

2. ශක්ති විද්‍යාව



අන්තර්ගතය

2.1 තාපරසායනික විද්‍යාවේ හා තාපගති විද්‍යාවේ මූලික පද

2.1.1 පද්ධතිය, වටපිටාව හා සීමාව

2.1.2 පද්ධති වර්ග

- විවෘත පද්ධති
- සංවෘත පද්ධති
- ඒකලිත පද්ධති
- සමජාතීය හා විෂමජාතීය පද්ධති

2.1.3 පද්ධතියක ගුණ

- අන්වීක්ෂීය ගුණ
- මහේක්ෂ ගුණ
- වින්ති ගුණ
- සංඛ්‍යා ගුණ

2.1.4 පද්ධතියක අවස්ථාව

- ස්වයංසිද්ධ ක්‍රියාවලිය
- ස්වයංසිද්ධ නොවන ක්‍රියාවලි
- ප්‍රතිවර්තන ක්‍රියාවලිය
- අප්‍රතිවර්තන ක්‍රියාවලිය

2.1.5 එන්තැල්පිය (H)

2.1.6 තාපය

- විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව සහ තාප ධාරිතාව

2.2 විවිධ තාපරසායනික ක්‍රියාවලි/ප්‍රතික්‍රියා ආශ්‍රිත එන්තැල්පි විපර්යාස හා සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාස

2.2.1 තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලි

- සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාස

2.2.2 තාපරසායනික සමීකරණ

2.2.3 එන්තැල්පි රූපසටහන්

2.2.4 එන්තැල්පි විපර්යාස හා සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාස

- සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිය, ΔH_f°
 - සම්මත දහන එන්තැල්පිය, ΔH_c°
 - සම්මත බන්ධන විඝටන එන්තැල්පිය, ΔH_b°
 - සම්මත උදාසීනීකරණ එන්තැල්පිය, ΔH_{neu}°
 - සම්මත සද්‍රාවණ එන්තැල්පිය, ΔH_{sol}°
 - සම්මත සජලන එන්තැල්පිය, ΔH_{hyd}°
 - සම්මත ද්‍රාවණ එන්තැල්පිය, $\Delta H_{dissolution}^\circ$
 - සම්මත උෘර්ධවපාතන එන්තැල්පිය, ΔH_{sub}°
 - සම්මත වාෂ්පීකරණ එන්තැල්පිය, ΔH_{evap}°
 - සම්මත විලයන එන්තැල්පිය, ΔH_{fus}°
 - සම්මත පරමාණුකරණ එන්තැල්පිය, ΔH_{at}°
 - සම්මත පළමු අයනීකරණ ශක්ති එන්තැල්පිය, ΔH_{IE1}°
 - සම්මත ඉලෙක්ට්‍රෝනකරණ එන්තැල්පිය, ΔH_{EG}°
- අයනික සංයෝගයක සම්මත දැලිස් (විඝටන) එන්තැල්පිය, ΔH_l°

2.2.5 චක්‍රාකාරයෙන් ΔH ($\Delta H'$) නිර්ණය කිරීම : හෙස් නියමය සම්මත ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පි

2.3 දැලිස් එන්තැල්පිය හෙවත් අයනික සංයෝගයක උත්පාදන එන්තැල්පිය : බෝන්-හාබර් චක්‍රය

2.4 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල ස්වයංසිද්ධතාව

- රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්ට්‍රොපි වෙනස
- ගිබ්ස් යෝජ්‍ය ශක්තිය (G) හා ස්වයංසිද්ධතාව

හැඳින්වීම

මෙම ඒකකයේ දී තාපය ආකාරයෙන් ප්‍රකාශයට පත් වන ශක්ති විපර්යාස පිළිබඳ හදාරනු ලැබේ. සෑම රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක දී ම පාහේ තාපය ස්වරූපයෙන් ශක්තිය අවශෝෂණය වීමක් හෝ විමෝචනය වීමක් සිදු වේ. මෙහිදී තාප ශක්තිය සහ තාපය අතර වෙනස අවබෝධ කර ගැනීම වැදගත් ය. තාපය යනු වෙනස් උෂ්ණත්වවලින් යුත් වස්තු දෙකක් අතර තාප ශක්තිය හුවමාරු වීමයි. එබැවින් අපි නිරන්තරයෙන් උණුසුම් වස්තුවක සිට සිසිල් වස්තුවක් වෙත 'තාපය ගලා යෑමක්' ගැන කතා කරමු. 'තාපය' යන පදය ඒ වූ ආකාරයෙන් ගත් කල ඉන් ශක්ති හුවමාරුවක් අදහස් වන නමුදු, කිසියම් ක්‍රියාවලියක් ආශ්‍රිත ශක්ති විපර්යාස විස්තර කිරීමේ දී අපි සිරිතක් ලෙස 'අවශෝෂණය වන තාපය' සහ 'විමෝචනය වන තාපය' ගැන කතා කරමු. තාප-රසායන විද්‍යාව යනු සම්මත අවස්ථාවට අනුරූපව රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල දී සිදු වන තාප විපර්යාස පිළිබඳ අධ්‍යයනයයි.

මේ පරිච්ඡේදයේ දී අපි අණුක මට්ටමේ ශක්ති විපර්යාස හා ඊට අනුරූපව පද්ධතිවල සිදු වන වෙනස්කම් පිළිබඳ අධ්‍යයනය කරමු. මෙහි දී පළමුව තාප-රසායනයේ දී හමු වන මූලික පදවල අර්ථ දැක්වීම් දත යුතු වන අතර, තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියාවල දී නිපදවෙන සහ සැපයිය යුතු ශක්ති ප්‍රමාණ ආශ්‍රිත ලකුණු පිළිබඳව ද සවිඥානක විය යුතු ය. තව ද මෙහි දී විවිධ රසායනික ප්‍රතික්‍රියා/ සිද්ධි ආශ්‍රිත එන්තැල්පි විපර්යාස අර්ථ දක්වනු ලබන අතර, එය සම්මත අවස්ථා කරා ද ව්‍යාප්ත කෙරෙනු ඇත. උචිත පරිදි රසායනික සිද්ධි ආශ්‍රිත ගණනය කිරීම් සඳහා තාප රසායනයේ මූලික නියමය (හෙස් නියමය) උපයෝගී කර ගනිමු. අවසාන වශයෙන් එන්ට්‍රොපිය, එන්තැල්පිය සහ ගිබ්ස් නිදහස් ශක්තිය අතර සම්බන්ධතාව ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) ඇසුරෙන් ප්‍රතික්‍රියාවක් ස්වයංසිද්ධ ලෙස සිදු වීමට ඇති නැඹුරුව ගැන හදාරමු.

2.1 තාපරසායන විද්‍යාවේ හා තාපගති විද්‍යාවේ මූලික පද

2.1.1 පද්ධතිය, වටපිටාව හා සීමාව

තාප-රසායන විද්‍යාවේ මූලික සංකල්ප හා නියම අර්ථ දැක්වීමක් හා පැහැදිලි කිරීමටත් භාවිත කෙරෙන වැදගත් පද නිර්වචනය කිරීම හා අවබෝධ කර ගැනීම ප්‍රයෝජනවත් ය.

- **පද්ධතිය**

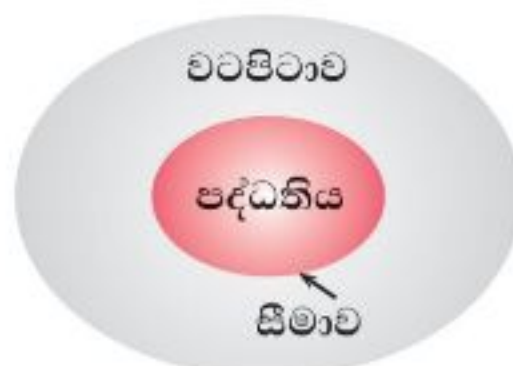
සෙසු විශ්වයෙන් වෙන් කොට ගනිමින් සැලකිල්ලට භාජන කෙරෙන, පදාර්ථයේ හෝ විශ්වයේ ඕනෑ ම කොටසක් තාප-රසායනික පද්ධතියක් ලෙස අර්ථ දැක්වේ (සරලව කිව හොත් අධ්‍යයනයට භාජන වන වස්තුව පද්ධතිය ලෙස අර්ථ දැක්වේ).

- **වටපිටාව**

පද්ධතියේ කොටසක් නොවන්නා වූ, එහෙත් ඒ හා අන්තර්ක්‍රියා කළ හැකි විශ්වයේ සෙසු සියල්ල වටපිටාව වේ (සරලව කිව හොත් පද්ධතියෙන් පරිබාහිර සියල්ල වටපිටාවයි).

- **සීමාව**

පද්ධතිය, වටපිටාවෙන් වෙන් කෙරෙන මායිමයි. (උදාහරණ වශයෙන් ප්ලාස්ටික් බිත්ති සීමාව ලෙස සැලකිය හැක.)

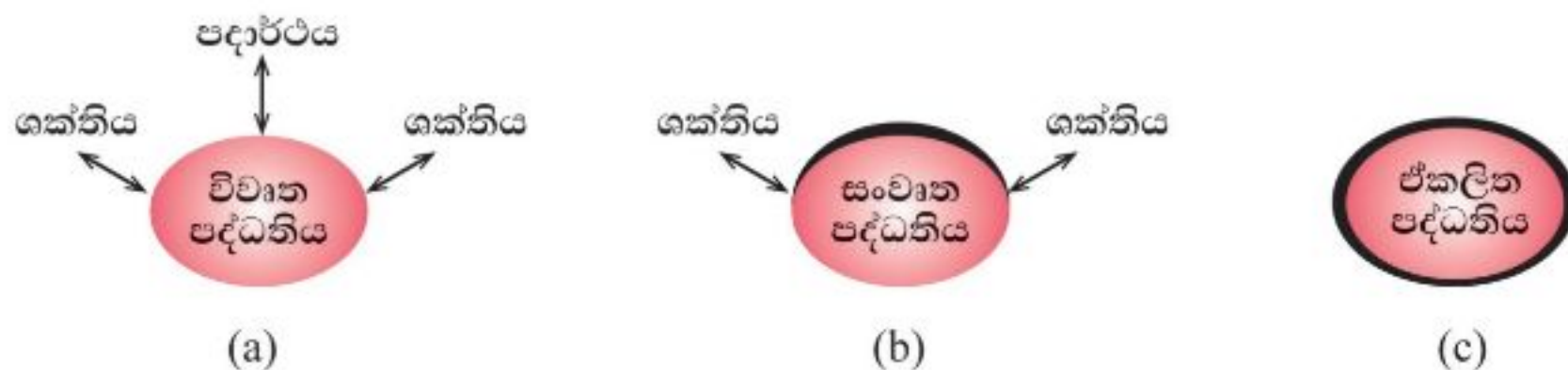


2.1 රූපය පද්ධතිය, වටපිටාව හා සීමාව පටිපාටික ලෙස පෙන්වුම් කිරීම

2.1.2 පද්ධති වර්ග

පද්ධතිය හා වටපිටාව අතර සිදු වන විවිධාකාර අන්තර්ක්‍රියා/ ක්‍රියාවලි අනුව ආකාර කිහිපයක පද්ධති අර්ථ දැක්විය හැකි ය.

- විවෘත පද්ධති**
 ශක්තිය හා පදාර්ථය/ ස්කන්ධය යන දෙක ම වටපිටාව හා හුවමාරු කර ගත හැකි පද්ධතියක් විවෘත පද්ධතියක් සේ හැඳින්වේ. නිදසුනක් ලෙස ජලීය ලුණු ද්‍රාවණයක් අඩංගු විවෘත බෝතලයක් විවෘත පද්ධතියකි. මෙහි එක ම අවස්ථාවේ දී හෝ වෙන වෙන ම හෝ පදාර්ථය හා තාපය වටපිටාවෙන් පද්ධතියට එකතු කිරීමටත්, පද්ධතියෙන් වටපිටාවට බැහැර කිරීමටත් හැකි ය.
- සංවෘත පද්ධති**
 සීමාව හරහා ශක්තියට පමණක් හුවමාරු වීමට ඉඩ දෙන, එහෙත් ස්කන්ධයට ඒ හරහා හුවමාරු වීමට ඉඩ නොදෙන පද්ධතියකට සංවෘත පද්ධතියක් යැයි කියනු ලැබේ. මුද්‍රා තබන ලද බෝතලයක ඇතුළත් වන වාෂ්පය සමඟ සමතුලිතතාවේ ඇති ද්‍රවයක් මේ සඳහා නිදසුන් වේ. බෝතලය රත් කිරීමෙන් හෝ සිසිල් කිරීමෙන් හෝ ඊට ශක්තිය එක් කිරීමටත් ඉන් ශක්තිය ඉවත් කිරීමටත් හැකි ය. එහෙත් පදාර්ථය (ද්‍රවය හෝ වාෂ්පය) එයට එක් කිරීමට හෝ ඉන් බැහැර කිරීමට හෝ නොහැකි ය.
- ඒකලිත පද්ධති**
 ශක්තිය හා පදාර්ථය යන දෙකින් එකක් වත් සීමාව හරහා හුවමාරු කළ නොහැකි පද්ධති ඒකලිත පද්ධති වේ. නිදසුනක් ලෙස: මුද්‍රා තබා වසන ලද, පරිවාරක ද්‍රව්‍යවලින් තැනුණු බිත්තිවලින් යුත් ත'මෝස් ජලාස්කුවක් ඒකලිත පද්ධතියක් නියෝජනය කරයි.



2.2 රූපය (a) විවෘත (b) සංවෘත (c) ඒකලිත පද්ධතිවල පරිපාටික නිරූපණය

- සමජාතීය හා විෂමජාතීය පද්ධති**
 පද්ධතියක අඩංගු සියලු පදාර්ථවල භෞතික අවස්ථාව ඒකාකාර නම්, එවැන්නකට සමජාතීය පද්ධතියක් යැයි කියනු ලැබේ. වායු මිශ්‍රණයක් හා පූර්ණ ලෙස මිශ්‍රවන ද්‍රවවලින් යුත් මිශ්‍රණයක් මීට නිදසුන් වේ.

පද්ධතියක අඩංගු සියලු පදාර්ථ/ සංඝටකවල භෞතික අවස්ථාව ඒකාකාර නොවේ නම්, එවැන්නකට විෂමජාතීය පද්ධතියක් යැයි කියනු ලැබේ. අමුශ්‍ර ද්‍රව, ඝනයක් සමඟ ස්පර්ශව ඇති අමුශ්‍ර ද්‍රවයක්, ඝනයක් සමඟ ස්පර්ශව ඇති වායුවක් අඩංගු පද්ධති මේ සඳහා නිදසුන් වේ.

2.1.3 පද්ධතියක ගුණ

- අන්වීක්ෂීය ගුණ**
 පද්ධතියක් පරමාණුක හෝ අණුක පරිමාණයක ඇත් නම් එය අන්වීක්ෂීය පද්ධතියකි. එනම් සංවෘත බඳුනක් වැනි කිසියම් පද්ධතියක ඇතුළත් පරමාණුවල/ අණුවල චාලක ශක්තිය, වේගය වැනි, පරමාණුක හෝ අණුක පරිමාණ ඇසුරෙන් වක්‍ර ක්‍රම භාවිතයට ගනිමින් නිර්ණය කළ යුතු ගුණ අන්වීක්ෂීය ගුණ වේ.

- **මහේක්ෂ ගුණ**

පද්ධතියක සමස්ත හෝ මහේක්ෂ ගුණ අවස්ථාව හා අනුබද්ධ ගුණ මහේක්ෂ ගුණ නම් වේ. පීඩනය, පරිමාව, උෂ්ණත්වය, සාන්ද්‍රණය, ඝනත්වය, දුස්ස්‍රාවීතාව, පෘෂ්ඨික ආතතිය, චර්තනාංකය, චර්ණය ආදිය මහේක්ෂ ගුණවලට නිදසුන් වේ.

පද්ධතියක ඇති මහේක්ෂ ගුණ වර්ග දෙකකට බෙදිය හැකි ය.

- **විත්ති ගුණ**

පද්ධතියක ස්කන්ධය නොහොත් තරම මත රැඳී පවතින ගුණ විත්ති ගුණ නම් වේ. පරිමාව, මවුල ප්‍රමාණය, ස්කන්ධය, ශක්තිය, අභ්‍යන්තර ශක්තිය ආදිය මෙයට නිදසුන් වේ. පද්ධතියේ සමස්ත විත්ති ගුණය, පද්ධතිය බෙදා වෙන් කිරීමේ දී ඇති වූ ඒ ඒ කොටස්වල විත්ති ගුණවල ඓක්‍යයට සමාන වේ. ස්කන්ධයන් m_1 , m_2 හා m_3 (ග්‍රෑම්) මිශ්‍ර කර පද්ධතියක් සාදා ඇත් නම්, පද්ධතියේ මුළු ස්කන්ධය $(m_1+m_2+m_3)$ ග්‍රෑම් සමාන වේ. එනම් ස්කන්ධය විත්ති ගුණයකි.

