் சிவப்புச் சேர்ந்த மென்சிவப்பு நிறம் உடையது. pH = 8.3 ல் காட்டி நிறமாற்றது என்பதை அளவீடுகள் காண்பிக்கின்றன, ஆனால் pH 8.3 ஐ மீறும் பொழுது சிவப்பு சேர் மென்சிவப்பு நிறமாக மாறுவதற்கு ஆரம்பிக்கின்றது. உரு 2.21 இல் காட்டியவாறு சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் pH வரைபின் நிலைக்குத்துத் தன்மை குறிப்பது, மிகச் சிறிய அளவு NaOH ஐச் $\sim 0.05 \text{ cm}^3$ சேர்த்தல் கரைசலின் pH இல் பெருமளவு அதிகரிப்பை ஏற்படுத்துவதை ஆகும். எனினும் முக்கியமானது யாதெனில், pH வரைபின் நிலைக்குத்துப்பகுதி, பினோத்தலீன் நிறமாற்ற நிலையிலிருந்து சிவப்புச் சேர் மென்சிவப்பு நிறமாகும் வீச்சை உள்ளடக்குகின்றது.

இவ்வாறான ஒன்றுக்கொன்று ஒற்றுமை நிகழும் போதெல்லாம், நியமிப்பின் சமவலுப்புள்ளியைக் கண்டுபிடிக்கக் காட்டியைப் பயன்படுத்தலாம்.

அட்டவணை 2.4 சில பொதுவான அமில - மூலக் காட்டிகள்

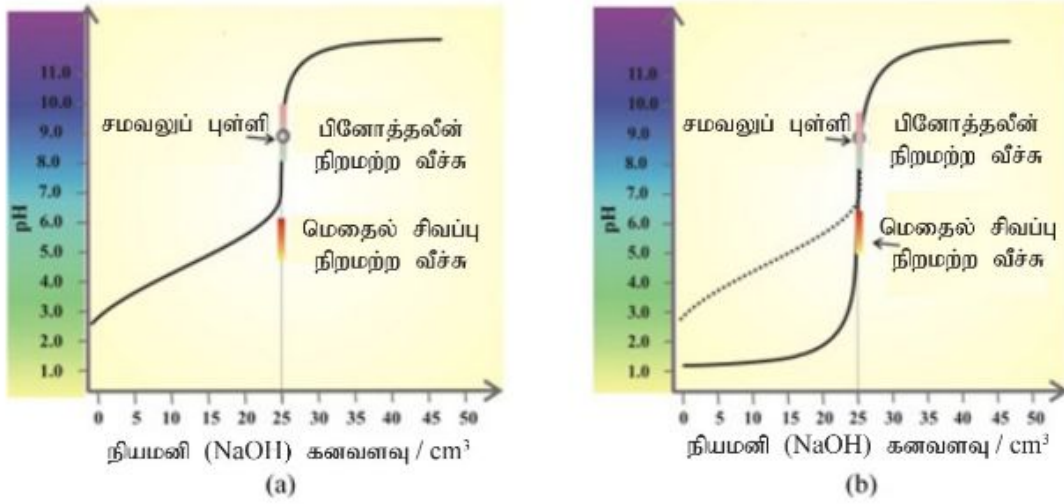
காட்டி	அமிலத்தில் நிறம்	மூலத்தில் நிறம்	pH வீச்சு	pK_{In}
தைமோல் நீலம்	சிவப்பு	மஞ்சள்	1.2 - 2.8	1.7
புரோமோபீனோல் நீலம்	மஞ்சள்	ஊதா	3.0 - 4.6	4.1
மெதைல் செம்மஞ்சள்	செம்மஞ்சள்	மஞ்சள்	3.1 - 4.4	3.7
மெதைல் சிவப்பு	சிவப்பு	மஞ்சள்	4.2 - 6.3	5.0
குளோரோபீனோல் சிவப்பு	மஞ்சள்	சிவப்பு	5.2 - 6.8	6.0
புரோமோதைனோல் நீலம்	மஞ்சள்	நீலம்	6.0 - 7.6	7.1
கிரிசோல் சிவப்பு	மஞ்சள்	சிவப்பு	7.2 - 8.8	8.2
பினோத்தலீன்	நிறமாற்றது	சிவப்பு சேர் மென்சிவப்பு	8.3 - 10.0	9.6



உரு 2.24 சில காட்டிகளின் நிறமாற்ற pH வீச்சுகள்

ஒரு நியமிப்பிற்குக் காட்டியைத் தெரிவு செய்தல்

ஏதாவது காட்டி நிறமாற்றத்தைக் காண்பிக்கும் சார்பளவிலான பரந்த pH களின் வீச்சு, ஒரு நியமிப்பின் சாத்தியத்தன்மைக்கான மேலதிக வரையறைகளுக்கு இடங்கொடுக்கின்றது. நியமிப்பின் வழுவை இழிவாக்க அல்லது நியமிப்பை ஏற்றுக் கொள்ளக்கூடிய உயர்ந்த திருத்தத்துடன் நிகழ்த்துவதற்கு, காட்டியின் முழு நிறத் தாண்டலும், சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையில் நிகழும் சடுதியான pH தாண்டலினுள் காணப்படல் வேண்டும். எனவே உரு 2.25 (a) யில் 0.1 mol dm^{-3} NaOH உடன் 0.1 mol dm^{-3} அசற்றிக்கு அமில நியமிப்பில், பினோத்தலின் பொருத்தமான காட்டியாக இருப்பதை நாம் பார்க்கலாம். மறுபுறமாக மெதைல் சிவப்பு, பொருத்தமான காட்டியல்ல, அதன் நிறமாற்றம், ஆரம்ப சடுதியான pH அதிகரிப்பிற்கு முன்பு ஆரம்பிக்கின்றது, இதனால் சார்பளவில் பெரிய கனவளவுகளின் வீச்சில் காணப்படும். முதலிலேயே நிகழும் நிறமாற்றம் திருத்தமற்ற பெறுபேறுகளைப் பெறுவதற்கான நிகழ்தகவை அதிகரிக்கின்றது, அத்துடன் சாத்தியமான முடிவுப்புள்ளி கனவளவுகளின் வீச்சுத் திருத்தம் குறைந்த பெறுபேறுகளைப் பெறுவதற்கான நிகழ்தகவை அதிகரிக்கின்றது. உரு 2.25(b) 0.1 mol dm^{-3} HCl உடன் 0.1 mol dm^{-3} NaOH இன் நியமிப்பிற்கு அதாவது வன்னமில் எதிர் வன்மூல நியமிப்பில் பினோத்தலின், மெதைல் சிவப்பு ஆகிய இருகாட்டிகளையும் உபயோகிக்கலாம் என்பதைக் காட்டுகின்றது.



உரு 2.25 தரப்பட்ட ஒரு நியமிப்பிற்குப் பொருத்தமான காட்டியைத் தெரிவு செய்தல் மென்னமில் - வன்மூல நியமிப்பிற்கு பிளோத்தலின் பொருத்தமான காட்டியாகும். மெதைல் செம்மஞ்சல் காட்டிக்கு (a) யில் காட்டியவாறு நிறமற்ற pH வீச்சு, சமவலுப்புள்ளிக்கு அண்மையிலுள்ள pH மாற்ற வீச்சியினுள் காணப்படவில்லை. (b) யில் காட்டியவாறு ஒரு வன்னமில்த்திற்கும் வன்மூலத்திற்கும் இடையிலான நியமிப்பிற்கு இரு காட்டிகளும் பயன்படுத்தலாம்.

2.3 தாங்கற் கரைசல்கள்

எளிய பரிசோதனை மூலம், 1.0 dm^3 நீரிற்கு செறிந்த HCl இன் 0.10 cm^3 போன்ற சிறிய கனவளவைச் சேர்க்கும்பொழுது pH 7.0 இலிருந்து 3.0 இற்கு நகருவதை நாம் அவதானிக்கலாம். அத்துடன் 1.0 dm^3 நீரிற்கு அண்ணளவாக 0.1 cm^3 செறிந்த NaOH ஐச் சேர்த்தல் pH ஐ 7.0 இலிருந்து 11.0 இற்கு நகர்த்துகின்றது. அதேநேரம் அதே HCl ஐ அல்லது NaOH ஐ மென்னமில், அதன் இணைமூலம் ஆகிய இரண்டும் 0.10 mol dm^{-3} ஆகவுடைய ஒரு கரைசலினுள் சேர்க்கும்பொழுது pH இல் ஏற்படும் மாற்றம் புறக்கணிக்கத் தக்கதாகவுள்ளது. இவ்வாறான கரைசல்கள் தாங்கற் கரைசல்கள் என அழைக்கப்படும், அவற்றின் தாங்கற் தொழிற்பாடு pH இற்கும் இணை மென்னமில் / மென்மூலச் சோடிகளின் சார்புச் செறிவுகளுக்குமிடையிலான தொடர்பின் விளைவினாலான பலனாகும்.

அதாவது ஒரு தாங்கற் கரைசலானது ஒரு மென்னமில் அல்லது மென்மூலம் அத்துடன் அதன் உப்பினதும் ஒரு கரைசலாகும். இக்கரைசலிற்கு சிறிய அளவுகளில் அமிலம் அல்லது மூலத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது pH மாற்றங்களை எதிர்க்கும் ஆற்றல் உண்டு.

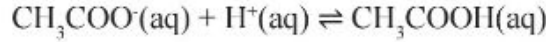
ஒரு தாங்கற் கரைசல் இணை மென்னமில் / மென்மூலம் சோடியை உடைய ஒரு கரைசல், சிறிய கனவளவுகள் ஒரு வன்னமில் அல்லது வன்மூலத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது pH ஏற்படும் மாற்றத்தை எதிர்க்கும்.

மேலுள்ள வரைவிலக்கணத்தின்படி, ஒரு தாங்கற்கரைசல் அதற்குச் சேர்க்கப்படும் ஏதாவது OH^- அயன்களுடன் தாக்கமுறுவதற்குச் சார்பளவில் பெரிய செறிவில் அமிலத்தைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். அத்துடன் சேர்க்கப்படும் ஏதாவது H^+ அயன்களுடன் தாக்கமுறுவதற்கு ஒத்த செறிவு மூலத்தைக் கொண்டிருக்க வேண்டும். தாங்கற் கரைசலின் அமிலம், மூலம் ஆகிய கூறுகள் ஒரு நடு நிலையாக்கற் தாக்கத்தில் ஒன்றையொன்று உட்கொள்ளாது / அழிக்காது இருக்க வேண்டும். இத்தேவை ஒரு இணை அமில - மூலச் சோடியால் பூர்த்தியாக்கப்படும். உதாரணமாக ஒரு மென்னமில் அதன் இணை மூலமும் (ஒரு உப்பினால் வழங்கப்படும்) அல்லது ஒரு மென்மூலமும் அதன் இணை அமிலமும் உடைய (ஒரு உப்பினால் வழங்கப்படும்) அமிலத்தின் pK_a அல்லது மூலத்தின் pK_b என்பன பற்றிய அறிவுடனும் உப்பு அமிலம் ஆகியனவற்றின் அல்லது உப்பு, மூலம் ஆகியனவற்றின் விகிதத்தைக் கட்டுப்படுத்துவதன் மூலமும் தெரிந்த pH உடைய தாங்கற் கரைசல்களை நாம் தயாரிக்கலாம். அசற்றிக் அமிலத்தையும் சோடியம் அசற்றேற்றையும் கொண்ட கலவை அண்ணளவாக pH 4.75 உடைய தாங்கற் கரைசலாகத் தொழிற்படும். அமோனியம் குளோரைட்டையும் அமோனியாவையும் உடைய கலவை அண்ணளவாக pH 9.25 உடைய தாங்கற் கரைசலாகத் தொழிற்படும். ஒப்பிடக் கூடிய அளவுகளில் அசற்றிக்கு அமிலத்தையும்

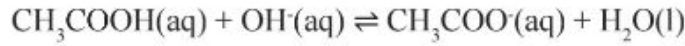
(CH₃COOH) அதன் உப்பு சோடியம் அசற்றேற்றையும் (CH₃COONa) நீரிற்சுச் சேர்த்துத் தயாரித்த தாங்கற் கரைசலைக் கருதுவோம். அமிலத்தினதும் அதன் இணை மூலத்தினதும் (CH₃COONa இலிருந்து பெற்ற) சமநிலைச் செறிவுகளை அவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுக்குச் சமம் எனக் கருதுக. பொது அயனின் பிரசன்னம் மென்னமில் / மென்மூலத்தின் பிரிகையைக் குறைக்கும். இவ்விருபதார்த்தங்களையும் உடைய கரைசலிற்கு இடப்படும் அமிலத்தை அல்லது இடப்படும் மூலத்தை நடுநிலையாக்கும் ஆற்றல் உண்டு. கரைசலிலுள்ள வன்மின்பகுபொருள் CH₃COONa நீரில் முற்றாகப் பிரிகையடையும்.



அமிலத்தைச் சேர்த்தால், H⁺ அயன்கள் தாங்கற் கரைசலிலுள்ள இணை மூலத்தினால், CH₃COO⁻ பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க உட்கொள்ளப்படும் / நடுநிலையாக்கப்படும்.



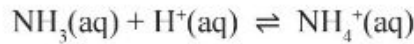
தாங்கற் தொகுதிக்கு மூலத்தைச் சேர்த்தல், OH⁻ அயன்கள் தாங்கற்கரைசலிலுள்ள அமிலத்தினால் நடுநிலையாக்கப்படும்.



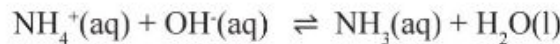
இதேபோன்று ஒப்பிடத்தக்க அளவுகள் அமோனியாவையும் (NH₃) அதன் உப்பு அமோனியம் குளோரைட்டையும் (NH₄Cl) நீரிற்சுச் சேர்த்துத் தயாரித்த தாங்கற் கரைசலைக் கருதுக. பொது அயனின் பிரசன்னம் மென்மூலம் NH₃ யின் கூட்டப்பிரிகையை ஒடுக்குவதன் மூலம் அதன் இணை அமிலம் (NH₄Cl) ஆகியவற்றின் சமநிலைச் செறிவுகளை அவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுக்குச் சமம் எனக் கருதலாம். இவ்விரு பதார்த்தங்களையும் கொண்டுள்ள ஒரு கரைசலிற்குச் சேர்க்கப்படும் அமிலத்தை அல்லது சேர்க்கப்படும் மூலத்தை நடுநிலையாக்கும் ஆற்றல் உண்டு. கரைசலிலுள்ள வன்மின்பகுபொருள், (NH₄Cl) நீரில் முற்றாகக் கூட்டப்பிரிகையடைகின்றது.



ஒரு அமிலத்தைச் சேர்பின், H⁺ அயன்கள் தாங்கற் தொகுதியிலுள்ள மூலத்தினால் உட்கொள்ளப்படும் / நடுநிலையாக்கப்படும்.

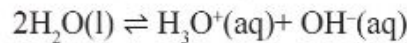
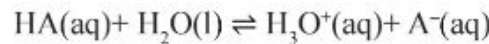
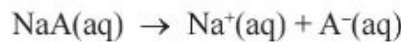


ஒரு மூலத்தைச் சேர்த்தால், OH⁻ அயன்கள் தாங்கற் தொகுதியிலுள்ள, இணை அமிலத்தினால் NH₄⁺ பின்வரும் சமன்பாட்டிற்கிணங்க உட்கொள்ளப்படும் / நடுநிலையாக்கப்படும்.



தாங்கற் கரைசல்களின் pH இற்கான பொதுவான கோவை

ஒரு நீர்க்கரைசலிலுள்ள மென்னமில், HA, அதன் இணை மென்மூலத்தின் உப்பு NaA ஆகியவற்றில் நிகழும் பின்வரும் தாக்கங்களைக் கருததிற்கொண்டு ஒரு பொதுவான தாங்கற் சமன்பாட்டை நிறுவலாம். கரைசலிலுள்ள இனங்கள் தொடர்பான தாக்கங்கள் பின்வருமாறு:



இங்கு நாம் [A⁻(aq)] ஐ NaA யிலிருந்து பெற்ற [A⁻(aq)] யின் செறிவாகக் கருதலாம், பொது அயனாகக் காணப்படும் A⁻(aq) வினால் HA யின் பிரிகை ஒடுக்கப்படுகின்றது. எம்மிடமுள்ள மென்னமில்த்தின் K_a யிற்கான கோவையில் இப்பதங்களைப் பிரதியிட,

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA(aq)}]}$$

நீரிலிருந்து பெறப்படும் H₃O⁺, OH⁻ ஆகியவற்றின் செறிவுகளைப் புறக்கணிக்கலாம், இப்பெறுமானங்கள் HA, NaA என்பனவற்றின் ஆரம்பச் செறிவுகளுடன் ஒப்பிடும்பொழுது மிகச் சிறியன.

ஆகவே

$$[H_3O^+(aq)] = K_a \frac{[HA(aq)]}{[A^-(aq)]}$$

இறுதியாக நாம் பெறும் சமன்பாடு

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-(aq)]}{[HA(aq)]}$$

அல்லது

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{இணை மூலம்}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

அதாவது **Henderson-Hasselbalch** சமன்பாடு

இந்த Henderson-Hasselbalch சமன்பாடு, ஒரு தாங்கற்கரைசலின் pH ஐ கணிப்பதற்கு, வன்னமில்ம், வன் மூலம் என்பனவற்றைச் சேர்க்கும் போது ஏற்படும் pH மாற்றத்தைத் தீர்மானிப்பதற்கு ஒரு எளிய வழியைத் தருகின்றது.

உதாரணம் 2.22

pH 9.0 உடைய தாங்கற்கரைசலைத் தயாரிப்பதற்கு 1.0 dm^3 , 0.10 mol dm^{-3} NH_3 கரைசலினுள் சேகரிக்கப்பட வேண்டிய NH_4Cl மூல்களின் எண்ணிக்கை யாது? $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$

விடை



முதலில் நாம் $[\text{NH}_4^+(aq)]$ மதிப்பிட வேண்டும்.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+(aq)] [\text{OH}^-(aq)]}{[\text{NH}_3(aq)]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

கரைசலின் pH தெரிந்திருப்பதினால் $[\text{OH}^-(aq)]$ ஐக் கணக்கிடலாம்.

$$pOH = 14 - pH = 5.0 \quad \text{ஆகவே} \quad [\text{OH}^-(aq)] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_4^+(aq)] = K_b \frac{[\text{NH}_3(aq)]}{[\text{OH}^-(aq)]}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \times \frac{0.10 \text{ mol dm}^{-3}}{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$= 0.18 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ மூல்களின் எண்ணிக்கை} = 0.18 \text{ mol dm}^{-3} \times 1.0 \text{ dm}^3 \\ = 0.18 \text{ mol}$$

உதாரணம் 2.23

$1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ஐயும் $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ ஐயும் உடைய தாங்கற் தொகுதியின் pH ஐக் கணிக்குக. 1.0 dm^3 இக்கரைசலினுள் 0.10 மூல் HCl ஐச் சேர்த்த பின்பு உள்ள தாங்கற் தொகுதியின் pH யாது? HCl ஐச் சேர்த்தபொழுது கரைசலின் கனவளவில் மாற்றம் இல்லை எனக் கருதுக.

$$K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

விடை

$\text{CH}_3\text{COONa(aq)}$ விலிருந்து பெற்ற பொது அயன் CH_3COO^- உள்ளதனால், CH_3COOH இன் அயனாக்கத்தையும் CH_3COO^- இன் நீர்ப்பகுப்பையும் புறக்கணிக்கலாம் ஆகவே, $[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})] = 2.0 \text{ mol dm}^{-3}$

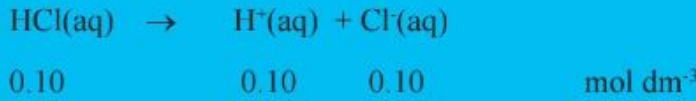
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})]}{[\text{CH}_3\text{COOH(aq)}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{1.0}{2.0} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

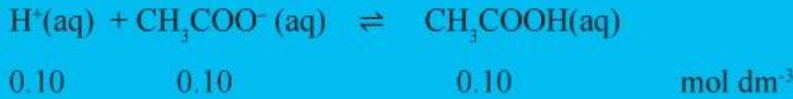
$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 5.05$$

1.0 dm^3 தாங்கற் கரைசலினுள் 0.1 mol HCl ஐச் சேர்த்த பின்பு $[\text{H}^+(\text{aq})] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl அமிலத்தின் முற்றான அயனாக்கம் நிகழ்கின்றது.



பின்பு HCl இலிருந்து பெற்ற H^+ ஆனது $2.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ இனால் நடுநிலை யாக்கப்படுகின்றது.



(தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி மிக உயர்வு, ஆகவே தாக்கம் முற்றும் பெறுவதாகக் கருதலாம், $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ஐத் தருகின்றது.

1.0 dm^3 கரைசலினுள்ள அசற்றிக்கு அமில மூல்கள், அசற்றேற்று அயன்களின் மூல்கள் பின்வருமாறு,

$$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} = 1.10 \text{ mol} \quad \text{அல்லது} \quad [\text{CH}_3\text{COOH(aq)}] = 1.10 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) = 1.90 \text{ mol} \quad \text{அல்லது} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})] = 1.90 \text{ mol dm}^{-3}$$

இப்பெறுமானங்களை K_a யிற்கான கோவையில் பிரதியிட

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{1.1}{1.9} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 4.98$$

குறிப்பு : தாங்கற்கரைசலின் ஆரம்ப அமிலச் செறிவும் உப்புச் செறிவும் சமம் எனின் உதாரணமாக 1.0 mol dm^{-3} எனின் ஒரு அமிலமும் அல்லது மூலமும் இடாதபோது, எமக்குக் கிடைப்பது,

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = \frac{1.0}{1.0} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.74$$

அதாவது $\text{pH} = \text{pK}_a$

இதனைச் சமன்பாட்டைப் பிரயோகித்து இலகுவில் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA}(\text{aq})]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1.0}{1.0}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_a$$

உதாரணம் 2.24

$0.020 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_3$ யையும் $0.030 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$ ஐயும் உடைய தாங்கற்கரைசலின் pH ஐக் கணிக்குக. 0.10 dm^3 தாங்கற் கரைசலினுள் 1.00 cm^3 , $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$ ஐச் சேர்த்த பின்பு கரைசலின் pH ஐக் காண்க. NH_4^+ இன் அமில அயனாக்க மாறிலி $5.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$

விடை

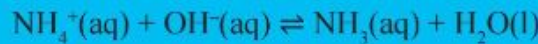
நாம் பின்வரும் சமன்பாட்டை நேரடியாக உயோகிக்கலாம்.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$$

$$\text{pH} = 9.24 + \log \frac{(0.02)}{(0.03)}$$

$$\text{pH} = 9.06$$

சேர்க்கப்படும் NaOH இன் ஒரு பகுதி NH_4^+ ஐ NH_3 ஆகப் பின்வரும் தாக்கம் காரணமாக மாற்றும்.



இத்தாக்கத்திற்கான சமநிலை மாறிலி உயர்வானதால், இத்தாக்கம் முற்றுப்பெறுவதாகக் கருதலாம். ஆகவே புதிய NH_4^+ , NH_3 செறிவுகள்,

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})] = \frac{\text{ஆரம்ப } \text{NH}_4^+ \text{ மூல்கள்} - \text{சேர்த்த } \text{OH}^- \text{ மூல்கள்}}{\text{மொத்தக் கனவளவு}}$$

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})] = \frac{(0.03) \times (0.1) - (0.1) \times (1.0 \times 10^{-3})}{0.101} \text{ mol dm}^{-3} = 0.029 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] = \frac{\text{ஆரம்ப } \text{NH}_3 \text{ மூல்கள்} + \text{இடப்பட்ட } \text{OH}^- \text{ மூல்கள்}}{\text{மொத்தக் கனவளவு}}$$

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] = \frac{(0.02) \times (0.1) + (0.1) \times (1.0 \times 10^{-3})}{(0.101)} = 0.021 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}$$

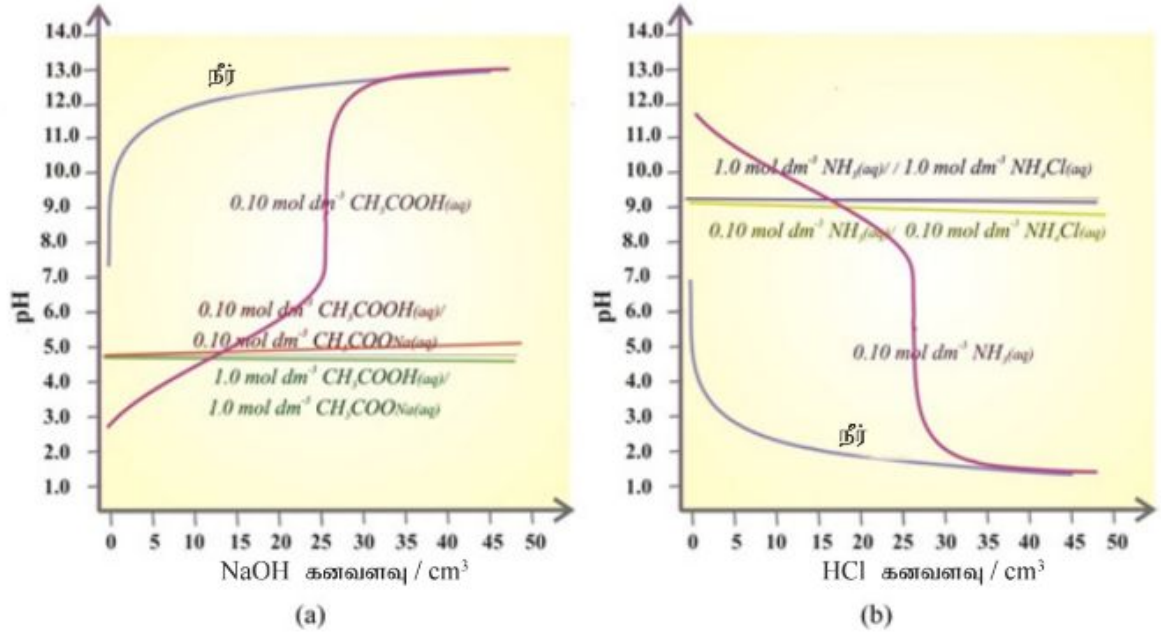
$$\text{pH} = 9.24 + \log \frac{(0.021)}{(0.029)}$$

$$\text{pH} = 9.10$$

மேலுள்ள உதாரணங்களிலிருந்து, சிறிதளவு அமிலம் அல்லது சிறிதளவு மூலம் சேர்த்தல் தாங்கற் கரைசலின் pH ஐ குறிப்பிடத்தக்களவு மாற்றாது எனப் பார்த்தோம். இந்தத் தன்மை உரு 2.26 வில் விளங்கப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இதில் அமிலம் அல்லது மூலம் தாங்கற் கரைசலினுள் சேர்க்கப்படல், நீரினுள் அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கப்படுவதுடன் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளது. அத்துடன் வெவ்வேறு செறிவுகளை உடைய அமில - மூலச் சோடிகளுடைய தாங்கற் கரைசல்களும் ஒப்பிடப்பட்டுள்ளன. உரு 2.27 அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கப்படும் பொழுது தாங்கற் கரைசல்களில் நடைபெறும் நிகழ்வுகளை விளக்குகின்றது. இறுதியாகப் பின்வருவனவற்றைத் தாங்கற் கரைசல்களின் அடிப்படைச் சிறப்பியல்புகளாகக் கருதலாம்.

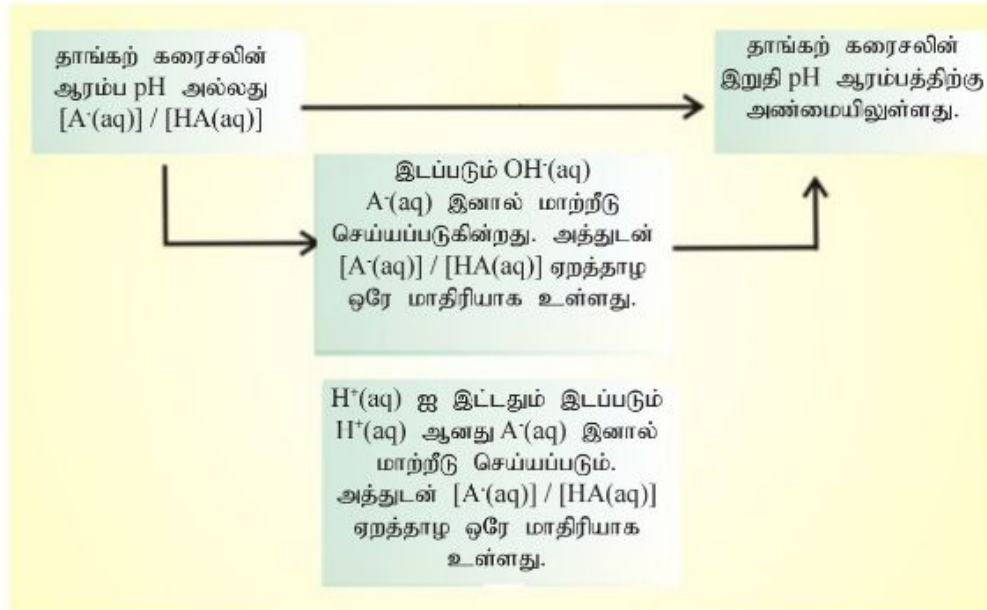
- சார்பளவில் பெரிய செறிவுகளை உடைய ஒரு மென்னமிலத்தையும் (மென்மூலம்) அதன் இணை மூலத்தையும் (அமிலம்) கொண்டுள்ளது.
- அமிலத்தை இடும்பொழுது, அது இணை மூலத்துடன் தாக்கமுறுகின்றது.
- மூலத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது, அது இணை அமிலத்துடன் தாக்கமுறுகின்றது.
- pH ஆனது அமிலத்திற்கும் மூலத்திற்கும் இடையிலான விகிதத்தை உபயோகித்துத் தீர்மானிக்கப்படுகின்றது.

இச் சிறப்பியல்புகள் உரு 2.26, உரு 2.27 என்பனவற்றில் விவரமாக விளக்கப்பட்டுள்ளன.



உரு 2.26 அமிலத் தன்மையுடைய, மூலத்தன்மை உடைய தாங்கற் கரைசல்களின் தாங்கற் தொழிற்பாடு முறையே (a), (b) ஆகியவற்றில் தரப்பட்டுள்ளன.

தாங்கற் கரைசலில் அமிலத்தினதும் உப்பினதும் (இணை மூலம்) வலிமை உயர்வாகவுள்ளபோது, அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கும்போது ஏற்படும் pH மாற்றம் இழிவாகவுள்ளது. நீரிற்கு அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கும்போது, தனியே அமிலத்திற்கு (அல்லது தனியே மூலத்திற்கு) அமிலம் அல்லது மூலம் சேர்க்கும்போது ஏற்படும் pH மாற்றமும் ஒப்பீட்டிற்காகத் தரப்பட்டுள்ளன.



உரு 2.27 தாங்கற் தொழிற்பாட்டின் சுருக்கம்

மென்மூலத்திற்கும், மென்னமிலத்திற்கும் இடையிலான செறிவு விகிதம் 0.1 இற்கும் 10 இற்கும் இடைப்பட்டதாகவுள்ளபோது அமில - மூல தாங்கற் கரைசல்கள் இருப்பதாக நாம் கருதுவோம். Henderson-Hasselbalch சமன்பாட்டைப் பிரயோகிக்க,

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1}{10} \quad \text{pK}_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{10}{1} \quad \text{pK}_a + 1$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

எனவே அமில் - மூலத் தாங்கற் கரைசல்கள் $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ வீச்சினுள் இருப்பதைக் காணலாம்.

