

2. சக்தியியல்



உள்ளடக்கம்

2.1 வெப்ப இரசாயனத்திலும் வெப்பஇயக்கவியலிலும் உள்ள அடிப்படைப் பதங்கள்

2.1.1 தொகுதி, சூழல், எல்லை

2.1.2 தொகுதியின் வகைகள்

- திறந்த தொகுதி
- மூடிய தொகுதி
- தனிமைப்படுத்திய தொகுதி
- ஏகவின, பல்லினத் தொகுதிகள்

2.1.3 தொகுதியொன்றின் இயல்புகள்

- நுண்பார்வைக்குரிய இயல்புகள்
- பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகள்
- விரிவியல்புகள்
- செறிவியல்புகள்

2.1.4 ஒரு தொகுதியின் நிலை

- சுயமான / தன்னிச்சையான செயன்முறைகள்
- சுயமாக நிகழாத செயன்முறைகள்
- மீளும் இயல்புள்ள செயன்முறைகள்
- மீளா இயல்புள்ள செயன்முறைகள்

2.1.5 வெப்பவுள்ளுறை (H)

2.1.6 வெப்பம்

- தன்வெப்பக்கொள்ளவும் வெப்பக்கொள்ளவும்

2.2 வேறுபட்ட வெப்பஇரசாயனச் செயன்முறைகளுடன்/தாக்கங்களுடன் இணைந்த வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்கள் / நியம வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்கள்

2.2.1 புறவெப்ப அகவெப்பச் செயன்முறைகள்

- நியமவெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்கள்

2.2.2 வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாடுகள்

2.2.3 வெப்பவுள்ளுறை வரிப்படங்கள்

2.2.4 வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களும் நியம வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களும்

- நியமதோன்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_f^θ
- நியமதகன வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_C^θ
- நியம பிணைப்பு பிரிகை வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_D^θ
- நியம நடுநிலையாக்கல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{neu}^θ

- நியம கரைப்பான் ஏற்ற வெப்பவுள்ளுறை

$$\Delta H_{sol}^\theta$$

- நியம நீரேற்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

$$\Delta H_{hyd}^\theta$$

- நியம கரைசலாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

$$\Delta H_{dissolution}^\theta$$

- நியம பதங்கமாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

$$\Delta H_{sub}^\theta$$

- நியம ஆவியாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

$$\Delta H_{evap}^\theta$$

- நியம உருகல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{fus}^θ

- நியம அணுவாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{at}^θ

- நியம முதலாம் அயனாக்க வெப்பவுள்ளுறை

$$\Delta H_{IE1}^\theta$$

- நியம இலத்திரன் ஏற்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம்

$$\Delta H_{EG}^\theta$$

- அயன்சேர்வையொன்றின் நியம சாலக வெப்ப

$$\Delta H_L^\theta$$

2.2.5 $\Delta H(\Delta H^\theta)$: ஐ நேராக இல்லாத முறையில் துணிதல் - எசுவின் விதி

- தாக்கங்களின் நியம தாக்க வெப்பவுள்ளுறை

2.3 சாலக வெப்பவுள்ளுறை அல்லது அயன்சேர்வை ஒன்றின் தோன்றல் வெப்பவுள்ளுறை: போன் ஏபர் சக்கரம்

2.4 இரசாயனத் தாக்கங்களின் சுயாதீன தன்மை

- ஒரு இரசாயனத் தாக்கத்தின் நியம எந்திரப்பி மாற்றம்
- கிப்ஸின் சுயாதீன சக்தியும் (G), தாக்கத்தின் சுயாதீன தன்மையும்
- கிப்ஸின் சுயாதீன சக்தியும் (G), தாக்கத்தின் சுயாதீன தன்மையும்