- **ඝටනා ගුණ**

පද්ධතියේ ස්කන්ධයෙන් හෝ ප්‍රමාණයෙන් ස්වායත්ත වූ ගුණ ඝටනා ගුණ නම් වේ. පද්ධතියක චර්තනාංකය, පෘෂ්ඨික ආතතිය, ඝනත්වය, උෂ්ණත්වය, තාපාංකය, හිමාංකය ආදිය ඝටනා ගුණවලට උදාහරණ වේ. මේ ගුණ පද්ධතියේ ඇති ද්‍රව්‍යවල මවුල ප්‍රමාණය මත රැඳී නො පවතී.

කිසියම් විත්ති ගුණයක් මවුලයට (mol^{-1}), ග්‍රෑමයට (g^{-1}), ඝන සෙන්ටිමීටරයට (cm^{-3}) හෝ වර්ග සෙන්ටිමීටරයට (cm^{-2}) ලෙස දක්වා ඇති විට එය ඝටනා ගුණයක් බවට පත් වේ. නිදසුන් ලෙස ස්කන්ධය, පරිමාව, තාප ධාරිතාව විත්ති ගුණ වන අතර ඝනත්වය, මවුලික පරිමාව හා විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව ඝටනා ගුණ වේ.

2.1.4 පද්ධතියක අවස්ථාව

පද්ධතියක විත්ති ගුණවල සුවිශේෂ අගයන් දන්නා විට ඒ පද්ධතිය විශේෂිත වූ භෞතික අවස්ථාවක පවතින්නේ යැයි කියනු ලැබේ. නිදසුනක් ලෙස පදාර්ථයේ වායු අවස්ථාව පීඩනය (P), පරිමාව (V), උෂ්ණත්වය (T), වැනි පරාමිති මගින් විස්තර කළ හැකි ය. පදාර්ථය ද්‍රව අවස්ථාවේ පවත්නා කල මේ පරාමිතිවල අගයන් වෙනස් වේ. මේ අනුව, පද්ධතියක අවස්ථාව, පද්ධතියේ සුවිශේෂව මැනිය හැකි මහේක්ෂ ගුණ මගින් අර්ථ දැක්වේ.

පද්ධතියක ආරම්භක අවස්ථාව යනු පද්ධතිය, වටපිටාව සමඟ කොයි යම් හෝ ආකාරයේ අන්තර්ක්‍රියාවක් සිදු කිරීමට පෙර පද්ධතිය අනුබද්ධ මුල් අවස්ථාවයි.

පද්ධතියක අවසන් අවස්ථාව යනුවෙන් අදහස් කරන්නේ පද්ධතිය වටපිටාව හා සිදු කරන අන්තර්ක්‍රියාවලින් පසු එළඹෙන අවස්ථාවයි. පද්ධතියකට වටපිටාව සමඟ පදාර්ථ, ශක්තිය, තාපය හෝ ඒ සියල්ලම හෝ හුවමාරු කර ගැනීමෙන් ඒ සමඟ අන්තර්ක්‍රියා කළ හැකි ය.

පද්ධතියක අවස්ථාව විස්තර කිරීමට යොදා ගන්නා P , V , T හා සංයුතිය (හෝ මවුල ප්‍රමාණය හෝ n) වැනි විචල්‍යවලට අවස්ථා විචල්‍ය හෙවත් අවස්ථා ශ්‍රිත යැයි කියනු ලැබේ. පද්ධතියක අවස්ථාව වෙනස් වන විට, පද්ධතිය ආශ්‍රිත අවස්ථා විචල්‍යවල අගයන් ද වෙනස් වේ. මේ නිසා අවස්ථා ශ්‍රිත රැඳී පවතින්නේ පද්ධතියක ආරම්භක හා අවසන් අවස්ථාව මත මිස වෙනස සිදු වූ ආකාරය මත නොවේ. තව ද පද්ධතියක අවස්ථා ශ්‍රිතවල අගයන් දන්නේ නම් පද්ධතියේ ස්කන්ධය, දුස්ස්‍රාවීතාව, ඝනත්වය ආදී අනෙකුත් සියලු ගුණ දන්නේ නම් පද්ධතිය සුවිශේෂි පද්ධතියක් බවට පත් වේ. අවස්ථා විචල්‍ය අන්‍යෝන්‍යයක්ක බැවින් පද්ධතියක අවස්ථාව සුවිශේෂව දැක්වීම සඳහා සියලු අවස්ථා විචල්‍ය දැන ගැනීම අවශ්‍ය නොවන අතර, ඉන් කිහිපයක් පමණක් දැන සිටීම ප්‍රමාණවත් ය.

සම්මත අවස්ථාව

පද්ධතියක තාප විපර්යාසයන් සලකන විට නිශ්චිත උෂ්ණත්වයක දී P^θ ලෙස සංකේතවත් කරනු ලබන සම්මත පීඩනයක් නිර්දේශිත පීඩනයක් සේ භාවිත කිරීම අවශ්‍ය වේ. දෙන ලද කවර හෝ භාවිත තත්ත්වයක් සඳහා සම්මත පීඩනයට ඇත්තේ නියත අගයකි. IUPAC නිර්දේශවලට අනුව P^θ සම්මත පීඩනයේ අගය 1 atm (101325 Pa) වේ (අර්ථ දක්වන ලද සම්මත උෂ්ණත්වයක් නොමැති වුවත් ඇතැම් විට 298 K සුවිශේෂිත නිශ්චිත උෂ්ණත්වයක් සේ සැලකේ). සංශුද්ධ ද්‍රව්‍යයක සම්මත අවස්ථාව, කලාප සඳහා සුවිශේෂිත, සටනා විචල්‍ය මගින් විස්තර කළ හැකි නිර්දේශිත අවස්ථාවකි. නිදසුනක් ලෙස 500 K හි ඇති ඝන යකඩවල සම්මත තත්ත්වය වන්නේ 500 K හා 10^5 Pa යටතේ ඇති සංශුද්ධ යකඩ වේ. සම්මත තත්ත්ව සංකේතවත් කෙරෙනුයේ අදාළ රාශියේ සංකේතයට දකුණු පසින් හා ඉහළින් θ යන්න යෙදීමෙනි. (උදා: ΔH^θ , ΔG^θ , ΔS^θ ආදී) ද්‍රාවණ යොදා ගන්නා අවස්ථා වලදී සාන්ද්‍රණය 1 mol dm^{-3} ද්‍රාවණය සම්මත අවස්ථාව ලෙස සැලකේ.

- **ස්වයංසිද්ධ ක්‍රියාවලිය**

ස්වයංසිද්ධ ක්‍රියාවලියක් යනු ස්වයංක්‍රීයව සිදු වන ක්‍රියාවලියකි. ලෝහ දණ්ඩක උණුසුම් කෙළවරෙහි සිට සිසිල් කෙළවර දක්වා තාපය ගලා යෑම මීට නිදසුනකි. මෙවැනි ක්‍රියාවලිවල පද්ධතිය ආරම්භක අවස්ථාවෙන් අවසන් අවස්ථාවට පරිවර්තනය වීම එක් සුවිශේෂ දිශාවක් එල්ලේ පමණක් සිදු වේ. ස්වයංසිද්ධ ක්‍රියාවලිවලින් බොහොමයක් ස්වාභාවික ක්‍රියාවලි වන අතර අප්‍රතිවර්තය ද වේ.

- **ස්වයංසිද්ධ නොවන ක්‍රියාවලි**

ස්වයංසිද්ධ නොවන ක්‍රියාවලි යනු ස්වයංක්‍රීයව සිදු වීමේ ප්‍රවණතාවක් නොසර්ගිකව පද්ධතිය තුළ නොමැති ක්‍රියාවලි ය. කාබන් දහනය වීම මෙයට උදාහරණයකි. කාබන්, වාතයේ දහනය වී තාපය පිට කරමින් කාබන් ඩයොක්සයිඩ් සාදයි. එහෙත් පිටතින් තාපය සැපයෙන තෙක් වාතයේ තබා ඇති කාබන් ගිනි නො ගනී.

- **ප්‍රතිවර්තය ක්‍රියාවලිය**

ප්‍රතිවර්තය ක්‍රියාවලියක් යනු ආරම්භක අවස්ථාවෙන් අවසන් අවස්ථාවට පරිවර්තනය කිරීමේ දී පද්ධතියක් මත සිදු කෙරෙන විපර්යාස සන්නතිය, බොහෝ විට ඒ වූ ආකාරයෙන් ම ආපසු සිදු කළ හැකි විපර්යාසයකි. මෙය සිදු කළ හැකි වන්නේ පද්ධතිය ආරම්භක අවස්ථාවේ සිට අවසන් අවස්ථාව දක්වා ගෙන ඒමේ දී සිදු කෙරෙන වෙනස්කම් ඉතා සෙමෙන් හා පියවර බොහෝ ගණනකින් සිදු කෙරෙන විට ය. එසේ කිරීමේ දී ලැබෙන එක් එක් අතරමැදි අවස්ථාව වටපිටාව හා සමතුලිතව පවතිනු ඇත. එවන් තත්ත්ව යටතේ පද්ධතියේ ආරම්භක හා අවසන් අවස්ථා සම්පූර්ණයෙන් ප්‍රතිවර්තය වේ. නිදසුනක් ලෙස, අයිස් ද්‍රව වීමේ දී යම් තාප ප්‍රමාණයක් අවශෝෂණය වේ. සෑදෙන ජලයෙන් එම තාප ප්‍රමාණය ම ඉවත් කළ හොත් ජලය යළි අයිස් බවට පරිවර්තනය කළ හැකි ය.

- **අප්‍රතිවර්තය ක්‍රියාවලිය**

අප්‍රතිවර්තය ක්‍රියාවලියක් යනු වටපිටාවෙහි ස්ථිර වෙනසක් සිදු කිරීමෙන් තොරව පද්ධතිය යළි ආරම්භක අවස්ථාවට ගෙන ආ නොහැකි ක්‍රියාවලි ය. බොහෝ ස්වයංසිද්ධ ක්‍රියාවලි, ස්වභාවයෙන් අප්‍රතිවර්තය වේ. නිදසුනක් ලෙස: ජෛවීය වයස්ගත වීම අප්‍රතිවර්තය ක්‍රියාවලියකි. කන්දකින් පහළට ස්වයංසිද්ධව ජලය ගලා ඒම අප්‍රතිවර්තය ක්‍රියාවලියකි.

2.1.5 එන්තැල්පිය (H)

බොහෝ භෞතික හා රසායනික ක්‍රියාවලි සිදු වන්නේ හෝ සිදු කරනු ලබන්නේ නියත පීඩන තත්ත්ව යටතේ දී ය. නිදසුන් ලෙස: විද්‍යාගාරයේ දී සාමාන්‍යයෙන් ප්‍රතික්‍රියා සිදු කරනු ලබන්නේ වටපිටාවට විවෘත වූ පරීක්ෂා නළ, බීකර හා ප්ලාස්ටික් තුළ වන අතර ඒවා සිදු වන්නේ ආසන්න ලෙස වායුගෝල එකක ($1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ Pa}$) පීඩනයක් යටතේ ය. නියත පීඩන තත්ත්ව යටතේ සිදු වන ක්‍රියාවලියක දී පද්ධතියක් තුළට හෝ ඉන් ඉවතට තාපය ගැලීම ප්‍රමාණාත්මකව දක්වනු පිණිස රසායනඥයෝ එන්තැල්පිය නම් වූ ගුණය භාවිතයට ගනිති. එන්තැල්පිය H යන්නෙන් සංකේතවත් කෙරේ. එන්තැල්පිය විත්ති ගුණයකි. එනම් එහි විශාලත්වය අදාළ ද්‍රව්‍යයේ ප්‍රමාණය

මත රඳා පවතී. ද්‍රව්‍යයක එන්තැල්පිය නිර්ණය කළ නොහැකි අතර, අප සැබැවින් ම මනින්නේ එන්තැල්පි වෙනස, ΔH ය.

ප්‍රතික්‍රියාවක එන්තැල්පි වෙනස, ΔH යනු එලවල එන්තැල්පිය හා ප්‍රතික්‍රියාවල එන්තැල්පිය අතර වෙනසයි.

$$\Delta H = H(\text{එල}) - H(\text{ප්‍රතික්‍රියක})$$

2.1.6 තාපය

නියත පීඩනයේ දී තාපය (q) එන්තැල්පියට සමාන වන නිසා, අප තාප විපර්යාසවල මිනුම් ගැන සලකා බලමු. විද්‍යාගාරයේ දී භෞතික හා රසායනික ක්‍රියාවලිවල තාප විපර්යාසය මනිනු ලබන්නේ ඒ සඳහා ම විශේෂිතව සපයන ලද සංවෘත භාජනයක් වන කැලරිමීටරයක් යොදා ගනිමිනි. තාප විපර්යාස නිමානය කිරීමේ දී පළමුව තාප ධාරිතාව සහ විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව පිළිබඳ අවබෝධයක් ලබා ගත යුතු ය.

විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව සහ තාප ධාරිතාව

යම් ද්‍රව්‍යයක විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව (c) යනු එම ද්‍රව්‍යයේ ග්‍රෑම් 1ක ස්කන්ධයක උෂ්ණත්වය සෙල්සියස් අංශක 1කින් ඉහළ නැංවීමට අවශ්‍ය තාප ප්‍රමාණයයි. යම් ද්‍රව්‍යයක තාප ධාරිතාව (C) යනු එම ද්‍රව්‍යයේ දෙන ලද ප්‍රමාණයක උෂ්ණත්වය සෙල්සියස් අංශක 1කින් ඉහළ නැංවීමට අවශ්‍ය තාප ප්‍රමාණයයි. විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව සටහා ගුණයක් වන අතර තාප ධාරිතාව විත්ති ගුණයකි. යම් ද්‍රව්‍යයක තාප ධාරිතාව සහ විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව අතර සම්බන්ධය මෙසේ ය:

$$C = m c$$

මෙහි m - ද්‍රව්‍යයේ ස්කන්ධය (ග්‍රෑම්වලින්)

සටහන: සමහර අවස්ථාවල දී විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව සඳහා "s" භාවිත වේ.

නිදසුනක් ලෙස: ජලයේ විශිෂ්ට තාපය $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ වේ නම්,

$$\begin{aligned} \text{ජලය } 100.0 \text{ g ක තාප ධාරිතාව} &= (100.0) \text{ g} \times (4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}) \\ &= 418.4 \text{ J }^{\circ}\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

සටහන: විශිෂ්ට තාප ධාරිතාවේ ඒකකය $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (හෝ $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) වන අතර, තාප ධාරිතාව සඳහා ඒකකය $\text{J }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (හෝ J K^{-1}) වේ.

යම් ද්‍රව්‍යයක ස්කන්ධයල විශිෂ්ට තාප ධාරිතාව හා එම සාම්පලයේ සිදු වන උෂ්ණත්ව වෙනස Δt (උෂ්ණත්වය $^{\circ}\text{C}$ වලින්) හෝ ΔT (උෂ්ණත්වය K වලින්), දන්නා විට, අවශෝෂණය වන තාප ප්‍රමාණය හෝ නිදහස් වන තාප ප්‍රමාණය (Q), පහත සමීකරණය මගින් ගණනය කළ හැකි ය.

$$Q = m c \Delta t \quad \text{හෝ} \quad Q = m c \Delta T$$

මෙහි m = සාම්පලයේ ස්කන්ධය

$$\Delta t = \text{උෂ්ණත්ව වෙනස, - එනම් } \Delta t = t_{\text{අවසාන}} - t_{\text{ආරම්භක}}$$

q සඳහා සලකුණ එන්තැල්පි වෙනසෙහි සලකුණට සමාන වේ. තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලි සඳහා q ධන වන අතර, තාපදායක ක්‍රියාවලි සඳහා q ඍණ වේ.

2.2 විවිධ තාප රසායනික ක්‍රියාවලි/ ප්‍රතික්‍රියා ආශ්‍රිත එන්තැල්පි විපර්යාස හා

සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාස

ΔH යන්නෙන් ප්‍රතික්‍රියාවක දී විමෝචනය වූ හෝ අවශෝෂණය වූ තාප ප්‍රමාණය නිරූපණය වේ. ක්‍රියාවලිය අනුව ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පිය ධන හෝ ඍණ හෝ විය හැකි ය. එන්තැල්පි වෙනස, පද්ධතියක ඇති ද්‍රව්‍ය ප්‍රමාණයට අනුලෝමව සමානුපාතික ය.

2.2.1 තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලි

තාපගතික ක්‍රියාවලිය රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් හෝ භෞතික පරිවර්තනයක් වන කල්හි, සමස්ත ක්‍රියාවලිය ආශ්‍රිත තාප විපර්යාසයේ ස්වභාවය අනුව ක්‍රියාවලි තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ලෙස වර්ගීකරණය කෙරේ. මේ ක්‍රියාවලි දෙවර්ගය අතර වෙනස්කම් පහත දැක්වෙන ආකාරයට වෙන් කළ හැකි ය.