2.4 கரைதிறன் சமநிலைகள்

நீரில் அயன் திண்மங்களின் கரைதிறன் பெரிதும் மாறுபடும். இவற்றில் சில (கல்சியம் குளோரைட்டு, சோடியம் குளோரைட்டு) நீரில் மிகவும் கரையக்கூடியவை. இவை இயற்கையில் நீரை உறிஞ்சும். (நீர் காட்டுகின்ற) தன்மை உடையன. மற்றும் வளிமண்டலத்திலுள்ள நீராவியையும் உறிஞ்சக் கூடியன. ஏனையவை மிகக் குறைவான கரைதிறனை உடையதாக இருப்பதனால் அவை பொதுவாகக் கரையமாட்டதென என அழைக்கப்படுகின்றன. கரைதிறன் பல காரணிகளில் தங்கியுள்ளது. அவற்றில் முக்கியமானவை, உப்பின் சாலக வெப்பவுள்ளுறை மற்றும் கரைசலிலுள்ள அயன்களின் கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறை என்பன ஒரு உப்பானது கரைப்பானில் கரைவதற்கு அவற்றின் அயன்களுக்கிடையிலான வன்மையான கவர்ச்சி விசையானது (சாலக வெப்பவுள்ளுறை) அயன் - கரைப்பான் இடைத்தாக்கங்களினால் மீறப்படல் வேண்டும். அயன்களின் கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறையானது கரைப்பானேற்றம் என்னும் பதத்தால் குறிப்பிடப்படுகின்றது. இது எப்போதும் மறையாகும். அதாவது, கரைப்பானேற்றச் செயன்முறையின்போது சக்தி வெளிவிடப்படும். கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறையின் அளவு கரைப்பானின் தன்மையில் தங்கியுள்ளது. முனைவாக்கமற்ற கரைப்பானை எடுத்தால் (பங்கீடு) கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறை சிறிதாகும். எனவே உப்பின் சாலக வெப்பவுள்ளுறையை மீறப் போதுமானதாக இல்லை. இதன் விளைவாக உப்பானது முனைவாக்கமற்ற கரைப்பானில் கரையாது. பொதுவான விதியாக ஒரு உப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் கரைவதற்கு, அதன் கரைப்பானேற்ற வெப்பவுள்ளுறையானது அவற்றின் சாலக வெப்பவுள்ளுறையினும் பெரிதாக இருக்க வேண்டும். இதனால் பின்புள்ளது முன்புள்ளதுதல் மீறப்படலாம். இக்கருத்தின்படி கரைதிறன் என்னும் பதத்தைப் பின்வரும் முறையால் விளக்கிக்கொள்ள ஆரம்பிக்கலாம். முதலில் அயன் உப்புகளின் கரைதிறனைப் பார்க்கவும். பின்பு மூலக்கூற்றுச் சேர்வைகளின் / பங்கீட்டுச் சேர்வைகளின் கரைதிறனை விளங்கிக் கொள்ளவும். பின்பு நிரம்பற் கரைசலில் அரிதிற் கரையும் உப்புகளுடன் கரைதிறன் உள்ள வேறுபாட்டைக் காணலாம்.

2.4.1 அயன் மற்றும் பங்கீட்டுசேர்வைகளின் கரைசல்கள்

கரைசல்கள் கரையம் மற்றும் கரைப்பான் எனும் இரண்டு கூறுகளால் ஆனவை. வெவ்வேறு வகையான கரைசல்களுக்கு அனேக உதாரணங்கள் உள்ளன. அவையாவன, திண்ம - திண்ம (உலோக - கலப்புலோகங்கள்) திண்ம - திரவ (உப்பு - நீர்) திரவ - திரவ (அற்ககோல் - நீர்) திரவ - வாயு (சோடா போன்ற குளிர்பானங்கள்) மற்றும் வாயு - வாயு (வளி) என்பன. இதில் தொகுதியில் இரு கூறுகளும் ஏகவினமாகப் பங்கிடப்பட்டு ஒரு அவத்தையில் காணப்படுதே நாம் பார்க்கலாம். இப்பகுதியில் நாம் முக்கியமாகத் திண்ம - திரவ தொகுதிகளைக் கையாளுகின்றோம். இங்கு கரைப்பான் நீர் ஆகும் அல்லது இன்னொரு விதமாக அயன் சமநிலைகளுடன் கையாளுகின்றோம்.

அயன் அல்லது பங்கீட்டுக் கரைசல் என்பது கரையத்தில் செறிவு சிறிதாக அல்லது கரைசல் மிகவும் ஐதாக உள்ளபோது ஒரு அவத்தையைக் கொண்டுள்ள ஒரு ஏகவினக் கலவை என்பதை நாம் அறிவோம். உப்புப் போன்ற அயன் கரைசலில் NaCl நீரில் கரைந்து $\text{Na}^+(\text{aq})$ மற்றும் $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ஐ உண்டாக்கும். அதே நேரத்தில் பங்கீட்டுக் கரைசலில் சீனி போன்ற பங்கீட்டுப் பதார்த்தம் நீரில் கரைக்கப்படுகின்றது. அதாவது அயன் சேர்வைகள் அவற்றை ஒத்த அயன்களாகப் பிரிகையடைவதன் மூலம் கரைகின்றன மற்றும் பங்கீட்டுப் பதார்த்தங்கள் முழு மூலக் கூறாகக் கரைகின்றன. எனவே பின்வரும் தாக்கங்கள் மூலம் இவ்விரு சேர்வைகளையும் எளிதாக வேறுபடுத்தலாம்.



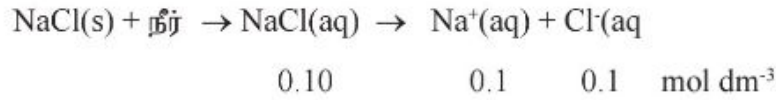
அயன் கரைசல்கள் மின்பகுபொருட்களை உடையதால் கடத்து திறனைக் காட்டுகின்றன. அதேவேளை பங்கீட்டு அல்லது மூலக்கூற்றுக் கரைசல்கள் மின்பகாப்பொருட்களை உடையதால் மின்னைக் கடத்த மாட்டாதன என அறிவதற்கு இது நமக்கு உதவுகின்றது. அயன் உப்புகளைக் கருதினால், ஒவ்வொரு உப்பும் அதன் சிறப்பியல்பான கரைதிறனை உடையது. இது வெப்பநிலையில் தங்கியுள்ளது. பின்வரும் மூன்று வகைகளில் உப்புக்களை அவற்றின் கரைதிறன் அடிப்படையில் வகைப்படுத்த முடியும்.

வகை I கரையும் - கரைதிறன் $> 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$

வகை II சிறிதளவு கரையும் $0.01 \text{ mol dm}^{-3} < \text{கரைதிறன்} < 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$

வகை III மூன்று அரிதிற் கரையும் - கரைதிறன் 0.01 mol dm^{-3}

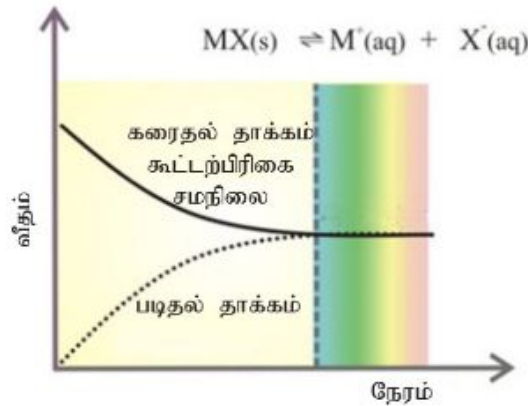
வழக்கமாக 0.10 mol திண்ம NaCl நீரில் கரைக்கப்பட்டு 1.00 dm^3 கரைசலாக்கப்பட்டால் கரைசலின் செறிவு 0.10 mol dm^{-3} ஆகும். இதன் விளைவாக $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}^+(\text{aq})$, $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Cl}^-$ ஐ உண்டாக்குவதன் மூலம் முற்றான கூட்டற்பிரிகையைக் காட்டுகின்றது.



கரைதிறனை விளங்கிக் கொள்வதற்கு ஒரு தொகுதி நிபந்தனைகளைக் கருத்திற்கொள்ள வேண்டும். முதலில் அதிகளவு கரையும் கரைக்கப்பட்ட நிரம்பற் கரைசல் தேவைப்படுகிறது. அத்துடன் அரிதிற் கரையும் உப்புக்களை எடுத்தால் ஓரளவு கரையும் மீதியாக இருக்க வேண்டும்.



இந்நிபந்தனைகளின் கீழ் கரைதல் வீதமும் படிதல் அல்லது பளிங்காதல் வீதமும் சமமாக இருப்பதால் தொகுதியில் பல்லினச் சமநிலை இருப்பதை நாம் விளங்கிக் கொள்ளலாம். இன்னொரு விதமாக கூறினால் தொகுதி இயக்கச் சமநிலையில் உள்ளது எனலாம். எளிதாக பின்வரும் சமன்பாடு இந்த நிலைமையை விளக்குகின்றது.



உரு 2.28 நிரம்பற் கரைசல்களில் கரையாத திண்மங்களிற்கும் மற்றும் கரைசலிலுள்ள அயன் துணிக்கை களுக்குமிடையே ஒரு இயக்கச் சமநிலை காணப்படும். எனவே சோடிகள் தொடர்ந்து திண்மங்களை உண்டாக்கும் மற்றும் கரைசல் செயல்முறையின் வீதமும் படிதல் வீதமும் சமனாகும்.

ஒரு பதார்த்தத்தின் கரைதிறன், குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் நிரம்பற் கரைசலிலுள்ள பதார்த்தத்தின் சமநிலைச் செறிவு ஆகும். அல்லது கரைதிறன் என்பது ஒரு குறிப்பிட்டுள்ள வெப்பநிலையில் கரைப்பானில் எவ்வளவு கரையத்தைக் கரைக்க முடியும். என்பதற்கான ஒரு அளவீடு ஆகும். எனவே அளவறிப்பெறுமானம் முக்கியமாக மூலர்த் கரைதிறன் எனச் சொல்லப்படுகின்றது. (mol dm^{-3}) கரைதிறனை தெரிவிப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்படும் வேறு அலகுகள் g dm^{-3} , g cm^{-3}

என்பன. கரைதிறனைப் பரிசோதனை ரீதியாக அளப்பதற்குத் தெரிந்த கனவளவு நிரம்பற் கரைசலைத் தயாரிப்பதற்குத் தேவையான கரையத்தின் அளவைத் தெரிதல் அவசியமாகும்.

குறிப்பு : உப்பு MX இன் நிரம்பற் கரைசலை இரண்டு விதமாகத் தயாரிக்கலாம்.

- நேரடி முறை :- மேலதிக MX உப்பு முகவையின் அடியில் மீதியாக இருக்கும்வரை திண்ம MX உப்பை நீரினுள் சேர்த்து விரைவாகக் கலக்கவும்.
- மறைமுக முறை :- M^+ ஐக் கொண்டுள்ள ஒரு கரைசல் X^- ஐக் கொண்டுள்ள மற்றைய கரைசல் இரு கரைசல்களையும் ஒன்றாகக் கலக்கவும். குறிப்பிட்ட நிலையில் MX இன் நிரம்பற் கரைசல் உருவாகும்.

உதாரணம் 2.25

$1.8 \times 10^{-3} \text{ g AgCl}$ திண்மத்தை நீரில் முற்றாக கரைப்பதன் மூலம் 0.00 dm^3 AgCl இன் நிரம்பற் கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டது ($\text{AgCl} : 143.4 \text{ g mol}^{-1}$) AgCl இன் மூலர்க்கரைதிறனைக் கணிக்க.

விடை

மூலர்க்கரைதிறனை mol dm^{-3} என்னும் அலகினால் கொடுக்கப்படுவதனால்

$$\text{AgCl} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ g} / 143.4 \text{ g mol}^{-1} = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

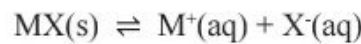
$$\text{AgCl இன் மூல்கள்} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ g} / 143.4 \text{ g mol}^{-1} = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{மூலர்க்கரைதிறன்} = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol} / 1.00 \text{ dm}^3 = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

இதனை இன்னொரு அலகிலும் கொடுக்கலாம். $1.8 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$

2.4.2 கரைதிறன் பெருக்கம், (கரைதிறன் பெருக்க மாறிலி)

திண்ம $MX(s)$ அதன் நிரம்பிய நீர்க்கரைசலுடன் தொடுகையினுள்ளதாகக் கருதுக. நிரம்பிய கரைசலிலுள்ள கரையாத திண்மத்திற்கும் அதன் அயன்களுக்குமிடையிலான சமநிலையானது, பின்வரும் சமன்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகிறது.



சமநிலை மாறிலி K ஆனது பின்வரும் சமன்பாட்டினால் கொடுக்கப்படுகிறது.

$$K = \frac{[M^+(aq)][X^-(aq)]}{[MX(s)]}$$

தூய திண்ம பதார்த்தங்களிற்குச் செறிவு மாறிலியாக உள்ளதால்,

$$K [MX(s)] = [M^+(aq)][X^-(aq)]$$

$$\therefore K_{sp} = [M^+(aq)][X^-(aq)]$$

K_{sp} கரைதிறன் பெருக்கம் ஆகும்.

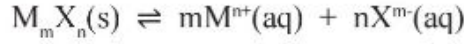
பொதுவாகப் பின்வரும் சமநிலையைக் கொண்டிருந்தால் $M_mX_n(s) \rightleftharpoons mM^{n+}(aq) + nX^{m-}(aq)$

கரைதிறன் பெருக்கம் $K_{sp} = [M^{n+}(aq)]^m [X^{m-}(aq)]^n$

K_{sp} ஆனது கரைதிறன் பெருக்க மாறிலி அல்லது எளிதாகக் கரைதிறன் பெருக்கம் எனக் கூறப்படும். மற்றும் இதன் கோவையானது, தாக்கி திண்மமாகையால் விகுதியைக் கொண்டிருக்க மாட்டாது. நிரம்பிய கரைசல்களிற்கு மாத்திரம் கரைதிறன் பெருக்கம் வரையறுக்கப்பட்டிருக்கிறது

என்பதைக் குறிப்பிடல் வேண்டும். கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பெரிய பெறுமானங்கள் விளைவுகள் சாதகமாக்கப்படுகின்றன என்பதைக் காட்டும். எனவே K_{sp}° இன் பெரிய பெறுமானங்கள் கூடியளவு அயன்களை குறிப்பதனால் சேர்வையானது கூடியளவு கரைதிறனை உடையதாகும். வழக்கமாக செறிவானது நியம நிபந்தனை சார்பாக 1.0 mol dm^{-3} என அளவிடப்படும்போது, சமநிலை மாறிலியில் விபரிக்கப்பட்டுள்ளவாறு இதற்கு எந்த அலகுகளும் இல்லை. நியம நிபந்தனை பற்றிக் குறிப்பிடப்படாவிடின் கரைதிறன் பெருக்கக் கோவையில் தோன்றும் செறிவுகள் சார்பான அலகுகளைச் சேர்த்தல் வேண்டும். கரைதிறன் பெருக்கக் கோவைக்கு ஏற்பக் கரைதிறன் பெருக்க அலகுகள் வேறுபடும்.

பொதுவாகச் சமநிலை பின்வருமாறு காணப்படின்,



கரைதிறன் பெருக்கம்

$$K_{sp} = [M^{n+}(aq)]^m [X^{m-}(aq)]^n$$

அலகுகள்

$$(\text{mol}^m \text{dm}^{-3m}) (\text{mol}^n \text{dm}^{-3n})$$

$$\text{mol}^{(m+n)} \text{dm}^{-3(m+n)}$$

எளிய சமநிலை : $MX(s) = M^+(aq) + X^-(aq)$ இற்கு

$$K_{sp} = [M^+(aq)][X^-(aq)] \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

அலகுகள்

$$\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

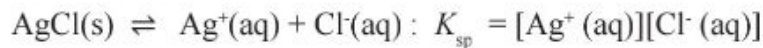
2.4.3 கரைதிறன் மற்றும் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கான கணிப்புக்கள்

முன்னைய சமநிலைக் கணிப்புக்களினும் பார்க்க K_{sp} சம்பந்தப்பட்ட கணிப்புகளில் தாக்கி திண்மமாக இருப்பதால் சமநிலைக் கோவையில் தவிர்க்கப்படுவதனால் எளிதானவையாகும். மற்றும் இரண்டு வகையான கணக்குகள் மட்டும் தீர்க்கப்படல் வேண்டும்.

(a) கரைதிறன் தரவுகளிலிருந்து K_{sp} ஐக் கணித்தல்

(b) K_{sp} இலிருந்து கரைதிறனைக் கணித்தல்

உதாரணம்



$$298 \text{ K இல் } K_{sp} = 1.60 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

எனில் $AgCl(s)$ இன் மூலர்க்கரைதிறனைக் கணிக்க.

மேலே உள்ள சமநிலையைக் கருதினால், வெள்ளி குளோரைட்டின் மூலர்க் கரைதிறனிற்கு இரண்டு அயன்களின் செறிவுகளும் சமனாகும். மூலர்க்கரைதிறன் s எனில்,



சமநிலையில் :

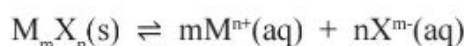
$$s \quad s \quad \text{mol dm}^{-3}$$

$$298 \text{ K இல் } K_{sp} = 1.60 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = s \times s = s^2$$

$$\therefore s = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

எனவே 298 K இல் வெள்ளிக் குளோரைட்டின் மூலர்க்கரைத்திறன் $1.26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ இற்கு சமனாகும்.

திண்ம உப்பின் பொதுச் சூத்திரம் $M_m X_n$ எனில் நிரம்பற் கரைசலில் சமநிலையானது பின்வருமாறு காணப்படும்.



$m \text{ s}$

$n \text{ s}$

சமநிலையில் மூலர்க்கரைதிறன் s எனில்

எனவே,

$$K_{sp} = [M^{n+}(aq)]^m [X^{m-}(aq)]^n$$

$$K_{sp} = (m s)^m (n s)^n = m^m n^n s^{(m+n)}$$

$$S^{(m+n)} = \frac{K_{sp}}{m^m n^n}$$

$$S = \left[\frac{K_{sp}}{m^m n^n} \right]^{1/(m+n)}$$

உதாரணம் 2.26

$Zr_3(PO_4)_4(s)$ இன் நிரம்பிய நீர்க்கரைசலின் கரைதிறனிற்கான (s) கோவையை 298 K இல் பெறுக.

விடை



சமநிலையில் $3s$ $4s$

$$K_{sp} = [Zr^{4+}(aq)]^3 [PO_4^{3-}(aq)]^4 = (3s)^3 (4s)^4 = 6912 (s)^7$$

$$\therefore S = \left(\frac{K_{sp}}{6912} \right)^{1/7}$$

இவ் உதாரணத்தில் குறிப்பிடக் கூடியது $K_{sp} = [Zr^{4+}(aq)]^3 [PO_4^{3-}(aq)]^4$ கொண்டிருக்கும் அலகு $(\text{mol dm}^{-3})^7$

எனவே (s) இன் அலகு $[(\text{mol dm}^{-3})^7]^{(1/7)} = \text{mol dm}^{-3}$

இது மூலர்க்கரைதிறனின் அலகாகும்.

உதாரணம் 2.27

298 K இல் $5.60 \times 10^{-2} \text{ g PbI}_2(s)$ நீரில் கரைந்துள்ள நிலையில் 100.00 cm^3 நிரம்பிய PbI_2 நீர்க்கரைசல் தயாரிக்கப்பட்டது. K_{sp} ஐக் கணிக்க.

விடை

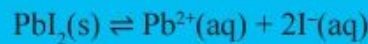
முதலில் K_{sp} இன் மூலர்க் கரைதிறனைக் கணிக்க

$$PbI_2 \text{ இன் மூல} = 5.60 \times 10^{-2} \text{ g} / 461 \text{ g mol}^{-1} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$PbI_2 \text{ இன் மூலர்க்கரைதிறன்} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ mol} / 0.100 \text{ dm}^3$$

$$= 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

அடுத்ததாக அயன்களின் செறிவைக் கணித்து, K_{sp} இற்கான கோவையில் பிரதியிடல்



சமநிலையில் $[Pb^{2+}(aq)] = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$,

$$[I^{-}(aq)] = 2 \times 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 2.42 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}(aq)] [I^{-}(aq)]^2$$

$$K_{sp} = (1.21 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) (2.42 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})^2$$

$$K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

உதாரணம் 2.28

298 K இல் அரிதாகக் கரையும் இரண்டு உப்புக்கள் Ni(OH)_2 , AgCN என்பனவற்றின் K_{sp} பெறுமானங்கள் முறையே $2.0 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$, $6 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ எவ் உப்பு கூடுதலாகக் கரையக்கூடியது?

விடை

$\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ இன் சமநிலையைக் கருதுக. $\text{Ni(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$

$\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ இன் கரைதிறன் χ எனில்,

சமநிலையில் : $x \quad 2x$

$$K_{sp} = [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})] [\text{OH}^{-}(\text{aq})]^2 = x \times (2x)^2 = 4x^3$$

$$4x^3 = 2.0 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$\chi = 7.94 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

இவ்வாறே $\text{AgCN}(\text{s})$ இன் சமநிலையைக் கருதுக. $\text{AgCN}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{CN}^{-}(\text{aq})$

$\text{AgCN}(\text{s})$ இன் கரைதிறன் y , எனில்

சமநிலையில் : $y \quad y$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}(\text{aq})] [\text{CN}^{-}(\text{aq})] = y^2$$

$$y^2 = 6 \times 10^{-17} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$y = 7.8 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

மேலே உள்ள கணிப்புக்களிலிருந்து $x > y$

எனவே, $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$, $\text{AgCN}(\text{s})$ இலும் கரையும் தன்மை கூடியதாகும்.

(இதனை K_{sp} பெறுமானங்களை ஒப்பிடுவதன் மூலமும் எதிர்வுகூறலாம். $K_{sp}(\text{Ni(OH)}_2(\text{s})) > K_{sp}(\text{AgCN}(\text{s}))$, ஆகவே $\text{Ni(OH)}_2(\text{s})$ இன் கரைதிறன் $\text{AgCN}(\text{s})$ யிலும் உயர்வு.)

K_{sp} இலிருந்து அயன் செறிவுகளைக் கணித்தல் :

உதாரணம் 2.29

298 K இல் Ag_2CO_3 இன் நிரம்பற் கரைசலிலுள்ள $[\text{Ag}^{+}(\text{aq})]$ ஐ மதிப்பிடுக.

$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.1 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

விடை

$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ இன் சமநிலையைக் கருதுக. மற்றும் மூலர்க் கரைதிறன் χ என்க.



சமநிலையில் : $2x \quad x \quad \text{mol dm}^{-3}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^{+}(\text{aq})]^2 [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

$$= (2x)^2 \times (x) = 4x^3$$

$$\therefore 4x^3 = 8.1 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$\therefore x = (8.1 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9})^{1/3}$$

$$x = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore [\text{Ag}^{+}(\text{aq})] = 2x = 2 \times 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 2.53 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

உதாரணம் 2.30

298 K இல் AgCl அல்லது Ag_2CO_3 இன் நிரம்பற் கரைசல்களில், எது உயர் $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ உடையது? $K_{sp}(\text{AgCl})_{(s)} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)_{(s)} = 8.1 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$

விடை

இக் கணக்கானது உதாரணம் 2.29 ஐ ஒத்தது எனக் குறிப்பிடல் முடியும். எனினும் $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ மதிப்பிடல் வேண்டும். அத்துடன் இரு K_{sp} பெறுமானங்களும் வெவ்வேறு அலகுகளை உடையதால், K_{sp} பெறுமானங்களை ஒப்பிடல் முடியாது என்பதையும் குறிப்பிடல் வேண்டும். எனவே AgCl இல் Ag_2CO_3 இல் Ag^+ செறிவை மதிப்பிடல் தேவையானதாகும் அல்லது இன்றியமையாதது ஆகும்.

முன்னைய உதாரணங்களிலிருந்து AgCl , Ag_2CO_3 என்பவற்றில் இருந்து பெறப்படும் $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ முறையே $1.26 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) < K_{sp}(\text{AgCl})$ ஆக இருப்பினும் Ag_2CO_3 இன் நிரம்பற் கரைசல் உயர் $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ ஐக் கொண்டுள்ளதைக் காணலாம்.

2.4.4 வீழ்படிவு தோன்றுவதை எதிர்வு கூறல்

அயன்களைக் கொண்டுள்ள இரு கரைசல்கள் கலக்கப்படும் பொழுதெல்லாம் வீழ்படிவு உண்டாதல் சாத்தியமாகலாம். அயன்களின் செறிவு 0.10 mol dm^{-3} அல்லது அதிலும் கூடவெனில் குறைந்த கரைதிறனை உடைய எப்பதார்த்தமும் வீழ்படியும். எனினும் அயன்களின் செறிவு 0.10 mol dm^{-3} இலும் குறைவாக இருந்தால் வீழ்படிவின் உருவாக்கத்தை எதிர்வு கூறுவதற்கு கணிப்பு ஒன்று மேற்கொள்ளப்படல் வேண்டும்.

உதாணமாகச் சமகனவளவு $0.20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ மற்றும் NaCl கரைசல்களைக் கலந்தால் AgCl(s) வீழ்படிவு உண்டாகுவதுடன் NO_3^- , Cl^- அயன்கள் பங்குபற்றாமல் இருக்கும். இதில் AgNO_3 மற்றும் NaCl என்பன வன்மின்பகுபொருள் ஆகையால் 0.2 mol dm^{-3} செறிவுடைய கரைசல்களிலிருந்து AgCl வீழ்படிவாகும். எனினும் மிகவும் ஐதான கரைசல்களுடன் இந்நிலைமை வேறுபட்டது (செறிவு 0.10 mol dm^{-3}) இரு கரையத்தக்க உப்புக்களின் கரைசல்கள் கலக்கப்படும்போது ஒரு கரைசலிலுள்ள கற்றயன் மற்றைய கரைசலிலுள்ள அன்னயனிற்கு அறிமுகப்படுத்தப்படும். இவ்வாறே மறுதலையும், புதிய அயன் சேர்க்கைகளில் (கற்றயன் மற்றும் அன்னயன்) ஒன்று அல்லது இரண்டுமே குறைந்த கரைதிறனைக் கொண்டிருக்கக்கூடும். கரைதிறன் குறைவான அனேக அயன்கள் உள்ள நிலைமை இருந்தால் (நிரம்பற் கரைசலிற்கு தேவையானதிலும் கூடவாக) வீழ்படிவு விளைவாக இருக்கும்.

நிரம்பற் செறிவை அடையக் குறைந்த கரைதிறனை உடைய அயன்கள் போதியதாக இல்லாவிடின் வீழ்படிவு உண்டாக மாட்டாது மற்றும் அயன்கள் கரைசலில் கரைந்த நிலையில் இருக்கும். இந்நிலைமைகளில் வீழ்படிவு உண்டாவதை எதிர்வு கூறுவதற்கு அயன் பெருக்கக் கணிப்புக்கள் தேவையானதாகும். இரு கரைசல்கள் கலக்கப்படும்போது வீழ்படிவு உண்டாகுமா இல்லையா என்பதை உய்த்தறிவதற்கு இக் கலவைகளின் அயன்பெருக்கத்தைக் கணக்கிட முடியும். அத்துடன் பின்வரும் நிபந்தனைகள் வரையறுக்கப்பட்டுள்ளன.

அயன்பெருக்கம், உண்மையான K_{sp} இலும் பெரிதாயின்/கூடவாயின் குறைந்த கரைதிறனையுடைய அயன்களின் செறிவு நிரம்பியதிலும் கூடவாக இருப்பதால் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

அயன்பெருக்கம் உண்மையான K_{sp} இலும் சிறிதாயின் குறைந்த கரைதிறனை உடைய அயன்களின் செறிவு, நிரம்பலை அடைய முடியாது. எனவே வீழ்படிவு உண்டாகாது.

மேலே கூறியவற்றை பின்வருமாறு சுருக்கமாக எழுதலாம்.

$IP > K_{sp}$ எனில் வீழ்படிவு உண்டாகும்.

$IP = K_{sp}$ எனில் கரைசல் நிரம்பலாகும். வீழ்படிவு உண்டாகாது.

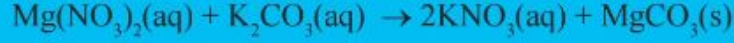
$IP < K_{sp}$ எனில் நிரம்பாக் கரைசலாகும். வீழ்படிவு உண்டாகாது.

உதாரணம் 2.31

50.00 cm³ கனவளவும் $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ செறிவுடைய $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ கரைசலும் 50.00 cm³ கனவளவும் $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ செறிவுடைய K_2CO_3 கரைசலும் கலக்கப்பட்டால் வீழ்படிவு உண்டாகுமா? $K_{sp}(\text{MgCO}_3) = 3.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$

விடை

முதலில் $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ இற்கும் $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ இற்குமிடையிலான தாக்கத்தை எழுதுக.



இரு கரைசல்கள் கலக்கப்பட்டால் ஐதாக்கம் ஏற்படுகிறது. எனவே கரைசல்கள் கலக்கப்பட்டால் அவற்றின் செறிவு மாற்றமடையும்

கரைசலின் மொத்தக் கனவளவு = 100.00cm³

$$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})] = (5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) / 100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \\ = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = (1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) / 100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \\ = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ உம் $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ முற்றாகக் கூட்டப்பிரிகையடைவதால், பின்வருமாறு எழுதலாம்

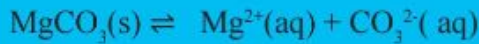


$$2.5 \times 10^{-3} \quad \quad 2.5 \times 10^{-3} \quad \text{mol dm}^{-3}$$



$$5.0 \times 10^{-3} \quad \quad 5.0 \times 10^{-3} \quad \text{mol dm}^{-3}$$

உண்டாகும் வீழ்படிவு MgCO_3 : ஆகையால்



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$$

$$\text{அயன்பெருக்கம்} = [\text{Mg}^{2+}(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = (2.5 \times 10^{-3}) (5.0 \times 10^{-3}) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \\ = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

ஐக் $\text{IP} (1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}) > K_{sp}(\text{MgCO}_3) (3.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})$

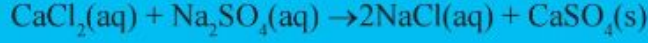
எனவே MgCO_3 வீழ்படிவு உண்டாகும்.

உதாரணம் 2.32

50.00 cm³ கனவளவும் 1.0 × 10⁻³ mol dm⁻³ செறிவுடையதுமான CaCl₂ கரைசலை 50.00 cm³ கனவளவுடையதும் 1.0 × 10⁻² mol dm⁻³ செறிவுடையதுமான Na₂SO₄ கரைசலிற்குள் சேர்க்கப்பட்டால் வீழ்படிவு உண்டாகுமா? $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$

விடை

முதலில் CaCl₂ இற்கும் Na₂SO₄ இற்குமான தாக்கத்தை எழுதுக.



இரு கரைசல்களும் கலக்கப்படும்போது ஐதாக்கம் ஏற்படும். எனவே இரு கரைசல்களும் கலக்கப்பட்டால் செறிவு மாற்றமடையும்.

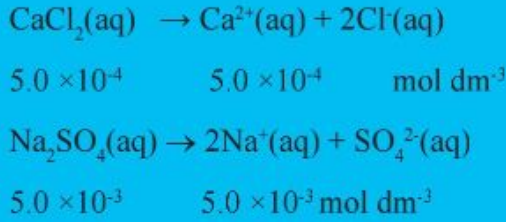
மொத்தக் கனவளவு = 100 cm³

$$\begin{aligned} [\text{CaCl}_2(\text{aq})] &= (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) / 100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \\ &= 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

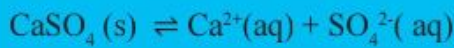
$$\begin{aligned} [\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})] &= (1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) / 100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \\ &= 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

CaCl₂(aq) உம் Na₂SO₄(aq) உம் முற்றாகக் கூட்டற்பிரிகை அடைவன.

எனவே,



உண்டாகும் வீழ்படிவு CaSO₄(s) ஆகையால்



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})][\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$$

$$\begin{aligned} \text{அயன் பெருக்கம் } [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})][\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] &= (5.0 \times 10^{-4}) \times (5.0 \times 10^{-3}) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \\ &= 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \end{aligned}$$

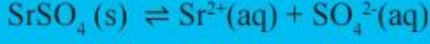
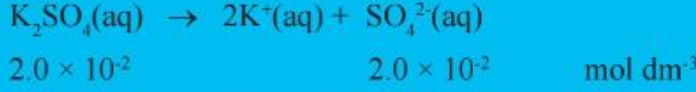
$$\text{அயன் பெருக்கம் } (2.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}) < K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

எனவே CaSO₄ வீழ்படிவு உண்டாகாது.