சக்தியியல் - வெப்ப இரசாயனம்

இவ்வலகில் சக்திமாற்றம் வெப்பவடிவில் நிகழ்வது பற்றி அல்லது அதன் பங்களிப்புப் பற்றிய கற்கை பற்றிக் கலந்துரையாடப்படுகின்றது. ஏறக்குறைய எல்லா இரசாயனத் தாக்கங்களும் பொதுவாக வெப்ப வடிவில் சக்தியை உறிஞ்சுகின்றன அல்லது வெளிவிடுகின்றன. வெப்பத்திற்கும், வெப்பசக்திக்குமிடையில் உள்ள வேறுபாட்டை விளங்கிக் கொள்வது மிகவும் முக்கியமாகும். வேறுபட்ட வெப்பநிலைகளிலுள்ள இரண்டு பொருட்களுக்கிடையில் நிகழும் வெப்பசக்தியின் இடமாற்றம் வெப்பம் ஆகும். அத்துடன், பொதுவாக நாம் சூடான பொருளில் இருந்து குளிரான பொருளிற்கு வெப்பம் பாய்வது பற்றிப் பேசுகின்றோம். “வெப்பம்” என்னும் பதம் “தானே வெப்பசக்தியின் இடமாற்றத்தைக் குறிப்பாக உணர்த்தினும்” ஒரு செயன்முறை நடைபெறும் பொழுது ஏற்படும் சக்திமாற்றங்களை விபரிப்போமாயின் ‘வெப்பம் உறிஞ்சப்பட்டது’ அல்லது ‘வெப்பம் வெளிவிடப்பட்டது’ எனப் பேசுகின்றோம். இரசாயனத் தாக்கங்களின்போது நடைபெறும் வெப்பமாற்றம் பற்றிய கற்கை வெப்ப இரசாயனமாகும். அத்துடன் வெப்ப இரசாயன நிகழ்வுகளைக் கருதும் பொழுது அவை எப்போதும் சுட்டும் நிலை நியம நிலை ஆகும்.

இப்பாடம் மூலக்கூற்று மட்டத்தில் நடைபெறும் சக்தி மாற்றங்கள் பற்றிய கற்கையுடனும் அதன் விளைவாகத் தொகுதியில் ஏற்படும் மாற்றங்களுடனும் தொடர்புபட்டது. இது சம்பந்தமாக வெப்ப இரசாயனத்தில் அடங்கியுள்ள அடிப்படைச் சொற்பதங்கள் முதலில் வரையறுக்கப்பட்டு விளங்கிக் கொள்ளப்படல் வேண்டும். உறிஞ்சப்படும் அல்லது வெளிவிடப்படும் சக்தியின் அளவுடன் தொடர்புடைய கேத்திரகணிதக் குறியீடுகள் “+”, “-” ஆகியவற்றின் முக்கியத்துவத்தை விளங்கிக் கொள்வதுடன் அவை தாக்கங்களின் வகைகளை புறவெப்ப, அகவெப்பத் தாக்கங்கள் என விளக்குவதற்கும் பயன்படுகின்றது. அதன்பின்னர் வெவ்வேறு இரசாயன நிகழ்வுகளில்/ தாக்கங்களில் ஏற்படும் வெப்பஉள்ளுறை மாற்றங்களை வரையறுத்தலும், நியம நிலைக்கு விரிவாக்கப்பட்டு பற்றிய கலந்துரையாடலும் நடைபெறும், அடிப்படை வெப்ப இரசாயன விதிகள் (எசுவின் விதி) இரசாயன நிகழ்வுகளில் கணித்தலுக்குப் பொருத்தமான இடங்களில் பயன்படுத்தப்படும். இறுதியாக ஒரு தாக்கம் நடைபெறுவதற்கான சாத்தியம் எந்திரப்பி, வெப்ப உள்ளுறை, கிப்ஸின் சக்தி சார்பாகக் கலந்துரையாடப்பட்டு ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) தாக்கங்கள் சுயமாக நிகழ்தல் பற்றி எதிர்வு கூறப்படும்.

2.1 வெப்ப இரசாயனத்திலும் வெப்ப இயக்கவியலிலும்உள்ள அடிப்படைப் பதங்கள் (Basic Terms)

2.1.1 தொகுதி, சூழல், எல்லை

அடிப்படை எண்ணக்கருக்கள் வெப்ப இரசாயன விதிகள், ஆகியவற்றை வரையறுக்கவும், விளக்கவும், விளங்கிக்கொள்ளுவதற்கும் இம் முக்கிய பதங்கள் பயன்படுத்தக்கூடியதாக இருக்கும்.