2.1 වගුව තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලි සංසන්දනය කිරීම

තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියා	තාපදායක ප්‍රතික්‍රියා
ආරම්භක අවස්ථාවෙන් අවසන් අවස්ථාවට පරිවර්තනය වීමේ දී තාපය අවශෝෂණය වන ක්‍රියාවලි තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලි වේ.	ආරම්භක අවස්ථාවෙන් අවසන් අවස්ථාවට පරිවර්තනය වීමේ දී තාපය විමෝචනය වන ක්‍රියාවලි තාපදායක ක්‍රියාවලි වේ.
පද්ධතියේ අවසන් අවස්ථාවේ දී ශක්තිය එහි ආරම්භක අවස්ථාවේ දී ශක්තියට වඩා වැඩි ය. අවශ්‍ය අමතර ශක්තිය පද්ධතිය විසින් තාපය ලෙස වටපිටාවෙන් අවශෝෂණය කර ගනු ලැබේ. උදා: ඇමෝනියම් ක්ලෝරයිඩ් ජලයේ දියකිරීම.	පද්ධතියේ අවසන් අවස්ථාවේ දී ශක්තිය එහි ආරම්භක අවස්ථාවේ දී ශක්තියට වඩා අඩු ය. අමතර ශක්තිය තාපය ලෙස වටපිටාවට නිදහස් වේ. උදා: සියලු දහන ක්‍රියාවලි තාපදායක ය.
සාමාන්‍යයෙන් තාපාවශෝෂක භෞතික පරිවර්තනයක දී ආරම්භක අවස්ථාව, අවසන් අවස්ථාව වෙත ගෙන ඒම සඳහා තාපය සැපයිය යුතුය. උදා: තාපය සැපයීමෙන් ඝනයක් ද්‍රව බවට පත් කිරීම තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලියකි.	භෞතික පරිවර්තනය තාපදායක නම් ආරම්භක අවස්ථාව අවසන් අවස්ථාව වෙත ගෙන ඒම සඳහා තාපය ඉවත් කළ යුතු ය. උදා: හිමාංකයේ දී ද්‍රවයක් හිමායනය කිරීම තාපදායක ක්‍රියාවලියකි.
ප්‍රතික්‍රියක + ශක්තිය (තාපය) $\rightarrow$ ඵල $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 90 \text{ kJ} \rightarrow \text{NO}(\text{g})$	ප්‍රතික්‍රියක $\rightarrow$ ඵල + ශක්තිය (තාපය) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 242 \text{ kJ}$
	
පද්ධතිය විසින් වටපිටාවෙන් තාපය අවශෝෂණය කරගන්නා තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලියක ΔH ධන වේ. (එනම් $\Delta H > 0$ වේ).	පද්ධතිය විසින් වටපිටාවට තාපය නිදහස් කරන තාපදායක ක්‍රියාවලියක ΔH ඍණ වේ. (එනම් $\Delta H < 0$ වේ.)



නියත පීඩනයක් යටතේ මනිනු ලබන තාප විපර්යාස මඟින් පද්ධතියක එන්තැල්පි වෙනස දැක්වේ. නියත පීඩනයක් යටතේ යොදා ගන්නා කැලරිමීටර මඟින් ක්‍රියාවලියක එන්තැල්පි වෙනස කෙළින් ම මැන ගත හැකි ය.

සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාස

ප්‍රතික්‍රියාවක් සඳහා මනිනු ලබන එන්තැල්පි වෙනසට නිශ්චිත අගයක් පැවරෙන්නේ ආරම්භක අවස්ථාව (ප්‍රතික්‍රියක) හා අවසන් අවස්ථාව (ඵල) සුවිශේෂ ලෙස විස්තර කර ඇතොත් පමණි. ප්‍රතික්‍රියක හා ඵල සඳහා අප විසින් සම්මත තත්ත්ව (10^5 Pa පීඩනය හා අභිමත උෂ්ණත්වය) අර්ථ දක්වා ඇතොත්, අපට අදාළ ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්තැල්පි විපර්යාසය, සම්මත ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පිය ලෙස හැඳින්විය හැකි ය. මේ සම්මත ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පිය θ සංකේතය සහිත ΔH මඟින් සංකේතවත් කෙරේ. සම්මත තත්ත්වය නිර්වචනය කිරීමේ දී උෂ්ණත්වය එහි කොටසක් නොවන නමුදු, ΔH වල වගුගත කර ඇති අගයයන් ප්‍රකාශ කිරීමේ දී උෂ්ණත්වය දැක්විය යුතු වන්නේ එය එන්තැල්පිය උෂ්ණත්වය අනුව වෙනස් වන හෙයිනි. විශේෂයෙන් සඳහන් කර නැති නම් මෙහි සඳහන් සියලු අගයන් උෂ්ණත්වය 25°C හෙවත් 298.15 K අදාළ වේ.

සරලව කිවහොත්,

ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය යනු සම්මත තත්ත්ව යටතේ දී ප්‍රතික්‍රියාවේ දැක්වෙන ප්‍රමාණ මගින් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති ඵල සෑදීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි-

2.2.2 තාප-රසායනික සමීකරණ

භාවිත සම්මුති තත්ත්ව හා ප්‍රතික්‍රියාවට අදාළ ΔH (හෝ ΔH^θ) අගය ඇතුළත් වන තුලිත රසායනික සමීකරණයක් තාප-රසායනික සමීකරණයක් ලෙස හැඳින්වේ. තාප-රසායනික සමීකරණයක් ලිවීමේ දී පහත දැක්වෙන සම්මුති අවශ්‍යයෙන් ම භාවිතයට ගැනේ.

- තුලිත තාප-රසායනික සමීකරණයක සංගුණකවලින් ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ප්‍රතික්‍රියකවල හා ඵලවල ප්‍රතික්‍රියාවට සහභාගි වන මවුල ප්‍රමාණ නිරූපණය වේ.
- ප්‍රතික්‍රියාවක එන්තැල්පි විපර්යාසයෙහි ඒකකය kJ mol^{-1} වන අතර, ප්‍රතික්‍රියකවල හා ඵලවල මවුල ඒකකට වැඩි ගණනක් ප්‍රතික්‍රියාවට සහභාගි වුව ද එය එසේ ම පවතී. එහෙත් අගයෙහි විශාලත්වය පමණක් වෙනස් විය හැකි ය.
- ප්‍රතික්‍රියාවක් ප්‍රතිවර්තනය කළ විට ΔH හි සලකුණ මාරු වන අතර විශාලත්වය නොවෙනස්ව පවතී.
- ΔH (හෝ ΔH^θ) හි අගය ප්‍රතික්‍රියකවල හා ඵලවල භෞතික අවස්ථාව (කලාප) අනුව වෙනස් වේ. එබැවින් තාපරසායනික සමීකරණවල සියලු විශේෂවල භෞතික අවස්ථාව දැක්වීම අත්‍යවශ්‍ය වේ.
- සමස්ත තාප-රසායනික සමීකරණය කිසියම් සංඛ්‍යාවකින් ගුණ කරන ලද්දේ නම්, එන්තැල්පි වෙනස ද එම සංඛ්‍යාවෙන් ම ගුණ කළ යුතු ය.
- ΔH^θ හි සලකුණ සෘණ වේ නම්, ඉන් හැඟවෙන්නේ ප්‍රතික්‍රියාව තාපදායක බව ය. ΔH^θ හි සලකුණ ධන නම් ඉන් ප්‍රකාශ වන්නේ ප්‍රතික්‍රියාව තාපාවශෝෂක බව ය.

නිදසුන:

පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියා සලකන්න.



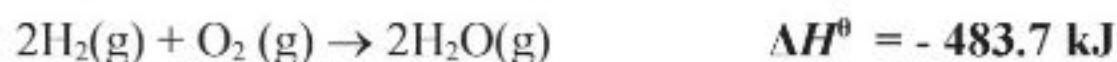
ඉහත තාප-රසායනික සමීකරණ කිහිප ආකාරයකට අර්ථකථනය කළ හැකි ය.

- ප්‍රතික්‍රියා මවුලයකට 483.7 kJක් නිදහස් වේ.*
- වැය වන $\text{H}_2(\text{g})$, මවුල 2 කට 483.7 kJක් නිදහස් වේ.
- වැය වන $\text{O}_2(\text{g})$, මවුලයකට 483.7 kJක් නිදහස් වේ.
- සෑදෙන ජල වාෂ්ප මවුල 2 කට 483.7 kJක් නිදහස් වේ.

ස්ටොයිකියෝමිතික සංගුණකවලට අනුව මවුල ප්‍රමාණ ප්‍රතික්‍රියා කරයි නම්, ΔH° මගින් එන්තැල්පි වෙනස කොපමණ ද යන්න ඉදිරිපත් කෙරේ.

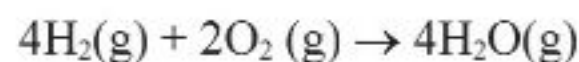
*සටහන: මෙහි දී $483.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ යන්නෙන් අදහස් වන්නේ හයිඩ්‍රජන් වායු මවුල 2ක් ඔක්සිජන් වායු මවුල 1ක් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කර වායුමය ජලය මවුල 2ක් සෑදීමේ දී 483.7 kJක තාප ශක්තියක් නිදහස් වන බවයි.

සමහර අවස්ථාවල ඉහත ප්‍රතික්‍රියාව මෙලෙස ලියා විට;



*සටහන: මෙහිදී හඳුන්වා ඇති ප්‍රතික්‍රියාප්‍රමාණයක් (extent) ලියා ඇති ආකාරයට සිදු වන විට 483.7 kJ ක තාපයක් පිට වන බව නිරූපණය වේ. ප්‍රතික්‍රියාප්‍රමාණයෙහි ඒකකය මවුල (mol) වේ. ඉහත ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා $\Delta H = H^\circ \times \text{mol} = -483.7 \text{ kJ mol}^{-1} \times \text{mol} = -483.7 \text{ kJ}$

නිදසුනක් ලෙස: පහත ප්‍රතික්‍රියාව සලකමු



මෙම ප්‍රතික්‍රියාවෙහි $\Delta H = H^\circ \times 2 = -967.4 \text{ kJ}$ ලෙස ලියා දක්වනු ලැබේ.

එනම් මුල් ΔH අගය 2න් ගුණ කළ යුතු අතර, වෙනත් ආකාරයට කිවහොත් ΔH හි අගය ප්‍රතික්‍රියා කරන ද්‍රව්‍යයන්හි ප්‍රමාණයෙන් (mol) ගුණ කරයි. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියා ප්‍රමාණය වෙනුවට, එම අවස්ථාවේ ඇති ප්‍රතික්‍රියා කරන ද්‍රව්‍යයෙහි විද්‍යා මාන වන ප්‍රමාණය ගත හැකිය. එනම් එහි සරලම තුලිත රසායනික සමීකරණයෙහි ස්ටොයිකියෝමිතික සංගුණකයෙන් බෙදිය යුතුය. එබැවින් ඉහත ප්‍රතික්‍රියාව (ඔක්සිජන්) සඳහා $\Delta H = -483.7 \text{ kJ mol}^{-1} \times \left(\frac{2 \text{ mol}}{1}\right) = -967.4 \text{ kJ}$

අප සඳහන් කරන්නේ ΔH° පමණක් ම නම්, එය $-967.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ වේ.

අප පහත ආකාරයට සමීකරණ ලියා විට,

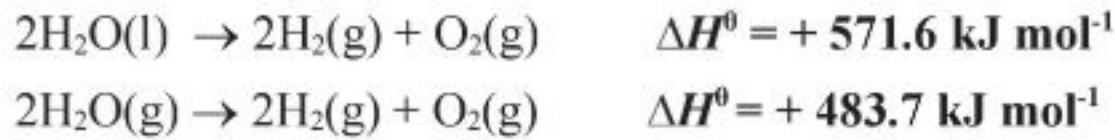


එන්තැල්පි අගයයන් ඉහත අගයයන්ගේ අර්ධය වන බව අපට පෙනේ.

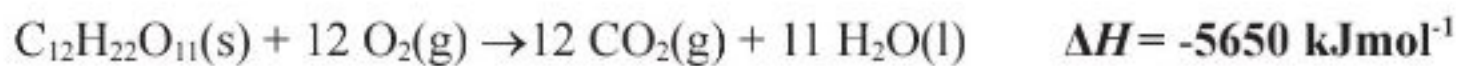
සාමාන්‍යයෙන් වැටහෙන පරිදි හයිඩ්‍රජන් වායුව දහනයෙන් ජලය නිපදෙන බව ඉහත සමීකරණයෙන් විස්තර වේ. පළමු ප්‍රතික්‍රියාව ජල වාෂ්ප සෑදීමක් ලෙස සැලකිය හැකි අතර දෙවැනි ප්‍රතික්‍රියාව ද්‍රව ජලය සෑදීමක් ලෙස සැලකිය හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියා දෙකට ම නියත උෂ්ණත්වය

හා නියත පීඩනය අදාළ වේ. ΔH හි සෘණ සලකුණින් දැක්වෙන්නේ ප්‍රතික්‍රියාව තාපදායක බවයි.

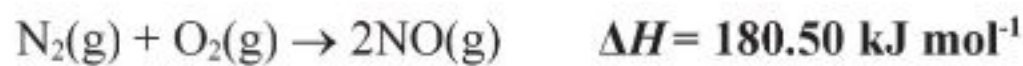
ඉදිරි දිශාවට තාපදායක වන ප්‍රතික්‍රියාවක් ආපසු දිශාවට තාපාවශෝෂක වේ. මෙහි විලෝම තත්ත්වය ද එසේ ම වලංගු ය. එසේ ම මේ නීතිය භෞතික හා රසායනික ක්‍රියාවලි සඳහා ද වලංගු ය.



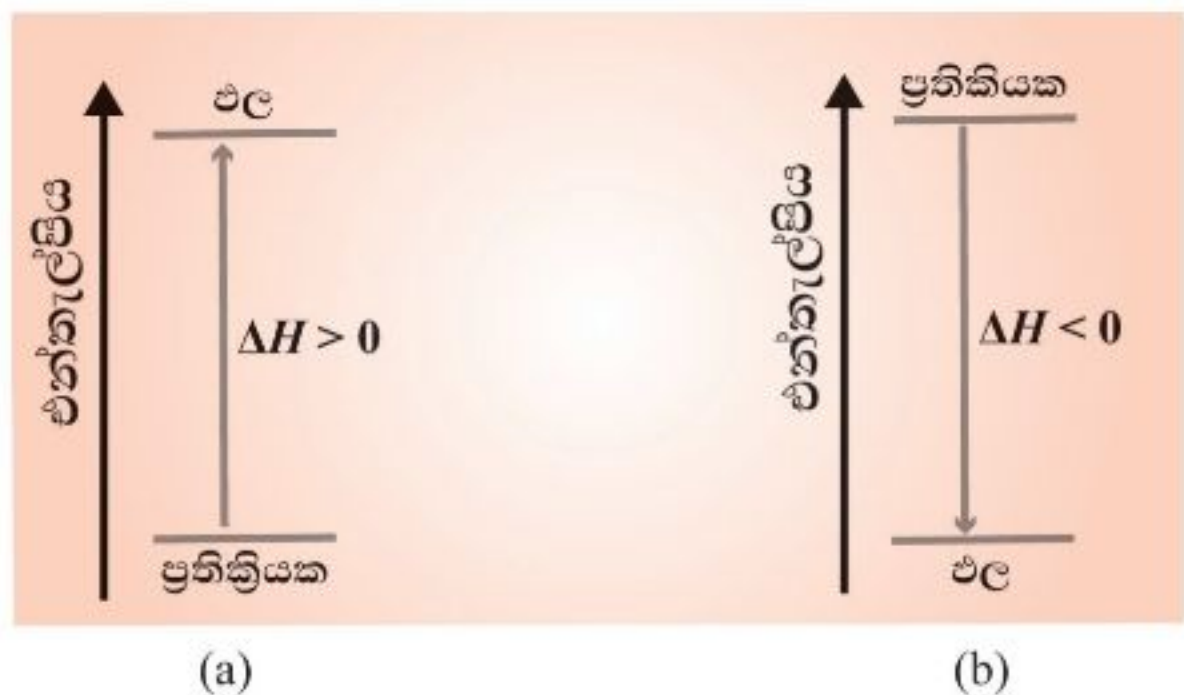
2.2.3 එන්තැල්පි රූපසටහන්
පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.



ඉහත සමීකරණයෙහි ΔH හි සලකුණ සෘණ වීමෙන් ගම්‍ය වන්නේ එලවල එන්තැල්පිය, ප්‍රතික්‍රියකවල එන්තැල්පියට වඩා අඩු බවයි. එන්තැල්පියෙහි සිදු වන මේ අඩු වීම වටපිටාවට නිදහස් වන තාපය ස්වරූපයෙන් ප්‍රකාශයට පත් වේ. සුක්‍රෝස් දහනය තාපදායක වේ.



ඉහත දී ඇති ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ප්‍රතික්‍රියකවල එන්තැල්පියට වඩා වැඩි එන්තැල්පියක් එලවලට ඇත. මෙසේ එන්තැල්පිය ඉහළ නංවනු පිණිස වටපිටාවෙන් තාපය අවශෝෂණය කෙරේ. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාව තාපාවශෝෂක වේ. එන්තැල්පි රූපසටහනක් යනු යම් ක්‍රියාවලියක දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසවල රූපීය ප්‍රකාශනයකි. 2.1 වගුවෙන් ද පෙන්වුම් කරන පරිදි, රූපසටහන් මගින් තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියා නිරූපණය කරන්නේ කෙසේ ද පහත 2.3 රූපයෙහි දැක්වේ.