உதாரணம் 2.33

0.020 mol dm⁻³ K₂SO₄ கரைசலில் SrSO₄ வீழ்படிவு உண்டாகாமல் இருப்பதற்கு கரைசலில் இருக்க கூடிய உயர் [Sr²⁺(aq)] யாது? $K_{sp}(\text{SrSO}_4) = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$

விடை



$$K_{sp} = [\text{Sr}^{2+}(\text{aq})][\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$$

$$3.2 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = [\text{Sr}^{2+}(\text{aq})](2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$[\text{Sr}^{2+}(\text{aq})] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

SrSO₄ வீழ்படியாமல் இருப்பதற்கு K₂SO₄ கரைசலில் உள்ள உயர்

$$[\text{Sr}^{2+}(\text{aq})] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

உதாரணம் 2.34

XA(s) மற்றும் YA(s) என்பன நீரில் அரிதிற்கரையும் இரு உப்புக்களாகும். 298 K, இல் $K_{sp}(\text{XA})_{(s)} = 1.80 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, $K_{sp}(\text{YA})_{(s)} = 1.80 \times 10^{-7} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. முற்றாக நீரில் கரையும் NaA உப்பானது 0.100 mol, X⁺ ஐயும் Y⁺(aq) ஐயும் கொண்டுள்ள (1dm³) கரைசலிற்குள் மெதுவாகச் சேர்க்கப்பட்டது.

(i) இவ் உப்புக்களில் எது முதலில் வீழ்படிவாகுமென எதிர்வு கூறுக.

(ii) இரண்டாவது உப்பு வீழ்படியத் தொடங்கும் போது கரைசலில் காணப்படும் முதலாவதாக வீழ்படிவாகிய உப்பின் கற்றயன் செறிவைக் கணிக்க.

விடை

(i) உப்பு XA ஐக் கருதுக. $\text{XA}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{X}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ 0.100 mol dm⁻³

$$K_{sp} = [\text{X}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]$$

$$[\text{A}^-(\text{aq})] = K_{sp} / [\text{X}^+(\text{aq})] = (1.80 \times 10^{-10} / 0.100) \text{ mol dm}^{-3} = 1.80 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

உப்பு YA ஐக் கருதுக. $\text{YA}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Y}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ 0.1 mol dm⁻³

$$K_{sp} = [\text{Y}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]$$

$$[\text{A}^-(\text{aq})] = K_{sp} / [\text{Y}^+(\text{aq})] = (1.80 \times 10^{-7} / 0.100) \text{ mol dm}^{-3} = 1.80 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

XA வீழ்படியத் தேவையான [A⁻(aq)], YA வீழ்படியத் தேவையான [A⁻(aq)] இலும் குறைவாக இருப்பதால் XA முதலில் வீழ்படிவாகும்.

(ii) $K_{sp}(\text{XA}) = [\text{X}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]$

இந்நிலையில் [A⁻(aq)] YA வீழ்படியத் தேவையான [A⁻(aq)] ஆகும்.

இரண்டாவது உப்பு வீழ்படியத் தொடங்கும்போது கரைசலிலுள்ள முதலாவது உப்பின் $[\text{X}^+(\text{aq})] = (1.80 \times 10^{-10} / 1.80 \times 10^{-6}) \text{ mol dm}^{-3}$

$$= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

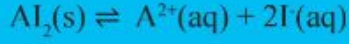
உதாரணம் 2.36

0.10 mol dm⁻³ A²⁺(aq) ஐயும் மற்றும் 0.20 mol dm⁻³ B³⁺(aq) ஐயும் கொண்டுள்ள நீர் கரைசலைக் கருதுக.

$$K_{sp}(Al_2I_3) = 9.0 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}, K_{sp}(BI_3) = 1.6 \times 10^{-18} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$$

i. A²⁺(aq), B³⁺(aq) வீழ்படியத் தொடங்குவதற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த I⁻(aq) இன் செறிவு யாது?

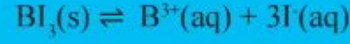
Al₂I₃ ஐக் கருதினால்



$$K_{sp} = [A^{2+}(aq)] [I^{-}(aq)]^2$$

$$[I^{-}(aq)] = \sqrt[2]{\frac{K_{sp}}{[A^{2+}(aq)]}} = \sqrt[2]{\frac{9.0 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}{0.10 \text{ mol dm}^{-3}}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

BI₃ ஐக் கருதினால்



$$K_{sp} = [B^{3+}(aq)] [I^{-}(aq)]^3$$

$$[I^{-}(aq)] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[B^{3+}(aq)]}} = \sqrt[3]{\frac{1.6 \times 10^{-18} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}}{0.20 \text{ mol dm}^{-3}}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

ii. B³⁺(aq) மாத்திரம் வீழ்படிவதற்குப் பயன்படுத்தக் கூடிய I⁻(aq) இன் செறிவு வீச்சு யாது?

$$2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} < [I^{-}(aq)] < 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

2.4.5 கரைதிறனைப் பாதிக்கும் காரணிகள்**பொது - அயன் விளைவு**

298 K, இல் AgCl இன் நிரம்பற் கரைசலின் பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக.



[Ag⁺(aq)] ஐக் கூட்டினால் இலற்சற்றிலியேயின் தத்துவப்படி, சமநிலை மாறிலியின் பெறுமானத்தை அதாவது K_{sp} ஐ மாறிலியாக வைத்திருப்பதற்குச் சமநிலையானது இடது பக்கமாக நகரும். [Ag⁺(aq)] இன் இவ் அதிகரிப்பை, AgNO₃ போன்ற நீரில் கரையக் கூடிய உப்பை ஆரம்ப சமநிலைக்குச் சேர்ப்பதன் மூலம் அடைய முடியும். இந்த நகர்வின் காரணமாக கூடியளவு AgCl(s) உண்டாக்கப்படுகிறது. எனவே AgCl இன்கரைதிறன் குறைவடைகின்றது. இது பொது அயன் - விளைவு என்று அழைக்கப்படுகின்றது. ஏனெனின் ஏற்கனவே சமநிலையின் ஒரு பகுதியாக இருக்கும் ஒரு அயன் சேர்க்கப்படுகிறது.

இதனைப் பின்வருமாறும் கூறலாம். சமநிலையை இடதுபக்கம் நகர்வதற்கு ஏற்படுத்தினால் பளிங்காதல் வீதம் கரையும் வீதத்திலும் கூடுதலாக அதிகரிக்கின்றது. கூடியளவு Ag⁺ அயன்களும் Cl⁻ அயன்களும் ஒன்று சேர்ந்து திண்ம AgCl ஐ உண்டாக்கும். மற்றும் அதன் கரைதிறன் குறைவடைகின்றது.

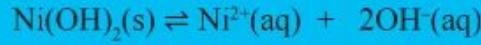
இலற்சற்றிலியேயின் தத்துவப்படி எதிர்மாறும் உண்மையாகும். சமநிலையை வலதுபக்கம் நகர்வதற்கு ஏற்படுத்தினால் கரையும் வீதம் பளிங்காதல் வீதத்திலும் கூடுதலாக அதிகரிக்கின்றது. மற்றும் கூடியளவு திண்ம AgCl கரைவடையும், அத்துடன் அதன் கரைதிறன் அதிகரிக்கின்றது.

உதாரணம் 2.36

0.10 mol dm⁻³ NaOH கரைசலில் Ni(OH)₂ இன் மூலர்க்கரைதிறனைக் கணிக்க.

$$K_{sp}(\text{Ni(OH)}_2) = 2.0 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

(Ni(OH)₂) இன் மூலர்க்கரைதிறன் s என்க.



சமநிலையில் : $s \quad 2s + 0.10$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^{-}(\text{aq})]^2 \\ &= s(2s + 0.10)^2 \end{aligned}$$

K_{sp} சிறிதாகையால், ($2s \ll 0.10$)

$$\therefore (2s + 0.10) = 0.10$$

$$2.0 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} = s(0.10)^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$s = 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$$

பொது அயன் இல்லையெனில் கரைதிறன் $7.94 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

உதாரணம் 2.37

BaCrO₄ இன் மூலர்க்கரைதிறனை

(i) 0.100 mol dm⁻³

(ii) $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ BaCl}_2$ கரைசலில் கணிக்க. $K_{sp}(\text{BaCrO}_4) = 1.2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$

விடை

(i) BaCrO₄ இன் மூலர்க்கரைதிறன் s என்க. $\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$

சமநிலையில் : $s + 0.100 \text{ s}$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}(\text{aq})][\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = (s + 0.10)s$$

K_{sp} சிறிதாகையால், ($s \ll 0.100$)

$$\therefore (s + 0.100) \approx 0.100$$

$$1.2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = s(0.100) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$s = 1.2 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

(ii) BaCrO₄ இன் மூலர்க்கரைதிறன் s என்க. $\text{BaCrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$

சமநிலையில் : $s + 0.001 \quad s$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}(\text{aq})][\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = (s + 0.001)s$$

K_{sp} சிறிதாகையால், ($s \ll 0.001$)

$$\therefore (s + 0.001) = 0.001$$

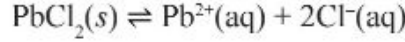
$$1.2 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = s(0.001) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$s = 1.2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

இம் முடிவுகள் BaCrO₄(s) இன் கரைதிறன் ஐதான கரைசல்களில் அதிகமாக இருப்பதைக் குறிக்கின்றது.

இலற்சற்றிலியேயின் தத்துவப்படிநாம் சமநிலையை வலது பக்கம் நகர்த்துவதற்கு ஏற்படுத்தினால் பளிங்காதல் வீதத்திலும் பார்க்கக் கரைதல் வீதம் அதிகரிக்கின்றது. என்பதை அறியக் கூடியதாக உள்ளது.

பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக.



$[\text{Pb}^{2+}(aq)]$ அல்லது $[\text{Cl}^{-}(aq)]$ ஐக் குறைப்பதன் மூலம் $\text{PbCl}_2(s)$ இன் கரைதிறனை அதிகரிக்க முடியும்.

Pb^{2+} வீழ்படிவாக்கக் கூடிய சில அயன்களைச் சேர்ப்பதன் மூலம் $\text{Pb}^{2+}(aq)$ ஐக் குறைக்க முடியும்.

பின்வரும் அயன்களில் ஏதாவது ஒன்று : Br^{-} , I^{-} , SO_4^{2-} , S^{2-} , OH^{-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , Pb^{2+} ஐ வீழ்படிவாக்கும் எனினும் மேலே உள்ள அயன்களில் ஏதாவது ஒன்றைச் சேர்க்கக் கூடியதாக இருப்பினும், அவை எல்லாம் $[\text{Pb}^{2+}(aq)]$ ஐக் குறைக்காது. புதிய வீழ்படிவு PbCl_2 இலும் குறைந்த கரைதிறனை உடையதாக இருக்க வேண்டும். எனவே உதாரணமாக I^{-} அயன்களைக் கொண்டுள்ள KI போன்ற நீரில் கரையக்கூடிய உப்பைத் தேர்ந்தெடுக்கலாம். ஏனெனில் PbI_2 இல் $K_{sp}(\text{PbI}_2) = 1.4 \times 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ மற்றும் PbCl_2 இன் $K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ ஆகவும் உள்ளது. இவ்வாறே $[\text{Cl}^{-}(aq)]$ ஐக் குறைப்பதற்கு Ag^+NO_3 ஐச் சேர்க்கலாம். இது AgCl ஆக வீழ்படிகின்றது.

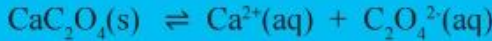
உதாரணம் 2.38

0.10 mol dm^{-3} செறிவுடைய பின்வரும் கரைசல்களில் $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ இன் சார் கரைதிறன்களை ஒப்பிடுக.

(i) NaOH , (ii) KCl , (iii) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

விடை

$\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ நீரில் அரிதிற் கரையக் கூடியது எனவே



i. $\text{NaOH}(aq)$ கரைசலில் $\text{NaOH}(aq) \rightarrow \text{Na}^{+}(aq) + \text{OH}^{-}(aq)$

$\text{Ca}^{2+}(aq)$ உடன் $\text{Ca}(\text{OH})_2$

$\text{OH}^{-}(aq)$, ஆக வீழ்படியும். எனவே $\text{Ca}^{2+}(aq)$ குறைவடைவதால் சமநிலை வலது பக்கத்திற்கு நகர்வதால், $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ இன் கரைதிறன் அதிகரிக்கும்.

(ii) $\text{KCl}(aq)$ கரைசலில் : $\text{KCl}(aq) \rightarrow \text{K}^{+}(aq) + \text{Cl}^{-}(aq)$

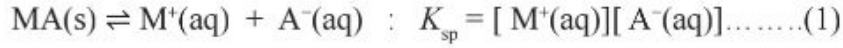
$\text{K}^{+}(aq)$, $\text{Cl}^{-}(aq)$ என்பன சமநிலையில் பாதிப்பை ஏற்படுத்தாது.

(iii) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(aq)$ இல் $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(aq) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{NO}_3^{-}(aq)$

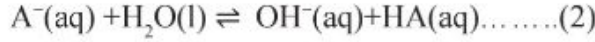
$\text{Ca}^{2+}(aq)$ பொது அயன் ஆக உள்ளதால், $[\text{Ca}^{2+}(aq)]$ அதிகரிக்கச் சமநிலை இடது பக்கம் நகர்வதால், கூடியளவு $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$. உருவாக்கப்படுவதால் $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ இன் கரைதிறன் குறைவடையும்.

2.4.6 pH இன் விளைவு

அனேகமான சேர்வைகளின் கரைதிறன் கரைசலின் pH இல் கூடுதலாகத் தங்கியுள்ளது. உதாரணமாக அனேக அரிதாகக் கரையக் கூடிய உப்புக்களிலுள்ள அனயனானது மென்னமிலத்தின் இணைமூலமாகும். இது கரைசலின் புரோத்திரனேற்றத்திற்குட்படலாம். இதற்கு மேலதிகமாக, ஓட்சைட்டுக்கள் மற்றும் சல்பைட்டுக்கள் போன்ற எளிய துவிதச் சேர்வைகளின் கரைதிறன், இரண்டும் வன்மூலங்களாதலால் pH இல் பெரும்பாலும் தங்கியுள்ளது. உதாரணமாக மென்னமிலம் HA இன் இணைமூலமான A^{-} இன் உப்பு MA இன் கரைதிறனில் pH இன் விளைவைக் கருதுக. உப்பு நீரில் கரையும்போது, பின்வரும் தாக்கம் நடைபெறுகிறது.



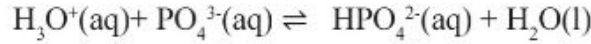
அனயன் நீர்பகுப்புத் தாக்கத்தில் நீருடன் தாக்கம் புரியும்



மேலே விபரிக்கப்பட்ட தாக்கம் (2) இன் காரணமாக (1) இல் உருவாகும் A^- தாக்கம் (2) இனால் அகற்றப்படும்போது உப்பு MA இன் கரைதிறன் அதிகரிக்கும். உதாரணமாக S^{2-} , PO_4^{3-} அல்லது CO_3^{2-} போன்ற மூல அனயனை உடைய அரிதிற் கரையும். உப்பின் கரைதிறன் அதிகரிக்கும் என எதிர்வு கூறப்பட்டுள்ளது. அதற்குப் பதிலாக ஒரு வன்னமில் சேர்க்கப்பட்ட H^+ முக்கியமாக முற்றாக A^- உடன் தாக்கமடைந்து HA ஐ உருவாக்கும். இத் தாக்கத்தில் $[A^-(aq)]$ குறைகிறது. இது அயன்பெருக்கத்தின் பெறுமானத்தைக் குறைக்கின்றது. ($IP = [M^+(aq)][A^-(aq)]$) எனவே ஒரு அமில pH ஆனது கிட்டத்தட்ட எல்லா அரிதிற்கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறனை அதிகரிக்கிறது. அதன் அனயன் மென்னமில்லத்தின் இணை மூலமாகும்.

பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக. $Ag_3PO_4(s) \rightleftharpoons 3Ag^+(aq) + PO_4^{3-}(aq)$

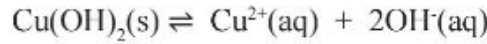
$HNO_3(aq)$ சேர்க்கப்பட்டால், பின்வரும் தாக்கம் நடைபெறும்.



இத்தாக்கத்தில் $[PO_4^{3-}(aq)]$ கரைசலில் குறைக்கப்படுவதால் அதிக திண்ம Ag_3PO_4 கரைந்துவிடும்.

NO_3^- அயன்கள் எந்தவொரு நிகழ்வுகளிலும் பங்குபற்றாமல் பார்வையாளர்களாகக் கரைசலில் உள்ளன.

பின்வரும் சமநிலையைக் கருதுக.



- pH ஐ அதிகரிப்பது என்பது $[OH^-]$ ஐ அதிகரிப்பது மற்றும் சமநிலையை இடது புறமாக நகர்த்துவது என்பதாகும். இதனால் சில $Cu(OH)_2$ வீழ்படிவாக வெளியேறும் அல்லது அதன் கரைதிறன் குறையும்.
- pH குறைக்கப்பட்டால் $[OH^-]$ குறைக்கப்படும் மற்றும் சமநிலை வலது பக்கத்திற்கு நகர்த்தப்படும். இதனால் திண்ம $Cu(OH)_2$ கரையும் அல்லது அதன் கரைதிறன் அதிகரிக்கும்.
- $(MOH)_n$ வகையான சேர்வைகளின் கரைதிறன் pH அதிகரிக்கின்றது எனில் குறையும் மற்றும் pH குறைகிறது எனில் அதிகரிக்கும்.

எனவே கரையாத மூல உப்புக்கள் அமிலக் கரைசல்களில் கரைந்துவிடும். இவ்வாறே கரையாத அமில உப்புக்கள் காரக் கரைசல்களில் கரைந்துவிடும்.

உதாரணம் 2.39

298 K இல் $\text{Cu(OH)}_2(\text{s})$ இன் நிரம்பற் கரைசலில் $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ இன் செறிவைக் கணிக்க.

(i) $\text{pH} = 10.0$ எனில் (ii) $\text{pH} = 5.00$ எனில், $K_{\text{sp}}(\text{Cu(OH)}_2) = 2.2 \times 10^{-20} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.

விடை

(i) $\text{pH} = 10.00$ எனில்,

$$[\text{H}^+(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3} \text{ மற்றும் } [\text{OH}^-(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, Cu^{2+} இற் கரைதிறன் x என்க.

சமநிலையில்: x $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]^2 = 2.2 \times 10^{-20} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}, \chi = \frac{2.2 \times 10^{-20} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}}{(1.0 \times 10^{-4})^2 \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}$$

$$\chi (1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})^2 = 2.2 \times 10^{-20} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \chi = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 2.2 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

(ii) $\text{pH} = 5.00$ எனில்,

$$[\text{H}^+(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ மற்றும் } [\text{OH}^-(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$



$$\chi \quad 1.0 \times 10^{-9}$$

சமநிலையில் :

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]^2 = 2.2 \times 10^{-20}$$

$$\chi (1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3})^2 = 2.2 \times 10^{-20} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

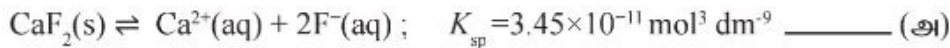
$$\therefore \chi = [\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 2.2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

இவ்வாறான உலோக ஐதரோட்சைட்டுக்களின் கரைதிறன், pH குறைவடையும்போது அதிகரிப்பதை நாம் குறிப்பிட முடியும்.

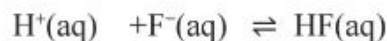
மேலே உள்ள உதாரணத்தில் அனயன் OH^- நீரிலிருந்து பெறப்படுகிறது. எனவே ஊடகத்தில் H^+ விளைவை நாம் கருத்தில் கொள்ளலாம். இவ்வாறான pH இல் தங்கியுள்ள கரைதிறன் நீரிலிருந்து பெறப்பட்ட அனயன்களைக் கொண்ட உப்புக்களுக்கு மட்டுப்படுத்தப்படவில்லை (உலோக ஐதரோட்சைட்டுக்கள்)

உதாரணமாக CaF_2 ஆனது மூல அனயனைக் கொண்டுள்ள அரிதிற் கரையும் உப்பு ஆகும்.

298 K இல் கீழே உள்ள சமநிலையைக் கருதுக.



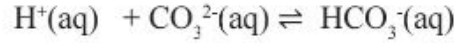
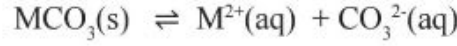
CaF_2 இன் நிரம்பற் கரைசலிற்கு வன்னமில்லம் சேர்க்கப்படும் போது, பின்வரும் தாக்கம் நடைபெறுகிறது.



முற்றாக்கத்தில் (அ) ன் புளோரைட் அயன் செறிவைக் குறைப்பதால், தொகுதியில் உள்ள அழுத்தத்தைக் குறைப்பதற்குக் கூடியளவு CaF_2 கரையும் மற்றும் வன்னமில்லத்துடன் CaF_2 இன் நிகர தாக்கம் இவ்வாறு உள்ளது.



இன்னொரு உலோக காபனேற்றை எடுத்தால் $\text{MCO}_3(\text{s})$



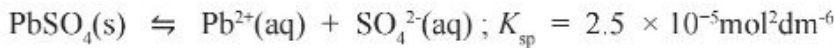
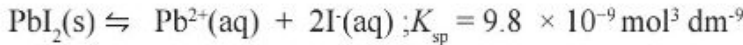
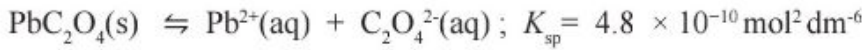
மொத்த தாக்கம் இவ்வாறு, $\text{MCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{M}^{2+}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

அதாவது தொகுதியின் அழுத்தத்தைக் குறைப்பதற்குக் கூடியளவு MCO_3 கரைவதைக் குறிக்கிறது. அதாவது pH இன் அதிகரிப்புக் கரைதிறனைக் குறைக்கிறது. அதே நேரத்தில் pH இன் குறைப்பு கரைதிறனை அதிகரிக்கின்றது.

மேலே உள்ளவற்றிலிருந்து நாம் குறிப்பிடக்கூடியது, புளோரைட்டுக்கள் ஓட்சலேற்றுக்கள் காபனேற்றுக்கள், பொஸ்பேற்றுக்கள் போன்றவற்றின் மென்னமிலங்களிலிருந்து பெறப்படும் அரிதிற கரையும் உப்புக்கள் அமிலக் கரைசலில் கூடியளவு கரையக்கூடியன.

பின்வரும் உதாரணத்தைக் கருதுக.

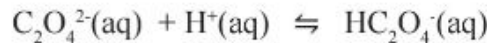
PbC_2O_4 , PbI_2 மற்றும் PbSO_4 என்பன அரிதிற கரையும் உப்புக்களாகும். 298 K இல் இவற்றின் K_{sp} பெறுமானங்கள் முறையே $4.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, $9.8 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ மற்றும் $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ஆகும். இவற்றின் நிரம்பற்கரைசல்களிற்குள் வன்னமிலம் சேர்க்கப்பட்டால் அவற்றின் சார் கரைதிறன்களை ஒப்பிடுக.



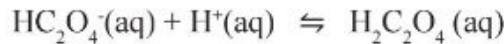
மேலுள்ள சமநிலைகளில் உண்டாகும் $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, I^- மற்றும் SO_4^{2-} அனயன்கள் எல்லாம் SO_4^{2-} மற்றும் $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HI மற்றும் H_2SO_4 அமிலங்களின் இணை மூலங்களாகும். வன் இணை மூலம் ஆனது வன்னமிலத்தைச் சேர்ப்பதன் மூலம் கூடுதலாகப் பாதிக்கப்படுவதால், சார் கரைதிறனை அவற்றின் சார் மூலத்தன்மையைக் கொண்டு தொடர்புபடுத்தலாம்.

HI வன்னமிலமாதலால், PbI_2 இன் நிரம்பற் கரைசலிற்குள் வன்னமிலத்தைச் சேர்ப்பதால் அதன் கரைதிறனைப் பெரிதும் பாதிக்காது என எதிர்வு கூறலாம். அமிலம் எளிதாகக் கூட்டப்பிரிகையடைந்து $\text{H}^+(\text{aq})$ ஐயும் அவற்றின் அயனயனையும் கொடுக்கும்.

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ஒரு புரோத்திரனிற்கு உயர் நாட்டத்தைக் கொண்டுள்ளது மற்றும் இரண்டாவது புரோத்திரனிற்கு தாழ் நாட்டமுடையது. எனவே வன்னமிலத்தை $\text{PbC}_2\text{O}_4(\text{s})$ இன் நிரம்பற் கரைசலிற்குச் சேர்த்தால் பின்வரும் தாக்கங்களை விளைவிக்கும்.

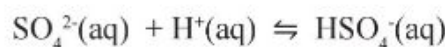


மற்றும்



இத் தாக்கங்கள் $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})]$ ஐக் குறைக்கும், இதனால் ஈய ஓட்சலேற்று கரைந்து தொகுதியின் அழுத்தத்தைக் குறைக்கும்.

$\text{PbSO}_4(\text{s})$ இன் நிரம்பற் கரைசலிற்குள் வன்னமிலத்தைச் சேர்க்கும் போது பின்வரும் தாக்கத்திற்கு வழிவகுக்கும்.



$\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ இன் pK_a (1.99) $\ll$ pK_a ஓட்சாலிக் அமிலம் எனவே மேலே உள்ள சமநிலையானது கூடுதலாக இடது பக்கத்திற்குச் சாதகமானதாகும். இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், ஓட்சாலின் அமிலத்தின் மூலத்தன்மை $\gggg$ சல்பூரிக் அமிலத்தின் மூலத்தன்மை எனவே PbSO_4 இன் கரைதிறனில் சேர்க்கப்படும் வன்னமிலத்தின் விளைவு PbC_2O_4 இலும் கணிசமான அளவு குறைவு ஆகும்.

இவ் உதாரணத்திலிருந்து நீர்ப்பகுப்பிற்குட்படாத அனயன்களைக் (Cl^- , Br^- , I^-) போன்ற கொண்டுள்ள உப்புக்களின் கரைதிறன்கள் pH ஆல் பாதிக்கப்படுவதில்லை என்பதையும் நாம் குறிப்பிட முடியும்.

உதாரணம் 2.40

ஒரு மாதிரியானது அமிலக் கரைசலில் $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ இன் $\text{M}^{3+}(\text{aq})$ ஐக் கொண்டுள்ளது. புளுட்டோனியம் $\text{M}(\text{OH})_3$ ஆக வீழ்படியத் தொடங்குவதற்குக் கரைசல் எப் pH இற்குச் சரி செய்யப்படல் வேண்டும்?

விடை

$$K_{sp} = 2.7 \times 10^{-20} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$$



$$K_{sp} = [\text{M}^{3+}(\text{aq})] [\text{OH}^-(\text{aq})]^3 = 2.4 \times 10^{-20} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$$

$$[\text{OH}^-(\text{aq})] = \sqrt[3]{\frac{2.4 \times 10^{-20}}{3.0 \times 10^{-6}}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{pOH} = 4.7$$

$$\text{pH} = 9.3$$

இதனால் pH ஐ 9.3 ஆகச் சரி செய்யப் போதுமான மூலம் சேர்க்கப்படும். வரை கரைசலில் வீழ்படியத் தொடங்காது.

2.4.7 பண்பறிபகுப்பில் (கற்றயன்) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகம்

பண்பறிபகுப்பில் கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பிரயோகங்கள் ஒரு நீர்க்கரைசலில் குறிப்பிட்ட அயன்கள் உள்ளதை எவ்வாறு கண்டறிவது என்பதை அறிவதற்கு பயனுள்ளதாக இருக்கும் மற்றும் இங்கு பயன்படுத்தப்படும் செயல்முறை பண்பறிபகுப்பின் கீழ் வருகிறது. இது ஒரு மாதிரியில் என்ன இருக்கும் என்ற கேள்விக்குத் தீர்வு காண்கிறது. ஒரு பண்பறிபகுப்பின் அடிப்படை உண்மை என்னவெனில், அயன்களானது குறிப்பிட்ட சோதனைப் பொருட்களுடன் குறிப்பிட்ட தாக்கங்களில் ஈடுபட்டு அவதானிக்கத்தக்க விளைவுகளைக் கொடுக்கும் என்பதாகும். உதாரணமாக வெள்ளி அயன் ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வீழ்படிந்து நீரில் கரையாத வெள்ளி குளோரைட் திண்மத்தை விளைவாகக் கொடுக்கும். ஏனெனில் அனேக கற்றயன்கள் இம்மாதிரி ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் தாக்கமடையமாட்டாது. இவ் எளிய தாக்கமானது நீரில் கரையாத குளோரைட்டுக்களை உருவாக்கும் அயன்களை வேறாக்க பயன்படுத்தலாம். உண்மையில் கலவையிலுள்ள அயன்களின் பண்பறித்திறனிலான கண்டறிதல் பொதுவாக முறையான பகுப்பாய்வு மூலம் நிறைவேற்றப்படுகிறது. இதில் வீழ்படிவுத் தாக்கங்கள் முக்கியப் பங்கு வகிக்கின்றன.

கற்றயன்களின் வெவ்வேறான உப்புக்கள் நீரில் வெவ்வேறான கரைதிறன்களைக் கொண்டுள்ளன. இவ் உப்புக்களின் கரைதிறன்களில் உள்ள வேறுபாடுகள் அயன்களைப் பிரிப்பதற்கு அனுமதிக்கும் வகையில் பயன்படுத்தப்படலாம். உதாரணமாகக் கற்றயன்களின் கலவையின் நீர் கரைசலிற்குள் பொருத்தமான இரசாயனச் சோதனைப் பொருளைச் சேர்த்தல் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கற்றயன்களை ஒரு வீழ்படிவை உருவாக்கத் தேர்ந்தெடுக்கும். அதே நேரத்தில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட கற்றயன்கள் நீரில் கரைந்து விடும்.

சேர்வைகளின் கரைதிறன்களுக்கு ஏற்ப அவற்றின் கற்றயன்களை ஐந்து பிரதான கூட்டங்களாகப் பிரிக்கலாம் என்பதை நாங்கள் அறிவோம்.

கூட்டம் I (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) கற்றயன்கள் கரையாத குளோரைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன. எனவே அவை ஐதான HCl உடன் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். மற்றைய எல்லாக் கற்றயன்களும் கரைசலில் உள்ளன.

கூட்டம் II (Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{4+}/Sn^{2+}) கற்றயன்கள் மிகவும் கரையாத சல்பைட்டுகளை உண்டாக்குகின்றன. (K_{sp} பெறுமானம் 10^{-25} இலும் குறைவு) எனவே அவை குறைந்த அளவிலான சல்பைட்டு அயனினால் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். உலோக அயன்களின் அமில கரைசலிற்குள் H_2S ஐச் சேர்ப்பதன் மூலம் இதனை அடைய முடியும்.

கூட்டம் III (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) கற்றயன்கள் மிகவும் கரையாத ஐதரோட்சைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன. மற்றும் அவை குறைந்த அளவு ஐதரோட்சைட்டு அயன்களைச் சேர்ப்பதன் மூலம் வீழ்படிவாக்கப்படலாம்.

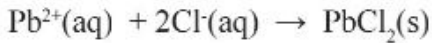
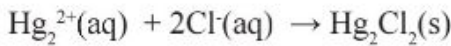
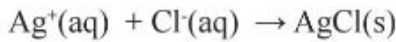
கூட்டம் IV (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) கற்றயன்கள் சிறிதளவு கரையக் கூடிய சல்பைட்டுக்களை உண்டாக்குகின்றன. (K_{sp} பெறுமானங்கள் 10^{-20} இலும் கூடவாகும்) எனவே அவை கூடியளவு சல்பைட்டு அயன்களினால் வீழ்படிவாக்கப்படலாம். உலோக அயன்களின் காரக்கரைசலிற்குள் H_2S ஐச் செலுத்துவதன் மூலம் இதனை அடைய முடியும்.

கூட்டம் V (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) மேலே உள்ள கூட்டங்களின் எல்லாக் கற்றயன்களும் கரையாத காபனேற்றுகளை உண்டாக்குகின்றன. எனவே முதல் நான்கு கூட்டங்களின் கற்றயன்களும் கரையாத காபனேற்றுகளை உண்டாக்குகின்றன. எனவே முதல் நான்கு கூட்டங்களின் கற்றயன்கள் அகற்றப்பட்டவுடன் காபனேற்றைச் சேர்ப்பதன் மூலம் அவை வீழ்படிவாக்கப்படலாம்.

(Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+) கற்றயன்கள் மேலே உள்ள எந்தவொரு சோதனைப் பொருட்களுடனும் வீழ்படிவை உண்டாக்குவதில்லை.