தொகுதி

சடப்பொருளின் ஏதாவதொரு பகுதி அல்லது அகிலத்திலிருந்து கற்றாய்வதற்காகப் பிரித் தெடுக்கப்பட்ட பகுதி வெப்ப இரசாயனத் தொகுதி என வரையறுக்கப்படும். (அல்லது கற்றலுக்கு உட்படுத்தப்பட்ட பொருள், தொகுதி என எளிதாக வரையறுக்கப்படும்)

சூழல்

கற்றலுக்காக அகிலத்திலிருந்து தேர்ந்தெடுக்கப்பட்ட தொகுதியின் பகுதி அல்லாதனவும், தொகுதியுடன் இடைத்தாக்கம் அடையக்கூடிய யாவும் சூழல் எனப்படும். (அல்லது தொகுதிக்கு வெளிப்புறமாக உள்ள யாவும்)

எல்லை

சூழலையும் தொகுதியையும் வேறாக்கும் விளிம்பு எல்லையாகும்.

உதாரணம்:- குடுவை (flask)யின் சுவர்



உரு 2.1 தொகுதி சூழல் எல்லை என்பவற்றின் எடுத்துக்காட்டு

2.1.2 தொகுதிகளின் வகைகள்

தொகுதிக்கும் சூழலுக்கும் இடையிலான இடைத்தாக்கங்களின் / செயன்முறைகளின் அடிப்படையில் வெவ்வேறு வகையாக தொகுதிகள் வரையறுக்கப்படும்.

- **திறந்த தொகுதி (open system)**

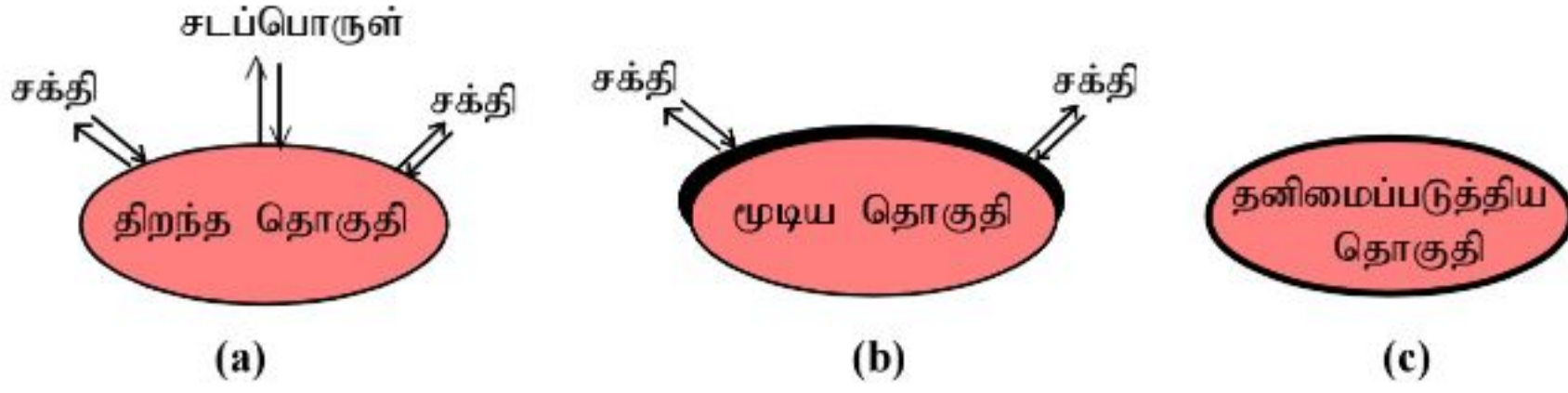
ஒரு தொகுதி சக்தியையும், சடப்பொருளையும் / திணிவையும் சூழலுடன் பரிமாற்றம் ஆயின் அது திறந்த தொகுதி எனப்படும். உதாரணமாக உப்பு நீர்க் கரைசலைக் கொண்ட திறந்த போத்தல் திறந்த தொகுதியைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும். இங்கு சடப்பொருள் அல்லது வெப்பம் ஒரே நேரத்தில் அல்லது தனித்தனியாக தொகுதியிலிருந்து சூழலுக்கு அல்லது சூழலிலிருந்து தொகுதிக்குச் சேர்க்கப்படலாம் அல்லது அகற்றப்படலாம்.