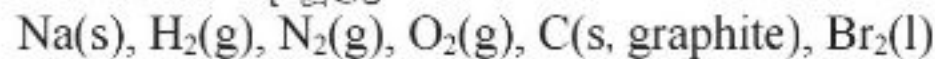
2.3 රූපය (a) තාපාවශෝෂක (b) තාපදායක ක්‍රියාවලි සඳහා එන්තැල්පි රූපසටහන්

2.2.4 එන්තැල්පි විපර්යාස හා සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාස

සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_f°
ද්‍රව්‍යයක සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිය, ΔH_f° යනු සම්මත අවස්ථාවේ ඇති එම ද්‍රව්‍යයක මවුලයක්, සම්මත අවස්ථාවේ සමුද්දේශ ස්වරූපයෙන් ඇති එහි සංඝටික මූලද්‍රව්‍යවලින් උත්පාදනය වීමේ

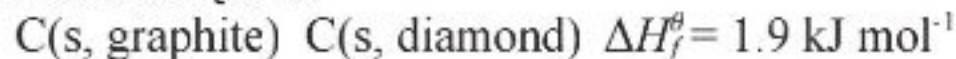
දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි. සුළු සංඛ්‍යාවක හැරුණු විට, මූලද්‍රව්‍යවල සමුද්දේශ ස්වරූපයන් 1 atm එකක පීඩනයක් (101325 Pa) හා දෙන ලද උෂ්ණත්වයක් යටතේ ඒවායේ වඩාත් ම ස්ථායී ආකාරය ය. θ සංකේතයෙන් අදාළ එන්තැල්පි වෙනස සම්මත එන්තැල්පි වෙනසක් බව ද ' f ' යටකුරෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ දී මූලද්‍රව්‍යවලින් අදාළ ද්‍රව්‍යය උත්පාදනය වන බව ද පෙන්නුම් කෙරේ. මූලද්‍රව්‍යයක වඩාත් ම ස්ථායී අවස්ථාව එයින් ම උත්පාදනය වීම විපර්යාසයක් නොවන බැවින් සමුද්දේශ ස්වරූපයේ ඇති සංශුද්ධ මූලද්‍රව්‍යයක සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිය 0 වේ.

නිදසුන් ලෙස පහත දී ඇත්තේ, සාමාන්‍යයෙන් තාප-රසායනික දත්ත වගුගත කිරීමේ දී යොදා ගන්නා උෂ්ණත්වය වන 298.15 K දී මූලද්‍රව්‍ය කිහිපයක වඩාත් ම ස්ථායී ආකාර ය.



නිදසුන:

කාබන් සඳහා විශේෂයක් මන් දැයි කෙනකුට සිතිය හැකි ය. මිනිරන් (ග්‍රැෆයිට්) ආකාරයට අමතරව දියමන්ති (ඩයමන්ඩ්) ස්වරූපයෙන් ද ස්වාභාවිකව කාබන්වලට පැවතිය හැකි ය. ඒ දෙක අතර ද මැතිය හැකි තරමේ එන්තැල්පි වෙනසක් පවතින බැවින් ඒ දෙකෙහි ම ΔH_f සඳහා ශුන්‍ය අගය පැවරිය නොහැකි ය.



සමුද්දේශ ආකාරය ලෙස අප සලකන්නේ වඩා ස්ථායී ආකාරය හෙවත් අඩු එන්තැල්පි අගයෙන් යුත් ආකාරයයි. එබැවින් $\Delta H_f^\theta[\text{C(s, graphite)}] = 0$ සේ සලකනු ලැබේ.

25°C දී හා 1 atm පීඩනයේ දී පවත්නා වඩාත් ම ස්ථායී ස්වරූපය නොවන කල්හි, උත්පාදන ප්‍රතික්‍රියාවේ ඵලවල භෞතික තත්ත්ව පැහැදිලි ව දැක්විය යුතු ය.



ඉහත ΔH_f^θ අගය දෙක අතර වෙනස ජලයේ වාෂ්පීකරණ තාපය (44 kJ mol^{-1}) බව වටහා ගන්න.

බොහෝ ගණනය කිරීම්වල දී අපි නිරන්තරයෙන් සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පි භාවිතයට ගනිමු. පහත දී ඇති නිදසුන්වලින් විද්‍යා දැක්වෙන පරිදි, අප විසින් සිදු කළ යුතු පළමු කටයුත්ත වන්නේ ΔH_f යෙදෙන රසායනික සමීකරණය ලිවීමයි.

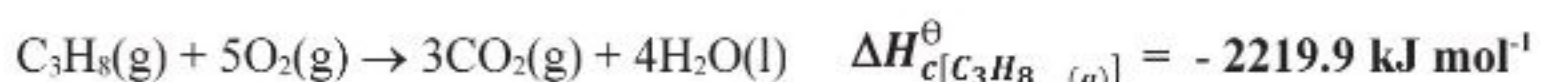
298 K දී ෆෝමැල්ඩිහයිඩ්වල (HCHO) සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිය -108 kJ mol^{-1} වේ. මේ කරුණ පහත දැක්වෙන සමීකරණයෙන් ප්‍රකාශ වේ.



නිදසුන් සමහරක් සාකච්ඡා කිරීමට පෙර ඇතැම් රසායනික ප්‍රතික්‍රියා/ සංසිද්ධි ආශ්‍රිත සම්මත එන්තැල්පි කිහිපයක් අර්ථ දක්වා තිබීම වටී.

සම්මත දහන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_c^θ

සම්මත අවස්ථාවේ ඇති මූලද්‍රව්‍යයක හෝ සංයෝගයක හෝ මවුලයක් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති අතිරික්ත ඔක්සිජන් ප්‍රමාණයක (නැත හොත් වාතයේ) සම්පූර්ණයෙන් දහනය වී සම්මත අවස්ථාවේ ඇති ඵල ලබා දීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසය එහි සම්මත දහන එන්තැල්පිය වේ.



සම්මත බන්ධන විඝටන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH^0_D

එනම්, බන්ධන මවුලයක් විඝටනය කරමින් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය විශේෂයක් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය මූලද්‍රව්‍ය හෝ සංරචක බවට විඝටනය වීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



එම නිසා මෙතේන් වල බන්ධන විඝටන ශක්ති වෙනස යනු ඉහත අගයන් හතරෙහි මධ්‍යන්‍යය අගය වේ.

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(\text{g}) \text{ හි මධ්‍යන්‍ය සම්මත බන්ධන විඝටන} &= (428 + 441 + 454 + 344)/4 \\ \text{එන්තැල්පි විපර්යාසය} &= 416.75 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

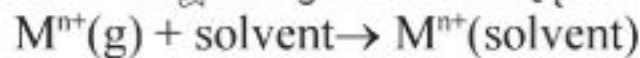
සම්මත උදාසීනකරණ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH^0_{neu}

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති ජලීය H^+ අයන මවුලයක් හා ජලීය OH^- අයන මෙගලයක් ප්‍රතික්‍රියා වී ජලය මෙගලයක් සෑදීම ආශ්‍රිත එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත සද්‍රාවණ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH^0_{sol}

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය අයන මවුලයක් අතිරික්ත ද්‍රාවක ප්‍රමාණයක් හමුවේ 1.0 mol dm^{-3} පරිපූර්ණ ද්‍රාවණයක් සෑදීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත සජලන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH^0_{hyd}

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය අයන මවුලයක් අතිරික්ත ජල ප්‍රමාණයක ද්‍රවණය වී 1.0 mol dm^{-3} ද්‍රාවණ තත්ත්වයට පත් වීම ආශ්‍රිත එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත ද්‍රාවණ එන්තැල්පි විපර්යාසය, $\Delta H^0_{dissolution}$

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති ද්‍රව්‍යයක මවුලයක් ද්‍රාවක ප්‍රමාණයක ද්‍රවණය වී 1.0 mol dm^{-3} ද්‍රාවණයක් සෑදීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



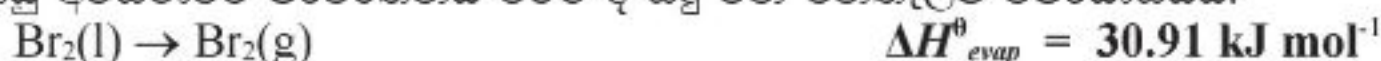
සම්මත උෞර්ධවපාතන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH^0_{sub}

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති ඝන තත්ත්වයේ ඇති මූලද්‍රව්‍යයක හෝ සංයෝගයක හෝ මවුලයක් සම්පූර්ණයෙන්ම සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය තත්ත්වයට පරිවර්තනය වීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත වාෂ්පීකරණ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH^0_{evap}

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති ද්‍රව මූලද්‍රව්‍යයක හෝ සංයෝගයක මවුලයක් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායු අවස්ථාවට පරිවර්තනය වීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත විලයන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_{fus}^0

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති සන මූලද්‍රව්‍යයක හෝ සංයෝගයක මවුලයක් ද්‍රව අවස්ථාවට පරිවර්තනය වීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත පරමාණුකරණ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_{at}^0

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති මූලද්‍රව්‍යයක් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති එහි වායුමය පරමාණු මවුලයක් බවට පරිවර්තනය වීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත පළමු අයනීකරණ ශක්ති එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_{IE1}^0

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති මූලද්‍රව්‍යයක වායුමය පරමාණු මවුලයකින් ඒ එකඑකක න්‍යෂ්ටියට වඩා ම ලිහිල් ලෙස බැඳී ඇති ඉලෙක්ට්‍රෝනයක් බැගින් ඉවත් වී සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය ඒක ධන අයන මවුලයක් සෑදීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



සම්මත ඉලෙක්ට්‍රෝනකරණ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_{EG}^0

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය පරමාණු මවුලයක් ඉලෙක්ට්‍රෝනයක් බැගින් ප්‍රතිග්‍රහණය කර ගනිමින් සම්මත අවස්ථාවේ ඇති වායුමය ඒකසෘණ අයන මවුලයක් සෑදීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



එබැවින් Cl(g) හි ඉලෙක්ට්‍රෝන බන්ධුතාවය, 349 kJ mol^{-1} වේ.

අයනික සංයෝගයක සම්මත දැලිස් විඝටන එන්තැල්පි විපර්යාසය, ΔH_L^0

එනම්, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති සන තත්ත්වයේ ඇති අයනික සංයෝගයක මවුලයක් එහි වායුමය ධන හා සෘණ අයන බවට පත් වීමේ දී සිදු වන එන්තැල්පි විපර්යාසයයි.



2.2.5 වක්‍ර ලෙස ΔH (ΔH^0) නිර්ණය කිරීම: හෙස් නියමය

එන්තැල්පි සංකල්පය මෙතරම් ප්‍රයෝජනවත් වීමට එක් හේතුවක් වන්නේ එමගින් කුඩා මිනුම් සංඛ්‍යාවක් උපයෝගී කර ගනිමින් ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පි විපර්යාස විශාල සංඛ්‍යාවක් ගණනය කළ හැකි වීම ය. එන්තැල්පි විපර්යාසවල ඇති පහත දැක්වෙන ලක්ෂණ කරණ කොට ගෙන මේ හැකියාව ලැබී ඇත.

ΔH විත්ති ගුණයක් වන අතර අවස්ථා ශ්‍රිතයක් ද වේ. 25°C දී සංසර්වක මූලද්‍රව්‍යවලින් NO(g) උත්පාදනය වීමට අදාළ එන්තැල්පි විපර්යාසය සලකා බලමු.



NO(g) එක් මවුලයක් ආශ්‍රිත එන්තැල්පි වෙනස ප්‍රකාශ කිරීම සඳහා අපි සියලු සංගුණක හා ΔH^0 අගය දෙකෙන් බෙදමු.

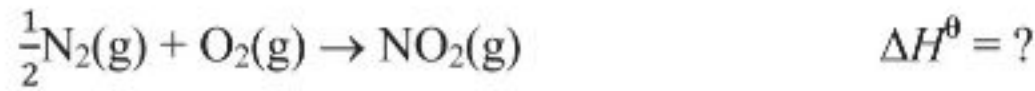


අවස්ථා ශ්‍රිතයක දිශාව වෙනස් වීමේ දී එන්තැල්පි වෙනසෙහි සලකුණ ද වෙනස් වන බැවින් ඉහත ක්‍රියාවලිය ප්‍රතිවර්තනය කිරීමේ දී ΔH^0 හි ලකුණ මාරු වේ.

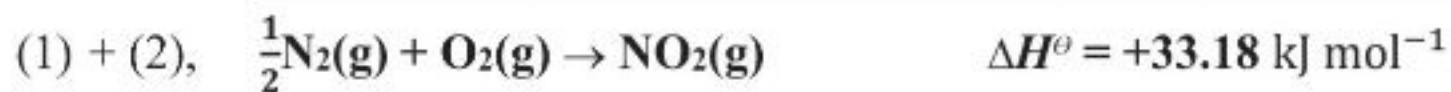
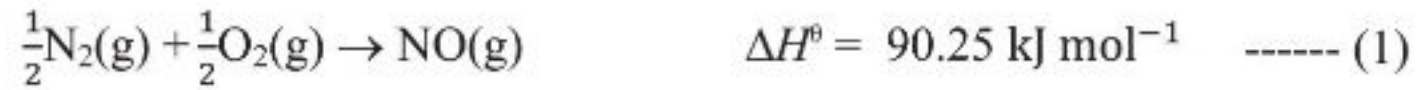


හෙස් නාප සමාකලන නියමය සඳහා නිදසුනක්:

$\text{N}_2(\text{g})$ හා $\text{O}_2(\text{g})$ මූලද්‍රව්‍යවලින් $\text{NO}_2(\text{g})$ උත්පාදනයට අදාළ සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිය නිර්ණය කිරීම පිළිබඳ සලකා බලමු.



උත්ත ප්‍රතික්‍රියාව පියවර දෙකක් ඔස්සේ සිදු වෙතැයි අපට සිතිය හැකි ය. පළමුව අපි $\text{N}_2(\text{g})$ හා $\text{O}_2(\text{g})$ වලින් $\text{NO}(\text{g})$ සාදමු. අනතුරුව $\text{NO}(\text{g})$ හා $\text{O}_2(\text{g})$ වලින් $\text{NO}_2(\text{g})$ සාදමු. මේ පියවර දෙකට අදාළ තාප රසායනික සමීකරණ ඒවාට සුච්ඡේද ΔH^θ අගයන් ද සමඟ එකතු කළ හොත් අපට අප සොයන ΔH^θ අගය ද සමඟ සමස්ත සමීකරණය ලැබේ.

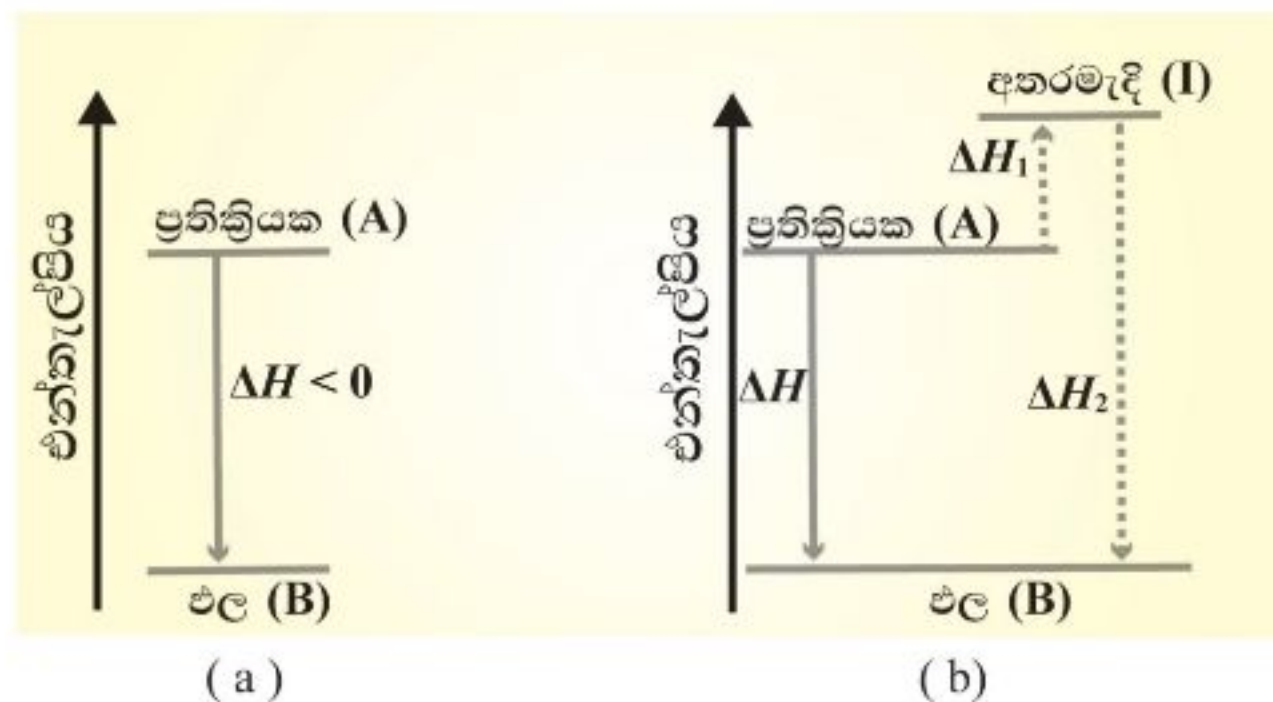


ඉහත නිදසුනට අදාළ මූලධර්මය හෙස් නියමයෙන් මෙසේ ප්‍රකාශ වේ.