கூட்டம் I இன் கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

ஐதரோகுளோரிக் அமிலத்தின் ஐதான கரைசல் கூட்டம் I இன் வீழ்படிவாக்கச் சோதனைப் பொருளாகும். மற்றும் வீழ்படிவாகும் அயன்களாவன வெள்ளி Ag^+ , மேக்கியூரி (I), Hg_2^{2+} , ஈயம் (II), Pb^{2+} நிகர அயன் தாக்கங்களாவன,

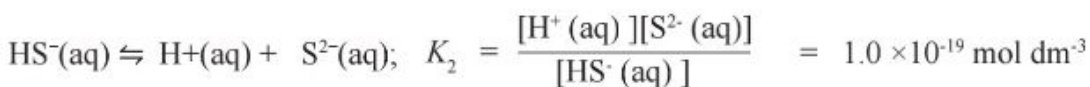
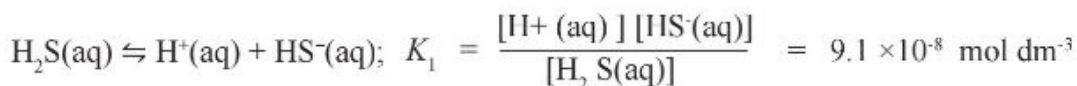
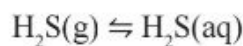


பொது அயன் விளைவுக்கு ஏற்ப, வீழ்படிவுகளின் கரைதிறனைக் குறைப்பதற்குச் சிறிதளவு மேலதிக குளோரைட்டு அயன் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆயினும் கூட கரைசலில் குறிப்பிடத்தக்க செறிவு ஈய அயன் இருப்பதற்கு ஈய குளோரைட்டின் கரைதிறன் போதுமானதாக உயர்வாக உள்ளது. இவற்றில் கூடியளவு கூட்டம் II சோதனைப் பொருளுடன் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

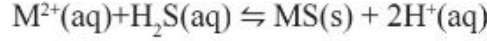
கூட்டம் II இன் கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

கூட்டம் II அயன்கள் (மற்றும் கூட்டம் IV), அவற்றின் கரையாத சல்பைட்டுக்களாக வீழ்படிவாக்கத் தினால் வேறாக்கப்படுகின்றன. இவை நீரில் மட்டுமே சிறிதளவு கரையக் கூடியன. ($25^\circ C$ இலும் வளிமண்டல அழுக்கத்திலும் நிரம்பிய நீர் கரைசல் ஏறத்தாழ $25^\circ C$ மூல் ஐ ஒரு லீற்றரில் கொண்டுள்ளது.) கரைந்த மூலக்கூற்று ஐதரசன் சல்பைட்டானது ஐதரசன் அயன்கள் ($H^+(aq)$) ஐதரசன் சல்பைட்டு அயன்கள் ($HS^-(aq)$) மற்றும் சல்பைட்டு ($S^{2-}(aq)$) அயன்களாகக் கூட்டப்பிரிகை அடைகிறது. மற்றும் பின்வரும் சமநிலைகளை நாம் கருத்தில் கொள்ளலாம்.

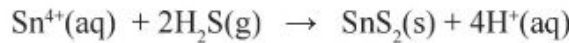
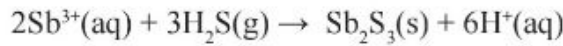
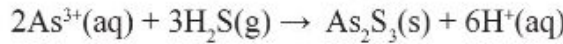
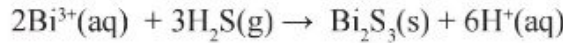
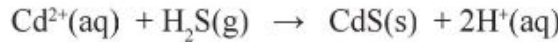
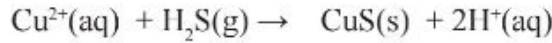
மூன்று சமநிலைகள் சம்பந்தப்பட்டுள்ளன.



நீர்க் கரைசல் மிகவும் மூலத்தன்மை உடையது இல்லை எனில் K_2 இன் குறைந்த பெறுமானம், மிகச் சிறிதளவு சுயாதீன S^{2-} இருப்பதைக் குறிக்கின்றது. எனவே, உலோக சல்பைட்டுக்களின் வீழ்படிவாக்கம் சிறப்பாக எழுதப்பட்டுள்ளது.

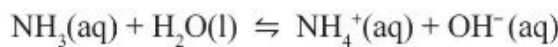


எந்தச் சமநிலையும் போலவே தாக்கத்தின் அளவு விளைவுகளினதும் தாக்கிகளினதும் சார் செறிவுகளில் தங்கியுள்ளது. இந்த விடயத்தில், கரைசலை அமிலமாக்குவது உலோக சல்பைட்டுக்களின் வீழ்படிவாக்கத்தைத் தடுக்கும். ஒரு அமிலத்தைச் சேர்ப்பது மேலே உள்ள சமநிலையை இடது பக்கமாக நகர்த்துகின்றது. கூட்டம் II உலோக சல்பைட்டுக்களின் K_{sp} பெறுமானங்கள் மிகக் குறைவாக அல்லது இன்னொரு விதமாகக் கூறினால், மிகக் குறைந்த கரைதிறன் உடைய உலோக சல்பைட்டுக்கள் ஆகையால், கூட்டம் II கற்றயன்கள் அமில ஐதரசன் சல்பைட்டு கரைசல்களிலிருந்து வீழ்படிவாக்கப்படும் அதே நேரத்தில் கரைதிறன் கூடிய உலோக சல்பைட்டுக்கள் (கூட்டம் IV) கரைசலில் இருக்கும். $H^+(aq)$ செறிவைக் கட்டுப்படுத்துவது, கற்றயன்களை அவற்றின் சல்பைட்டுக்களின் கரைதிறனில் உள்ள வேறுபாடுகளிலிருந்து வேறாக்குவதற்குப் பயன்படுத்தலாம். கூட்டம் II பெரும்பாலும் அமில ஐதரசன் சல்பைட்டு கூட்டம் என்று அழைக்கப்படுகின்றது. ஐதரசன் அயன்செறிவு 0.1 mol dm^{-3} - 0.3 mol dm^{-3} ($pH = 0.5 - 1.0$) வீச்சில் உள்ளபோது அதாவது கூட்டம் II இன் சல்பைட்டுக்களின் அயன்பெருக்கங்கள் அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்களை மீறுவதற்கு மட்டும் H^+ செறிவு சரிசெய்யப்படும். அவ்வாறு எனவே கூட்டம் II கற்றயன்கள் வீழ்படிவாக்கப்படும். எனினும் கூட்டம் IV இன் கற்றயன்கள் அல்ல, அவற்றின் சல்பைட்டுக்கள் கூடுதலாகக் கரையக் கூடியவை. இந்நிலைமைகளை ஐதான HCl $H_2S(g)$ ஐ கூட்டம் I இன் வோறாக்களின் வடிதிரவத்திற்குச் செலத்துவதன் மூலம் அடைய முடியும். கூட்டம் II கற்றயன்களின் வீழ்படிவு சம்பந்தப்பட்ட தாக்கங்கள் பின்வருமாறு



கூட்டம் III கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

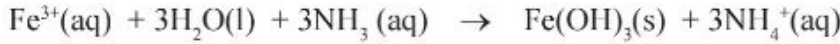
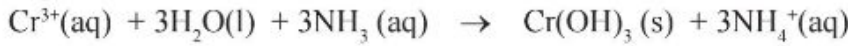
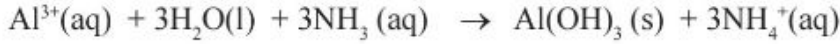
கூட்டம் III கற்றயன்களின் ஐரோட்சைட்டுக்களின் K_{sp} பெறுமானங்கள் மிகவும் குறைவானவை. எனவே ஐதரோட்சைட்டு அயன்களின் செறிவை மிகக் குறைவாகக் கட்டுப்படுத்துவதன் மூலம் அவற்றை ஐதரோட்சைட்டாக வீழ்படிவாக்கலாம். இவ்வேறாக்கலில் ஐதரசன் சல்பைட்டுக்கரைசல் கூடுதலாக மூலமாக இல்லாதவாறு கவனம் எடுத்தல் வேண்டும். ஐதரோட்சைட்டு அயனின் செறிவு போதியளவு உயர்வாக இருந்தால், மகனீசியம் ஐதரோட்சைட்டின் தேவையற்ற வீழ்படிவாக்கம் நடைபெறும். தேவையான அளவு செறிவு ஐதரோட்சைட்டு அயன் செறிவை அடைவதற்கு (ஏறத்தாழ $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) அமோனியா - அமோனியம் குளோரைட்டு தாக்கற் கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அமோனியா கரைசலில் பின்வரும் அயன்சமநிலை நடைபெறும்.



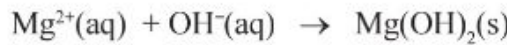
$0.10 \text{ mol dm}^{-3} NH_3$ கரைசல் பயன்படுத்தப்பட்டால், ஐதரோட்சைட்டு அயனின் செறிவு $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ஆகும். இது மகனீசியம் ஐதரோட்சைட்டு வீழ்படிவதற்குப் போதுமானதாக உயர்வாக உள்ளது. சேர்க்கப்படும் அமோனியம் குளோரைட்டின் அமோனியம் அயன் செறிவு அமோனியா

சமநிலையை இடது பக்கத்திற்கு நகர்த்துவதால் (பொது அயன் விளைவு) ஐதரோட்சைட்டு அயன் செறிவு குறைகிறது. சிறிதளவு கரையும் அலுமினியம் மற்றும் குரோமியம் ஐதரோட்சைட்டுக்கள் வீழ்படிவதற்கு ஏறத்தாழ $[\text{OH}^- (\text{aq})]$, $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ போதுமானது, ஆனால் அதிகம் கரையக் கூடிய மகனீசியம் ஐதரோட்சைட்டு அவ்வாறு அல்ல. அவற்றின் K_{sp} பெறுமானங்களை ஒப்பிடுவதன் மூலம் இதை நாங்கள் புரிந்து கொள்ள முடியும். $K_{sp}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.8 \times 10^{-33} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$, $K_{sp}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 3.0 \times 10^{-29} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$, $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1.4 \times 10^{-28} \text{ mol}^4 \text{ dm}^{-12}$, $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.

கூட்டம் III கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்திற்கான சமன்பாடுகள்.

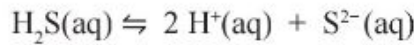
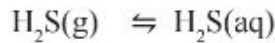


இந்தக் கூட்டத்தில் $\text{Mg}(\text{OH})_2$ வீழ்படிவதற்குப் $[\text{OH}^-(\text{aq})]$ போதியளவு உயர்வாக இருந்தால் $\text{Mg}(\text{OH})_2$ வீழ்படிவாகும்.



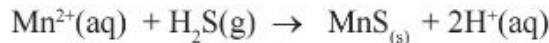
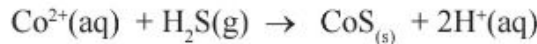
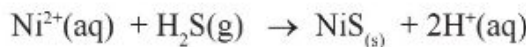
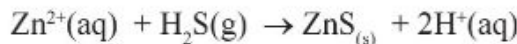
கூட்டம் IV கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனக்

IV கற்றயன்கள், ஐதரசன் சல்பைட்டின் மூலக் கரைசலிருந்து மூலர்க்கரைசலில் அவற்றின் சல்பைட்டுக்களாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. H_2S இன் அயனாக்கம் கூடியளவு நடைபெறுவதால் S^{2-} செறிவு அதிகரிக்கின்றது இது உயர்வாகும்போது, கூட்டம் IV சல்பைட்டுக்களின் அயன்பெருக்கங்கள் அவற்றின் கரைதிறன் பெருக்கங்கள் மீறுவதால் அவை வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.



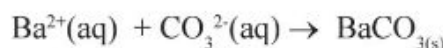
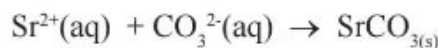
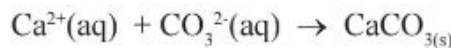
$\text{OH}^-(\text{aq})$ அயன்கள் முன்னிலையில் $\text{H}^+(\text{aq})$ அயன்கள் நடுநிலையாக்கப்படுகின்றன. எனவே கூட்டம் IV கற்றயன்களை அவற்றின் சல்பைட்டுக்களாக வீழ்படிவதற்குப் போதுமான அளவு ஓரளவு உயர் $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ செறிவைக் கரைசல் கொண்டுள்ளது. கூட்டம் IV சல்பைட்டுக்களின் கற்றயன்கள் கூட்டம் II ஐ ஐதரசன் சல்பைட்டின் அமிலக்கரைசலில் வீழ்படிவதற்கு S^{2-} செறிவு போதுமானதாக இல்லை. எனினும் ஐதரசன் சல்பைட்டின் மூலக்கரைசலில் வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

கூட்டம் IV கற்றயன்கள் வீழ்படிவாக்கத்தின் சமன்பாடுகள்



கூட்டம் V கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்தின் இரசாயனம்

கூட்டம் V இன் கற்றயன்கள் மூலக்கரைசலில் அவற்றின் காபனேற்றுக்களாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. இந்த நிலையைக் கூட்டம் IV இன் வடிதிரவத்தினுள்ளே உள்ள H_2S ஐ கொதிக்க வைப்பதன் மூலம் அகற்றி மேலதிகமாக $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_4\text{OH}$ ஐச் சேர்ப்பதன் மூலம் அடையமுடியும். $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ கரைசலைச் சேர்த்தல் கூட்டம் V கற்றயன்கள் வீழ்படிவாவதற்குச் சாத்தியமாகும். கூட்டம் V கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்திற்கான சமன்பாடுகள் $(\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3(\text{aq}) / (\text{NH}_3)_2\text{CO}_3)$



கூட்டம் VI கற்றயன்களின் வீழ்படிவாக்கத்திற்கான இரசாயனம்

Mg^{2+} அயன்கள் மாத்திரம் கரைசலில் இருந்தால் எளிய சோதனைகள் மூலம் இனம் காண்பது எளிது. எனினும் கற்றயன்களின் கலவையில் இனம்காண்பது கடினம். எனவே Mg^{2+} ஐ வீழ்படிவு மூலம் இனம்காண்பதற்கு 8- ஐதரோட்சிகியூனலீனூடன் ஒரு குறிப்பிட்ட சோதனை மேற்கொள்ளப்படுகிறது. இது மஞ்சல் - பச்சை வீழ்படிவை அல்லது சிக்கலை உருவாக்கும்.

Na^+ , K^+ , NH_4^+ கற்றயன்கள் மேலே உள்ள எந்தச் சோதனைப் பொருட்களுடனும் வீழ்படியாது மற்றும் வழக்கமாகச் சுவாலைச் சோதனையில், அவற்றின் சிறப்பியல்பான நிறங்களைச் சுவாலையில் அவதானிப்பதன் மூலம் இனம் காணலாம்.

பின்வரும் உதாரணம் தோந்தெடுக்கப்பட்ட வீழ்படிவாக்கத்தில் pH இன் முக்கியத்துவத்தை விளக்குகின்றது.

உதாரணம் : 2.41

ஒரு கரைசலானது $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Zn}^{2+}$ மற்றும் $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ அயன்களைக் கொண்டுள்ளது. H_2S வாயுவை கரைசலினுடாகச் செலுத்துவதன் மூலம் அவை வேறாக்கப்பட வேண்டுமானால், கரைசலின் pH என்னவாக இருக்க வேண்டும்?

$K_{sp} \text{ ZnS} = 1.6 \times 10^{-24} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ மற்றும் $K_{sp} \text{ FeS} = 6.3 \times 10^{-18} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ என்பன தரப்பட்டுள்ளன. கரைசலில் $H_2S(aq)$, 0.10 mol dm^{-3} செறிவைக் கொண்டுள்ளது.

$H_2S(g)$ ஐக் கரைசலினுடாகச் செலத்தினால் பின்வரும் சமநிலைகள் உள்ளன.

விடை



$$H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq); K_{a1} = \frac{[H_3O^+(aq)][HS^-(aq)]}{[H_2S(aq)]}$$

$$= 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq); K_{a2} = \frac{[H_3O^+(aq)][S^{2-}(aq)]}{[HS^-(aq)]}$$

$$= 1.0 \times 10^{-19} \text{ mol dm}^{-3}$$

இவ்விரு சமன்பாடுகளில் இருந்து

தரப்பட்டுள்ளவற்றைப் பிரதியிட்டால்

$$K_{a1} \times K_{a2} \times [H_2S(aq)] = [H_3O^+(aq)]^2 [S^{2-}(aq)]$$

தரப்பட்டுள்ளவற்றைப் பிரதியிட்டால்

$$[H_3O^+(aq)]^2 [S^{2-}(aq)] = (9.1 \times 10^{-8}) (1.0 \times 10^{-19}) (0.1) \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$= 9.1 \times 10^{-28} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

தரப்பட்ட தரவுகளிலிருந்து

$$K_{sp}(\text{ZnS}) = [\text{Zn}^{2+}(aq)][\text{S}^{2-}(aq)] = 1.6 \times 10^{-24} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad \text{மற்றும்}$$

$$K_{sp}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}(aq)][\text{S}^{2-}(aq)] = 6.3 \times 10^{-18} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$[\text{Zn}^{2+}(aq)] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ எனில் (ZnS) வீழ்படிவதற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த $[\text{S}^{2-}(aq)]$ ஐ பின்வருமாறு கணிக்கலாம்.

$$[\text{S}^{2-}(aq)] = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{0.1} = 1.6 \times 10^{-23} \text{ mol dm}^{-3}$$

இம் மிகக் குறைந்த S^{2-} அயன்செறிவுடன் தொடர்புடைய H_3O^+ இன் உயர் செறிவைப் பின்வரும் சமன்பாடு மூலம் கணிக்கலாம்.

$$[H_3O^+(aq)]^2 [S^{2-}(aq)] = 9.1 \times 10^{-28} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$[H_3O^+(aq)]^2 = \frac{9.1 \times 10^{-28}}{1.6 \times 10^{-23}} = 5.7 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$\therefore [H_3O^+(aq)] = 7.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+(aq)] = 2.1$$

ஆகவே ZnS இன் வீழ்படிவாக்கத்திற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த $\text{pH} = 2.1$

$$\text{இவ்வாறே } [Fe^{2+}(aq)] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

FeS வீழ்படிவதற்குத் தேவையான மிகக் குறைந்த $[S^{2-}(aq)]$

$$[S^{2-}(aq)] = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{0.1} = 6.3 \times 10^{-17} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{மற்றும் தேவையான உயர் } [H_3O^+(aq)], [H_3O^+(aq)]^2 = \frac{9.1 \times 10^{-28}}{[S^{2-}(aq)]} =$$

$$[H_3O^+(aq)]^2 = \frac{9.1 \times 10^{-28}}{6.3 \times 10^{-17}} = 1.4 \times 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$\therefore [H_3O^+(aq)] = 3.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+(aq)] = 5.4$$

ஆகவே FeS வீழ்படிவதற்கு மிகக் குறைந்த $\text{pH} = 5.4$ இதிலிருந்து H_3O^+ அயனின் செறிவு $10^{-5.4} \text{ mol dm}^{-3}$ இலும் கூடவெனில் ($3.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) Fe^{2+} வீழ்படியாது அதேநேரத்தில் Zn^{2+} வீழ்படிவாகும். இரு அயன்களையும் வேறாக்குவதற்குக் கரைசலின் pH ஆனது 2.1 மற்றும் 5.4 இற்கு இடையில் இருத்தல் வேண்டும்.

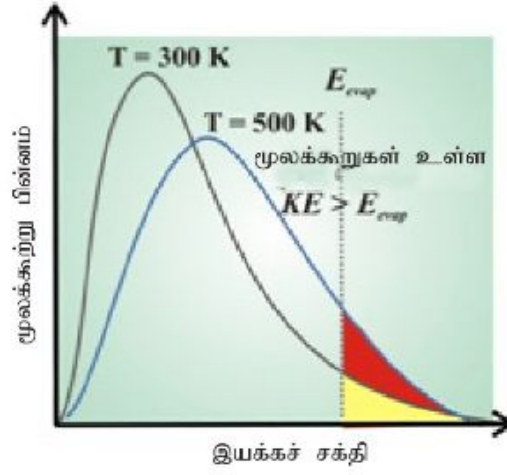
2.5 அவத்தைச் சமநிலை

வெவ்வேறு அவத்தைகளுக்கு இடையிலான சமநிலை

நாம் ஏற்கனவே கொண்டுள்ள கருத்தின்படி திண்மம் திரவம் மற்றும் வாயுவென மூன்று அவத்தைகளில் சடமானது காணப்படுகிறது என்பதுடன் சடமானது ஒரு அவத்தையிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு அவத்தை மாற்றிகட்கு உட்படும்போது தொகுதியில் பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகள் மாறாதிருக்கும். அதே நேரம் நுண்பார்வைக்குரிய இயல்புகள் மாற்றங்களுக்கு உட்படுகிறது. வழமையாக, தொகுதியின் வெப்பநிலை அல்லது அழுக்கம் மாற்றப்படும்போது அவத்தை மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. அத்துடன் அவத்தை மாற்றங்கள் எனப்படும் பௌதிக மாற்றங்கள் இவை மூலக்கூற்று மாற்றங்களால் ஏற்படும் நடத்தைகளாகும். மூலக்கூறுகள் திண்ம அவத்தையில் ஆகக்கூடிய ஒழுங்குத்தன்மையுடையன, ஆனால் வாயு அவத்தையில் எழுமாற்றமுடையன. இப்பகுதியில் நாம் திரவ - ஆவி சமநிலை தொகுதிகளைக் கையாள்கிறோம்.

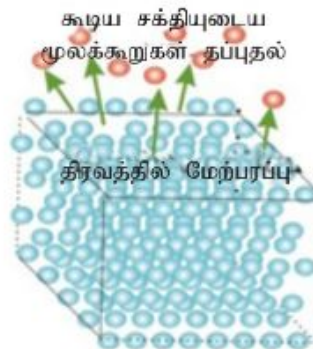
திரவ - ஆவி சமநிலைகள்

திரவத்தின் மூலக்கூறுகள் திண்மத்தின் மூலக்கூறுகளைப் போல இறுக்கமாக்கப்படுவதில்லை. அத்துடன் வாயுமூலக் கூறுகளைவிடக் குறைந்த சுயாதீனமுடையன இருந்தபோதும் அவை மாறாத இயக்கமுடையன. திரவங்கள் வாயுக்களை விடக் கூடிய மூலக்கூற்று இடைக் கவர்ச்சியுடையன. ஆதலால் வாயு அவத்தையில் அமைவதனை விட மூலக்கூறுகள் மத்தியிலான மோதல் வீதம் உயர்வாகும். உரு 12.5.1 இல் காட்டப்பட்டவாறு திரவத்திலுள்ள துணிக்கைகளின் சராசரிச் சக்தி வெப்பநிலையின் ஆட்சிக்குட்படும். திரவத்திலுள்ள துணிக்கைகளின் சராசரிச் சக்தி வெப்பநிலையில் ஆட்சிக்குட்படும். திரவத்திலுள்ள மூலக்கூறுகள் மேற்பரப்பிலிருந்து தப்புவதற்குப் போதுமான சக்தியை கொண்டிருக்கும்போது அவத்தை மாற்றம் நிகழ்கின்றது. ஆவிப்பறப்பு அல்லது ஆவியாதல் என்பது திரவமானது வாயுநிலைக்கு மாற்றப்படும் செயல்முறையாகும்.



உரு 2.29 300K , 400K ஆகிய இரு வெப்ப நிலைகளில் திரவ மூலக்கூறுகளின் இயக்கசக்திப் பரம்பலாகும். வெப்பநிலை அதிகரிப்பில் உயர் சக்திக்குரிய உயர்புள்ளி இடமாற்றப்படுவதுடன் வரைபு அகலமாக்கப்படுகிறது. E_{evap} இல் பார்க்கக் கூடிய இயக்கச் சக்தியுடைய மூலக்கூறுகள் மட்டும் திரவ அவத்தையிலிருந்து தப்பி ஆவியவத்தைக்குள் நுழைய முடியும், அத்துடன் $KE > E_{\text{evap}}$ உடைய மூலக்கூறுகளின் விகிதமானது உயர்வெப்பநிலையில் உயர்வாகும்.

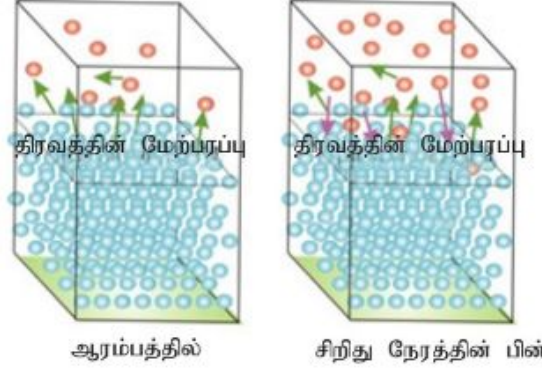
உதாரணமாகத் திறந்த கொள்கலமொன்றிலுள்ள ஒரு திரவத்தை (நீர் அல்லது அற்ககோல்) நாம் கருத்தில்கொள்ளும்போது, தரப்பட்ட எந்நிலையிலும் திரவ அவத்தையிலுள்ள ஒரு சிறிய பின்னமான மூலக்கூறுகள் விரைவாக இயங்கமுடியும். இவற்றிலொன்று மேற்பரப்புக்கு அருகாகவும் மேல்நோக்கியும் பயணிக்கும் போது அதற்கு அருகிலுள்ள மூலக்கூறுகளினுடனான இடைக்கவர்ச்சிகளிலிருந்து முழுமையாகத் தப்பி வாயு அவத்தைக்குள் நுழைய முடியும். உயர்சக்தியுடைய மூலக்கூறுகள் இவ்வாறு வெளிச்செல்லும்போது திரவத்திலுள்ள மூலக்கூறுகளின் சராசரிச் சக்தியில் குறைவு ஏற்படுகிறது. அத்துடன் சூழலிருந்து சக்தியானது வெப்பசக்தியாக உறிஞ்சப்படுவதால் திரவத்தில் வெப்பநிலை குறைவு ஏற்படுகிறது, இதன் விளைவாக உமது தோலிலிருந்து நீர் அல்லது அற்ககோல் ஆவியாகும்போது உம்மால் உணரமுடியும். வெப்ப உறிஞ்சப்படலானது திரவ மூலக்கூறுகள் சராசரி கதையைப் பேண உதவுவதால், திரவம் முழுமையாக ஆவியாவதற்குப் போதிய நேரம் வழங்கப்படுகிறது. முழுமையாக இச்செயற்பாட்டிற்கு, உறிஞ்சப்படும் இவ்வெப்பமானது ஆவியாதலின் வெப்ப உள்சுறையாகும். ஆவியாதலானது திரவ மேற்பரப்பில் மட்டும் நிகழ்கின்றது. சூரிய ஒளியில் நீர் ஆவியாவதை நாம் அவதானிக்கும்போது குமிழ்களை நாம் அவதானிக்க முடியாது. நீர் மூலக்கூறுகள் மேற்பரப்பினை எளிமையாக உடைத்து தப்பிச் செல்லும் செயன்முறையானது கொதித்தலிலிருந்து குமிழ்கள் வெளிப்படுவதை நாம் அவதானிப்பதிலிருந்து வேறுபட்டதாகும். இது உரு 12.5.2 இல் வெளிக்காட்டப்படுகின்றது.



உரு 2.30 தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் திறந்தகொள்கலன் ஒன்றிலிருந்து ஒரு திரவத்தில் ஆவியாதல் செயற்பாடு. உயர் சக்தியுடைய மூலக்கூறுகளில் பெரும்பாலானவை ஆவியவத்தைக்குள் தப்பிச் சென்றபின் மீண்டும் திரவ மேற்பரப்பில் மோதுவதில்லை என்பதுடன் திரவ அவத்தைக்கு மீள்வதும் இல்லை. உடனடியாக அவை வாயு அவத்தைக்குள் அவை பரவி கொள்கலத்திலிருந்து விலகிவிடுகின்றன.

2.5.1 ஒரு மூடிய கொள்கலத்திலுள்ள திரவத்தின் ஆவியாதல்

மூடிய கொள்கலன் ஒன்றிலுள்ள ஒரு திரவத்தை முதலில் நோக்குவோமானால், அதன் ஆவியாதலைப் பார்க்க முடிவதில்லை அத்துடன் நேரத்துடன் மறைந்துவிடுவதுமில்லை. ஆனால் ஒரு மாறாத ஆவியாதல் மேற்பரப்பில் நிகழ்கின்றது. திரவ மேற்பரப்பில் இருந்து துணிக்கைகள் தொடர்ச்சியாக வெளியேறும். ஆனால் இதே சமயம் திரவ மேற்பரப்பால் அவை கைப்பற்றவும்படும்.

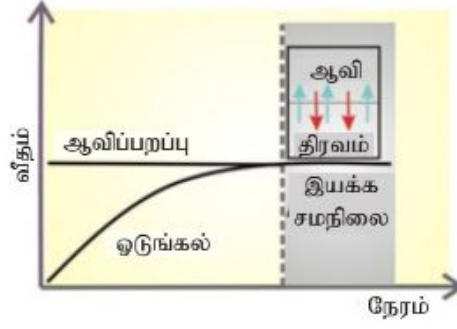


உரு 2.31 ஆவியாக்கத்தில் மூலக்கூறுகளின் பெரும்பார்வைக்குரிய விளக்கமாகும். தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில் ஒரு திரவம் மூடிய கொள்கலத்தில் வைக்கப்படும்போது சில மூலக்கூறுகள் ஆவியாகத் தொடங்குகின்றன. அத்துடன் அவற்றில் எதுவும் திரவத்திற்குள் மீள்நுழைவதில்லை. சிறிது நேரத்தில் ஆவி அவத்தையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் அடர்த்தி கூடுவதுடன் சில மூலக்கூறுகள் ஒடுங்கவும் ஆரம்பிக்கின்றன.

பெரும்பார்வைக்குரிய மட்டத்தில், திரவமேற்பரப்பிலிருந்து மூலக்கூறுகள் மேலேயுள்ள ஆவிக்குள் தப்பிச் செல்கின்றபோதும் ஆவியும் கொள்கலத்தினுள்ளே தொடர்ந்தும் அமைகின்றது, மற்றைய வாயுக்களைப் போன்றே ஆவி மூலக்கூறுகளும் நடந்துக்கொள்வதால், அவை சூழவுள்ள தமக்குள்ளும் கொள்கலத்தின் சுவர்களுடனும் மோதி அதைப்பதனால் திரவ மேற்பரப்பின்மீது ஓர் அழுக்கத்தை உருற்றுகின்றன. இவ்வகையில் இச் சுவர்களில் திரவமேற்பரப்பும் ஒன்றாகும். ஒரு முறை ஒரு மூலக்கூறானது திரவ மேற்பரப்பில் மோதும்போது அத்திரவத்திற்குள் அம்மூலக்கூறு மீள்நுழையும் ஒரு போக்கு அமைகின்றது.

திரவத்தினை முதலில் கொள்கலத்திற்குள் சேர்க்கும்போது ஆவிமூலக்கூறுகள் சிலவே அங்கு காணப்படுவதால் மீள்கைப்பற்றல் / ஒடுக்கல்வீதம் மிகவும் குறைவாகும். ஆனால் மேலும் மூலக்கூறுகள் ஆவியாகும்போது மீள்கைப்பற்றுவதற்கான சந்தர்ப்பங்களும் நேர்விகிதசமமாக அதிகரிக்கின்றது. இறுதியில் ஆவியாக்கம் அடையும்போது மீள்கைப்பற்றல் வீதமானது தப்பல் வீதத்தைச் சமநிலைப்படுத்தும். அதன் பின் தேறிய விளைவாகத் திரவத்தின் ஆவியாதலோ அல்லது வாயுவின் ஒடுக்கமோ இல்லை அதாவது ஆவி அதே அளவாக அமையும் ஏனெனில் திரவத்துக்குள் மீள்நுழையும் அதே விரைவில் அதிலிருந்து தப்புவதும் அமையும்.