- **மூடிய தொகுதி (closed system)**

எல்லையினூடாகச் சக்தியைப் பரிமாற்றம் செய்ய அனுமதிக்கும் தொகுதி ஆனால் சடப்பொருள் பரிமாற்றத்தை அனுமதிக்காத தொகுதி மூடிய தொகுதி எனப்படும். உதாரணமாக அடைக்கப்பட்ட போத்தலினுள் உள்ள திரவம் அதன் ஆவியுடன் சமநிலையிலிருக்கும்போது மூடிய தொகுதியைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும் வெப்பமேற்றப்படும்போது அல்லது குளிரூட்டப்படும் போது அப்போத்தலில் உள்ள பொருளினால் முறையே சக்தி உறிஞ்சப்படும் அல்லது வெளிவிடப்படும். ஆனால் சடப்பொருளை அடைக்கப்பட்ட போத்தலிற்குள் (ஆவி அல்லது திரவம்) சேர்க்கவோ, அகற்றவோ முடியாது.

- **தனிமைப்படுத்திய தொகுதி (isolated system)**

சக்தியையும் சடப்பொருளையும் சூழலுடன் பரிமாற்றம் செய்யாத தொகுதி தனிமைப்படுத்திய தொகுதி எனப்படும். உதாரணமாக மூடி அடைக்கப்பட்ட வெப்பக் குடுவையிலுள்ள ஒரு மாதிரி (sealed thermosflask) வெப்பக்குடுவையின் சுவர்கள் காவலிப் பதார்த்தங்களால் ஆக்கப்பட்டது. இது ஒரு தனிமைப்படுத்திய தொகுதி ஆகும்.



உரு 2.2 விடயச்சுருக்கமான தோற்றம் (schematic view)

(a) திறந்த

(b) மூடிய

(c) தனிமைப்படுத்திய தொகுதிகள்

- ஏகவின, பல்லின தொகுதிகள்

ஒரு தொகுதியில் உள்ள சடப்பொருள்கள் எல்லாவற்றினதும் பெளதிக நிலைகள் ஒரே மாதிரியாகவும் (சீரானதாகவும்) இருந்தால் அத்தொகுதி ஏகவினமான தொகுதியாகும். உதாரணமாக வாயுக்களின் கலவை, முற்றாகக் கலக்கும் தகவுள்ள திரவங்களின் கலவை ஏனையவை. ஒரு தொகுதியிலுள்ள உள்ளடக்கங்கள் யாவும் ஒரே பெளதிகநிலையில் இல்லாதிருக்கும் பொழுதும் அத்தொகுதி பல்லினத்தொகுதியாகும். உதாரணம் கலக்கும் தகவற்ற திரவங்கள், திண்மமும் கலக்கும் தகவற்ற திரவமும் தொடர்பில் இருத்தல், திண்மம் வாயுவுடனும் தொடுகையில் இருத்தல் போன்றவை.

2.1.3 தொகுதியொன்றின் இயல்புகள்

- நுண்பார்வைக்குரிய இயல்புகள்

ஒரு தொகுதி நுண்பார்வைக்குரிய தொகுதி என அழைக்கப்படும் பொழுது அது கிட்டத்தட்ட அணுப்பரிமாணத்தைக் கொண்டிருக்கும். அதாவது அணு அல்லது மூலக்கூற்று பரிமாணங்களைக் கொண்டிருக்கும்பொழுது அதன் இயல்புகள் நேரில் / நேராக இல்லாத முறைகளினால் தீர்மானிக்கப்படும். அதாவது மூடிய பாத்திரத்திலுள்ள அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளின் இயக்கசக்தி, வேகம் போன்றவை.

- பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகள்.(அளவிடக்கூடிய இயல்புகள்)

தொகுதியின் பரிமாணத்துடனும், பெரும்பார்வைக்குரிய நிலையுடனும் இணைந்த இயல்புகளாகும். உதாரணம் அழுக்கம், கனவளவு, வெப்பநிலை, செறிவு, அடர்த்தி, பாகுத்தன்மை, மேற்பரப்பு இழுவிசை, ஒளிமுறிவுச் சுட்டி, நிறம் etc பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகள் என அழைக்கப்படும்.