කිසියම් ක්‍රියාවලියක් අදියර හෝ පියවර වශයෙන් (කල්පිතව වුව ද) සිදු වේ නම් සමස්ත ක්‍රියාවලිය සඳහා වූ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ඒ ඒ පියවරවල එන්තැල්පි විපර්යාසවල එකතුවට සමාන වේ.

අන් අයුරින් කිව හොත් හෙස් නියමය එන්තැල්පියෙහි අවස්ථා ශ්‍රිත ගුණයෙහි ප්‍රතිඵලයකි. ආරම්භක අවස්ථාවේ සිට අවසන් අවස්ථාව වෙත එළඹියේ කුමන මාර්ගයකින් වුව ද ΔH හෝ ΔH^θ (ක්‍රියාවලිය සම්මත අවස්ථාවේ දී සිදු කරන ලද නම්) සඳහා ඇත්තේ එක ම අගයක් වන අතර එය මාර්ගයෙන් ස්වායත්ත ය.

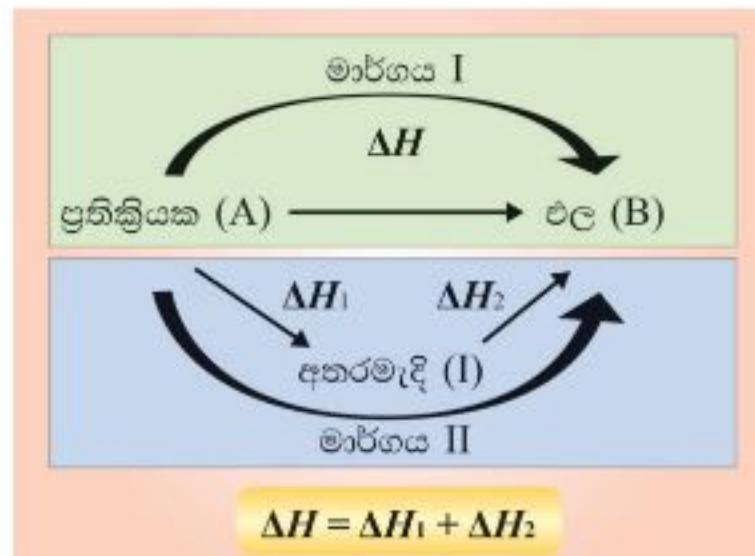
පහත විස්තර කෙරෙන පරිදි මේ සංකල්පය එන්තැල්පි රූපසටහනකින් සේ ම තාපරසායනික චක්‍රයකින් ද ඉදිරිපත් කළ හැකි ය. මෙය පිළිවෙලින් 2.4 හා 2.5 රූපසටහන් වල නිරූපනය වේ.



2.4 රූපය තාපදායක ප්‍රතික්‍රියාවක A ප්‍රතික්‍රියකවල සිට B එල දක්වා යා හැකි මාර්ග දෙකක් (a) සෘජු පරිවර්තනය (b) අතරමැදි සහිතව පියවර දෙකකින් කෙරෙන පරිවර්තනය

2.4 රූපයෙන් හෙස් නියමය තවදුරටත් පැහැදිලි කෙරේ. A ප්‍රතික්‍රියක B එල බවට පත් කිරීම එක් පියවරකින් කළත්, පියවර දෙකකින් කළත්, පියවර ගණනාවකින් කළත් සමස්ථ එන්තැල්පි විපර්යාසය එකක් ම වේ. මක්නිසා ද යත්: එය තීරණය වන්නේ එන්තැල්පි රූපසටහනෙහි ප්‍රතික්‍රියක හා එලවල සාපේක්ෂ පිහිටීම් මත පමණක් හෙයිනි.

ගණනය කිරීම් ඉහත දක්වා ඇති ආකාරයේ එන්තැල්පි රූපසටහන් මගින් පමණක් නොව, ඊට වඩා සරල ආකාරයකට ද කළ හැකි ය. ඒ සඳහා ප්‍රතික්‍රියක එල බවට පරිවර්තනය වීම නිරූපණය කෙරෙන පහත දැක්වෙන ආකාරයේ චක්‍රයක් අවශ්‍ය ය. එයින් ද A ප්‍රතික්‍රියක B එල බවට පත් කෙරෙන මාර්ග දෙක ප්‍රකාශිත ය.



2.5 රූපය තාප-රසායනික චක්‍රය

තාප-රසායනික චක්‍රයක් ලිවීමේ දී පහත උපදෙස් අනුගමනය කළ යුතු වේ-

පළමුව එන්තැල්පි වෙනස සෙවීමට ඇති රසායනික ප්‍රතික්‍රියාව ලියා, එහි ඊතලය උඩින් ΔH සංකේතය ලියන්න. ඉන් පසු තාප රසායනික චක්‍රයක් (හෙස් නියම චක්‍රයක්) ගොඩනැගෙන පරිදි තාපගතික තොරතුරු සහිත අනෙකුත් ප්‍රතික්‍රියා ඇතුළත් කර, ඒ එක් එක් ප්‍රතික්‍රියාවේ ඊතලය උඩින් දන්නා එන්තැල්පි විපර්යාස ලියන්න. හැම විට ම, ඊතලවල දිශාව අනුගමනය කරමින් රූපසටහන තුළ මාර්ග දෙකක් සොයා ගන්න. ඒවායෙහි එකිනෙකට ප්‍රතිවිරුද්ධ දිශාවලට යොමු වන ඊතල නොවිය යුතු ය.

මීට අමතරව, දන්නා එන්තැල්පි අගයන් අනුරූප ප්‍රතික්‍රියාවලට සම්බන්ධ මවුල සංඛ්‍යාවෙන් ගුණ කළ යුතු ය. නිදසුනක් ලෙස: සම්මත දහන එන්තැල්පිය, දහනයට භාජන වන ද්‍රව්‍යයේ (උදා. කාබන්) මවුලයකින් ඇරඹේ නම්, අදාළ එන්තැල්පි අගය ප්‍රතික්‍රියාවට සහභාගි වන කාබන් පරමාණු සංඛ්‍යාවෙන් ගුණ කළ යුතු ය. ගැටලුව සම්කරණ භාවිත කර විසඳුවත්, මෙය සිදු කළ යුතු බව මතක තබා ගන්න (පහත නිදසුන බලන්න).

නිදසුන:

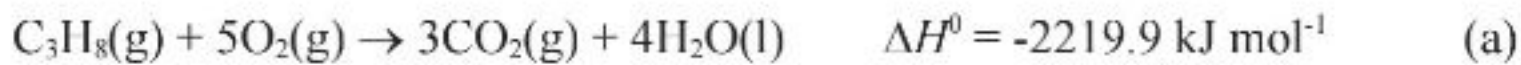
අපට පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාවෙහි සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය සෙවීමට අවශ්‍යව ඇතැයි සිතමු.



දැන් අප හමුවේ ඇත්තේ අප කෙසේ ඉදිරියට යා යුතු ද යන ප්‍රශ්නයයි. අප විසින් මිනිරන් හා හයිඩ්‍රජන් ප්‍රතික්‍රියා කිරීමට සලසන ලද්දේ නම් සිදු වනු ඇත්තේ අල්ප වූ ප්‍රතික්‍රියාවක් වන අතර, එය සම්පූර්ණත්වය කරා නො යයි. හැරත් මෙහි දී එලය ප්‍රොපේන්වලට සීමා නොවන අතර, වෙනත් හයිඩ්‍රොකාබන ද ඒ සමඟ සෑදෙනු ඇත. එනම්: අපට ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ ΔH^θ අගය කෙළින් ම මැනිය නොහැකි ය. ඒ වෙනුවට අපට කළ හැක්කේ පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කළ හැකි ΔH^θ අගයන් උපයෝගී කර ගනිමින් වක්‍ර ලෙස අදාළ ප්‍රතික්‍රියාවේ ΔH^θ අගය ගණනය කිරීමයි. හෙස් නියමයෙහි මුඛ්‍ය වටිනාකම රැඳී ඇත්තේ මෙහි ය. එය අපට සෘජුව මැනිය නොහැකි ΔH^θ අගයන් ගණනය කිරීමට මග විවර කරයි.

හෙස් නියමය භාවිතයෙන් එන්තැල්පි වෙනසක් නිර්ණය කිරීමේ දී අපි අදාළ රසායනික සම්කරණ සංයෝජනය කළ යුතු වෙමු. මේ සඳහා සුදුසු ආරම්භක ලක්ෂ්‍යයක් වන්නේ දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියකයෙහි මවුලයක් පදනම් කර ගනිමින්, දී ඇති දහන ප්‍රතික්‍රියා සඳහා රසායනික සම්කරණ

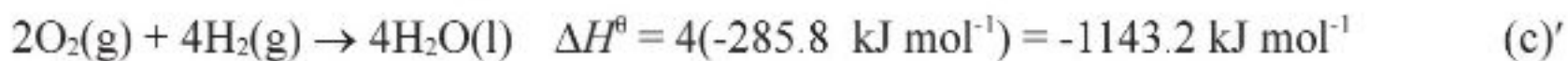
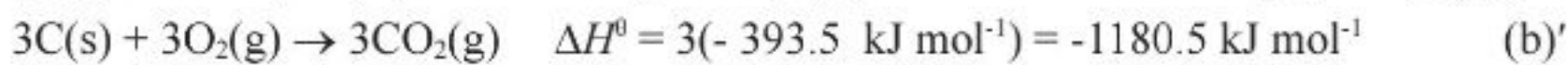
ලිවීමයි. කාබන්, හයිඩ්‍රජන්, ඔක්සිජන් අන්තර්ගත සංයෝගවල දහන ඵල $\text{CO}_2(\text{g})$ හා $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ බව සැලකිල්ලට ගනිමින් පහත දැක්වෙන පරිදි අපට ගැටලුවේ විසඳුම් මාර්ගය සොයා ගත හැකි ය.



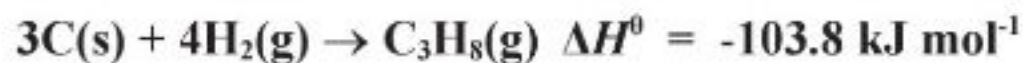
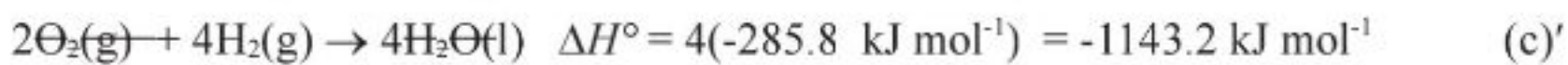
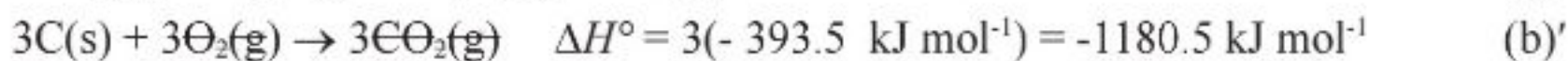
(a) හි ආපසු ප්‍රතික්‍රියාව $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ හි උත්පාදනය වේ. එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.



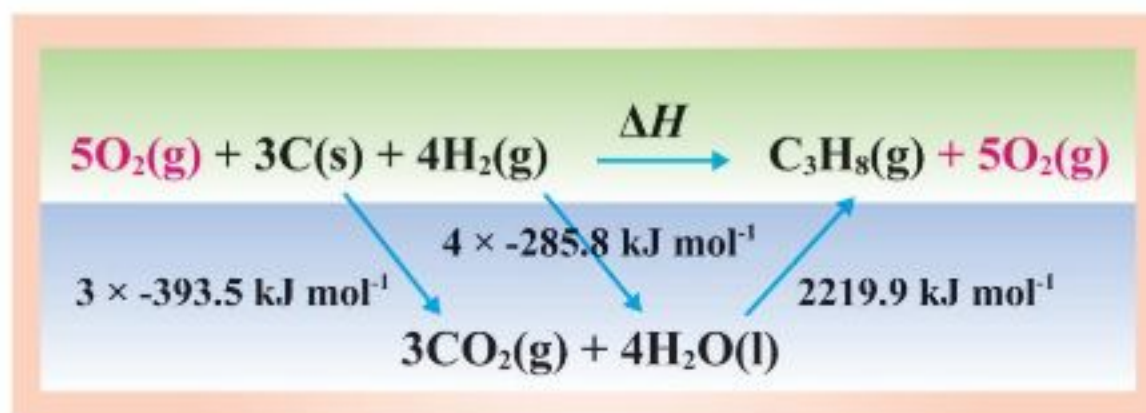
ඉලක්කගත ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ප්‍රතික්‍රියක $\text{C}(\text{s})$ හා $\text{H}_2(\text{g})$ වේ. ඒ එකඑකෙන් අදාළ මවුල ප්‍රමාණ ඇතුළත් වීම සඳහා (b) සමීකරණය තුනෙන් ද, (c) සමීකරණය හතරෙන් ද ගුණ කළ යුතු වේ.



මෙහි දී $\text{C}(\text{s})$ මවුල තුනක් හා $\text{H}_2(\text{g})$ මවුල හතරක් වැය වී ඇති අතර, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ මවුලයක් සෑදී ඇත. මේ අපට අවශ්‍ය වූ ප්‍රතික්‍රියාවයි. දැන් අපට ප්‍රතිසංවිධානය කරන ලද සමීකරණ තුන එකතු කිරීමෙන් $(\text{a})' + (\text{b})' + (\text{c})'$ අවශ්‍ය සංයෝජනය ලබා ගත හැකි ය.



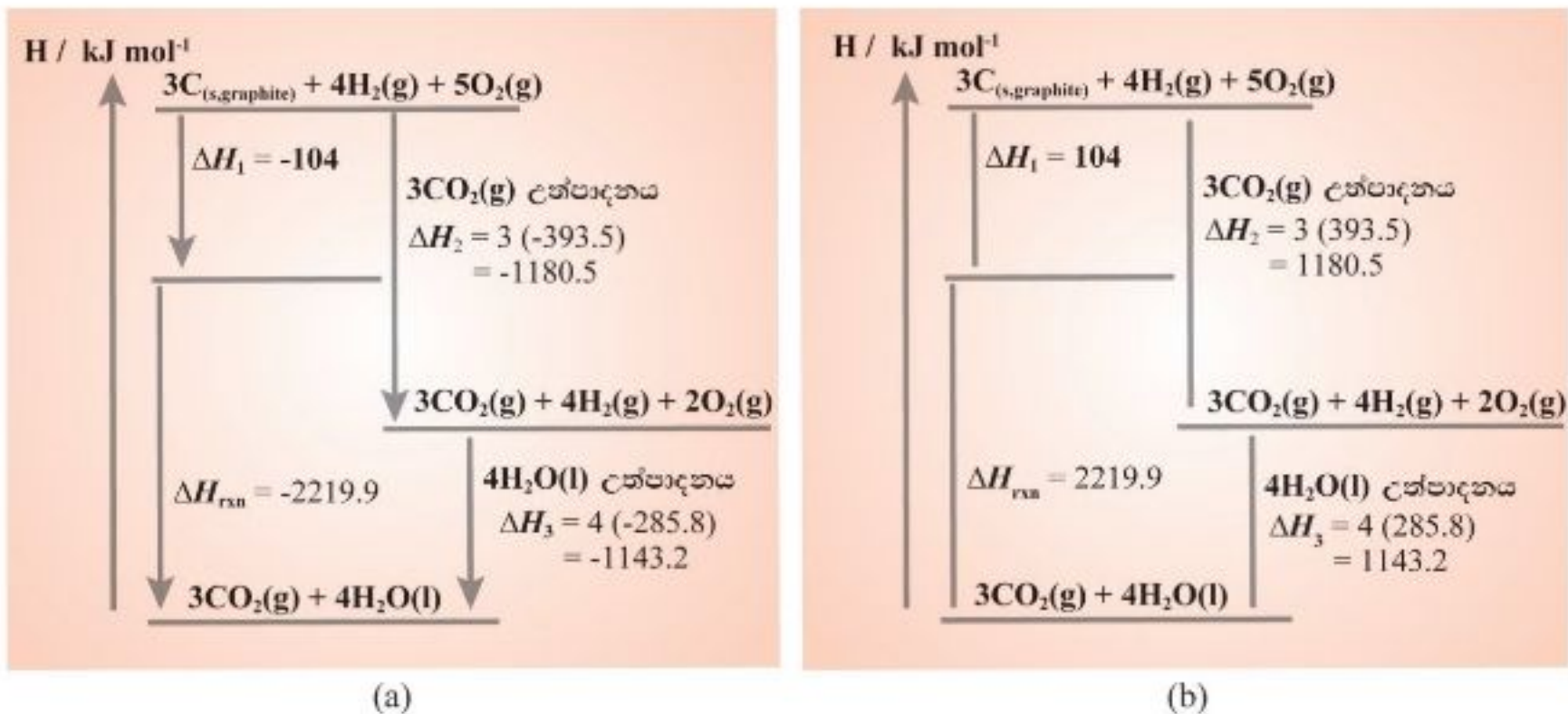
තාප-රසායනික වක්‍රයක් භාවිතයෙන් ඉහත ගැටලුව මෙසේ විසඳිය හැකි ය.



$$\Delta H = 3(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4(-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2219.9 \text{ kJ} = -103.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

එන්තැල්පි රූපසටහනක් භාවිතයෙන් ද එහි විසඳුම මෙසේ ලබා ගත හැකි ය.