இந்நிலையை ஆவி - திரவத் தொகுதி அடையும்போது திரவம் மற்றும் ஆவி இரண்டிற்கும் உரிய பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளான தொகை, கனவளவு, அழுக்கம், வெப்பநிலை, அடர்த்தி போன்றன யாவும் நேரத்துடன் மாறாது அமையும். ஆகவே தொகுதியானது ஒரு சமநிலை அடையும். ஆவியாதல் மற்றும் ஒடுங்கல் ஆகிய இரு எதிரெதிர் நுண்பார்வைக்குரிய இயல்புகளும் சமவீதத்தில் நிகழ்வதால் தொகுதியின் பெரும்பார்வைக்குரிய மட்டத்தில் எதுவித மாற்றமும் இல்லை. தொகுதியின் இந்நுண்பார்வைக்குரிய நிகழ்வுக்கும் தொடர்ந்தும் இயக்கத்தில் அமைவதால் தொகுதியானது இயக்கச் சமநிலையில் அமையும். இத்துணிக்கைகள் கொள்கலத்தில் சுவர்களை மோதுவதால் அவை ஒரு அழுக்கத்தை உருற்றும். திரவத்துடன் இயக்கச் சமநிலையில் அமையும்போது ஆவியானது உருற்றும் அழுக்கம் அத்திரவத்தின் சமநிலை ஆவியழுக்கம் என வரையறுக்கப்படும். (திரவத்தின் நிரம்பலாவியழுக்கம் எனவும் சிலசமயம் அழைக்கப்படும்.) உரு 2.5.1 இல் இச் செயற்பாடு காட்டப்படுவதுடன் இங்கு ஆவியாதல் வீதம் நேரத்துடன் மாறாது அமையும் அத்துடன் ஒடுங்கல்வீதம் நேரத்துடன் அதிகரித்துச் சமநிலையை அடையும் என்பதனை நாம் குறித்துக்கொள்ளல் வேண்டும்.

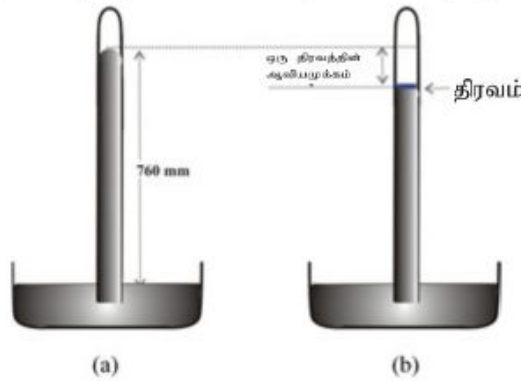


உரு 2.32 தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில், மூடிய கொள்கலனொன்றிலுள்ள ஒரு திரவத்தின் ஆவியாதல் மற்றும் ஒடுங்கல் வீதத்தின் நேரத்துடனான மாறுகை தரப்பட்டுள்ளது. ஆவியாதல் வீதம் மாறாதிருக்கும் அதே சமயத்தில் ஆவியவத்தையிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதனால் இருவீதங்களும் சமமாகும் வரை ஒடுக்கல்வீதமும் அதிகரிக்கின்றது. இப்புள்ளியில் தொகுதியானது ஒரு இயக்கச் சமநிலையை அடைவதால் மாறா வெப்பநிலையில் திரவமானது சமநிலை ஆவியமூக்கத்தைக் கொண்டமையும்.

ஒரு திரவத்தில் ஆவியமூக்கத்தின் பருமன் பிரதானமாக இருகாரணிகளில் தங்கியுள்ளது. அவை மூலக்கூறுகளை ஒன்றாக இணைத்துவைத்துள்ள விசைகளின் வலிமை மற்றும் வெப்பநிலையும் ஆகும். அதனை இலகுவாகக் காணலாம், இங்கு மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் நலிந்தன எனில் ஆவியமூக்கம் உயர்வு. இதேபோன்று மறுதலையும் அமையும். ஒப்பீட்டு அளவில் திரவத்திலிருந்து மூலக்கூறுகள் இலகுவாக தப்புவதனை நலிந்த மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அனுமதிக்கும். ஆகவே மூலக்கூறுகள் இலகுவாகத் தப்புவதனை நலிந்த மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அனுமதிக்கும். ஆகவே மூலக்கூறுகள் தப்புவீதம் உயர்வாகும். மீள்நுழையும் வீதமானது தப்பல்வீதத்தைச் சமநிலைபடுத்த முன்பு வாயு அவத்தையில் மூலக்கூறுகளின் செறிவு உயர்வாக்கக்கப்படும். அதன் விளைவாக ஆவியமூக்கம் அதிகரிக்கும்.

2.5.2 சமநிலை ஆவியமூக்கத்தினை அளத்தல்

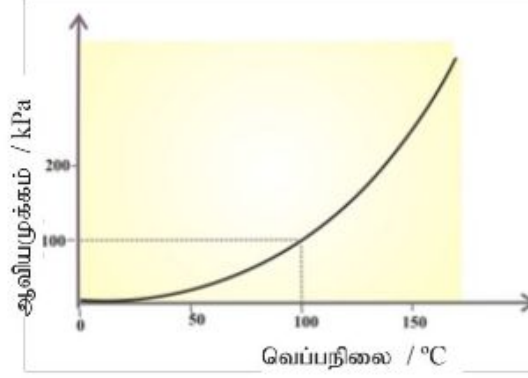
கீழே விபரிக்கப்பட்டவாறு எளிய இரசப் - பாரமானியைப் பயன்படுத்திச் சமநிலை ஆவியமூக்கத்தை அளக்கமுடியும். வளிமண்டல அழுக்கத்தில் Hg நிரலின் உயரம் 760 mm ஆகும். [100 kPa = 760 mmHg ('இரசத்தின் மில்லி மீற்றர்')]. இது உரு 2.33 (a) இல் விபரிக்கப்பட்டுள்ளது. குழாய்க்குள் சில துளிகள் திரவம் சேர்க்கப்பட்டபோது, மேர்க்குரிமீது மிதக்கும் மெல்லிய படலத்தைத் தோற்றுவித்துச் சிறிது திரவம் ஆவியாவதுடன் சமநிலை அடையப் பெறுகின்றது. இந்நிலையில் மேர்க்குரிமீது சிறிய எஞ்சியிருக்கும். திரவத்தின் ஆவியமூக்கம் திரவமட்டத்தில் ஒரு இறக்கத்தைப் பிரயோகிக்கும் மேர்க்குரி மட்டத்தில் ஏற்படும் இறக்கம் திரவத்தின் நிரம்பாவிமூக்கத்தின் பெறுமானத்தை, அவ்வெப்பநிலையில் தருகின்றது.



உரு 12.5.5 நிரம்பலாவிமூக்கத்தை அளத்தல் (a) வளியில் மேர்க்குரி (இரசம்) பாரமானி அமையும்போது, வாசிப்பு 760 mmHg. (b) Hg இற்குள் ஒரு திரவம் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டபோது, பாரமானியினுள் உள்ள மேர்க்குரி மீது செல்கின்றது. அத்துடன் Hg இன் மட்டத்தில் வீழ்ச்சி ஏற்படுகிறது. இவ்வேறுபாடு திரவத்தின் நிரம்பலாவிமூக்கமாகும்.

2.5.3 வெப்பநிலையுடன் நிரம்பலாவியமுக்க மாறுகை

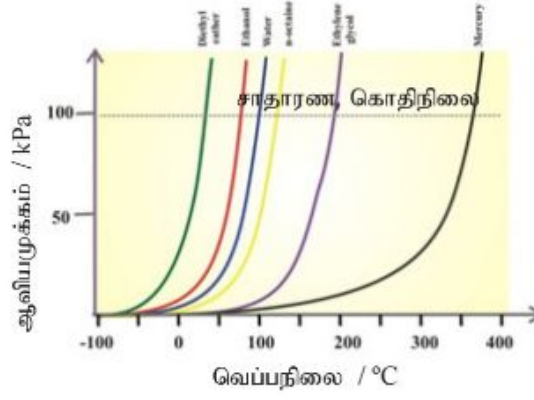
வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது பிரசன்னமாகவுள்ள மூலக்கூறுகளின் சராசரிச் சக்தி அதிகரிக்கின்றது. இதன் கருத்து, அவற்றில் பெருமளவு திரவமேற்பரப்பிலிருந்து தப்புவதற்குப் போதுமான சக்தியை கொண்டுள்ளன என்பதாகும். இப்போக்கானது நிரம்பலாவியமுக்கத்தில் அதிகரிப்பைத் தருகிறது.



உரு 12.5.6 வெப்பநிலையுடன் நீரின் நிரம்பலாவியமுக்க மாறுகை

உதாரணமாக 25°C யில் நீர்மாதிரியின் எவ்வொரு அளவாயினும் மூடியதொகுதியில் ஒரு நிரம்பலாவியமுக்கம் 23.8 mmHg (3.168 kPa) உருவாக்குகின்றது. இதிலிருந்து தரப்படுவது யாதெனில் நீர் முழுமையாக ஆவியாவதில்லை.

திறந்த கொள்கலத்தில் ஒரு திரவம் இருக்குமானால் ஆவியவத்தைக்குள் தப்பிச் சென்ற மூலக்கூறுகளில் பெருமளவு திரவமேற்பரப்பை மோதுவதில்லை என்பதுடன் திரவ அவத்தைக்கும் திரும்புவதில்லை. பதிலாக, கொள்கலத்திலிருந்து விலகி வாயு அவத்தைக்குள் அவை பரவிச்செல்கின்றன. அத்துடன் சமநிலை ஒருபோதும் உருவாக்கப்படுவதில்லை. இவ்விநிபந்தனைகளின் கீழ் முற்றாக மறையும்வரை திரவ மூலக்கூறுகள் தொடர்ந்தும் ஆவியாகின்றன. இது நிகழும்போது கதியானது திரவத்தின் ஆவியமுக்கத்திலும் வெப்பநிலையிலும் தங்கியுள்ளது. ஆவிப்பறப்புடைய திரவங்கள் சார்பளவில் உயர் ஆவியமுக்கமும் விரைவாக ஆவிப்பறப்படையும் போக்குமுடையன. ஆவிப்பறப்பற்ற திரவங்கள் குறைந்த ஆவியமுக்கமும் ஆவிப்பறப்பும் மெதுவானதுமாகும். பொதுவான வழிகாட்டுதல்களாக, நாம் கருதக்கூடியது நீரைவிட ஆவியமுக்கம் கூடிய பதார்த்தங்கள் (3.168 kPa) சார்பளவில் ஆவிப்பறப்புடையன, அதே சமயம் நீரிலும் ஆவியமுக்கம் குறைந்தன, சார்பளவில் ஆவிப்பறப்பற்றன. மேலும் ஈரெதரில் ஈதர் அசற்றோலுடன் அத்துடன் பெற்றோல் (gasoline) ஆகியன ஆவிப்பறப்புடையன ஆனால் மேர்க்கூரி, எதலீன்கிளைக்கோல் போன்றன ஆவிப்பறப்பற்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு பார்த்தத்தின் சமநிலை ஆவியமுக்கமானது ஒரு பதார்த்தத்தில் மூலக்கூற்று திணிவு, உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை போன்றவற்றில் தொடர்புடைய இயல்பாகும். இது திரவத்தின் அளவு, அது எவ்வளவு மிகச்சிறிதளவாயினும் அதன் ஆவியுடன் சமநிலையிலுள்ளது என்பதில் தங்கியிருப்பதில்லை. எவ்வாறு இருப்பினும் சமநிலையாவியமுக்கம் மிக உறுதியாக வெப்பநிலையிலும் அத்துடன் பிரசன்னத்திலுள்ள மூலக்கூற்று இடைவிசைகளிலும் தங்கியுள்ளது என்பதனை 2.5.7 உருவிலுள்ள பலபதார்த்தங்களுக்குக் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஐதரசன் பிணைப்புகளுடைய எதலீன்கிளைக்கோல் போன்றன ஐதரசன் பிணைப்பு ஆக்கமுடியாத ஒக்ரேன் போன்றவற்றிலும் மிகக் குறைந்தளவு சமநிலை ஆவியமுக்கமுடையன. வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் ஆவியமுக்கத்தில் அதிகரிப்பு நேர்கோடற்றதாயினும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை வீச்சில் இலட்சிய வாயுவொன்றிற்கு எதிர்பார்க்கப்படுவதனை விட, அமுக்கத்தில் கூடிய செங்குத்தான அதிகரிப்பு அமையும். இது பிரதானமாக, திரவ அவத்தையிலிருந்து ஆவியாவதற்குத் தேவையான இயக்கசக்தியிலும் கூடிய சக்தியுடைய பின்னமுடைய மூலக்கூறுகளின் ஆவியமுக்கத்தில் தங்கியுள்ளது. அத்துடன் இம்மூலக்கூற்று பின்னமானது வெப்பநிலையுடன் அதிவேகமாக அதிகரிக்கின்றது.



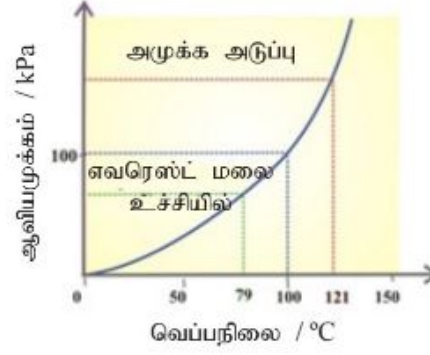
உரு 2.5.7 வெப்பநிலை சார்பாகப் பல்வேறு திரவங்களின் ஆவியழுக்கங்கள். இங்கு குறிப்பிடத்தக்கது யாதெனில் $P = 100 \text{ kPa}$ க்குரிய கோடு (புள்ளிக்கோடானது) ஆவியழுக்கவரைபினை குறுக்கிடும் புள்ளி ஒரு திரவத்தின் சாதாரண கொதிநிலையாகும்.

2.5.4 கொதிநிலை

ஒரு திறந்த கொள்கலத்தில், திரவமொன்றின் வெப்பநிலை அதிகரிக்கும்போது அதன் ஆவியழுக்கமும் வெளியழுக்கத்திற்கு அல்லது வளிமண்டல அழுக்கத்தில் சமமாகும் வரை அதிகரிக்கும். திரவம் முழுவதும் ஆவியின் குழிழ்கள் உருவாவதுடன் திரவம் கொதிக்கவும் ஆரம்பிக்கும். திட்டமாக 100 kPa (1 atm) அழுக்கத்தில் அத்திரவம் கொதிக்கின்ற வெப்பநிலையானது அதன் சாதாரண கொதிநிலை எனப்படும். கடல்மட்டத்தில் நீருக்கு அதன் சாதாரண கொதிநிலை 100°C யாகும். உரு 2.5.7 இல் (1 atm) தொடர்பான கோட்டினை ஆவியழுக்க வரைபுகள் குறுக்கிடுகின்ற புள்ளிகள் மற்றைய திரவங்களின் சாதாரண கொதிநிலைகள் ஆகும்.

இருந்தபோதும், வழமையாக நாம், ஒரு திரவத்தில் கொதிநிலை என்பது, திருத்தமாக அழுக்கத்தில் தங்கியுள்ளது என எடுத்துரைக்கின்றோம். 100 kPa இது (1 atm), பார்க்க அழுக்கம் அதிகரிக்கும்போது, நீரானது 100°C யிலும் கூடிய வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றது. ஏனெனில் மேற்பரப்பு மீது ஆவிமூலக்கூறுகள் ஒடுங்குவதற்கான அழுக்கவிசைகள் அதிகரிக்கப்படுகின்றன. ஆகவே, மேற்பரப்பிலிருந்து மூலக்கூறுகள் தப்புவதற்கு உயர்ந்த இயக்கச் சக்தியை கொண்டிருத்தல் கட்டாயமானதாகும். எதிர்மாறாக 100 kPa இது (1 atm) இல் குறைந்த அழுக்கத்தில் நீரானது 100°C இலும் குறைவான வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றது. கடல்மட்டத்தில் அழுக்கம் தொடர்பான வெளிப்படையான மாற்றங்கள் சிறியதாகையால் நீரின் கொதிநிலையிலும் சிறிய மாற்றங்களாகவே அமைகின்றன. மற்றொரு புறத்தில் மிக உயரமான இடங்களில், நீரின் கொதிநிலையானது அழுக்கத்தில் குறிப்பிடத்தக்களவு தங்கியுள்ளது. உதாரணமாக எவரெஸ்ட் மலைச்சரிவுகளில் நீரின் கொதிநிலை 70°C வரை அமையும். எவ்வாறு இருப்பினும் அழுக்க (பிரஷர்) அடுப்புகளில் (pressure cookers) இறுக்கமாக மூடியிருப்பதால் உள்ளழுக்கமானது 100 kPa இலும் (சுமார் 200 kPa / 2 atm வரை) அதிகரிப்பதனால் நீரின் கொதிநிலை சுமார் 120°C வரை விரைவாக உயர்த்தப்படுவதால், இவ்வெப்பநிலையில் விரைவாக உணவுகளைச் சமைக்கமுடியும்.

அழுக்கம் அதிகரிக்கையில், ஒரு திரவத்தின் கொதிநிலை அதிகரிக்கின்றது என்பதுடன் இதன் மறுதலையும் உண்மை. மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் குறைவதனால் ஆவிப்பறப்புள்ள பதார்த்தங்களின் கொதிநிலைகள் குறைவாகும். வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அமைவதன் தொடர்பாக ஆவிப்பறப்பற்ற பதார்த்தங்கள் உயர் கொதிநிலை உடையன.



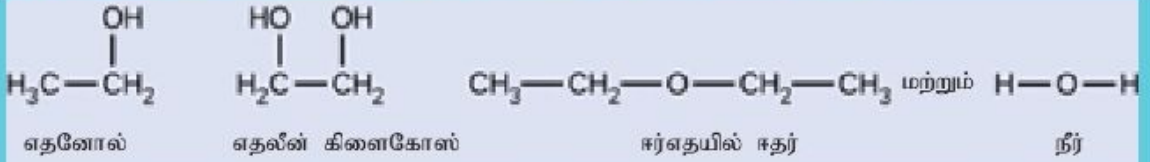
உரு 2.5.8 அழுக்கத்துடன் நீரின் கொதிநிலை மாற்றம் 100 kPa அழுக்கத்தில் சாதாரணமாக 100 °C நீர் கொதிக்கின்றது. மலையுச்சிகளில் நீரின் கொதித்தல் 79°C ற்கு அணித்தாக நிகழ்கின்றது. அத்துடன் அழுக்க அடுப்புகளில் 121 °C க்கு அணித்ததாகக் கொதிநிலை அமைகின்றது.

உதாரணம் : 2.42

எதனோல், எதலீன்கிளைக்கோல், ஈர்தெயில் ஈதர் மற்றும் நீரின் கொதிநிலைகளை 100 kPa அழுக்கத்திலும் அறைவெப்பநிலையிலும் ஒப்பிடுக.

விடை

முதலில் இச்சேர்வைகளில் கட்டமைப்புகளை நாம் அறிந்திருப்போம்.



ஈர்தெயில் ஈதர் இது பருமனில் பெரியது ஆயினும் சிறிதளவு இருமுனைவுடையது. அத்துடன் இதன் மூலக்கூறுகள் திரவத்திலிருந்து விரைவாக தப்பிச் செல்கின்றன. மேலும் இது உயர்ந்த ஆவியழுக்கமுடையது.

எதனோல் குறைந்த பருமன் காரணமாக, எதனோலானது ஈர்தெயில் ஈதரிலும் பார்க்க நலிந்த கலைவுவிசைகளையுடையது. இது ஐதரசன் பிணைப்புக்களை ஆக்கக் கூடிய தகவுடையது, ஆகவே மொத்தத்தில் வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசையுடையது என்பது தரப்பட்ட எவ்வெப்பநிலையிலும் சிறிதளவு மூலக்கூறுகளே ஆவியாகும் என்பது இதன் கருத்தாகும். ஆகவே ஈர்தெயில் ஈதரிலும் பார்க்க எதனோலானது குறைந்த ஆவியழுக்கம் உடையது.

நீர், முற்கூறிய இரண்டு பதார்த்தங்களையும் விடச் சிறியது என்பதுடன் நலிந்த கலைவுவிசைகளையும் வெளிக்காட்டுகின்றது. ஆனால் விரிந்துபட்ட ஐதரசன் பிணைப்புகள் அதற்கு வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகளை வழங்குகின்றது. திரவத்திலிருந்து குறைந்தளவு மூலக்கூறுகளே தப்பிச்செல்கின்றன, அத்துடன் ஈர்தெயில் ஈதர் அல்லது எதனோல் இரண்டையும் விடவும் குறைந்த ஆவியழுக்கமுடையது.

எதலீன்கிளைக்கோல் நீரைப்போன்று இரண்டு OH கூட்டமுடையது, இதனால் இது விரிந்துபட்ட ஐதரசன் பிணைப்புக்களை வெளிக்காட்டுகின்றது. இது நீரிலும் மிகப்பெரியது, என்பதால் கூடியளவு லண்டன்விசைகளைக் கொண்டமைகிறது. இதன் காரணமாக ஆவிப்பறப்பு வீதம் மிகவும் குறைந்தது அத்துடன் இதன் விளைவாக இதன் ஆவியழுக்கமும் மிகக் குறைந்ததாகும்.

ஆகவே ஆவியழுக்க மாறுகையின் இறங்குவரிசை

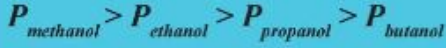
ஈர்தெயில் ஈதர் , எதனோல், நீர் , எதலீன்கிளைக்கோல்

உதாரணம் : 2.43

20 °C யில் மெதனோல், எதனோல், புறப்பனோல் மற்றும் பியூட்டனோல் ஆவியழுக்கங்கள் முறையே 12.0 kPa, 6.0 kPa, 2.7 kPa , 0.60 kPa ஆகும். இவ்வேறுபாட்டை விளக்குக.

விடை

இவையாவும் அற்றகோல்கள் அத்துடன் ஐதரசன் பிணைப்புகளை காட்டுவனவாகும். மெதனோல் முதல் பியூட்டனோல்வரை மூலக்கூற்றுபருமன்கள் அதிகரிப்பதனால் கலைவுவிசைவுகளும் அதிகரிக்கின்றன. இதன் காரணமாக ஆவியழுக்கத்தில் இறக்கத்தை அவதானிக்கலாம்.



2.5.5 ஆவியாதலின் வெப்பவுள்ளுறை

ஆவியாதல் ஓர் அகவெப்பநிகழ்வாகும். இதனை விளங்கிக்கொள்ளக்கூடிய ஒரு எளிய சுயசெயற்பாடு நீரானது தோலிலிருந்து ஆவியாகும்போது அது தோலிலிருந்து வெப்பத்தை அகற்றுவதால் குளிர்வதனை உணரலாம். ஆவியாதல் செயற்பாட்டுடன் இணைந்த வெப்பமாறுகையானது ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறை ஆகும். ΔH_{vap}

உதாரணமாக, நியம வெப்பநிலையில் நீரின் ஆவியாதலை வெளிப்படுத்துவது,



வெப்ப இரசாயனப் பகுதியில் விபரிக்கப்பட்டவாறு, ஒரு அகவெப்பச்செயற்பாட்டின் எதிர்மறைப் புறவெப்பமாகும். ஆகவே அத்துடன், வாயு ஓடுங்கும்போது வெப்பத்தை இழக்கின்றது.



உதாரணமாக, பரிசோதனை ரீதியாக இதனை நோக்குவதற்கு உருகிக்கொண்டிருக்கும்போது வெப்பமாக்கலை நிறுத்தி முழுமையாக வெப்பகாவலிடப்பட்ட கொள்கலத்தில் வைக்கும்போது திண்மம் மற்றும் திரவ அவத்தை ஒரு சமநிலையில் அமையும். பனிக்கட்டி மற்றும் நீர் கொண்ட கலவை ஒரு வெப்பக்குவையில் வைக்கப்படும்போது திண்ம பனிக்கட்டியும் திரவ நீரும் தொடர்ந்தும் சிலமணிநேரத்திற்கு இருந்ததை நாம் அவதானிக்க முடியும். இந்நிலையில் திண்மமும் திரவமும் ஒரு சமநிலையை அடைவதுடன் பனிக்கட்டியில் உருகல், நீரின் உறைதல் போன்ற பரஸ்பர செயற்பாடுகள் சமவீதத்தில் நிகழ்வதுடன் திண்மத்தினதும் திரவத்தினதும் அளவுகள் தொடர்ந்தம் மாறாது அமையும். தரப்பட்ட பதார்த்தத்தின் திண்ம மற்றும் திரவ அவத்தைகள் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலையானது திண்மத்தின் உருகுநிலை அல்லது திரவத்தின் உறைநிலை என அழைப்பர். இச் சமநிலையை இவ்வாறு வெளிப்படுத்தப்படலாம்.

உருகல்

திண்மம் $\rightleftharpoons$ திரவம்

உறைதல்

ஒரு மூல் பதார்த்தத்தைத் திண்ம அவத்தையிலிருந்து திரவ அவத்தைக்கு மாற்றுவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவானது அப்பதார்த்தத்தின் உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை ΔH_{fus} எனப்படும். 0 °C யில் பனிக்கட்டியின் உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை (உருகுதல்) 6.0 kJ mol^{-1} ஆகும். இது அகவெப்ப செயற்பாடாகும்.



இதற்கெதிரான செயற்பாடு, உறைதல், ஒரு புறவெப்பச் செயற்பாடு, 0 °C யில் இதன் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றமானது -6.0 kJ mol^{-1} ஆகும்.

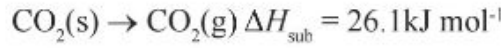


ஒரு பளிங்குத் திண்மத்தில் உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை மற்றும் உருகுநிலை என்பன அப்பளிங்கிலுள்ள மீள் அலகுகட்கு இடையில் அமைகிற கவர்ச்சி விசைகளின் வலிமையில் தங்கியுள்ளது. வலிமை குறைந்த கவர்ச்சி விசைகள் உடைய மூலக் கூறுகள் உருவாக்கும் பளிங்குகள் குறைந்த உருகுநிலையும் அதே சமயம் வலிமையான இடைவிசை உடைய துணிக்கைகளைக் கொண்ட பளிங்குகள் உயர்வெப்ப நிலையிலும் உருகும்.

2.5.6 பதங்கமாதலும் படிதலும்

சில திண்மங்கள் திரவநிலையைக் கடந்து நேரடியாக வாயு நிலைக்குள் தாண்டும் செய்முறை பதங்கமாதலாகும். உதாரணத்திற்கு, அறைவெப்பநிலையிலும் நியம அழுக்கத்திலும் ஒரு உலர்பனிக்கட்டி (திண்ம CO_2) துண்டானது தீயணை கருவிகளில் பயன்படும்போது எத்திரவத்தையும் உருவாக்காது பதங்கமாகிறது. நீரின் உருகுநிலையிலும் குறைவான வெப்பநிலைகளில் உறைபனியும் பனிக்கட்டியும் பதங்கமாகின்றன. திண்ம அயடின் வெப்பமாக்கப்படும்போது பதங்கமாகும் இதன்போது பிரகாசமான ஊதா ஆவியாக அமையும். வாயுநிலைப் பதார்த்தமொன்று நேரடியாகத் திண்ம நிலைக்கு மாறும் செயற்பாடு படிவாதல் என அழைக்கப்படுகிறது. இது பதங்கமாதலின் மீள்செயற்பாடாகும். உறைபனி உருவாதல் படிவாதலுக்கு ஒரு உதாரணமாகும்.

ஆவியாதலைப் போன்றே பதங்கமாதலுக்கும், மூலக்கூற்று இடை கவர்ச்சிகளை மீறுவதற்கு ஒரு சக்தி உள்ளீடு தேவையானதாகும். ஒரு மூல் பதார்த்தமானது திண்ம நிலையிலிருந்து வாயுநிலைக்கு மாற்றுவதற்குத் தேவைப்படும் சக்தியானது பதங்கமாதல் வெப்பவுள்ளுறை ΔH_{sub} எனப்படும். உதாரணமாகக் காபனீரொட்சைட்டின் பதங்கமாதல் பின்வருமாறு தரப்படும்.



இதேபோன்று, மீள்செயற்பாடான படிவாதலின் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றமானது பருமனில் சமமானது, ஆனால் பதங்கமாதலின் எதிர் குறியீடாகும்.



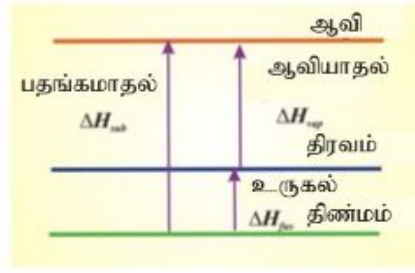
தரப்பட்ட அவத்தை மாற்றத்தை அடைவதற்கு மூலக்கூற்று இடைக்கவர்ச்சிகள் எந்தளவிற்கு மீறப்பட வேண்டும் எனக் கருதுக. ஒரு திண்மத்தைத் திரவமாக மாற்றுவதற்கு இக் கவர்ச்சிகள் பகுதியாக மீறப்படல் மட்டும் தேவையாகிறது. வாயுநிலைக்கு மாற்றுவதற்கு அவை முழுமையாக மீறப்படல் தேவைப்படுகிறது. இதன் விளைவாக, ஒரு பதார்த்தத்திற்குரிய உருகலில் வெப்பவுள்ளுறையானது ஆவியாதலில் வெப்பவுள்ளுறையிலும் பார்க்கக் குறைவானதாகும் எனலாம். இதே போன்ற ஒரு தர்க்கமே தரப்பட்ட பதார்த்தத்தின் எல்லா அவத்தை மாற்றங்களிலும் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களிற்கும் இடைப்பட்ட அண்ணளவாக தொடர்புகளைப் பெறுவதற்குப் பயன்படுத்த முடியும். முழுமையான திருத்தமான விபரிப்பாக இல்லாதிருந்தபோதும், எசுவின் விதியைப் பிரயோகிக்கப்படுவதற்கு வசதியான ஒரு மாதிரியுருவாகக் காட்டலாம். பதங்கமாதல், உருகலைத் தொடர்ந்து ஆவிபறப்பு என்ற ஒழுங்கில் அமையும் தொடர்சியான இருபடிச் செய்முறையாக கொள்ளலாம்.

திண்மம் $\rightarrow$ திரவம் ΔH_{fus} அத்துடன் திரவம் $\rightarrow$ வாயு ΔH_{vap}

ஆகவே எசுவின் விதியை பிரயோகிப்பதற்கு நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.

திண்மம் $\rightarrow$ வாயு $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$

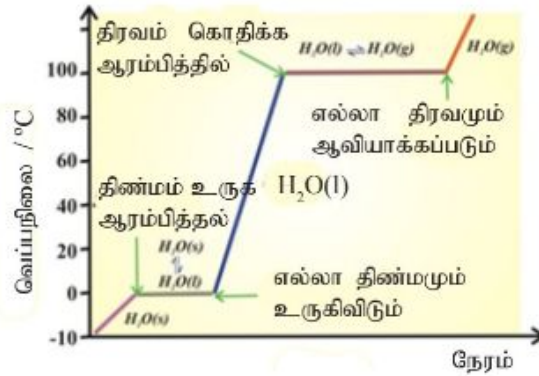
இவ்வகையில் பார்க்கும்போது, ஒரு பதார்த்தத்தின் பதங்கமாதல் வெப்பவுள்ளுறையானது அண்ணளவாக உருகல் மற்றும் ஆவியாதல் வெப்பவுள்ளுறைகளின் கூட்டுத்தொகையாக உரு 2.5.9 இல் வெளிப்படுத்தப்படுகிறது.



உரு 2.37 தரப்பட்ட ஒரு பதார்த்தத்திற்கு, உருகலின் வெப்பவுள்ளுறை மற்றும் ஆவியாதலின் வெப்பவுள்ளுறைகளின் கூட்டுத்தொகை அண்ணளவாகப் பதங்கமாதலின் வெப்பவுள்ளுறைக்குச் சமமாக கொள்ளப்படும்.

மேலே விபரிக்கப்பட்ட அவத்தை மாற்றச் செயல்முறைகள், வெப்பமாக்கல் அல்லது குளிரல் வளையிகள் கட்டமைக்கப்படுவதனைப் பரிசோதனை வாயிலாக அவதானிக்கப்படக் கூடியனவாகும்.

ஒரு பதார்த்தம், உதாரணமாகப் பனிக்கட்டி ($H_2O_{(s)}$) ஆனது வெப்பமாக்கப்படல் அல்லது குளிராக்கப்படலில் அதன் ஒரு அவத்தை மாற்றம் தொடர்பான ஒரு வெப்பநிலை அடைவதுடன் மேலும் வெப்பமாக்கலின் விளைவாக ஆவியாகும். இச்செயல்முறையில் வெப்பநிலை வளையியானது உரு 2.5.10 இல் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது.



உரு 2.38 நீருக்குரிய, ஒரு தெளிவான வெப்பநிலை வளையியானது, வெப்பநிலைமாற்றத்துடன் சித்தரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதன் விளைவாக, அதிகரிக்கின்ற வெப்ப அளவானது பதார்த்தத்தினால் உறிஞ்சப்படுகிறது. வரைபின் கிடைப்பகுதி (மாறாவெப்பநிலைக்குரிய பகுதி) காட்டப்படுகின்றமை இங்கு நீரானது அவத்தை மாற்றத்திற்கு உட்படுவதனைக் குறிக்கிறது. $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$ சமநிலைக்குரிய பகுதியானது $H_2O_{(s)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ உடன் ஒப்பிடும்போது நீண்ட கிடைப்பகுதியாகும். இது $\Delta H_{fus} < \Delta H_{vap}$ இலிருந்து அமைவதாகும்.

உதாரணம் : 2.45

180 g பனிக்கட்டியினை -15°C யிலிருந்து 0°C யிலுள்ள நீருக்கு மாற்றத் தேவையான வெப்பம் எவ்வளவாகும்?

விடை

முதலில், 180 g (10 மூல்கள்) 0°C உள்ள பனிக்கட்டியாகும்போது தேவைப்படும் வெப்பமானது $q_1 = ms(\Delta t)$, இனை பயன்படுத்தி கணிக்கப்பட்டதாகும். இங்கு s ஆனது பனிக்கட்டியின் தன்வெப்பக் கொள்ளளவாகும். $2.09 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$$\therefore q_1 = ms(\Delta t) = 180 \text{ g} \times 2.09 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 15^\circ\text{C} = 5643 \text{ J} = 5.6 \text{ kJ}$$

அதன்பின் பனிக்கட்டியிலிருந்து திரவ நீராகத் தூண்டப்படும் அவத்தை மாற்றத்திற்கு தேவையான வெப்பமானது $q_2 = n \times \Delta H_{fus}$ ஆல் தரப்படுகிறது.

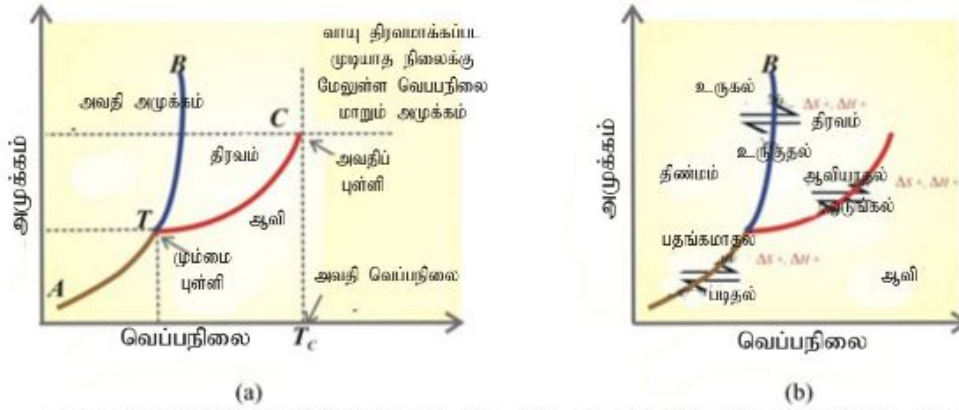
$$\therefore q_2 = 10 \text{ mol} \times 6.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 60 \text{ kJ}$$

$$\therefore \text{தேவையான மொத்த வெப்பம்} = q_1 + q_2 = 65.6 \text{ kJ}$$

2.5.7 அவத்தை வரைபுகள்

ஒரு அவத்தை வரைபானது, தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையிலும் அழுக்கத்திலும் காணப்படுகின்ற அவத்தைகளைத் திருத்தமாக சித்தரித்துக்காட்டுகின்றது. அத்துடன் அவை, கோடுகளால் அவற்றிற்கு இடையிலான எல்லைகள் என அழைக்கப்படுவதால் பிரித்துவைக்கப்பட்டுள்ளன. தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலை அழுக்கத்தில், இரு அவத்தைகட்கு இடையிலான கோடானது அவ்விரு அவத்தைகளின் சமநிலைக்குரியதாகும். எளிமையாக விளங்கிக்கொள்வதற்கு முதலில் தூய பதார்த்தங்களின் அவத்தை வரைபுகளை நாம் கருத்தில் கொள்ளலாம் அல்லது ஒரு கூறுடைய தொகுதியின் அவத்தை வரைபுகள் என நாம் வரையறுத்துக்கொள்ளலாம். உதாரணமாக, பின்வரும் உரு 2.5.11 ஆனது ஒரு கூறுடைய தொகுதியின் அவத்தை வரைபடத்தை பருமட்டாகக் காட்டுகிறது.

இவ்வரைபில், நாம் மூன்று கோடுகளைப் பார்க்க முடியும், மூன்று பரப்புகள் “திண்மம்”, “திரவம்” அத்துடன் “ஆவி” ஆகியன குறிக்கப்பட்டுள்ளன. அத்துடன் “C” மற்றும் “T” என இரு விசேட புள்ளிகள் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. மூன்று வெவ்வேறு வெப்பநிலை மற்றும் அழுக்க நிபந்தனைகளில் வீச்சுகளில் தூய பதார்த்தங்கள் திண்மம், திரவம் மற்றும் ஆவி அவத்தைகளை நாம் அடையாளப்படுத்த முடிவதனை இவை காட்டுகின்றன.



உரு 2.5.11 ஒரு கூறுடைய தொகுதியில் வரைபு (a) இல் வரைபு TB யானது தரப்பட்ட திண்மமொன்றில் கூறுக்கூறுகளிற்கும் அதே சேர்வையின் திரவ நிலையிலுள்ள மூலக் கூறுகளிற்கும் இடையே உள்ள சமநிலையினைப் பிரதிநிதித்துவப்படுவதாக வெளிக்காட்டப்படுகிறது. கருத்தில் கொள்ளப்படும் திண்மமொன்றின் உருகுநிலையில் இந்நிலை அமைகிறது. ஆகவே வரைபு TB யானது வெவ்வேறு அழுக்கல்கட்டு உருகுநிலையைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகிறது. கோடு TC யானது ஆவியவத்தையிலும் அதன் திரவ அவத்தைக்கும் இடையில் மூலக் கூறுகளில் சமநிலையைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துவதாக அமையும் அதாவது, கருதப்படும் சேர்வையின் கொதிநிலையில் இச் சமநிலை காணப்படுகிறது. கோடு TC யானது அழுக்கத்துடன் கொதிநிலையின் சேர்வையில் முன்மைப்புள்ளி T யிலும் குறைந்த நிலையில் உள்ள வெளியழுக்கத்தில் மட்டும் சாத்தியமாகின்ற ஒரு சமநிலையில், பதங்கமாதல் வெப்பநிலைக்கும் அழுக்கத்திற்கும் இடையிலான தொடர்பைக் காட்டுவது பதங்கமாதல் வரைபாகும். (b) குறியீடுகள் ΔS , ΔH என்பன சமநிலைகள் வெளிப்படுத்தப்படுகின்ற பிரதேசங்கட்குரியவையாகும்.

புள்ளி T முன்மைப்புள்ளி

2.5.11 எனும் உருவில் காட்டப்படும் அவத்தை வரைபில், திண்மம் - ஆவிச் சமநிலை, (வரைபு AT, திண்மம் - திரவச் சமநிலை (வரைபு TB) மற்றும் திரவம் - ஆவிச் சமநிலை (வரைபு) என்பவற்றைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும் மூன்று வரைபுகளும் சந்திக்கும் புள்ளியாகும்.

எல்லா மூன்று வரைபுகளும் எங்கே சந்திக்கின்றனவோ அங்கு எல்லா மூன்று அவத்தைகளும் ஒன்றிணைந்து ஒரு சமநிலையினை, தனித்துவமான வெப்பநிலை மற்றும் அழுக்கத்தில் கொண்டிருக்கும் புள்ளியாவது முன்மைப்புள்ளியேன அழைக்கப்படுகிறது.

வெப்பநிலை மற்றும் அழுக்கங்களால் கட்டுப்படுத்தப்பட்டு ஓர் ஒழுங்கில் அடையப்படுகின்றது இப்புள்ளியில், திண்மம் உருகுதல் மற்றும் பதங்கமாதல் அத்துடன் கொதிக்கும் திரவமானது அதன் ஆவியுடன் தொடுகையில் இருத்தல் ஆகியன உள்ளடங்கலான ஒரு சமநிலை இங்கு அமையப்பெறும்.

புள்ளி C அவதிப்புள்ளி

உரு 2.5.11 இல் வெளிப்படுத்தப்பட்ட அவத்தை வரைபில் C எனப் பெயரிடப்பட்ட ஒரு உச்சியினைத் திரவ - ஆவி சமநிலை வரைபு TC கொண்டுள்ளது. இது அவதிப்புள்ளி என அறியப்படுகின்றது. இதன் தொடர்பான வெப்பநிலை, மற்றும் அழுக்கம் என்பன அவதிவெப்பநிலை TC மற்றும் அவதியழுக்கம் என அறியப்படும்.

அவதிவெப்பநிலையிலும் குறைந்த ஒரு வெப்பநிலையில், ஒரு வாயுவின் அழுக்கத்தில் அதிகரிப்பு ஏற்படுகையில் தொகுதியானது திரவ - ஆவிச் சமநிலை வரைபைக் குறுக்கிடும் நிலைமையில் ஆவி ஒடுங்கி ஒரு திரவமாகின்றது. எவ்வாறு இருப்பினும் அவதி வெப்பநிலைக்கு மேலுள்ள வெப்பநிலைகளில் எவ்வொரு கோடும் குறுக்கிடுவதில்லை. ஏனெனில் அவதி வெப்பநிலைக்கு மேல் ஒருவாயுவானது ஒடுக்கப்படல்/திரவமாக்கப்படல் மூலம் திரவகரைசல் அழுக்கத்தை அதிகரிப்பினும் சாத்தியமாக இதனைக் காட்டுகிறது. உயர்வாக அழுக்கப்பட்ட ஒரு வாயுவை மட்டும் நாம் பெற்றுக்கொள்ளலாம்.

உதாரணமாக, உயர்வான வெளியழுக்கத்தைப் பயன்படுத்தி வாயு மூலக்கூறுகள் ஒன்றாக அழுக்கப்படுமானால், ஒடுக்கல் நிகழ்வதனை அனுமதிக்காத, போதுமான உயர்வெப்பநிலை எனில் திரவம் அதேபோன்று வாயு நிலைகள் இரண்டும் ஒத்த இயல்புகளைக் கொண்டிருக்கும். ஆனால் இந்நிலையில் ஒரு திரவத்திற்குரிய அடர்த்தியானது மிகை அவதிக்குரிய பாயிநிலையில் சேர்வையின் நடத்தையாக வாயுவுக்குரிய நடத்தையாகவும் அமையும்.

இவ் அவதி வெப்பநிலையானது பதார்த்தத்திலிருந்து வெளிப்படையாக மாறுவதுடன் மூலக்கூற்று இடைப்பட்ட கவர்ச்சிகளின் வலிமையிலும் தங்கியுள்ளது. வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் இருப்பின் உயர் அவதிவெப்பநிலையாகும். ஒரு பதார்த்தத்தின் நடத்தையை விளங்கிக் கொள்வதற்குக் கீழ்தரப்பட்ட உரு 12.5.2 உதவியுடன் அவத்தை மாற்றங்களுக்கிடாக விளக்கப்பட முடியும்.

புள்ளி P திண்ம அவத்தை

உரு 2.5.12 (a) இல் புள்ளி I இல் வெப்பநிலை (T_1) அழுக்கம் (P_1) நீரானது ஒரு திண்மமாகக் காட்டப்படுகிறது. தொகுதியின் வெப்பநிலை மெதுவாக (T_2) இற்கு அதிகரிக்கப்பட்டது என எடுத்துக்கொண்டால், மாறா அழுக்கம் (P_1) இல் வைக்கப்பட்டிருக்கும்போது அதாவது வெப்பநிலையானது PQ வழியே நகரும். வரைபு TB திண்மம் மற்றும் திரவத்திற்கு இடையிலான சமநிலைக்குரிய புள்ளி X இல் குறுக்கிடும். (கோட்டில் எந்த இடத்திலும் திண்மத்திற்கும் திரவத்திற்கும் இடையில் ஒரு சமநிலையமையும் அத்துடன் பின்பு வெப்பநிலை (T_2) இல் ஒரு தூய திரவத்திற்கு மாறும் அல்லது வேறுவிதமாகக் கூறினால் அது உருகுகிறது.

இதனை நாம் நிலையான உயர் அழுக்கம் (P_1) இல் திரும்பவும் நோக்கின் உருகலின் வெப்பநிலை உயர்வாகும். (T_1) உரு 12.5.12 (a) வெளிக்காட்டப்படும் புள்ளி T ஐ நோக்குக. இதிலிருந்து திண்மம் மற்றும் திரவம் அவத்தைகளினைப் பிரித்துக்காட்டும் வரைபு TB மூலம் ஒரு திண்மத்தில் உருகுநிலையில் அழுக்கத்தின் விளைவை எளிமையாகக் காட்டுவதன் மூலமும் நாம் விளங்கிக்கொள்ள முடியும். உருகுநிலை நடத்தை மாற்றங்களை மேலும் விளங்கிக்கொள்வதற்குப் பின்வருமாறு செயற்படலாம். இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவம் பற்றிய உங்கள் அறிவின் மூலம், அழுக்கத்தில் ஏற்படும் அதிகரிப்பானது அதன் மூல் சமநிலையிலே ஒரு மாற்றத்தை ஏற்படுத்தும் என அறியலாம்.

திண்மம் $\rightleftharpoons$ திரவம் சமநிலையை நாம் கருதினால், திண்மம் மற்றும் திரவ சமநிலை அழுக்கத்தில் ஏற்படும் அதிகரிப்பானது உண்மையான உருகுநிலையானது தொகுதியினைப் பின்புறமாகச் செலுத்தி மீண்டும் திண்மத்தை ஆக்கும் வேறுவிதமாகக் கூறினால் இவ்வெப்பநிலையில் இது உருகுவதில்லை ஆகவே இதனை இவ்வுயர் அழுக்கத்தில் (P_2) உருகவேண்டிய வெப்பநிலையில் அதிகரிப்பு வேண்டும். அதனால் அழுக்கத்தின் அதிகரிப்புகளுடன் பெரும்பாலான திண்மங்களில் கொதிநிலை அதிகரிப்புகள் அமையும்

புள்ளி Q

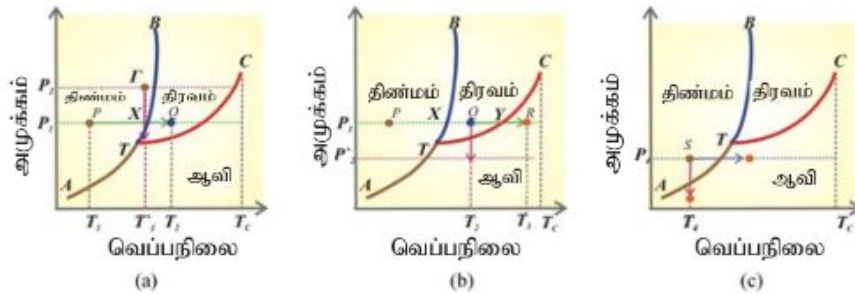
அதே அழுக்கம் (P_1) இல் நாம் தொடர்ந்தும் வெப்பப்படுத்துவதினால் PR கோட்டின் வழியே திரவமானது கோடு TC இனைப் புள்ளி Y இல் சந்திக்கும் இப்புள்ளியில் திரவத்தில் ஆவிக்கும் இடையே சமநிலையடைவதுடன் வெப்பநிலை T_3 யில் (புள்ளி R) ஒரு தூய ஆவிநிலைக்கு மீண்டும் திரும்பும் அல்லது வேறுவிதமாகக் கூறின் இது ஆவியாகும். அதாவது உரு 12.5.12 (b) யில் காட்டியவாறு இவ்விரு அவத்தையில் எல்லைக் கோட்டிற்கு (TC வளையி) குறுக்காக, கொதித்தல் மூலம் திரவமானது ஆவியாக மாற்றமடையும். ஆகவே, மாறா அழுக்கத்தில் வெப்பநிலை மாறுகிறபோது, அவற்றை வரைபடத்தின் மூலம் அவ்வழுக்கத்திலுள்ள கொதிநிலை வெப்பநிலையை இலகுவாக வாசிக்க முடியும். இக்கோட்டின் வழியே எவ்விடத்திலும், திரவ மற்றும் ஆவிக்கு இடையே ஒரு சமநிலை அமையும் என நாம் அறிந்து கொள்ளலாம்.

மேலும், வெப்பநிலை T_2 ஐ மாறாது வைத்த வண்ணம் தொகுதியில் அழுக்கம் குறைக்கப்பட்டால், (புள்ளி Q இலிருந்து கீழ்நோக்கிய அம்புக்குறி), P_2' வளையி TC இனை நாம் சந்திக்கலாம். அத்துடன் அழுக்கம் P_2 இன் மேலும் கரைக்கப்பட்டால் ஆவி மீண்டும் திரவமாகும். ஒரு திரவத்தில் கொதிநிலைப்புள்ளியில் அழுக்கத்தின் விளைவை வளையி TC யானது வெளிப்படுத்துகிறது. அழுக்கத்தில் அதிகரிப்பு ஏற்படக் கொதிநிலையில் அதிகரிப்பு ஏற்படுவதுடன் இதன் மறுதலையும் உண்மையாகும்.

புள்ளி S திண்மத்திலிருந்து ஆவிக்கான நகர்வு

உரு 2.5.12 (c) இல் S எனப் பெயரிடப்பட்ட, அவத்தை மாற்ற வரைபின் புள்ளியை கருத்திற் கொள்க. தரப்பட்ட வெப்பநிலையிலும் (T_4) அழுக்கத்திலும் (P_4) திண்ம அவத்தை காட்டப் பட்டுள்ளது. வளையி TC யானது, திண்மம் மற்றும் ஆவிகட்கு இடையே காணப்படுகிற திண்ம - ஆவிச் சமநிலையினைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகின்றது. வெப்பநிலையில் அதிகரிப்புடன் அல்லது அழுக்கத்தில் ஒன்றுடன் அல்லது இரண்டுடன் வளையி AT யில் குறுக்கிடப்படும் புள்ளிகள் P மற்றும் Q இனை எம்மால் கலந்துரையாடப்படுகிறது.

மாறா அழுக்கத்தில் (சாத்தியமான அளவு குறைந்த) திண்ம அவத்தை ஒன்றில் வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் ஏற்படும் விளைவை வரைபடத்திலுள்ள அம்புக்குறி காட்டுகின்றது. திரவம் உருவாக முடியாத அளவுக்கு அழுக்கமானது மிகக் குறைவாக்கப்பட்டுள்ளதால் தெளிவானதாகும். வேறுவிதமாகக் கூறினால் இது T எனப் பெயரிடப்பட்ட புள்ளிக்கு கீழாகவே நடைபெறும். வளையி AT ஐ கோடு சந்திக்கும்போது திண்மம் மற்றும் பதங்கமாக ஆரம்பிக்கிறது. புள்ளி T க்குக் கீழேயுள்ள வெப்பநிலை மற்றும் அழுக்கங்களில், தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலை மற்றும் அழுக்கங்களில், திண்மம் மட்டும் அல்லது ஆவிமட்டும் காட்டப்படுகின்றமையை நாம் பார்க்கலாம். புள்ளி T யினை ஒரு தரம் கடக்கும்போது, மாறாவெப்பநிலையில் அழுக்கத்தை அதிகரிக்கும்போது ஆவியானது திரவமாக மாற்றப்படல் நிகழ்வானது விளங்கிக்கொள்ள கூடியதாகும்.



உரு 2.5.12 அவத்தை மாற்றங்களின் கீழான பதார்த்தங்களின் நடத்தைகள்

(விளக்கங்களிற்கான உரைகளை பார்க்க.)

சாதாரண உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைப் புள்ளிகள்

சாதாரண உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைப் புள்ளிகள் என்பது அழுக்கம் 100 kPa இல் உள்ள வெப்பநிலைகள் ஆகும். அத்துடன் 100 kPa க்கு குறுக்காக வரையப்பட்ட கோடு என்பதனை அவத்தை வரைபிலிருந்து கண்டுகொள்ளமுடியும்.

நீரின் விபரமான அவத்தை வரைபடம்

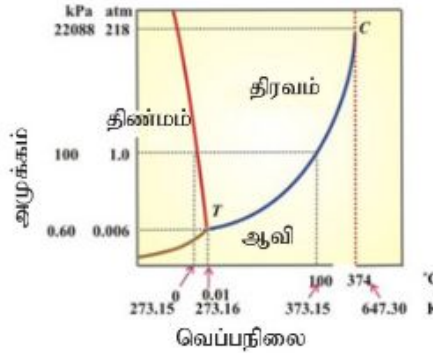
நீரின் மூம்மைப் புள்ளியானது தாழ் அழுக்கம் 611 Pa மற்றும் வெப்பநிலை 0.01 °C யில் நிகழ்வதனைக் கவனத்திற் கொள்ளவேண்டும். உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைகள் முறையே 0.00 °C யிலும் 100 °C யிலும் ஆகும். இங்கு அழுக்கம் 100 kPa ஆகும். அவதிவெப்பநிலை 374 °C மற்றும் அவதிஅழுக்கம் 201 kPa உம் ஆகும். மேற்கூறப்பட்ட தகவல்களில் முடிவுகளுக்கமைய நீரின் அவத்தை வரைபானது உரு 5.55 இல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.

குறிப்பு: நீரைப் பொறுத்த வரையில் “உயர்ந்த அழுக்கங்களில் தாழ்ந்த உருகுநிலைப்புள்ளி பெறப்படும்”

உருகுநிலைக்கு, நாம் பின்வரும் சமநிலையைக் கொள்ளலாம்.

$$\text{பனிக்கட்டி} \rightleftharpoons \text{நீர்}$$

பனிக்கட்டியானது நீரிலும் அடர்த்தி குறைந்தது. ஆகவே பனிக்கட்டியானது உருகும்போது உருவாகும் நீரின் கனவளவு சிறிதாகின்றது. அழுக்கம் அதிகரிக்கும்போது இலீச்சற்றலேயரின் தத்துவப்படி, அழுக்கத்தை மீண்டும் குறைக்குமுகமாகச் சமநிலை நகரும். திரவ நீர் உருவாக்கப்படும் ஆகவே இவ்வுயர் அழுக்கத்தில் திரவநீர் மீண்டும் உறைதல் அடைவதுடன் வெப்பநிலை குறைக்கப்படும், அத்துடன், உயர் அழுக்கங்களில் தாழ் உருகுநிலையை (உறைநிலை) ஆக்கும். மேலும் கோடு / வரைபின் சாய்வானது, திண்ம திரவங்களுக்கு இடையிலான நீரின் சமநிலையில் மறையானதாகும்.



உரு 2.5.13 நீரின் அவத்தை வரைவு

வெவ்வேறு அவத்தைகள் கருத்தில் கொள்ளப்படும்போது, அதன் அடர்த்தியில் குறிப்பிடத்தக்க வேறுபாடானது சுற்றுப்புற நிபந்தனைகளிலும் அவதிநிபந்தனைகளில் காணப்படும். உதாரணத்திற்கு

100 kPa (1 atm) அழுக்கத்தில் 0° C:

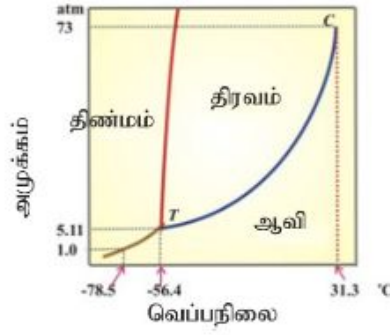
திரவ நீரின் அடர்த்தி = 1 g cm⁻³ (= 55.6 mol dm⁻³ நீரின் செறிவாகும்)

வாயுநிலை நீரின் அடர்த்தி = 2.7 × 10⁻⁴ mol dm⁻³

218 atm இல் 374° C யிலும்

வாயுநிலை நீரின் அடர்த்தி = திரவ நீரின் அடர்த்தி = 4.1 mol dm⁻³

CO₂ இல் அவத்தை வரைபு :

உரு 2.5.14 CO₂ இன் அவத்தை வரைபு

நீரின் அவத்தை வரைபுடன் ஒப்பிடும்போது, CO₂இல் அவத்தை வரைபடம் பற்றிய ஒரு சிறப்பான விடயம், அதன் முமமைப்புள்ளியானது வளிமண்டல அழுக்கத்திற்கு மேல் அமைவது மட்டுமாகும். எனவே 5.11atm க்கு குறைந்த அழுக்கத்தில் எவ்வொரு திரவ நிலை காபனீரொட்சைட்டையும் பெற்றுக்கொள்ள முடியாது என்பதாகும். அதாவது CO₂ ஆனது சாதாரணமாக உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைகளைக் காட்டுவதில்லை. இதன் கருத்தானது காபனீரொட்சைட்டானது 78 °C வெப்பநிலையில் பதங்கமாகும் என்பது மட்டுமேயாகும். இதன் காரணமாக திண்ம காபனீரொட்சைட்டானது “உலர் பனிக்கட்டி” என அறியப்படுகிறது. நீர் ஒருபோதும் திரவ காபனீரொட்சைட்டைச் சாதாரண நிபந்தனையில் பெற்றுக்கொள்ள முடியாது. திண்மம் அல்லது ஆவியாக மட்டுமே பெறலாம்.

2.6 துவித திரவ தொகுதியொன்றின் திரவ ஆவிச் சமநிலை

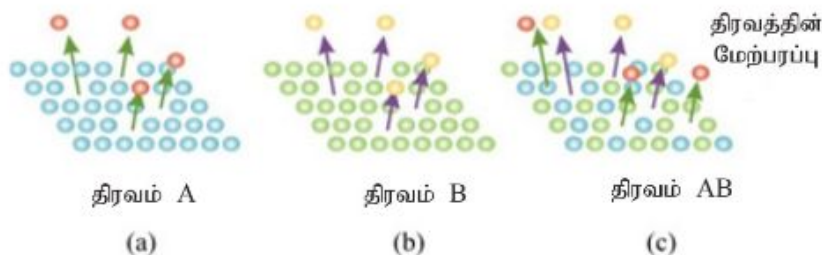
இப்பகுதியில் முதலில் ஒரு கொள்கையளவிலான எண்ணக்கருவின் உதவியுடன் ஆவிபறப்புள்ள இரு திரவங்களின் கலவையொன்றின் இயல்புகள் கலந்தாராயப்படும். இக்கலந்துரையாடலில் முற்பகுதியில் எல்லா விகிதங்களிலும் முற்றாகக் கலந்து ஒரு தனித்திரவத்தைக் கொடுக்கிற இரு திரவ வகைகள் அமைகின்றன. இத்திரவங்களில் நடத்தையை விளங்கிக்கொள்வதற்காக இலட்சியக்கலவை என்ற எண்ணக்கரு அறிமுகப்படுத்தப்படுவதுடன் இவ் இலட்சியக் கரைசல்களின் அவத்தை வரைபுகள் ஊடாக அவற்றின் இயல்புகளும் நோக்கப்படும். பின்னர் இலட்சிய மற்றும் இலட்சியமற்ற கலவைகளிற்கு இடையிலான ஒப்பீடும் அமையும்.

2.6.1 இலட்சியக் கரைசல்களின் இயல்புகள்

மிக நெருக்கமான ஒத்த திரவங்களை வைக்கும்போது முற்றாகக் கலக்கும் தகவுள்ள திரவக் கலவை ஆக்கப்படும், அவை இலட்சியத் தன்மையைப் பெருமளவு நெருங்கி அமையுமென நாம் எடுத்துக் கொள்ளலாம். எட்சேன் மற்றும் எப்ரேன், பென்சீன் மற்றும் தொலுயீன், நீர் மற்றும் மெதனோல் போன்றன இதற்கு உதாரணங்களாகும்.

மூலக்கூற்று இடைவிசைகள்

ஆவியழுக்கத்தில் கலந்துரையாடியது போன்று ஒரு தூய திரவத்தில் சக்தி கூடிய மூலக்கூறுகளில் சில திரவ மேற்பரப்பிலிருந்து தப்பிச்சென்று ஆவியாக்கப்படுவதுடன் அப்பதார்த்தம் சிறிய மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் உடையதெனின் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் கூடிய மூலக்கூறுகள் தப்பவும் கூடியனவாகும். பிற்தொரு திரவத்திற்கு இது உண்மையாகும் என்பதுடன் உரு 12.6.1 இல் இது காட்டப்படுகிறது.



உரு 2.6. A, B யும் அவை 1:1 விகிதத்தில் ஆக்கப்பட்ட திரவ கலவை AB யும்

இவ்விரு திரவங்களும் முற்றாகக் கலக்கப்படும்போது முற்றாகக் கலத்தல் நடைபெறும் எனக்கொண்டு இதன் விளைவுக் கலவையானது ஒரு இலட்சிய (சில விகிதமுறைக்கு அமைய) கலவை எனக் கூறப்படுவதுடன் உரு 2.6.1 (C) இல் விபரிக்கப்பட்டதுபோல் திரவங்களின் இருவேறு மூலக்கூறுகளும் தப்பிச் செல்வதில் மாற்றமும் அற்றன.

2.6. (C) 1:1 எனும் விகிதத்தில் இரு திரவங்களும் கலக்கப்படும்போது, தப்பிச் செல்கின்ற ஒவ்வொரு மூலக் கூறுகளின் விகிதங்களும் ஒத்தன அல்லது வேறுவிதமாகக் கூறின் ஒவ்வொரு கூறுனதும் தப்பிச் செல்கின்ற மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் ஒத்தன எனவும் நீர் பார்க்க முடியும்.

A மற்றும் B மூலக் கூறுகள் முன்பிருந்தமை போன்று தப்புவற்கான அதே போக்கினை இன்னமும் கொண்டிருக்கின்றன. (அவை தனியாகக் காணப்படும் நிலையில் போன்று) இரு A மூலக்கூறுகளின் இடைப்பட்ட கவர்ச்சிகளைப்போன்று அதேயளவு ஒரு A மூலக்கூற்றிற்கும் ஒரு B மூலக்கூற்றிற்கும் இடையில் அமையும் என நாம் விளங்கிக் கொள்ள முடியும். (விசைகளுக்கு இடையில் ஏதாவது வேறுபாடு அமையுமானால் தப்புகிற போக்கும் மாறுபடும்) இவ்விவர்புகளுடன் A மற்றும் B மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் போன்று திருத்தமாக A - A மற்றும் B - B மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயுள்ள மூலக்கூற்று இடையிலானது என நாம் விளங்கிக் கொள்ளலாம்.

கலவையாக்கலின் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

ஒரு திரவக் கலவை ஆக்கப்படும்போது, காணப்படும் மூலக்கூறு கவர்ச்சிகள் உடைக்கப்படும். அத்துடன் புதிய கவர்ச்சிகள் உருவாக்கப்படுவதும் நிகழும் இடைவிசைகளை உடைக்கச் சக்திதேவைப்படும் அதே சமயம் புதிய கவர்ச்சிகளின் உருவாக்கத்தில் அது வெளிப்படும். இக் கவர்ச்சி யாவும் சமமாயின் கலவையாக்கலின்போது வெப்பம் வெளிப்படலோ அன்றி உறிஞ்சப்படலோ அவசியமற்றது. இதிலிருந்து இரு திரவங்களின் இலட்சியக் கலவையாக்கம் பூச்சிய வெப்பவுள்ளுறைக்குரியது என கருதலாம்.

தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில், திரவம் A மற்றும் திரவம் B யினைக் கலப்பதன்மூலம் முற்றிலும் கலக்கும் தகவுடைய துவிதக்கலவை ஒன்றின் ஆக்கத்தின்போது, $f_{A-A}, f_{B-B}, f_{A-B}$ ஆகிய ஒன்றுக்கு மற்றதுடன் இடையில் அமையும் இடைவிசைகள் சமமாகவும் ($f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B}$) வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் இல்லாமல் இருப்பின் அத்தகைய கரைசல் இலட்சியக் கரைசல் எனவும் அழைக்கப்படும்.