අප විසින් අදින ලද එන්තැල්පි රූපසටහනෙහි අප එන්තැල්පි අක්ෂයෙහි කිසිදු සංඛ්‍යාත්මක අගයක් දක්වා නැත. ඒ H එන්තැල්පියෙහි නිරපේක්ෂ අගයන් අපට නිර්ණය කළ නොහැකි හෙයිනි. එහෙත් එන්තැල්පිය අවස්ථා ශ්‍රිතයක් බැවින් ΔH එන්තැල්පි වෙනසට අනන්‍ය වූ අගයන් ඇත. මේ වෙනස සමග අපට කටයුතු කළ හැකි ය. එහෙත් වෙනත් බොහෝ ගුණවලට සේ ම ඊට ද ආරම්භක ලක්ෂ්‍යයක් හෙවත් ශුන්‍ය ලක්ෂ්‍යයක් අවශ්‍ය ය.



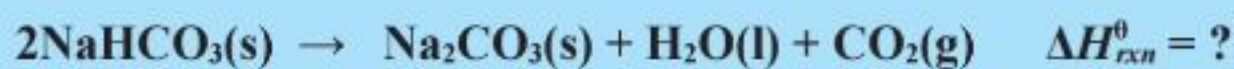
2.6 රූපය $3\text{C(s)} + 4\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{(g)}$ ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්තැල්පි රූපසටහන
 (a) රූපයෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ දිශාවට අනුව එක් එක් ක්‍රියාවලිය ඒවාට අදාළ එන්තැල්පි අගය ද සමඟ දැක්වේ. (b) රූපයෙන් එන්තැල්පි පරතරය පෙන්වුම් කෙරෙන අතර, අවශ්‍ය ප්‍රතික්‍රියාවේ දිශාවට අනුව අපට සලකුණ තීරණය කළ හැකි ය.

සම්මත ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පි

ප්‍රතික්‍රියාවක ප්‍රතික්‍රියක හා එල සම්මත අවස්ථාවේ පවතින විට එහි එන්තැල්පි වෙනස සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය වන බව අපි උගනිමු. එය ΔH° හෝ ΔH°_{rxn} මඟින් සංකේතවත් කෙරේ. සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිවල එක් ප්‍රධාන ප්‍රයෝජනයක් නම් සම්මත ප්‍රතික්‍රියා එන්තැල්පි ගණනය කිරීමයි.

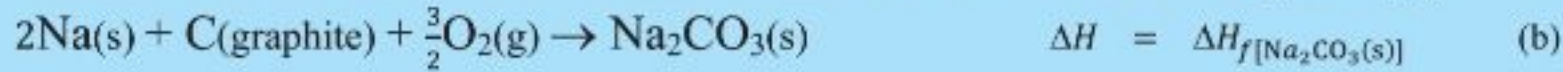
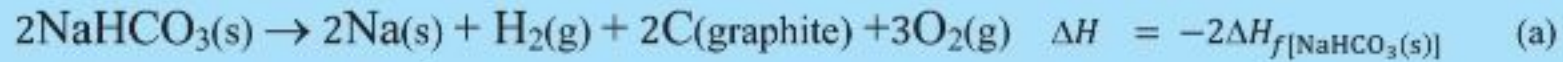
නිදසුන 2.1

බේකිං සෝඩා භාවිත කර පිටි ආහාර පිළිස්සීමේ දී අල්ප ලෙස සිදු වන පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව ආශ්‍රිත සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය හෙස් නියමය භාවිත කොට ගණනය කරන ආකාරය විමසා බලමු.



පිළිතුර:

හෙස් නියමයට අනුව පහත සමීකරණ හතර එකට එකතු කළ විට ඉහත සමීකරණය ලබා ගත හැක.

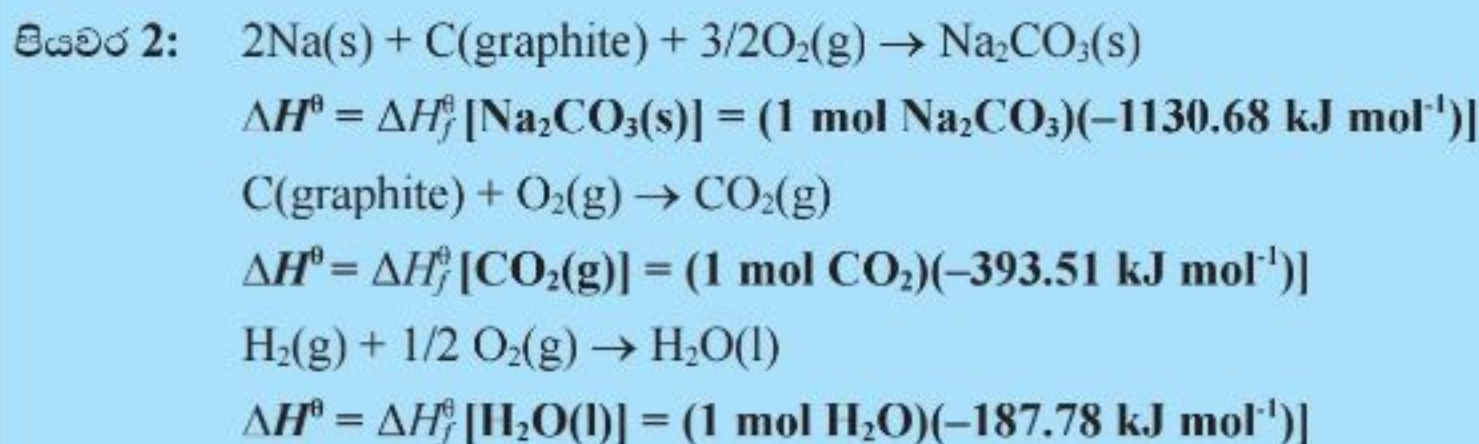
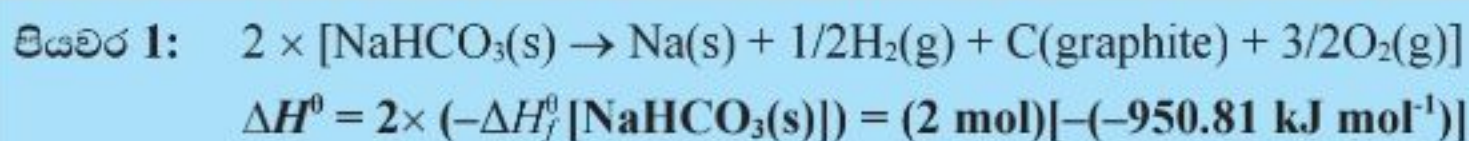


(a) සමීකරණය, මූලද්‍රව්‍යවලින් $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ මවුල දෙකක් උත්පාදනය වීමෙහි විලෝම සමීකරණයයි. එනම්, (a) ප්‍රතික්‍රියාවේ ΔH° , $\Delta H_f^\circ(\text{NaHCO}_3(\text{s}))$ හි සෘණ අගයේ දෙගුණයයි. (b), (c) හා (d) සමීකරණවලින් $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ හා $\text{CO}_2(\text{g})$ යන ඵලායෙහි එක් මවුලයක් උත්පාදනය වීම නියෝජනය වේ. දැන් අපට අපේ අවශ්‍ය ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ΔH° මෙසේ ප්‍රකාශ කළ හැකි ය.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^\circ &= \Delta H_f^\circ[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + (-2\Delta H_f^\circ[\text{NaHCO}_3(\text{s})]) \\ &= (-1130.68 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-187.78 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + (1901.62 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= \mathbf{189.65 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad (\text{NaHCO}_3(\text{s}) \text{ මෙහෙල } 2 \text{ ක් සඳහා}) \\ &= \mathbf{94.825 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad (\text{NaHCO}_3(\text{s}) \text{ මෙහෙල } 1 \text{ ක් සඳහා}) \end{aligned}$$

එලෙස ම එන්තැල්පි රූපසටහන, හෙස් නියම ක්‍රමය දෘශ්‍යමාන ආකාරයෙන් පෙන්වුම් කිරීමටත් එන්තැල්පියෙහි අවස්ථා ශ්‍රිත ගුණය ඉහත සමීකරණය සාධනය කර ගැනීමට අපට උපකාර වන ආකාර පෙන්වුම් කිරීමටත් භාවිත කළ හැකි ය.

සෝඩියම් ඛනිකාබනේට්හි වියෝජනය පියවර දෙකකින් සිදු වන්නේ යැයි උපකල්පනය කරමු. පළමු පියවරේ දී ඛනික අති $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ මවුල 2ක්, $\text{Na}(\text{s})$ මවුල 2කට, $\text{C}(\text{s, graphite})$ මවුල 2කට, $\text{H}_2(\text{g})$ මවුල 1කට හා $\text{O}_2(\text{g})$ මවුල 3කට වියෝජනය වේ යැයි සිතමු. දෙවැනි පියවරේ දී ඉහත (b), (c), (d) සමීකරණවලින් ප්‍රකාශිත පරිදි එල සාදනු පිණිස $\text{Na}(\text{s})$ මවුල 2ක්, $\text{C}(\text{s, graphite})$ මවුල 2ක්, $\text{H}_2(\text{g})$ මවුල 1ක් හා $\text{O}_2(\text{g})$ මවුල 3ක් ප්‍රතිසංයෝජනය කරමු.

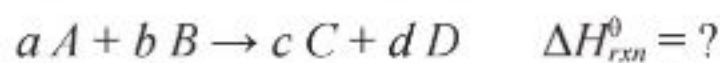


එන්තැල්පිය අවස්ථා ශ්‍රිතයක් බැවින් ද ඕනෑම අවස්ථා ශ්‍රිතයක වෙනස්වීම මාර්ගයෙන් ස්වායත්ත බැවින් ද හෙස් නියමයට අනුව ඉහත සමීකරණවලින් පෙන්නුම් කෙරෙන පරිදි සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්තැල්පි විපර්යාසය ඊට තුඩු දෙන වෙන් වෙන් ප්‍රතික්‍රියාවල සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසවල ඵෙකාය වේ. එබැවින් පූර්වෝක්ත සමීකරණය, ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය සඳහා වන පහත දැක්වෙන වඩා සාධාරණ සමීකරණයෙහි එක් සුවිශේෂ භාවිතයකි.

$$\Delta H_{rxn}^{\theta} = \sum v_p H_f^{\theta}(\text{එල}) - \sum v_r H_f^{\theta}(\text{ප්‍රතික්‍රියක})$$

මෙහි v_p හා v_r යනු පිළිවෙළින් එලවල හා ප්‍රතික්‍රියකවල ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණක වේ. එලවලට අදාළ පදවල එකතුවෙන් ප්‍රතික්‍රියකවලට අදාළ පදවල එකතුව අඩු කළ විට ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්තැල්පි වෙනස ΔH_{rxn}^{θ} (සමහර අවස්ථාවල මෙය ΔH_r^{θ} ලෙස ද හැඳින්වේ) ලැබේ.

සරල නිදසුනක් ලෙස පහත දැක්වෙන කල්පිත ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.



මෙහි a, b, c, d යනු ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණක වේ. මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ ΔH_{rxn}^{θ} පහත දැක්වෙන සමීකරණයෙන් දෙනු ලැබේ.

$$\Delta H_{rxn}^{\theta} = [c \Delta H_f^{\theta}[C] + d \Delta H_f^{\theta}[D]] - [a \Delta H_f^{\theta}[A] + b \Delta H_f^{\theta}[B]]$$

උක්ත සමීකරණය භාවිතයෙන් ΔH_{rxn}^{θ} ගණනය කිරීමට නම් අප ප්‍රතික්‍රියාවට සහභාගි වන ද්‍රව්‍යවල ΔH_f^{θ} අගයන් දත යුතු ය. මේ අගයන් නිර්ණය කරනු පිණිස අපට සෘජු ක්‍රමය හෝ වක්‍ර ක්‍රමය භාවිතයට ගත හැකි ය.

සෘජු ක්‍රමය:

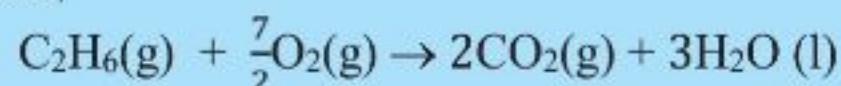
මේ ක්‍රමය, මූලද්‍රව්‍යවලින් පහසුවෙන් සංශ්ලේෂණය කළ හැකි සංයෝගවල ΔH_f^{θ} නිර්ණය කිරීම සඳහා භාවිත කළ හැකි ය. අපට $C_2H_6(g)$ හි දහනය සඳහා ΔH_{rxn}^{θ} සොයා ගත යුතුව ඇතැයි සිතමු. ඒ සඳහා අප සම්මත අවස්ථාවේ ඇති $C_2H_6(g)$, $O_2(g)$, $CO_2(g)$ හා $H_2O(l)$ යන ද්‍රව්‍යවල ΔH_f^{θ} අගයන් දත යුතු ය; නැතහොත් මැනගත යුතු ය.

නිදසුන 2.2

සෘජු ක්‍රමය භාවිතයෙන් $C_2H_6(g)$ හි දහනය සඳහා ΔH_{rxn}^{θ} ගණනය කරන්න.

පිළිතුර:

අවශ්‍ය ප්‍රතික්‍රියාව වන්නේ,



$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^{\theta} &= [2\Delta H_f^{\theta}[CO_2(g)] + 3\Delta H_f^{\theta}[H_2O(l)]] - [\Delta H_f^{\theta}[C_2H_6(g)] + \frac{7}{2}\Delta H_f^{\theta}[O_2(g)]] \\ &= 2 \times -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} - (-84.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{7}{2} \times 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -1559.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

වක්‍ර ක්‍රමය:

බොහෝ අවස්ථාවල අදාළ සංයෝගය මූලද්‍රව්‍යවලින් කෙළින්ම සංශ්ලේෂණය කළ නොහැකි ය. ඇතැම් ප්‍රතික්‍රියා ඉතා සෙමෙන් සිදු වන අතර, තවත් සමහර විටෙක අතුරු ප්‍රතික්‍රියා සිදු වීම නිසා අවශ්‍ය සංයෝගයට අමතරව අනවශ්‍ය සංයෝග ද නිපදේ. මෙවැනි අවස්ථාවල ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි හෙස් නියමය භාවිතයෙන් වක්‍ර ප්‍රවේශයක් භාවිත කර ΔH_f^{θ} නිර්ණය කළ හැකි ය.

නිදසුන 2.3

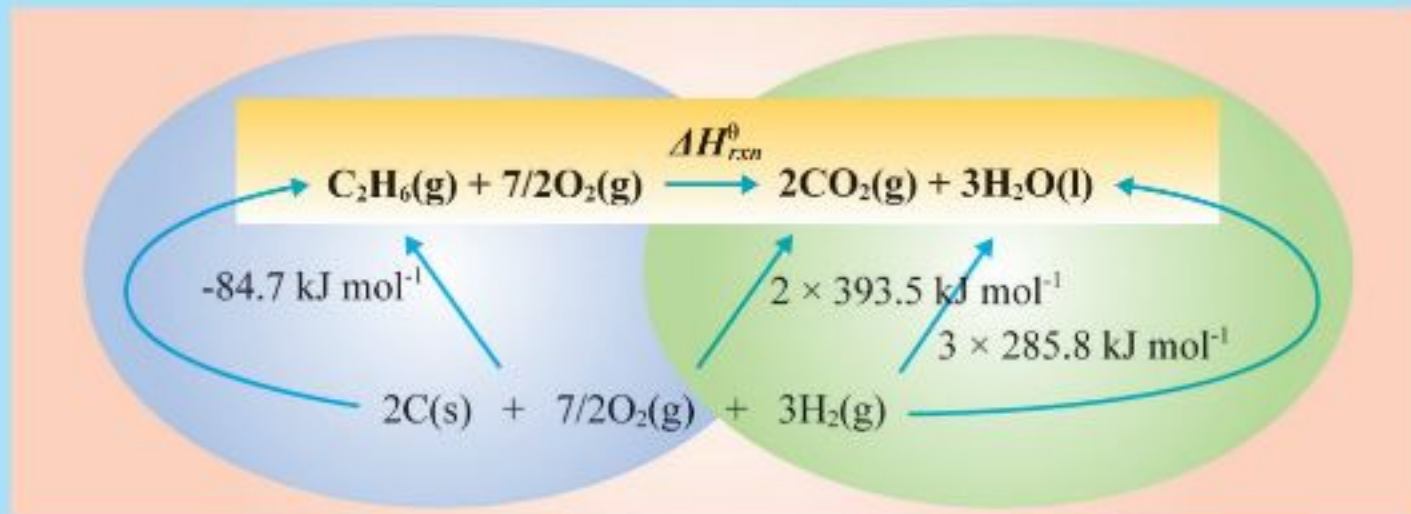
චක්‍ර ක්‍රමය භාවිතයෙන් $C_2H_6(g)$ හි දහනය සඳහා ΔH°_{rxn} ගණනය කරන්න.