இவ்வகையில் எட்சேனும் எப்ரேனும் கொண்ட கலவை இலட்சிய அவத்தைக்கு நெருக்கமாக அமையும். ஏனெனில் அவை ஒத்தபருமன் கொண்டிருப்பதனால் அவற்றின் மத்தியில் சமவலிமையுடைய வந்தர்வால்ஸ் விசைகள் அமையும்.

இரவோற்றின் விதி

தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் வெற்றிடமாகவுள்ள மூடிய கொள்கலனொன்றில் திரவங்கள் A, B யினைக் கலப்பதனால் ஆக்கப்படும் ஒரு துவிதக் கரைசலைக் கருதுக. போதுமான சக்தியுடைய A மற்றும் B யில் மூலக்கூறுகள் திரவமேற்பரப்புக்கு மேலுள்ள வெளியில் தப்புவதன் மூலம் ஒரு அழுக்கத்தைக் கட்டியெழுப்ப முடியுமென்பதனை நாம் அறிவோம். தொகுதியில் ஒரு இயக்க சமநிலையானது A மற்றும் B யில் ஆவியாதல் வீதமும் ஓடுங்கல்வீதமும் சமமாகவரும்போது அடையப்பெறும். மாறாவெப்ப நிலையில் இங்கு இசைவாகும் மொத்த ஆவியழுக்கம் மற்றும் ஆவியவத்தையில் அமைப்பு ஆகியவற்றின் மூலம் இவ்விவக்கச் சமநிலையானது சோதிக்கப்படக் கூடியதாகும். தாற்றனின் விதியிலிருந்து மொத்த அழுக்கமானது கூறுகளின் பகுதியழுக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும். A, B யுடன் தொடர்பான ஆவிப்பறப்பு (கொதிநிலைகள்) மற்றும் கரைசலிலுள்ள A, B யின் செறிவுகளில் ஆவியவத்தையின் அமைப்புத் தங்கியுள்ளதாகும். கூறானது, உயர் ஆவிப்பறப்பும் (தாழ்கொதிநிலை) மற்றும் கரைசலில் கூடிய செறிவும் உடையதாக அமைதல் உயர் பகுதியழுக்கத்தை ஆக்கும் போக்கினைக் காட்டும். அதாவது ஆவியவத்தையிலுள்ள ஒரு கூறின் செறிவானது அதன் பகுதியழுக்கத்தில் விகிதசமமாகவும் ($[A_g] \propto p_A$) கலவையிலுள்ள கூறு ஒன்றில் செறிவானது அதன் மூல்பின்னத்திற்கு விகிதசமமாகவும் ($[A_{(l)}] \propto x_A$) அமையும்.

A, B யை கூறுகளாக உடைய ஒரு இலட்சியக் கரைசலின் மேலே விபரிக்கப்பட்டவாறான ஆவி - திரவ சமநிலையைக் கருதுக. ஆவியாதல் வீதமும் ஒடுக்கவீதமும் சமமாக அமைவதால், நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.



r_v மற்றும் r_c என்பன முறையே கூறு A யில் ஆவியாதல் ஒடுங்கல் வீதங்களாகும். r'_v மற்றும் r'_c என்பன முறையே கூறு B யின் ஆவியாதல் மற்றும் ஒடுங்கல் வீதங்களாகும். (1) இன் கருதுவதன் மூலம் நாம் பின்வருமாறு எழுதமுடியும்.

$$r_v = k [A(l)] = k_1 x_A$$

x_A ஆனது கரைசலிலுள்ள A யின் மூல் பின்னமாகும்.

இதேபோன்று

$$r'_v = k' [A_{(g)}] = k_2 p_A$$

இங்கு p_A யானது ஆவியவத்தையில் A யின் பகுதியழுக்கமாகும்.

சமநிலையில்

$$\begin{aligned} r_v &= r'_v \\ k_2 p_A &= k_1 x_A \\ \therefore p_A &= \frac{k_1}{k_2} x_A \text{ or } \therefore p_A = k x_A \end{aligned}$$

$x_A = 1$, ஆகும்போது $p_A^0 = p_A$ யின் நிரம்பலாவி அழுக்கம்

$$\therefore k = p_A^0$$

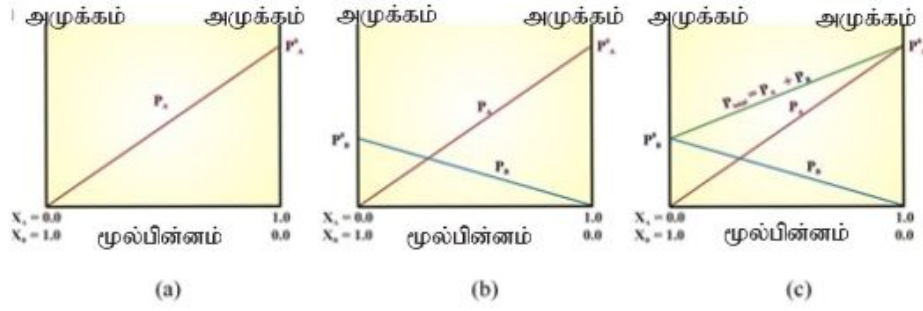
$$\therefore p_A = p_A^0 x_A$$

இதேபோன்று

$$p_B = p_B^0 x_B$$

ஆவியழுக்கம் / அமைப்பு வரைபுகள்

திரவம் A, B யின் இலட்சியக் கலவையொன்றில், மாறா வெப்பநிலையில் A யும் B யும் கலவையில் அழுக்கத்தின் தமது பங்களிப்புகளை வழங்கும். கூறு A மட்டும் தனி வெப்பத்தைக் கருதும்போது $p_A = p_A^0 x_A$ என நாம் கொள்வோம், இங்கு p_A^0 ஒரு மாறிலி இதன் விளைவாக p_A யானது x_A தங்கியுள்ள வரைபு ஒரு நேர்கோடுமென உரு 2.4 (a) இவ் காட்டப்பட்டுள்ளது. $x_A = 0$ ஆயின் $p_A = 0$ ஆகும், p_A ஆனது x_A இன் அதிகரிப்புக்கு நேர்விகிதசமானது. x_A ஆனது இருமடங்காக்கப்பட்டால், p_A இருமடங்காக்கப்படும். ஆகவே, நேர்கோடானது வரைபின் (0,0) புள்ளியினூடாகச் செல்லும். அதே நடத்தைக் கூறு B இனாலும் பின்பற்றப்படும். $p_A^0 > p_B^0$ என நாம் எடுத்துக்கொள்வோமாயின், அதாவது A யானது B யிலும் பார்க்க ஆவிப்பறப்புக் கூடியதாகும், உரு 12.6, இல் 2c இல் ஆவியழுக்கமானது அதன் அமைப்புடன் x_B மாறுகைக் காட்டப்படுகிறது. கலவையின் ஒவ்வொரு அமைப்புக்குமான மொத்த ஆவியழுக்கமானது கருதப்படும் புள்ளியிலுள்ள A மற்றும் B யின் ஆவியழுக்கங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும். உரு 12.6 (c) யில் மாறாவெப்பநிலையில் திரவங்கள் A மற்றும் B யில் இலட்சியக் கலவையின் மொத்த வரைபானது காட்டப்படுகிறது. கோடு $p_T(p_{AB})$ ஆனது A மற்றும் B யினை கூறுகளாகக் கொண்ட தொகுதியின் மொத்த ஆவியழுக்கமாறுகையைக் காட்டுகின்றது.



உரு 2.6.2 மாறா வெப்பநிலையில், இரவோற்றின் விதிக்கு அமைகின்ற ஒரு இலட்சியத் தொகுதி A, B யில் ஆவியழுக்க - அமைப்புக்கு உரிய வரைபுகளாகும். (a) கூறு A யின் ஆவியழுக்கமாறுகை கூறு (b) யின் ஆவியழுக்க மாறுகையும் உள்ளடக்கப்படுகிறது. (c) கலவையின் மொத்த ஆவியழுக்க மாறுகையைக் காட்டுகின்றது.

வெப்பநிலை (கொதிநிலைப்புள்ளி) - அமைப்பு வரைபுகள்

பின்பு கலந்துரையாடப்படுவதுபோல, மாறா அழுக்கத்தில், திரவமேற்பரப்பிலிருந்து தப்பிச்செல்லல் இலகுவானது என்பதன் கருத்தானது, ஒப்பீட்டளவில் மூலக்கூற்றின் விசைகள் நலிந்தன என்பதுடன் கொதிப்பதற்கும் ஆவியாவதற்கும் சிறிதளவு சக்தியே தேவைபடுகிறது என்பதாகும்.

ஆகவே ஒரு குறித்தவெப்பநிலையை உயர் ஆவியழுக்கத்துடன் கூடிய திரவங்கள் தாழ் கொதிநிலையுடையன. அல்லது ஆவியழுக்கத்திற்கும் கொதிநிலைப்புள்ளிக்கும் (வெப்பநிலை) உள்ள தொடர்பைப் பின்வருமாறு நாம் விளங்கிக்கொள் முடியும். தமது ஆவியழுக்கங்கள் வெளியிலுள்ள வளியழுக்கத்திற்கும் சமமாகவரும்போது திரவங்கள் கொதிக்கின்றன. ஒரு திரவமானது, தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் உயர் ஆவியழுக்கத்தைக் கொண்டமையுமானால், வெப்பநிலையில் ஒரு சிறிய அதிகரிப்பானது வெளியழுக்க மட்டத்தினை இலகுவாக அடையப் போதுமானதாகும். மற்றொருவகையில், ஆவியழுக்கம் குறைவானால், கூடிய வெப்பம்/சக்தியானது வெளியழுக்கத்தை அடையத் தேவைப்படும்.

ஆகவே, தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில் உயர் ஆவியழுக்கமுடைய திரவங்கள் தாழ்ந்த கொதிநிலையுடையன. ஒரே வெப்பநிலையில் இரு திரவங்களினால் ஒரு இலட்சியக் கரைசலாக்கப்படும்போது, எதுவொன்று உயர்ந்த ஆவியழுக்கமுடையதோ அது தாழ்கொதி நிலையுடையதாகும்.

ஒரு வெப்பநிலை (கொதிநிலைப்புள்ளி) - அமைப்பு வரைபினை அமைத்தல்

முதலில், ஆவியழுக்கம் - அமைப்பு வரைபினை மாறா வெளியழுக்கத்தில் வெப்பநிலை (கொதிநிலைப்புள்ளி) - அமைப்பு வரைபுக்கு மாற்றுவோம். இச்செயற்பாட்டானது எளிமையானது. ஆவியழுக்கம் - அமைப்புவரைபுக்கு எதிர்மாறானது, ஆதலால் என இலகுவானது சிலர் எண்ணலாம். இருந்தபோதும் கீழுள்ள சில விடயங்களைக் கருதும்வரை இது சரியான வாதம் எனக் கருதலாம்.

மாறா அழுக்கத்தில் $p_A^0 > p_B^0$ உடன் அமைகின்ற மேலே கருதப்பட்ட இலட்சியக் கரைசல் $T_{b(A)} < T_{b(B)}$ அமையும் T_b என்பது கொதிநிலையாகும். (A யானது குறைந்த கொதிநிலையுடையது).

ஒரு இலட்சியக் கரைசலில் மாறா வெப்பநிலையில் தரப்பட்ட ஒரு கூறின் பகுதியழுக்கமானது அதன் நிரம்பலாவியழுக்கத்தினதும் திரவ அவத்தையிலுள்ள அதன் மூற்பின்னத்தினதும் பெருக்கத்திற்குச் சமமாகும். இத்தொடர்பானது இரவோற்றின் விதி என அழைக்கப்படும்.

இது $p_A < p_A^0$ மற்றும் $p_B < p_B^0$ என்பது தெளிவானதாகும்.

$$p_B^0 < p_A^0$$

$$\begin{aligned}
 & \text{ஆகவே } A \text{ யின் ஆவியழுக்கத்தில் ஏற்படும் இறக்கமானது} \\
 & = p_A^0 - p = p_A^0 - p_A^0 x_A = p_A^0 (1 - x_A) \\
 & = p_A^0 x_B
 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B \text{ மற்றும் } \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = x_A$$

ஆவியவத்தையிலுள்ள ஒரு தரப்பட்ட கூறினது ஆவியழுக்கச் சார்பிறக்கமானது கரைசலிலுள்ள மற்றைய கூறின் மூல் பின்னத்திற்கு சமமாகும்.

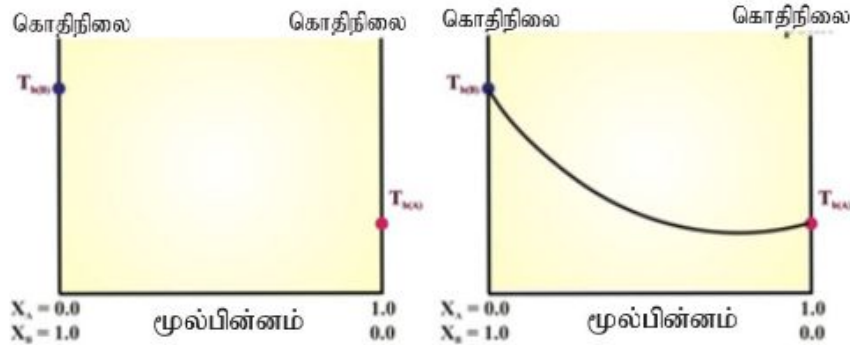
இரவோற்றின் விதியுடன் தாற்றனின் பகுதியழுக்க விதியை இணைப்பதனால் ஆவியவத்தையின் அமைப்பைத் தீர்மானிக்க முடியும். p யானது மொத்த அழுக்கமாகவும் y_A மற்றும் y_B என்பன முறையே ஆகியவற்றிலுள்ள A மற்றும் B யின் மூல் பின்னங்களாகவும் அமைந்தால் தாற்றனின் விதிப்படி

$$P_A = P_Y = (P_A + P_B) Y_A \quad p_A^0 x_A = (p_A^0 x_A + p_B^0 x_B) y_A$$

$$\therefore Y_A = \frac{p_A^0 x_A}{(p_A^0 x_A + p_B^0 x_B)} \quad \text{மற்றும்} \quad Y_B = \frac{p_B^0 x_B}{(p_A^0 x_A + p_B^0 x_B)}$$

இரவோற்றின் விதி இலட்சியக் கலவைகள் மட்டும் பிரயோகிக்கப்படும் அல்லது இலட்சியக் கலவைகள் மட்டும் இரவோற்றின் விதிக்கு அமையும்.

A மற்றும் B யில் கலவைகளுக்கு, இருபுள்ளிகளை இணைக்கிற ஒரு நேர்கோடாக அவற்றின் கொதிநிலைகள் அமையும் என சிலவேளை நீங்கள் எதிர்பார்த்து இருக்கலாம். எவ்வாறாயினும் இது ஒரு வளையியாகும். பகுதி 12.5.3 பகுதியில் திரவத்திற்கு ஆவியழுக்கமானது வெப்பநிலையில் விரைவாக அதிகரிப்பது பற்றிக் கலந்துரையாடப்பட்டவற்றை மீள கருதுவதுடன் அதனை 12.5.6 உருவில் பார்க்குக.



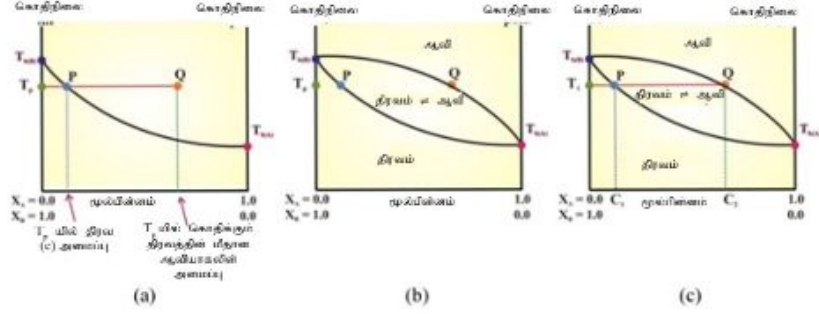
உரு 2.6.3 மாறா அழுக்கத்தில் ஒரு இலட்சியக்கலவை AB க்குரிய கொதிநிலை (வெப்பநிலை) - அமைப்பு வரைபுகளாகும். (a) கூறுகள் A மற்றும் B இன் கொதிநிலைகள் (b) கலவையின் கொதிநிலை மாற்றம்.

உரு 2.6.3 இல் காட்டப்பட்டதுபோல, முதலில் கொதிநிலைகளை உரிய அச்சுகளில் நாம் குறித்துக் கொள்ள முடியும். அத்துடன் கலவையில் ஆவியழுக்கமானது என்ற எண்ணக்கருவானது உரு 2.6.3 (b) இல் காட்டப்பட்டது போல இருபுள்ளிகளை இணைப்பதன் மூலம் கலவையில் திரவக் கூறுகளின் அமைப்புடன் காட்டப்படலாம்.

ஆவியின் அமைப்புடன் ஆவியழுக்கமானால் எவ்வாறு அமையுமென்பதனை நாம் இப்போது அறியவேண்டியுள்ளது. மாறா அழுக்கத்தில் ஒரு திரவக்கலவை கொதிக்கும்போது குறைந்த ஆவிப்பறப்புடையதனைக் கூடிய ஆவிப்பறப்புள்ள பதார்த்தம் கூடியளவு தப்புவதன் மூலம் ஆவியை ஆக்கும். இதன் கருத்து யாதெனில் தற்போதுள்ள தொகுதியில் ஆவியில் A (கூடிய ஆவிப்பறப்புள்ள

கூறு) யானது திரவத்திலும் பார்க்க உயர்விகிதத்தில் காணப்படும். இப்புள்ளி உள்ள ஆவியின் அமைப்பானது முதலில் ஒடுக்கப்படும் ஆவிமூலம் மதிப்பிடலாம் / தீர்மானிக்கப்படலாம். அத்துடன் அதனைப் பகுப்பாயலாம். உரு 2.6.4 (a) இல் உள்ள வரைபடத்தில் குறிக்கப்பட்டுள்ள புள்ளி P யை கருதுக. புள்ளி P யில் உள்ள திரவம் வெப்பநிலை T_p யில் கொதிக்கிறது. அத்துடன் T_p யுடன் தொடர்புடைய ஆவியின் அமைப்பானது P மற்றும் T_p ஊடாக ஒரு கிடைக்கோட்டினை வரைபுபடுத்துதன் மூலம் பெறப்படலாம். மற்றும் ஆவியில் அப்புள்ளியானது Q என குறிக்கப்படும்.

திரவத்தின் வெவ்வேறு அமைப்புக்களுடன் திரவக்கலவை தொடர்பான பயிற்சியினை மீளவும் மேற்கொள்வதுடன், உரு 2.6 (b) யின் காட்டப்பட்டுள்ளவாறு ஆவியின் ஆவியழுக்க மாறுகை இரண்டாவது வளையியாக வரைபுபடுத்தலாம். இரு கோடுகளுக்கும் இடைப்பட்ட பகுதியானது திரவம் மற்றும் ஆவிக்கு இடையிலான சமநிலையை உள்ளடக்கிவிருப்பதனை நாம் காணமுடியும்.



உரு 2.46 (a) மாறா அழுக்கத்தில் ஒரு இலட்சிய கலவை AB க்குரிய கொதிநிலை (வெப்பநிலை) அமைப்பு வரைபுகளாகும். (a) அமைப்பு C_1 உடைய ஒரு தெரிந்தெடுக்கப்பட்ட கலவை அமைப்புடன் கொதிநிலை மாறுகை காட்டப்படுகிறது. இது T_p யில் கொதிக்கிறது. கோடு T_p P யின் புறநீட்டலானது புள்ளி P யிலுள்ள ஆவியின் அமைப்பைத் தருகிறது. (b) கொதிநிலையிலுள்ள ஆவியின் மாறுகையுடன் அதற்குள் அடங்கும் திரவம் - ஆவி சமநிலையானது இங்கு வெளிக்காட்டப்பட்டுள்ளது. (c) புள்ளி Q உடன் தொடர்புடைய திரவத்தின் அமைப்பானது C_2 இல் காணப்படுகிறது.

உரு 2.46 (b) இல் விபரிக்கப்பட்டதுபோன்று, ஒரு திரவக்கலவையானது அது கொதிக்கின்ற வெப்பநிலையை நாம் கூற முடிவதுடன் கொதிக்கிற திரவத்தின் மீதுள்ள ஆவியின் அமைப்பையும் அறியலாம். உதாரணமாக, உரு 2.46 (c) யில் வெப்பநிலை T_1 இல் கொதிக்கின்ற திரவத்தின் மீதுள்ள ஆவிகொண்டுள்ள அமைப்பு C_1 உம் ஆகும். இதேபோன்று, மீண்டும் மேற்கொள்வதன் மூலம் திரவ அமைப்பு வளையில் ஏனைய அமைப்புகளுக்குரிய கொதிநிலைகளை தீர்மானிக்கமுடியும் அத்துடன் இதிலிருந்து அத்திரவ அமைப்புடன் உள்ள ஆவி அமைப்புகளையும் மதிப்பிட முடியும்.

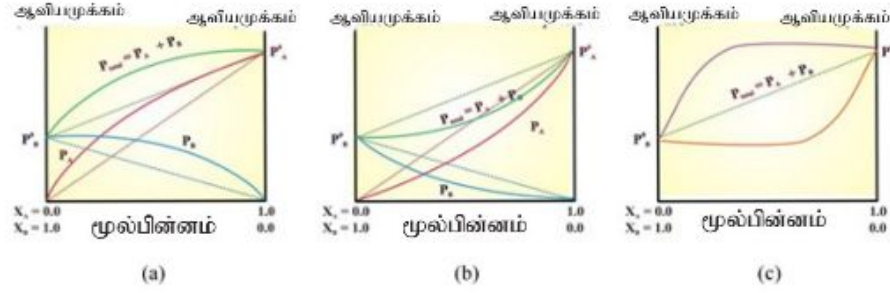
இந்நடத்தையானது கலவையொன்றிலுள்ள திரவங்களை காய்ச்சி வடித்தல்/பகுதிபட காய்ச்சி வடித்ததால் பிரித்தறிய உதவியாகும். இதனைப் பற்றிய விபரங்களை பிறிதோர் பகுதியில் கலந்துரையாடலாம். இதன் பிரயோகத்தை கலந்துரையாட முன்பு இரவோற்றின் விதியிலிருந்து விலகல்களைக் காட்டுகின்ற சில தொகுதிகளின் இயல்புகளை பார்க்கலாம்.

திரவங்களின் இலட்சிய மற்ற கலவைகள்

இரவோற்றின் விதிக்கமைய ஒழுகாத திரவ கலவையானது இலட்சியமற்ற திரவக் கலவை என அழைக்கப்படும். உதாரணமாக A மற்றும் B கூறுகளாக உள்ள கலவையொன்றை ஆக்குமெனில்

இத்தொகுதியின் மூலக்கூற்று இவ்விசைகள் சமமற்றதெனின் இலட்சியக் கலவையொன்றின் அவதானிப்புக்களிலிருந்து இத்தொகுதி முரண்படும். ஆகவே ஒரு இலட்சியமற்ற கலவையொன்றின் கூறுகள் A மற்றும் B, அத்துடன் $f_{A-A} \neq f_{B-B} \neq f_{A-B}$ ஆகும். அத்துடன் கலவைக்கு ஒரு வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் உண்டு. ஆகவே கலவையின் மூலக்கூறுகள் தப்பிச்செல்லும் போக்கானது தூய திரவங்களை போன்றதாகும்.

இலட்சியமற்ற கலவைகளின் ஆவியழுக்கம் - அழுக்க வரைபுகள் நாம் அறிந்த வகையில் ஒரு இலட்சிய கரைசல்கள் இரவோற்றின் விதிக்கு அமைவதுடன் அமைப்பானது (திரவநிலை) மாறா வெப்பநிலையில் ஆவியழுக்கத்தில் தங்கியுள்ளதுடன் இதன் விளைவாக உரு 12.6.2 (a) இல் காட்டியவாறு நேர்கோடாக அமையும், இங்கு $p_A^0 > p_B^0$ A யானது ஆவிப்பறப்புக் கூடியவொன்றாகும்.



உரு 2.47 மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு இலட்சியக்கலவை A, B க்குரிய ஆவியழுக்க - அமைப்பு வரைபுகள் (a) இரவோற்றின் விதிக்கு நேர்விலகல் அத்துடன் (b) இரவோற்றின் எதிர்விலகல் உடையது. (c) கூடியளவு நேர் மற்றும் எதிர்விலகல் உடைய கலவைக்குரியது.

இரவோற்றின் விதியின் நேர் விலகல்கள்

மாறா வெப்பநிலையில் $f_{A-B} < f_{A-A}$ அத்துடன் f_{B-B} , உடைய இரு கூறுகள் A மற்றும் B ஆக்கப்படும் சிலகலவைகள் தூய திரவங்களில் இருப்பதனைவிட A, B க்கு இடையிலான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் குறைவாகும். ஆகவே, இலட்சியக் கலவையை விட இவ்வகையில் மூலக்கூறுகள் தப்பும் போக்கானது உயர்வாகும். ஆகவே $p_A > p_A^0 x_A$ மற்றும்

இவ்விளைவாக $p_{AB} > p_A^0 x_A$ அத்துடன் $p_B > p_B^0 x_B$)

இவ்விளைவாக $p_{AB} > p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$)

இதிலிருந்து கருதக்கூடிய கலவையின் மொத்த ஆவியழுக்கமானது இலட்சியக் கலவையை விட உயர்வானதாகும். $p_{AB} > p_{AB}^0$ (இலட்சிய)

இவ்வகையான கலவைகள் அல்லது கரைசல்கள் இரவோற்றின் விதிக்கு நேர்விலகல்களை வெளிப்படுத்துவன எனப்படும். இரவோற்றின் விதியிலிருந்து நேர்விலகல்களைக் காட்டுகின்ற கலவைகளின் ஆவியழுக்கமானது எதிர்பார்க்கப்படும் இலட்சியக் கலவையினை விட எப்போதும் உயர்வாகும். ஆகவே உரு 2.47 (a) இல் காட்டப்படுவதனைபோல், இலட்சியக் கோட்டினை விட மேன்முகமாக வளைந்த ஆவியழுக்க - அழுக்க வளையி ஆகும். இக்கலவைகளின் ஆவியழுக்கமானது இலட்சியக் கரைசலிலும் உயர்வாகும், இதனால் தூயதிரவங்களில் அவை அமைவதனைவிட இலகுவாக மூலக்கூறுகள் இங்கு உள்ளடக்கப்பட்டு மிக இலகுவாக வெளிப்படுத்தப்படுகிறது எனக் கருதப்படுகிறது. மூலக்கூறுகள் A மற்றும் B க்கு இடையிலான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் தூய திரவங்களை விடக் குறைவானது இதனால் திரவங்களை கலக்கும்போது A-A மற்றும் B-B க்கு இடையிலான உண்மையான இடைவிசைகள் உடைக்கப்படுவதற்கு உறிஞ்சப்படுவதனைவிடக் குறைந்த வெப்பமே வெளிப்படும். ஆகவே, இத்திரவங்கள் கலக்கப்படும்போது வெப்பமானது உறிஞ்சப்படுகிறது. இதனால் கலக்கப்படும்போது வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் அகவெப்பத்திற்குரியது. இவ்வளையியின் வழியே தூய A யில் ஆவி அழுக்கம் $p_A^0 > p_B^0$ ஆகும்வரை எல்லா இடங்களிலும் ஆவியழுக்கம் உயர்வாக இருப்பதனை நாம் பார்க்க முடியும். இதுபோன்ற சிறிதளவு விலகல் அமையும் வகைகளில் இலட்சியக் கலவைகளை போன்று அமையும் நடத்தைகள் ஒத்தனவாக, காய்ச்சிவடித்தல்களைப் பொறுத்தவரை கருதப்படும், ஆனால் சில திரவங்களில் கலவைகள் இரவோற்றின் விதிக்குக் கூடியளவு நேர்விலகல்களைக் காட்டும்போது இவ்வகையான கலவைகளில் உரு 2.47 (c) காட்டப்பட்டுள்ளது போன்று சிதைத்துவிடும். உதாரணமாக இவ்வகையான ஒரு கலவையே எதனோல் மற்றும் நீருக்குரியது, இது உயர்ந்த சிதைவடையும் வளையியினை உருவாக்குவதுடன் 95.6 % திணிவுப்படி எதனோலைக் கலக்கும்போது மிக உயர்ந்த ஆவியழுக்கத்தையும் கொண்டிருக்கும்.

இரவோற்றின் விதியிலிருந்தான எதிர்விலகல்கள்

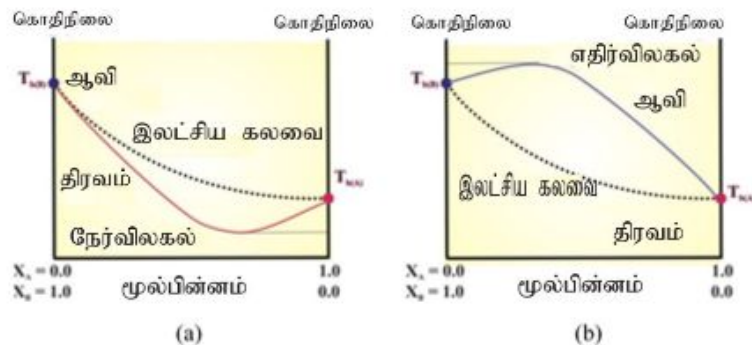
மாறா வெப்பநிலையில் $f_{A-B} > f_{A-A}$ மற்றும் f_{B-B} ஆக உள்ள கூறுகள் A மற்றும் B யினால் உருவாக்கப்படும் சில கலவைகள் இலட்சிய வகையினை விட மூலக்கூறுகள் தப்பும் போக்கு குறைந்தளவு காணப்படுவையாகும். நாம் உருவாக்கக் கூடிய ஒரு இலட்சியக் கரைசல் வரைபை விட மூலக்கூறுகள் கலவையிலிருந்து உடைந்து விலகும். தகவு குறைந்தளவில் இலகுவாகும். அதாவது மூலக்கூறுகள் கலவையிலிருந்து உடைந்து விலகல் தூய திரவத்திலிருந்து நாம் செய்வதனை விடக் குறைந்தளவு இலகுவாகும். மூலாதாரமான திரவங்களை விட வலிமையான புதுவிசைகள் கலவையில் உருவாக்கப்படுகின்றன.

ஆகவே $p_A < p_A^0 x_A$ அத்துடன் $p_B > p_B^0 x_B$ இதன் விளைவால் $p_{AB} < (p_A^0 x_A + p_B^0 x_B)$

இதனால் கருதப்படுவது ஒரு இலட்சியக் கலவையினை விட மொத்த ஆவியழுக்கம் குறைவானதாகும். $p_{AB} < p_{AB(\text{இலட்சிய})}$

இவ்வகைக் கலவைகள் அல்லது கரைசல்கள் இரவோற்றின் விதியிலிருந்து எதிர்விலகல்களை வெளிப்படுத்துவன எனப்படும்.

இரவோற்றின் விதியிலிருந்து எதிர் விலகல் காட்டுகின்ற கலவைகளில், கலவையின் ஆவியழுக்கம் எப்போதும் இலட்சியக் கலவையினைவிடக் குறைந்தது என எதிர்பார்க்கப்படும். ஆகவே ஆவியழுக்கம் - அமைப்பு வளையிகளில் இலட்சியக் கோட்டிலிருந்து கீழ்நோக்கிய வளைந்த வரைபாக உரு 12.6.5 (b) இல் காட்டப்படுகிறது A யின் தூயஆவியழுக்கம் $p_A^0 > p_B^0$ ஆகும் வரை எல்லா இடங்களிலும் இவ்வளையி வழியே உயர்ந்த ஆவியழுக்கமும் அத்துடன் ஒரு இழிவினையும் நாம் காணமுடியும். இவ்வகைக் கலவைகளை உருவாக்கக் கூடிய திரவங்களைக் கலக்கும்போது வெப்பம் வெளிப்படும். ஏனென்றால் மூலாதாரத்தைவிட வலிமை குறைந்தன உடைக்கப்பட்ட புதிய வலிமையான பிணைப்புகள் ஆக்கப்படுவதால் வெப்பம் வெளிப்படும். உதாரணத்திற்கு நீரும் நைத்திரிக்கமிலமும் கலக்கப்படும்போது கூடியளவு வெப்பம் வெளிப்படுத்தப்படும். ஏனெனில் NO_3^- மற்றும் H_3O^+ அயன் இனங்கள் உருவாகின்றன. (உரு 12.6.5 (b)) இரவோற்றின் விதியிலிருந்து நேர்விலகலுக்குரிய ஒரு கலவையானது ஓர் உயர் ஆவியழுக்கம் உடையது. இதன் காரணமாக இது ஒரு தாழ்கொதிநிலையுடையது இதன் மூலக்கூறுகள் இலகுவாகத் தப்பிச் செல்கின்றன அத்துடன் மூலக்கூற்றுவிசைகளை முற்றாக மீறுவதற்கு கலவையைப் பெருமளவு வெப்பமாக்க வேண்டியதில்லை. ஆகவே உரு 12.6.6 (a) இல் காட்டியவாறு A அல்லது B அல்லது இரண்டினதும் கொதிநிலைகளை விடத் தாழ்ந்த பெறுமதியை விடக் குறைந்த கொதிநிலையுடைய ஒரு கலவையைக் கொதிநிலை அமைப்புவரைபில் கொண்டிருக்கும். உதாரணத்திற்கு, எதனோல் மற்றும் நீர் கலவையில், திணிவுப்படி 95.6 % எதனோலைக் கொண்ட இழிவுக்கொதிநிலைக் கலவையைக் கொண்டுள்ளது. இக்கலவையின் கொதிநிலை 78.2°C இத்துடன் ஒப்பிடுகையில் ஒரு எதனோலின் கொதிநிலை 78.5°C மற்றும் நீருக்கு 100°C ஆகும்.



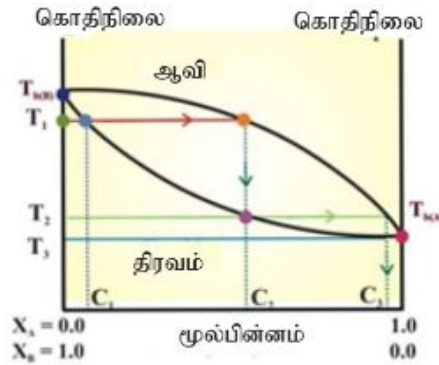
உரு 2.48 மாறா வெப்பநிலையை இலட்சியமற்ற கலவை A, B யின் கொதிநிலை அமைப்பு வரைபுகள் (a) இரவோற்றின் விதியிலிருந்து நேர்விலகல் அத்துடன் (b) இரவோற்றின் விதியிலிருந்து எதிர்விலகல்.

இரவோற்றின் விதியிலிருந்து மாறா விலகல்களைக் காட்டும் கலவை வகைகளில், தூய திரவங்களையும் விட, ஆவியை ஆக்குவதற்கு மூலக்கூறுகள் உடைந்து செல்வதானது கடினமானதாகும். ஆகவே மேலேயுள்ள கலவைகளின் கொதிநிலைகள் தூயதிரவங்கள்

இரண்டினையும் விடக் கூடிய கொதிநிலையினைக் கொண்டமையும். ஏனெனில் கலவையிலுள்ள வலிமையான கவர்ச்சிகளை உடைப்பதற்கு மேலதிக வெப்பம் தேவைப்படுகிறது. ஆகவே அமைப்புடன் கொதிநிலையின் மாறுகையில் தூய A மற்றும் B யின் கொதிநிலைகளை விட ஒப்பும்போது உயர்வான ஒரு புள்ளியூடாகச் செல்வதனை உரு 2.48 (b) இல் காட்டப்படுகிறது. உதாரணத்திற்கு நைத்திரிக்கமில் மற்றும் நீரின் கலவையானது ஒரு உயர்வுக் கொதிப்புள்ளி 120.5°C ன் உடையது, இங்கு இக்கலவை 68% நைத்திரிக் அமிலத்தைத் திணிவுப்படி கொண்டது. இதனைத் தூய நைத்திரிக் அமிலத்தில் கொதிநிலை (86°C) மற்றும் நீருக்கு (100°C) உடன் ஒப்பிடலாம். முன்பு விபரிக்கப்பட்டது போல, புதிய அயன் இடைக்கவர்ச்சிகளின் பிரசன்னத்தால் கொதிநிலைப்புள்ளியில் பெருவேறுபாட்டினைக் காட்டுவதனை காணலாம்.

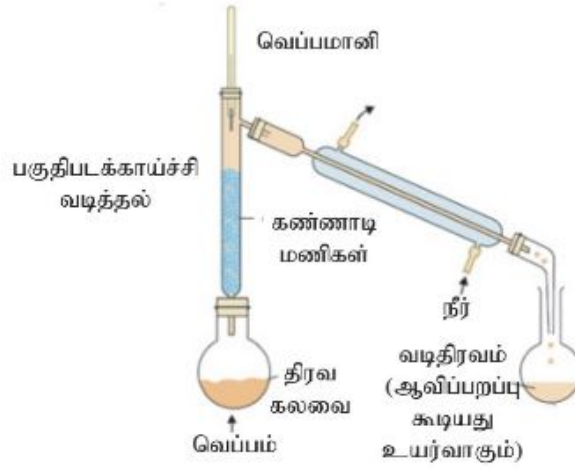
பகுதிபடக் காய்ச்சி வடிப்பு

உரு 2.44 (c) இனைக்கருதுக, திரவத்தின் அமைப்பு C_1 உடன் தொடர்பான ஆவி சேகரிக்கப்பட்டதென எடுத்துக்கொள்க. அத்துடன் இதனை ஒடுக்குவதன் மூலம் ஒரு புதிய திரவக்கலவை C_2 பெறப்படும் எனவும் இதனை மீண்டும் கொதிக்கவைப்பதாகவும் கருதுக. இத்திரவத்தின் புதிய கொதிநிலை T_2 அத்துடன் உரு 2.49 இல் காட்டியவாறு இதன்மீதுள்ள ஆவியில் அமைப்பு C_3 உம் ஆகும். அமைப்பு C_3 உடைய ஆவியானது தூயதிரவத்திற்கு நெருங்கியமைவதனை நாம் காணலாம். எனவே, இச்செயற்பாடு ஆவியினை ஒடுங்குதல் பெறப்படும் விளைவான திரவத்தைக் கொதிக்கவிடல் என்பதனை மீள் மீள் செய்வதன் மூலம் இறுதியில் தூய A யினைப் பெறமுடியும். இச்செயற்பாட்டின் அடிப்படையான தொழில்நுட்பம் பகுதிபடக் காய்ச்சிவடித்தல் என அழைக்கப்படுவதுடன் திரவக்கலவைகளில் தூய கூறுகளை பிரித்தெடுப்பதற்கு இது மிகப் பயனுடையதாகும்.



உரு 2.49 பகுதிபடக்காய்ச்சிவடித்தல் எண்ணக்கரு

உரு 2.49 இல் விபரிக்கப்பட்ட ஒடுங்குதல் அத்துடன் மீள் கொதிக்க வைத்தல் செயற்பாட்டை நாம் தொடர்வோமானால் திரவம் C_3 இன் மீள்கொதித்தலானது ஆவிப்பறப்புக் கூடுதலாக அமைகிற கூறு A யின் அளவு அதிகளவுடைய ஆவியைத் தருவதுடன் மாறாக தூய B யினைக் கூடுதலாகக் கொண்டமையும் திரவத்தையும் இங்கு பெறமுடியும். ஆகவே அடுத்தடுத்த கொதித்தல் - ஒடுங்கல் - மீள்கொதித்தல் செயற்பாடுகள் மூலம் **ஆவிப்பறப்பு கூடிய கூறினை திரவக்கலவையிலிருந்து வேறுப்படுத்திப்** பெறமுடியுமென்பதை நாம் கவனத்திற் கொள்ள முடியும். எவ்வாறாயினும், இச்செயற்பாட்டினை மீள் மேற்கொள்வது உண்மையில் நேரத்தைக் கூடுதலாக நுகர்வதாகவும் அதாவது நேரம் தேவைப்படுவதாகவும் அமைவதுடன் உயர் கொதிநிலையடையக் கூறினை எவ்வாறு பெறலாம் என்பதில் தெளிவற்றதொன்றாக மாறவும் உள்ளது. இத்தடையினை தாண்டி ஆவியாதல் மற்றும் மீள்கொதித்தல் தன்னிச்சையாக நடைபெறுவதற்குப் பகுதிபடக் காய்ச்சிவடிப்பு நிரல்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.



உரு 2.50 பகுதிபடக் காய்ச்சி வடிக்கும் நிரலை உடைய பகுதிபடக்காய்ச்சி வடித்தலுக்கான முழு உபகரண அமைப்புக்கான ஒரு வரைபடம்

இப்பகுதிபடக்காய்ச்சி வடிப்பானது, ஆவிஒடுங்குவதற்கு வசதியாக, கூர்முனைகள் இணைந்த நிரலின் சுவர்கள் அல்லது கண்ணாடி மணிகளால் நிரப்பப்பட்டதாக அமைந்துள்ளது. இக்கண்ணாடி மணிகள் அல்லது கூர்முனைச் சுவர்கள் உட்புறத்தில் பரப்பை அதிகரித்து, நிரலின் உட்பகுதியில் இயன்றளவு கூடிய தொடர்பைக் கொடுப்பதன் மூலம் திரவம் கீழ்நோக்கி வருவதற்கும் சூடான ஆவிமேலுயர்ந்து பெறுவதற்கும் வழிவகுப்பதனால் வினைத்திறன் கூடிய கொதித்தல் - ஒடுங்கற் சக்கரங்கள் அமைகின்றன. பகுதிபடவடிப்பு நிரலின் வெளிச்செல்லற் பகுதியில் ஒரு வெப்பமாக்கிக் குமிழ் மிகச்சரியாக வைக்கப்பட்டிருப்பதுடன் திரவமானது நீர் - குளிர்ச்சியாக்கி ஒடுக்கியுடனும் இணைக்கப்பட்டிருக்கும். அமைப்பு C_1 உடைய ஒரு கலவையில் கொதிப்பைக் கருதுக.

ஆவியைப் பகுப்பாய்தல்

நாம் அறிந்தது போன்று கொதிக்கும் திரவத்தின்மீதுள்ள ஆவியானது குறைந்த கொதிநிலையுடைய, ஆவிப்பறப்புக் கூடிய கூறினைக் கூடுதலாக உடையதும் (உரு 12.6.7) அமைப்பு C_2 உம் உடையதுமாகும். கொதிக்கும் திரவத்தின் மீது உருவாக்கப்படும் ஆவியானது தனித்து நிரலின் வழியே மேல்நோக்கிச் செல்ல ஆரம்பிப்பதுடன், அது ஒடுங்கப்போதுமான குறைந்த வெப்பநிலையுடைய ஒரு உயரத்தையும் முடிவில் அடையும். இது கண்ணாடி மணிகள்மீது அல்லது கூர்முனைகள் மீது அல்லது உள்ளே ஒரு திரவத்தையும் அளிக்கும். இத்திரவத்தின் அமைப்புத் தொடர்ந்து C_2 ஆகும். ஒருதரம் ஆவிஒடுக்கப்படும்போது, அது நிரலின் வழியே தனித்து திரவாக வீழ்ச்சியுறத் தொடங்குவதுடன் மேலெடுத்துச் செல்கிற புதிய சூடான ஆவியுடனும் தொடர்புறும் தற்போது வீழ்கின்ற திரவமானது மேலெழும் சூடான ஆவியுடன் கலப்படுன் அது மீள்கொதித்தலுக்கு இது காரணமாகிறது.

ஆவியின் அமைப்புத் தற்போது C_3 எனக் கொள்க. மேலே விபரிக்கப்பட்டதுபோன்று, மீண்டும் புதிய ஆவியானது மேலேநோக்கி, நிரலில் ஒடுங்குவதற்குப் போதுமான வெப்பநிலையைப் பெறும்வரை நகரும். தன்னிச்சையாக மீளவும் இச்செயற்பாடு முழுமையாக நடைபெறும். ஆவி திரவமாக ஒடுங்குன்ற ஒவ்வொரு நேரமும், இத்திரவமானது நிரலில் கீழ்நோக்கி வீழ்வதற்கு ஆரம்பிப்பதனை நாம் பார்க்க முடிவதுடன் உருவாக்கப்படும் ஆவிப்பறப்பு கூடிய கூறு A யினைக் கூடியதாகக் கொண்ட சூடான ஆவியினால் மீண்டும் இத்திரவம் கொதிக்கும் என்பதனையும் நோக்கலாம். இருதிரவங்களின் கொதிநிலைகள் மிகவும் நெருங்கியன எனின் எமக்கு நீண்ட பகுதிபடல் நிரல் தேவைப்படும்.

திரவத்தினைப் பகுத்தாய்தல்

ஆவியின் கொதிநிலை குறைந்த கூறு A செறிந்து செல்வது போன்று குடுவையில் எஞ்சிய திரவத்தில் மற்றைய கூறு B யானது கூடுதலாகப் பெறப்படும். கொதித்தல் மற்றும் ஒடுங்கற் செற்பாடுகள் மீள மீள நடைபெறுவதன் மூலம் ஒடுங்கலும் ஒடுக்கப்பட்ட திரவமானது தொடர்ச்சியாக நிரலின்வழியே ஒடுங்குவதும், மேலெழும் ஆவியினால் மீள கொதித்தலும் ஒவ்வொரு மீள்கொதித்தல் மூலமும் ஆவிப்பறப்புக் கூடிய கூறினால் அது செறிவடைவதும் அமையும்

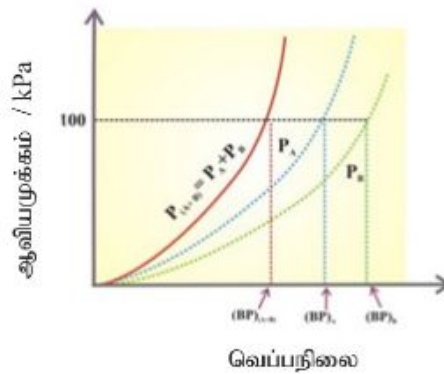
ஆகவே, நிரலின் மேற்பகுதியினால் கூறு A யானது வெளிப்படும் ஒடுக்கியூடாகச் செல்கின்ற நேரங்களில் குடுவையிலுள்ள திரவமானது B யினால் செறிவடையும். வெப்பநிலையை கவனமாக கட்டுப்படுத்துவதன் மூலம், கூறு A (கொதிநிலை குறைந்தது) சேகரிக்கப்படுகின்ற குடுவையிலும் B யானது ஆரம்பக் குடுவையிலும் கொண்டதாக ஒரு துவிதக் கரைசல் வேறாக்கப்படும்.

2.6.2 கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவத் தொகுதிகள்

தரப்பட்ட ஒரு வெப்ப அழுக்க நிலையில் கலக்கும் தகவற்ற திரவங்கள் எனப்படுவன தமக்குள் கலந்து ஒரு தனி அவத்தையைக் கொண்ட கலவையைக் கொடுப்பதில்லை. எண்ணெய் மற்றும் நீர் என்பன இதற்கு ஒரு உதாரணம், தவிர எண்ணெய் ஆனது நீரின்மீது மிதக்கும். ஆகவே, முற்றிலும் கலக்கும் தகவற்ற இருதிரவங்களை ஒன்றுடன் ஒன்று கலக்கும்போது அவை இரு படைகளாக பிரிந்து அடர்த்தி கூடியது கீழேயும் அதன் மீது அடர்த்தி குறைந்ததும் மிதக்கும் எனவும் நாம் விளங்கிக்கொள்ள முடியும். இத்தகைய வகைகளில், திரவங்கள் ஒரு மூடியகொள்கலத்தில் நிலையான நிபந்தனையில் அமையும்போது, அத்திரவ மூலக்கூறுகள் இடையே எதுவிதமான இடைத்தாக்கங்களும் இல்லை என்பதுடன் எளிமையான கூறின் தொகுதியின் ஆவியழுக்கமானது மேலே மிதப்பதன் ஆவியழுக்கமாக அமையும் ஏனென்றால் அடியில் உள்ள திரவமானது மேற்செல்வதற்கு ஒரு வழியும் இல்லையெனவும் நாம் யோசிக்கலாம்.

ஆகவே, கலவையானது கலக்கப்படுகின்றது அல்லது நிலைத்த நிலையானது குழப்பப்படுகின்றபோது, இரு திரவங்களும் துளிகளாக உடைக்கப்படும். ஆகவே மேலேயுள்ள திரவப்படையானது கீழே அமைவதற்கு மாற்றாக ஆவிப்பறப்பு அடைவதில்லை. இருந்தபோதும் அது சமநிலையை அடைவதும் மெதுவாக்கப்படும். ஆகவே, எவ்வொரு நேரத்திலும் மேற்பரப்பில் இரு திரவங்களினதும் துளிகள் காணப்படுவதால் கலவையில் முழுமையான ஆவியழுக்கத்திற்கு இருதிரவங்களும் பங்களிப்புச் செய்வனவாகும். இவ்வகையில் திரவங்கள் இரண்டினதும் மூலக்கூறுகள் வாயுநிலையுள்ள அவற்றின் மூலக் கூறுகளுடன் முறையே சமநிலையில் அமையும் என எடுத்துக்கொள்ளல் விரும்பத்தக்கது என்பதுடன் அவை இரண்டும் தொகுதியில் மொத்த ஆவியழுக்கத்திற்கு பங்களிப்பு செய்கின்றதெனவும் கொள்ளலாம். கூறுகள் A மற்றும் B எனக் கருதும்போது கூறுகள் இரண்டினதும் தொகுதியின் மீதான மொத்த ஆவியழுக்கத்திற்குப் பங்களிப்புச் செய்யும் என்க. ஆகவே கூறுகளின் பகுதியழுக்கங்களில் கூட்டுதொகையானது தொகுதியின் கொள்ள அழுக்கத்திற்குமாகும்.

என்பதுடன் தொகுதியில் கூறுகள் A, B யும் ஆகக் கொள்ளப்படும்.



உரு 2.51 முற்றிலும் கலக்கும் தகவற்ற திரவ - திரவ தொகுதியில் ஆவியழுக்க மாறல்

இரு திரவங்களும் கலக்காதுவிடின் 2.51 இல் காட்டப்பட்டபோது வெப்பநிலையுடன் அவை இரண்டினதும் ஆவியழுக்கங்களில் மாற்றமானது ஒன்றுடன் ஒன்று தங்காது சுயமானதாக அமையும். நாம் அவற்றின் பகுதியழுக்கப் பெறுமானங்களைக் கூட்டிப் பெறப்படும் 100 kPa இல், வெட்டும்போது பெறப்படும் புள்ளியானது, தூய மற்றும் தூய A, B ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடும்போது குறைந்த கொதிநிலையைக் காட்டுகிறது. ஆகவே இத்தகைய கலக்கும் தகவற்திரவங்களின் கலவைக்குரிய வகைகளில் முக்கியமாகக் கவனிக்கவேண்டியது யாதெனின் கலவையில் கொதிநிலையானது தூய கூறுகள் இரண்டினதும் கொதிநிலைகளை விடக் குறைவானதென்பதாகும்.

இத்தத்துவமானது வெப்பத்திற்கு உணர்திறனுடைய சேர்வைகளின் தூய்மையாக்கலிற்கு மிகவும் பயனுடையது, குறிப்பாகத் தமது கொதிநிலை வெப்பநிலைகளில் பிரிகை அடைவதற்காகும். தாழ்வெப்பநிலையில் கொதிக்கிற கலவைகளின் உயர் கொதிநிலையுடைய சேர்வைகளின் கூறுகளைக் கொதிநீராவி காய்ச்சிவடிப்பதன் மூலம் பிரித்தெடுப்பதற்குப் பயன்படுத்தல் இலகுவானதாகும். உதாரணமாக பீனைல் அமைன் தனது சாதாரண கொதிநிலை (184°C) யில் விரைவாக ஓட்சியேற்றப்படும். எவ்வாறாயினும் பீனைல் அமைன் - நீர்க் கலவையானது 100°C யிலும் குறைந்த வெப்பநிலையில் கொதிக்கின்றது. உரு 12.7 இன் மூலம் பின்வருமாறு கலவையினைப் பிரிக்கலாம் என விளங்கிக்கொள்ளலாம், 98°C தூய திரவங்களில் நிரம்பலாவி யமுக்கங்களும் பின்வருமாறு :

பீனைல் அமைகள் 7.07 kPa

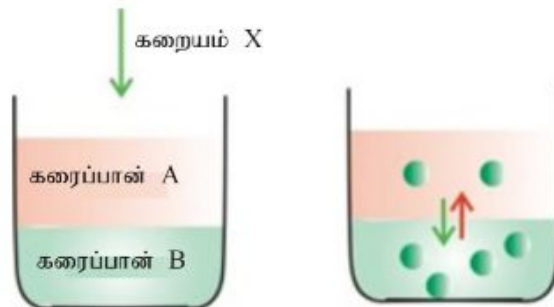
நீர் 94.30 kPa

கலவையின் மொத்த ஆவியமுக்கமானது இவ்விரண்டினதும் கூட்டுத்தொகை 101.37 kPa ஆகும். இது சாதாரண வெளியமுக்கத்திலும் சிறிது உயர்வாகும். ஆகவே இத்தொகுதியானது 98°C சிறிது குறைவான வெப்பநிலையில் கொதிக்கும், இது தூய நீரின் கொதிநிலையிலும் (100°C) குறைவானது அத்துடன் தூய பீனைல் அமைனின் கொதிநிலை (184°C) யிலும் மிகக் குறைவானதாகும்.

ஆகவே கலவையிலிருந்து இச்சேர்வையைக் கொதிநீராவிக் காய்ச்சிவடித்தலினால் தனியாக்கல் மிகச் சுலபமாக மேற்கொள்ளக் கூடியதாகும். அத்துடன் உரு 12.7.2 இல் இத்தொழில்நுட்பத்திற்கான அமைப்பின் வரைபடங்கள் காட்டப்பட்டுள்ளது. இச்செயல்முறையில் கொதிநீராவியானது தொடர்ச்சியாகச் சூடாக்கப்பட்ட கலவையூடாகச் செலுத்தப்படுவதுடன் வெளிப்படும் ஆவியானது நீர் - குளிர்ச்சியாக்கல் ஒடுக்கி மூலம் ஒடுக்கப்படும், ஆதலால் தூயகூறின் ஒடுக்கப்பட்ட ஆவியானது ஒரு கொள்கலத்தில் சேகரிக்கப்படும். கொதிநீராவி காய்ச்சிவடிப்பு நுட்பம் ஒரு பதார்த்தம் வேறாக்கப்படல் / தூய்மையாக்கலுக்குப் பயனுடையது என்றபோதும் அப்பதார்த்தமானது நீருடன் கலக்கும் தகவற்றது அல்லது நீரில் கரையாதது, உயர் மூலக்கூற்றுத் திணிவுடையது, சுமார் 100°C யில் உயர் ஆவி அமுக்கமுடையது அத்துடன் பயன்படுத்தப்படும் நிபந்தனைகளின் கீழ் அதனுடன் உள்ள மாசுக்கள் ஆவிப்பறப்பனவாகவும் அமைய வேண்டும்.

2.7. பங்கீட்டு / பரம்பற் குணகம்

கலக்கும் தகவற்ற இரு கரைப்பான்கள் A மற்றும் B யினை ஒரு முகவையில் வைக்கப்படும்போது அவை கலக்கமாட்டாதன அத்துடன் உடனடியாக இரு படைகளாகப் பிரித்துவிடுமென நாம் அறிவோம். ஒரு மாறா வெப்பநிலையில், அவ்விருகரைப்பான்களில் ஒரே மூலக்கூற்று அமைப்புடன் கரையத்தக்கதும் அவற்றுடன் தாக்கமுற்றதுமான ஒரு கரையம் x சேர்க்கப்படும் பின் தொகுதி நன்கு குலுக்கப்பட்டு ஒவ்வொன்றிலும் அதன் கரைதிறனுக்கு ஏற்ப x ஆனது அவ்விரு கரைப்பானிலும் கரைக்கப்பட்டது. மேலும் இதனைக் கரையமானது அவ்விரு கரைப்பான்களுக்கும் இடையே பங்கிடப்பட்டது அல்லது பரம்பப்பட்டது என அழைக்கலாம். தொகுதியை அடையவிட்டபோதும் கரைப்பான்கள் படைகளாக வேறாக்கப்படுவதுடன் கரையம் x இன் மூலக்கூற்றுகள் இரு கரைப்பான்களுக்கும் இடைப்பட்ட எல்லையூடாகப் பின்னடைந்து அத்துடன் முன்செல்லும் இறுதியாக ஒவ்வொரு படையிலும் x இன் செறிவுகள் மாறாது அமையும் ஒரு இயக்கச் சமநிலையை அடையும்.



உரு 2.52 கரைப்பான்கள் A, B என்பவற்றின் கரையம் X யின் பரம்பலுக்கான வரைபடம்

அதே வெப்பநிலையில், மேலும் கரையம் X சேர்க்கப்படுமானால், மாறாவெப்பநிலையில் தானாகவே அக்கரையமானது அவ்விரு படைகளுக்குமிடையே கரையத்தின் செறிவை அதே விகிதத்திலும் வைத்துக்கொள்ளும்.

ஆகவே மாறாவெப்பநிலையில் இத்தொகுதியின் சமநிலை மாறிலி பின்வருமாறு எழுதப்பட முடியும்.

$$\frac{X \text{ இன் செறிவு } A \text{ யில்}}{X \text{ இன் செறிவு } B \text{ யில்}} = \text{மாறிலி}$$

மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு X ஆனது தானாகவே கலக்கும் தகவற் கரைப்பான்கள் A , B யிடையே பரப்பும்போது அத்துடன் இரு கரைப்பான்களிலும் ஒரே மூலக்கூற்று நிபந்தனையிலும் இருக்கும்போது,

$$\frac{[X_A]}{[X_B]} = K_D$$

இம்மாறிலி K_D யானது பரம்பற்குணகம் அல்லது பங்கீட்டுக் குணகம் அல்லது பரம்பல் விகிதம் என அழைக்கப்படும்.

மாறாவெப்பநிலையில், ஒரு கரையமானது கலக்கும் தகவற்ற இரு கரைப்பான்களுடன் குலுக்கப்படும்போது, சமநிலையில் இரு திரவங்களும் அக் கரையத்தில் நிரம்பலடையும். கரைதிறன் ஆனது செறிவால் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தப்பட முடியுமாதலால் பங்கீட்டு விதியை நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.

$$\frac{[X_A]}{[X_B]} = \frac{S(X)_A}{S(X)_B} = K_D$$

$S(X)_A$ மற்றும் $S(X)_B$ என்பன இரு கரைப்பான்களில் கரையத்தின் கரைதிறன் ஆகும். ஆகவே பரம்பற்குணகம் K_D யும் ஒரு கரைப்பானில் அக்கரையத்தின் கரைதிறனும் அறியப்பட்டதாக இருப்பின் இரண்டாவது கரைப்பானில் கரையத்தில் கரைதிறனைக் கணிக்கமுடியும்.

உதாரணம் 2.46

ஒரு திண்மம் X ஆனது பென்சீன் மற்றும் நீருடன் 25 °C யில் சேர்க்கப்பட்டது. நன்கு குலுக்கி அடையவிட்டபின்பு, 20.00 cm³ பென்சீன் படையானது 0.20 g X கொண்டிருப்பதுடன் 100.00 cm³ நீர்ப்படையானது 0.40 g X ஐயும் கொண்டிருந்தது. இவ்விரு கரைப்பான்களில் X ஆனது அதன் சாதாரண மூலக்கூற்று நிறையுடன் உள்ளது. எனின் K_D ஐ கணிக்குக.

விடை

$$\text{பென்சீனில் } X \text{ இன் செறிவு } C_b = \frac{0.20 \text{ g}}{20.00 \text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{நீரில் } X \text{ இன் செறிவு } C_w = \frac{0.40 \text{ g}}{100.00 \text{ cm}^3} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$$

$$\therefore K_D = \frac{C_b}{C_w} = \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}}{4.0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}} = 2.5$$

குறிப்பு : செறிவினை எப்போதும் mol dm⁻³ இல் அறிய வேண்டியதில்லை K_D யானது ஒரு பரிமாணமற்ற கரையமாகும். அலகுகள் நீக்கப்பட்டுவிடும். இரு செறிவு அலகுகளும் ஒரே மாதிரியாக அமைதல் முக்கியமானது என்பதனை ஞாபகப்படுத்திக் கொள்க.

உதாரணம் 2.47

25 °C யில் சமநிலையில், நீர்க்கரைசல் கொண்டுள்ள அயடின 0.05 g dm⁻³ உம் அதனுடன் சமநிலையில் உள்ள காபன்நாற்குளோரைட்டு (CCl₄) 4.00 g dm⁻³ உம் கொண்டமைகிறது. 25 °C நீரில் அயடினின் கரைதிறன் 0.40 g dm⁻³ எனின் காபன்நாற்குளோரைட்டில் அயடினின் கரைதிறனைக் காண்க.

விடை

$$K_D = \frac{C_{\text{CCl}_4}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4.00 \text{ g dm}^{-3}}{0.05 \text{ g dm}^{-3}} = 80$$

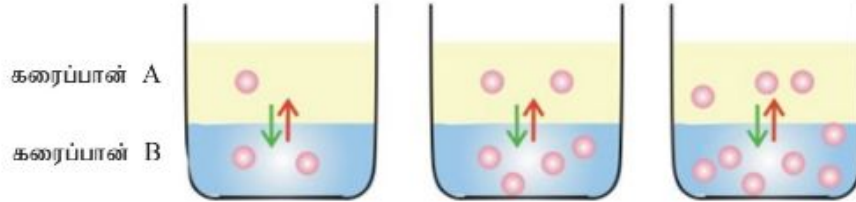
$$\therefore \text{கரைதிறன் } C_{\text{CCl}_4} = \frac{\text{கரைதிறன் } C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_D} = \frac{0.40 \text{ g dm}^{-3}}{80}$$

$$\therefore \text{கரைதிறன் } C_{\text{H}_2\text{O}} = 32.00 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\therefore \text{கரைதிறன் } C_{\text{CCl}_4} = 32.00 \text{ g dm}^{-3}$$

மாறாவெப்பநிலையில் K_D யானது ஒரு மாறிலி என விளங்கிக்கொள்ளல்.

நாம் கருத்திற்கொண்டமையும் ஒரு தொகுதியானது கரையம் X இன் பரம்பலில் ஒரு இயக்க சமநிலைக்கு உரியது என்க. கரைப்பான் A யிலிருந்து B க்கு X இன் மூலக்கூறுகள் செல்லும் வீதம் r_1 A யிலுள்ள அதன் செறிவுக்கு (C_1) விகித சமமாகும். B யிலிருந்து A க்கு X இன் மூலக்கூறுகள் செல்லும் வீதம் r_2 B யிலுள்ள அதன் செறிவுக்கு (C_2) விகித சமமாகும். மாறாவெப்பநிலையில், ஒரு கரைப்பானிலிருந்து மற்றைய கரைப்பானிற்குக் கரையம் குடிபெயரும் வீதம் சமமாகும்.



உரு 2.53 மாறாவெப்பநிலையில் K_D யை மாறாமல் வைத்திருப்பதற்குக் கரையம் X இன் பரம்பல் அதிகரித்தல்

ஆகவே நாம் பின்வருமாறு கொள்ளலாம். $r_1 \propto C_1$, $r_2 \propto C_2$

$$r_1 = k_1 C_1, r_2 = k_2 C_2$$

k_1, k_2 தாக்கமாறிலிகள்

சமநிலையில் $r_1 = r_2$ ஆகவே, $k_1 C_1 = k_2 C_2$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{k_2}{k_1} = K_D$$

வழமையாக, பரம்பல் விதிக்குப் பின்வரும் நிபந்தனைகள் அவசியமானதாகும்.

1. மாறா வெப்பநிலை : பரிசோதனை முழுவதிலும் வெப்பநிலை மாறாதிருத்தல் வேண்டும்.
2. ஒரே மூலக்கூற்றுநிலை : இரு கரைப்பான்களிலும் கரையத்தில் மூலக்கூற்று ஒத்தமைதல் வேண்டும்.
3. சமநிலைச் செறிவுகள் : சமநிலையானது அமைந்தபின் கரையத்தில் செறிவுகள் அளக்கப்படும் அல்லது மதிப்பிடப்படும்.
4. ஐதான கரைசல்கள் : இரு கரைப்பான்களிலும் கரையத்தில் செறிவுகள் குறைந்ததாக இருத்தல் வேண்டும்.
5. கலக்கும் தகவற்ற திரவங்கள்