පිළිතුර:

මෙය ඔබට හමු වන හෙස් චක්‍රවල ප්‍රයෝජනයකි.

පහත දැක්වෙන චක්‍රයෙහි අදාළ ප්‍රතික්‍රියාව තීරස්ව ලියා ඇති අතර, චක්‍රය සම්පූර්ණ කිරීම සඳහා උත්පාදන එන්තැල්පි අගය ඊට එකතු කර තිබේ.

$C_2H_6(g)$ හා $O_2(g)$ අතර ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා හෙස් නියම චක්‍රය



C_2H_6 හා O_2 අතර ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා හෙස් චක්‍රය ගණනය කිරීම සඳහා මාර්ග දෙක සපුරන සියලු එන්තැල්පි විපර්යාස ලියා ඒවා සමාන කෙරේ.

$$-84.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \Delta H^\circ = 2 \times -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -1559.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.3 දැලිස එන්තැල්පිය හෙවත් අයනික සංයෝගයක උත්පාදන එන්තැල්පිය: බෝන්හාබර් චක්‍රය අයනීකරණ ශක්තිය හා ඉලෙක්ට්‍රෝනකරණ එන්තැල්පි පදනම් කර ගනිමින් ස්ථායී අයනික සංයෝග සාදන්නේ කවර මූලද්‍රව්‍ය දැයි අපට පුරෝකථනය කළ හැකි ය. අයනීකරණ ශක්තිය හා ඉලෙක්ට්‍රෝනකරණ එන්තැල්පිය අර්ථදක්වනුයේ වායු කලාපයේ සිදු වන ක්‍රියාවලි සඳහා ය. එහෙත් 100 kPa (1 atm) හා 25°C තත්ත්ව යටතේ දී සියලු අයනික සංයෝග ඝන වේ. එක් එක් කැටායනය සුවිශේෂ ඇනායන සංඛ්‍යාවකින් ද එසේ ම එක් එක් ඇනායනය සුවිශේෂ කැටායන සංඛ්‍යාවකින් ද වට වී ඇති බැවින් ඝන අවස්ථාවේ ඇත්තේ වෙනස් ම පරිසරයකි. එබැවින් ඝන අයනික සංයෝගයක සමස්ත ස්ථායීතාව රැඳී පවතින්නේ මේ සියලු අයන අතර අන්තර්ක්‍රියා මත මිස, එක් කැටායනයක් හා එක් ඇනායනයක් අතර පවතින අන්තර්ක්‍රියාව මත නො වේ. අයනික ඝනයක ස්ථායීතාව පිළිබඳ ප්‍රමාණාත්මක මිනුමක් වන්නේ දැලිස (විසටන) ශක්තියයි. එය අර්ථදක්වනු ලබන්නේ ඝන අයනික සංයෝගයක මවුලයක් වායුමය අයන බවට සම්පූර්ණයෙන් වෙන් කිරීමට අවශ්‍ය ශක්තිය ලෙස ය.

දැලිස (විසටන) ශක්තිය කෙළින් ම මැනිය නොහැකි ය. එසේ වුව ද අප අයනික සංයෝගයක ව්‍යුහය හා සංයුතිය දනිත් නම් කුලෝම් නියමය භාවිතයට ගනිමින් අපට සංයෝගයේ දැලිස ශක්තිය ගණනය කළ හැකි ය. අයන දෙකක් අතර විභව ශක්තිය (E) ඒවායේ ආරෝපණ අතර ගුණිතයට අනුලෝමව සමානුපාතික වන අතර ඒවා එකිනෙකින් වෙන් කෙරෙන දුරට ප්‍රතිලෝමව සමානුපාතික වන බව කුලෝම් නියමයෙන් ප්‍රකාශ වේ. (මෙහි දී සාකච්ඡා නොකෙරේ).

අයනික සංයෝගයක උත්පාදනය පියවර ගණනාවක් ඔස්සේ සිදු වෙනැයි උපකල්පනය කිරීමෙන් අපට දැලිස එන්තැල්පිය වක්‍රව නිර්ණය කළ හැකි ය. බෝන්හාබර් චක්‍රය යනුවෙන් හැඳින්වෙන

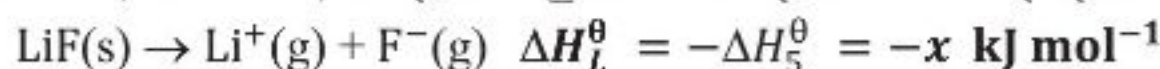
මේ ක්‍රියාවලිය, අයනික සංයෝගවල දැලිස ශක්ති, අයනීකරණ ශක්ති, ඉලෙක්ට්‍රෝනකරණ ශක්ති හා වෙනත් පරමාණුක හා අණුක ගුණවලට සම්බන්ධ කරයි. මූලික වශයෙන් එයට පදනම් වී ඇත්තේ හෙස් නියමයයි. බෝන්හාබර් වක්‍රය, අයනික ඝනකයක් උත්පාදනය වීමට පෙරාතුව සිදු වන විවිධ පියවර අර්ථ දක්වන්නේ ය. ලිතියම් ෆ්ලුවොරයිඩ්හි දැලිස (විඝටන) ශක්තිය නිර්ණය සඳහා එය යොදා ගන්නා ආකාරය මෙහි ලා විස්තර කෙරේ. ලිතියම් හා ෆ්ලුවොරීන් අතර ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.



මේ ප්‍රතික්‍රියාවෙහි සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය $-594.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ වේ. මෙය LiF(s) හි සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පිය වේ. සංඝටික මූලද්‍රව්‍යවලින් ලිතියම් ෆ්ලුවොරයිඩ් උත්පාදනය වීම පහත විස්තර කෙරෙන පරිදි පියවර පහක් ඔස්සේ සිදු වන සේ සැලකිය හැකි ය. හෙස් නියමය භාවිතයෙන් අයනික සංයෝගයක උත්පාදනයට අදාළ ශක්ති (එන්තැල්පි) විපර්යාස නිර්ණය කිරීමට මෙම ක්‍රමය යොදා ගත හැක.

1. ඝන ලිතියම්, ලිතියම් වාෂ්පය බවට උත්පාදනපාතනය වීම
 $\text{Li(s)} \rightarrow \text{Li(g)} \quad \Delta H_{\text{sub}}^\theta = \Delta H_1^\theta = 155.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
2. $\text{F}_2(\text{g}), \text{F(g)}$ බවට පරමාණුකරණය කිරීම
 $\frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{F(g)} \quad \Delta H_{\text{at}}^\theta = \Delta H_2^\theta = 75.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. වායුමය ලිතියම් පරමාණු අයනීකරණය වීම
 $\text{Li(g)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{e} \quad \Delta H_{\text{IE1}}^\theta = \Delta H_3^\theta = 520 \text{ kJ mol}^{-1}$
4. ඉලෙක්ට්‍රෝන ප්‍රතිග්‍රහණය කර F^- සෑදීම
 $\text{F(g)} + \text{e} \rightarrow \text{F}^-(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{EG}}^\theta = \Delta H_4^\theta = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$
5. $\text{Li}^+(\text{g})$ හා $\text{F}^-(\text{g})$ සංයෝජනය වීම
 $\text{Li}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{LiF(s)} \quad \Delta H_5^\theta = x \text{ kJ mol}^{-1}$

LiF හි දැලිස් (විඝටන) ශක්තිය අර්ථ දැක්වෙනුයේ පහත දැක්වෙන පරිද්දෙනි.

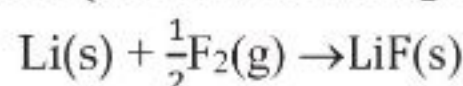


ΔH_5^θ හි අගය පහත දැක්වෙන පරිදි ගණනය කළ හැකි ය.

සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවෙහි සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය ($\Delta H_{\text{rxn}}^\theta$), $-594.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ බැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\theta = \Delta H_1^\theta + \Delta H_2^\theta + \Delta H_3^\theta + \Delta H_4^\theta + \Delta H_5^\theta$$

ඉහත පියවර 5 එකතු කිරීමෙන් පහත දැක්වෙන සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව ලැබේ.



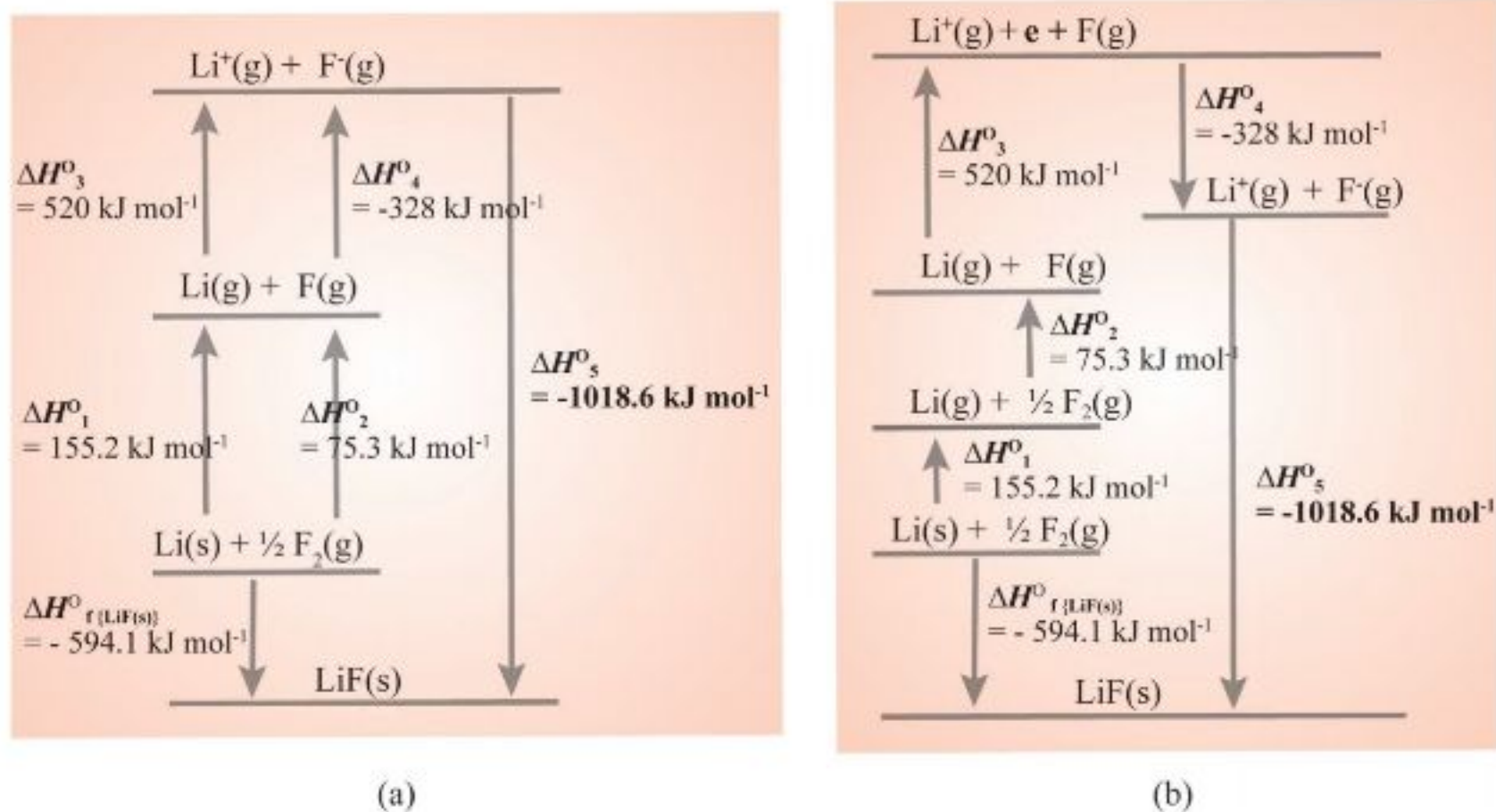
එබැවින්,

$$-594.1 \text{ kJ mol}^{-1} = 155.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 75.3 \text{ kJ mol}^{-1} + 520 \text{ kJ mol}^{-1} + (-328 \text{ kJ mol}^{-1}) + \Delta H_5^\theta$$

$$\Delta H_5^\theta = -1016.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ වේ.}$$

එහෙයින් LiF(s) හි දැලිස් විඝටන එන්තැල්පිය $1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ වේ.

පහත 2.7 රූපසටහනෙන් ලිහියම් ආලෝකයෙන් බිත්තිවලට වක්‍රය සාරාංශ කොට දැක්වේ. 1, 2, 3 පියවර සඳහා ශක්තිය යෙදවීම අවශ්‍ය වේ. අනෙක් අතට 4 හා 5 පියවරවල දී ශක්තිය විමෝචනය වේ. ΔH_f° විශාල සෘණ රාශියක් වන බැවින් LiF හි දැලිස් විසඳන එන්තල්පිය විශාල ධන අගයකි. LiF හි ස්ථායීතාව සඳහා මෙය හේතු වේ. දැලිස් විසඳන එන්තල්පිය විශාල වත් ම අයනික සංයෝගයේ ස්ථායීතාව ද වැඩිය. සන්තති අයන, වායු කලාපයේ අයන බවට වෙන් කිරීම තාපාවශෝෂක ක්‍රියාවලියක් බැවින් දැලිස් එන්තල්පිය හැම විට ම ධන අගයක් ගන්නා බව මතක තබා ගන්න.



2.7 රූපය ඉහත පද්ධතිය සඳහා බෝන්-හාබර් වක්‍රය (ΔH_f° හි අගය $-1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ බැවින් LiF(s) හි දැලිස් විසඳන එන්තල්පිය $1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ වේ.) (a) වලින් ඒ ඒ ක්‍රියාවලි එක්ව පෙන්වුම් කෙරෙන අතර, (b) රූපය ඒවා වෙන් වෙන්ව දක්වයි.

2.4 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල ස්වයං-සිද්ධතාව

ස්වයං-සිද්ධ ක්‍රියාවලි

පරීක්ෂණාත්මක රසායන විද්‍යාවෙන් වැදගත් කොටසක් ස්වයං-සිද්ධ ක්‍රියාවලි, එනම් පද්ධතිය පිටතින් කෙරෙන අඛණ්ඩ ශක්ති සැපයුමකින් තොරව සිදු වන ක්‍රියාවලි හා සම්බන්ධ ය. නොඑසේ නම් ආරම්භ වීමෙන් පසු ප්‍රතික්‍රියක අවසන් වන තුරු හෝ එල ඉවත් නොකරන ලද්දේ නම් සමතුලිත අවස්ථාවකට එළඹෙන තුරු හෝ සම්පූර්ණත්වය කරා යන ප්‍රතික්‍රියා ලෙස ස්වයං-සිද්ධ ප්‍රතික්‍රියා හඳුන්වා දිය හැකි ය. ස්වයං-සිද්ධ යන්නෙන් අවශ්‍යයෙන් ම ඉහළ ප්‍රතික්‍රියා වේගයක් අදහස් නොවන බව ද වටහා ගැනීම වැදගත් ය. කාලය, ස්වයං-සිද්ධ ක්‍රියාවලියක තාපගතික අර්ථ දැක්වීමෙහි කොටසක් නො වේ. ස්වයං-සිද්ධ ක්‍රියාවලියක් ඉක්මනින් සිදු වීමට හෝ සිදු නොවීමට හෝ හැකි ය. තව ද, එය කොහෙන් ම සිදු නොවීමට ද හැකි ය.

නිදසුනක් ලෙස: 25°C උෂ්ණත්වයක් හා 100 kPa පීඩනයක් යටතේ දී දියමන්ති, මිනිරන් බවට පරිවර්තනය වීම ස්වයං-සිද්ධ ක්‍රියාවලියක් වන අතර, එය කොතරම් සෙමෙන් සිදු වේ ද යත් එය සිදු වනු කෙනතුගේ ජීවිත කාලය තුළ වුව ද දැක ගත නොහැකි ය.

තාපගතික විද්‍යාවේ එක් අරමුණක් වන්නේ දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියක සමූහයක් ඒකරාශී කළ විට ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වේ ද නොවේ ද යන්න ප්‍රරෝකතනය කිරීමයි. තාපගතිකය, ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වේ ද නොවේ ද යන්න ප්‍රකාශ කරන මුත් ප්‍රතික්‍රියාව කොතරම් වේගයෙන් සිදු වන්නේ ද යන්න ගැන කිසිවක් ප්‍රකාශ නො කරයි. ස්වයං-සිද්ධ ප්‍රතික්‍රියාවලින් සමහරක් තාපදායක (ΔH සෘණ) වන අතර, තාපාවශෝෂක (ΔH ධන) ප්‍රතික්‍රියා බොහෝ ගණනක් ද ස්වයං-සිද්ධව සිදු වන බව

නිරීක්ෂණය කර ඇත. එබැවින් ΔH හෝ ΔH^θ ස්වයංසිද්ධතාව සඳහා ප්‍රමාණවත් යොමුවක් නොවේ.

මේ සඳහා, ස්වයංසිද්ධ ක්‍රියාවලියක දී විමෝචනය වන, නැතහොත් අවශෝෂණය වන තාප ප්‍රමාණයට අමතර ව එන්ට්‍රොපිය යනුවෙන් හැඳින්වෙන තවත් සාධකයක් ද සැලකිල්ලට ගත යුතුය. එන්ට්‍රොපිය (s) යනු පද්ධතියක අක්‍රමවත් බව හෙවත් අහඹුතාව පිළිබඳ මිනුමකි. එන්ට්‍රොපිය (s), පද්ධතියක අපිළිවෙළ හෙවත් අහඹුතාව වැඩි වීමත් සමඟ අගයෙන් වැඩි වන අවස්ථා ශ්‍රිතයකි. එහි ඒකකය $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ වේ.

භෞතික අවස්ථාව, උෂ්ණත්වය, අණුවල තරම, අන්තර්අණුක බල හා මිශ්‍ර වීම ආදී සාධක ගණනාවක් ද්‍රව්‍යයක එන්ට්‍රොපියට දායක වේ. එහෙත් මේ මට්ටමේ දී භෞතික අවස්ථාව හා උෂ්ණත්වය ගැන පමණක් සලකා බැලේ.

වායු අංශුවල චලනයේ අහඹුතාව අධික බැවින් වායු ඉහළ එන්ට්‍රොපියක් අත් කර ගැනීමට නැඹුරු වේ. අංශුවල චලිතය බෙහෙවින් සීමා වී ඇති ඝනවලට වඩා වැඩි එන්ට්‍රොපියක් ද්‍රව සතු වේ. කාමර උෂ්ණත්වයේ දී ජලය මවුලයක් සතු එන්ට්‍රොපියට වඩා වායුමය කාබන් ඩයොක්සයිඩ් මවුලයක එන්ට්‍රොපිය වැඩි ය. එසේ ම ජලය මවුලයක එන්ට්‍රොපිය, ඝන තඹ ලෝහයේ එන්ට්‍රොපියට වඩා ඉහළ ය. වැඩි වන උෂ්ණත්වය සමඟ අණුවල උත්තාරණ හා භ්‍රමණ චලිත වේගවත් වන නිසා උෂ්ණත්වයේ ඉහළ යෑමත් සමඟ ද්‍රව්‍යයක එන්ට්‍රොපිය වැඩි වේ. 25°C ඇති ජලයෙහි එන්ට්‍රොපියට වඩා 50°C ඇති ජලයෙහි එන්ට්‍රොපිය වැඩි ය.

රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්ට්‍රොපි වෙනස

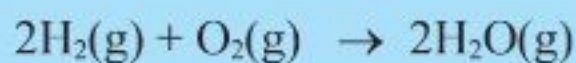
ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්තැල්පි විපර්යාසය $\Delta H_{\text{rxn}}^\theta$ ගණනය කළ ආකාරයට ම, සම්මත මවුලික එන්ට්‍රොපි අගයන් භාවිත කරමින් ප්‍රතික්‍රියාවේ සම්මත එන්ට්‍රොපි වෙනස, $\Delta S_{\text{rxn}}^\theta$ ගණනය කර ගත හැකි ය. මෙහි දී එක් එක් මූලාංග එන්ට්‍රොපි අගය, තුලිත රසායනික සමීකරණයේ ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණකවලින් ගුණ කෙරේ.

$$\Delta S_{\text{rxn}} = \sum S(\text{එල}) - \sum S(\text{ප්‍රතික්‍රියක})$$

$\Delta S_{\text{rxn}}^\theta$ යනු සම්මත අවස්ථාවේ ඇති අමිශ්‍ර සංශුද්ධ ප්‍රතික්‍රියක, සම්මත අවස්ථාවේ ඇති අමිශ්‍ර, සංශුද්ධ එල බවට පරිවර්තනය වීමේ දී සිදු වන එන්ට්‍රොපි වෙනසයි. $\Delta S_{\text{rxn}}^\theta$ හි සලකුණ, ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්ටොයිකියොමිතික හා ප්‍රතික්‍රියකවල හා එලවල භෞතික අවස්ථා සැලකිල්ලට ගැනීමෙන් තක්සේරු කළ හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියක එල බවට පත් වීමේ දී මුළු වායු මවුල ප්‍රමාණයේ වැඩි වීමක් වේ නම් $\Delta S_{\text{rxn}}^\theta$ හි අගය ධන වන බව අපට පෙරැයිය හැකි ය. මෙහි එල, ප්‍රතික්‍රියකවලට වඩා ඉහළ එන්ට්‍රොපියක පවතී. මීට විලෝම ලෙස වායුමය එලවල මවුල ප්‍රමාණය, වායුමය ප්‍රතික්‍රියක මවුල ප්‍රමාණයට වඩා අඩු නම් $\Delta S_{\text{rxn}}^\theta$ හි සලකුණ සෘණ වේ.

නිදසුන 2.4

හයිඩ්‍රජන් හා ඔක්සිජන් ස්වයංසිද්ධ ලෙස ප්‍රතික්‍රියා කරමින් ජල වාෂ්ප සාදයි.



මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්ට්‍රොපි වෙනසෙහි සලකුණ පුරෝකථනය කර 25°C දී ප්‍රතික්‍රියාවේ $\Delta S_{\text{rxn}}^\theta$ ගණනය කරන්න.

පිළිතුර:

හයිඩ්‍රජන් වායුව හා ඔක්සිජන් වායුව ප්‍රතික්‍රියා කර ජල වාෂ්ප සෑදීමේ දී සෑම ප්‍රතික්‍රියා මවුලයකට ම, වායු මවුල තුනක් වායු මවුල දෙකක් බවට පරිවර්තනය වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ දී වායු මවුල ප්‍රමාණය අඩු වන බැවින් ΔS_{rxn}° සෘණ විය යුතු ය.

$$\begin{aligned} \text{සම්මත එන්ට්‍රොපිය ගණනය කිරීම සඳහා සම්මත මවුලික එන්ට්‍රොපි අගයන් භාවිත කළ විට,} \\ \Delta S_{rxn}^{\circ} = \Delta S^{\circ}(\text{එල}) - \Delta S^{\circ}(\text{ප්‍රතික්‍රියක}) \\ = (2 \text{ mol})(\Delta S^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]) - \{(2 \text{ mol})(\Delta S^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})]) + (1 \text{ mol})(\Delta S^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})])\} \\ = (2 \text{ mol})(188.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \{(2 \text{ mol})(130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (1 \text{ mol})(205.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})\} \\ = -88.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්ට්‍රොපි වෙනස සෘණ වේ. මෙය ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්වෝභාවිකතාවය පදනම් කර ගෙන සිදු කළ පෙරසීම සමඟ ගැලපේ.

ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයං-සිද්ධතාව ගැන ප්‍රකාශ කිරීමට නම් එහි එන්තැල්පි විපර්යාසය (ΔH_{rxn}°) හා එන්ට්‍රොපි විපර්යාසය (ΔS_{rxn}°) යන දෙක ම සැලකිල්ලට ගත යුතු ය. අප දන්නා පරිදි සරල ලෙස අපට පැවසිය හැක්කේ එන්තැල්පියෙහි අඩු වීම හා එන්ට්‍රොපියෙහි වැඩි වීම ප්‍රතික්‍රියාවකට හිතකර බැවින් ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයං-සිද්ධ ව සිදු විය හැකි බව ය. ඊට අතිරේකව ඇතැම් උෂ්ණත්ව තත්ත්ව යටතේ මේ පෙරසීම කිරීම සඳහා පහත දැක්වෙන සංයුක්ත තත්ත්වයන් ද සැලකිල්ලට ගැනීම අවශ්‍ය ය.

$\Delta H_{rxn}^{\circ} (-), \Delta S_{rxn}^{\circ} (+)$	සියලු උෂ්ණත්වවල දී ස්වයං-සිද්ධ ය.
$\Delta H_{rxn}^{\circ} (+), \Delta S_{rxn}^{\circ} (+)$	ඉහළ උෂ්ණත්වවල දී ස්වයං-සිද්ධ ය.
$\Delta H_{rxn}^{\circ} (-), \Delta S_{rxn}^{\circ} (-)$	පහළ උෂ්ණත්වවල දී ස්වයං-සිද්ධ ය.
$\Delta H_{rxn}^{\circ} (+), \Delta S_{rxn}^{\circ} (-)$	සියලු උෂ්ණත්වවල දී ස්වයං-සිද්ධ නො වේ. (ආපසු ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයං-සිද්ධ ය)

ගිබ්ස් යෝජ්‍ය ශක්තිය (G) හා ස්වයං-සිද්ධතාව

අප විසින් ඉහත දක්වන ලද පරිදි ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයං-සිද්ධතාව නිර්ණය වනුයේ එහි එන්තැල්පි වෙනස හා එන්ට්‍රොපි වෙනස යන දෙක ම මඟිනි. ගිබ්ස් යෝජ්‍ය ශක්තිය හෙවත් සරලව පැවසෙන පරිදි යෝජ්‍ය ශක්තිය (G) එන්තැල්පිය හා එන්ට්‍රොපිය සංකලනය කිරීමෙන් ලබාගන්නා අවස්ථා ශ්‍රිතයකි. T නිරපේක්ෂ උෂ්ණත්වයේ දී G පහත දැක්වෙන පරිදි අර්ථ දැක්වේ.

$$G = H - T S$$

නියත උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක් සඳහා යෝජ්‍ය ශක්ති වෙනස ΔG මෙසේ අර්ථ දැක්වේ.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

නියත උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී හා සම්මත තත්ත්ව යටතේ දී සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක යෝජ්‍ය ශක්ති වෙනස පහත සමීකරණයෙන් ප්‍රකාශිත ය.

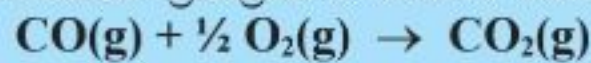
$$\Delta G_{rxn}^{\theta} = \Delta H_{rxn}^{\theta} - T \Delta S_{rxn}^{\theta}$$

සටහන: සමහර අවස්ථාවල දී ΔG_{rxn}^{θ} වෙනුවට ΔG_r^{θ} යන්නද භාවිතා වේ.

- සමතුලිතතාවේ ඇති ප්‍රතික්‍රියාවක $\Delta G_{rxn}^{\theta} = 0$ වේ. එවැනිනක ඉදිරි හෝ ආපසු දිශාවට ශුද්ධ වෙනසක් සිදු නොවේ. ඉදිරි දිශාවට ස්වයංසිද්ධව සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක $\Delta G_{rxn}^{\theta} < 0$ වේ. ඉදිරි දිශාවට ස්වයංසිද්ධ නොවන ප්‍රතික්‍රියාවක $\Delta G_{rxn}^{\theta} > 0$ වේ.

නිදසුන 2.5

කාබන් මොනොක්සයිඩ් හා ඔක්සිජන් ප්‍රතික්‍රියා වී කාබන් ඩයොක්සයිඩ් සෑදේ.



ΔH_{rxn}^{θ} හා ΔS_{rxn}^{θ} උපයෝගී කර ගනිමින් 25°C දී ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ සම්මත යෝජ්‍ය ශක්ති වෙනස ගණනය කරන්න.

($\Delta H_f^{\theta}[\text{CO}_2\text{(g)}] = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_f^{\theta}[\text{CO(g)}] = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $S^{\theta}[\text{CO}_2\text{(g)}] = 213.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^{\theta}[\text{CO(g)}] = 197.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,
 $S^{\theta}[\text{O}_2\text{(g)}] = 205.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

පිළිතුර:

පළමුව සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පි භාවිත කර සම්මත තත්ත්ව යටතේ අදාළ ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්තැල්පි වෙනස ගණනය කරන්න.

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^{\theta} &= \Delta H_f^{\theta}(\text{එළ}) - \Delta H_f^{\theta}(\text{ප්‍රතික්‍රියක}) \\ &= \Delta H_f^{\theta}[\text{CO}_2\text{(g)}] - \Delta H_f^{\theta}[\text{CO(g)}] - \frac{1}{2} \Delta H_f^{\theta}[\text{O}_2\text{(g)}] \\ &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} - (-110.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

සම්මත එන්ට්‍රොපි අගයන් උපයෝගී කර ගනිමින්, සම්මත තත්ත්ව යටතේ දී උක්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්ට්‍රොපි වෙනස ගණනය කරන්න.

$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^{\theta} &= S^{\theta}(\text{එළ}) - S^{\theta}(\text{ප්‍රතික්‍රියක}) \\ &= S^{\theta}[\text{CO}_2\text{(g)}] - S^{\theta}[\text{CO(g)}] - \frac{1}{2} S^{\theta}[\text{O}_2\text{(g)}] \\ &= 213.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - (197.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (\frac{1}{2})(205.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= -86.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

සටහන: ස්ටොයිකියොමිතිය අනුව පුරෝකථනය කළ හැකි පරිදි ΔS_{rxn}^{θ} අගය සෘණ බව සටහන් කරන්න. වායු මවුල 1.5කින් වායු මවුල 1ක් සෑදෙන බැවිනි.

පහත දී ඇති සමීකරණයෙන් ΔG_{rxn}^{θ} ගණනය කරන්න.

$$\begin{aligned} \Delta G_{rxn}^{\theta} &= \Delta H_{rxn}^{\theta} - T \Delta S_{rxn}^{\theta} \\ &= -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K})(-86.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) \\ &= -257 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ΔG_{rxn}^{θ} සෘණ වේ. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ වේ.

2.2 වගුව: සමීකරණවල සාරාංශය

සමීකරණ	ඒකක
ප්‍රතික්‍රියාවක එන්තැල්පි වෙනස	$\Delta H = \sum v_p H_{(e)} - \sum v_r H_{(r)}$ (ප්‍රතික්‍රියාවක) kJ mol ⁻¹
ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්තැල්පි වෙනස	$\Delta H_{rxn}^0 = \sum v_p H_f^0(e) - \sum v_r H_f^0(r)$ (v_p හා v_r යනු එලවල හා ප්‍රතික්‍රියාවක ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණක වේ-) kJ mol ⁻¹
හෙස් නියමය	කිසියම් ක්‍රියාවලියක් අදියර හෝ පියවර වශයෙන් (කල්පිතව වුව ද) සිදු වේ නම් සමස්ත ක්‍රියාවලිය සඳහා වූ එන්තැල්පි විපර්යාසය, ඒ ඒ පියවරවල එන්තැල්පි විපර්යාසවල එකතුවට සමාන වේ. අන් අයුරින් කිව හොත් හෙස් නියමය එන්තැල්පියෙහි අවස්ථා ශ්‍රිත ගුණයෙහි ප්‍රතිඵලයකි. ආරම්භක අවස්ථාවේ සිට අවසන් අවස්ථාව වෙත එළඹියේ කුමන මාර්ගයකින් වුව ΔH හෝ ΔH^0 (ක්‍රියාවලිය සම්මත තත්ත්ව යටතේ සිදු කරන ලද නම්) සඳහා ඇත්තේ එක ම අගයක් වන අතර එය මාර්ගයෙන් ස්වායත්ත ය.
ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත එන්ට්‍රොපි වෙනස	$\Delta S_{rxn}^0 = \sum S^0(e) - \sum S^0(r)$ (ප්‍රතික්‍රියාවක) JK ⁻¹ mol ⁻¹
ප්‍රතික්‍රියාවක සම්මත ගිබ්ස් යෝජ්‍ය ශක්ති වෙනස	$\Delta G_{rxn}^0 = \Delta H_{rxn}^0 - T \Delta S_{rxn}^0$ kJ mol ⁻¹
ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයං-සිද්ධතාව	සෑම උෂ්ණත්වයක දී ම ස්වයං-සිද්ධ ΔH_{rxn}^0 (+) ΔS_{rxn}^0 (+)
	ඉහළ උෂ්ණත්වවල දී ස්වයං-සිද්ධ ΔH_{rxn}^0 (+) ΔS_{rxn}^0 (+)
	පහළ උෂ්ණත්වවල දී ස්වයං-සිද්ධ ΔH_{rxn}^0 (-) ΔS_{rxn}^0 (-)
	සෑම උෂ්ණත්වයකදීම ස්වයං-සිද්ධ නොවන (ප්‍රතිවර්තය ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයං-සිද්ධ වේ-) ΔH_{rxn}^0 (+) ΔS_{rxn}^0 (-)
	ස්වයං-සිද්ධ $\Delta G_{rxn}^0 < 0$
	ස්වයං-සිද්ධ නොවන $\Delta G_{rxn}^0 > 0$
	සමතුලිත $\Delta G_{rxn}^0 = 0$

පරිශීලන ග්‍රන්ථ:

Atkins, P. and Paula, J. (2000) *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford, New York: Oxford University Press.

Chang, R. (2010) *Chemistry 10th Edition*. New York: McGraw Hill.