ஒரு தொகுதியிலுள்ள பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளின் வகைகள்

ஒரு தொகுதியிலுள்ள அளவிடக்கூடிய இயல்புகள் இரு வகைகளாகப் பிரிக்கப்படும்.

1. விரிவியல்புகள்
2. செறிவியல்புகள்

விரிவியல்புகள் (extensive properties)

ஒரு தொகுதியின் திணிவு அல்லது பருமனில் தங்கியுள்ள இயல்புகள் விரிவியல்புகள் எனப்படும். உதாரணம்: கனவளவு, மூல்களின் எண்ணிக்கை, திணிவு, சக்தி, அகச்சக்தி /உள்ளீட்டுச் சக்தி (internal energy) போன்றவை. பல பகுதிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ள தொகுதியின் விரிவான இயல்பு, அத்தொகுதியின் சிறு பகுதிகளின் விரிவான இயல்பின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமமாகும். திரவங்கள் 1, 2, 3 மூன்றின் திணிவுகள் முறையே m_1g, m_2g, m_3g கலக்கப்பட்டால் அவ்வினைவுத் தொகுதியின் மொத்தத் திணிவு அதே வெப்ப அழுக்க நிலையில் $m_1g + m_2g + m_3g$ க்குச் சமனாகும். எனவே திணிவு ஓர் விரிவியல்பாகும்.

செறிவியல்புகள் (intensive properties)

ஒரு தொகுதியின் திணிவிலோ அல்லது பருமனிலோ தங்கியிராத இயல்புகள் செறிவியல்புகள் எனப்படும். உதாரணமாக ஒரு தொகுதியின் ஒளிமுறிவுச் சுட்டி, மேற்பரப்பு இழுவிசை, அடர்த்தி, வெப்பநிலை, கொதிநிலை, உறைநிலை போன்றவையாகும். இவ்வியல்புகள் அத்தொகுதியில் உள்ள பதார்த்தத்தின் மூல் எண்ணிக்கைகளில் தங்கியிருப்பதில்லை.

ஒரு விரிவியல்பு ஒரு மூலிற்கு அல்லது ஒரு கிராமிற்கு அல்லது ஒரு cm^3 ற்கு (அதாவது ஒரு அலகிற்கு) கூறப்படும் பொழுது அவ்விரிவியல்பு நுண் இயல்பாக மாறும். உதாரணமாக திணிவு, கனவளவு, வெப்பக்கொள்ளளவு ஆகியன விரிவியல்புகளாகும். அதே நேரத்தில் அடர்த்தி, மூலர்க்கனவளவு (molar volume) தன்வெப்பக்கொள்ளளவு (specific heat capacity) ஆகியன செறிவியல்புகளாகும்.

2.1.4 ஒரு தொகுதியின் நிலை

ஒரு தொகுதியின் பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளின் குறித்த பெறுமானங்கள் தெரிந்திருப்பின் அத்தொகுதி எப்பெளதிக நிலையில் உள்ளதெனக் குறிப்பாகக் கூறலாம். உதாரணமாக வாயு நிலையில் உள்ள ஒரு சடப்பொருள் அழுக்கம் p , கனவளவு v , வெப்பநிலை T போன்ற சாராமாறிகளால் விபரிக்கப்படுகின்றது. இப்பரிமாணங்களின் அதாவது சாராமாறிகளின் பெறுமானங்கள் அச் சடப்பொருள் திரவ நிலையில் இருக்கும்பொழுது மாற்றமடையும். எனவே ஒரு தொகுதியின் நிலை, அளவிடப்படக்கூடிய அத்தொகுதியின் குறித்த பெரும்பார்வைக் குரிய இயல்புகளால் வரையறுக்கப்படுகின்றது.

தொடக்கநிலை (initial state)

ஒரு தொகுதியின் தொடக்கநிலையானது அத்தொகுதி சூழலுடன் எவ்வித இடைத்தாக்கத்திற்கும் உட்படமுன் இருந்த ஆரம்பநிலையைக் குறிக்கும்.

முடிவுநிலை (final state)

ஒரு தொகுதி சூழலுடன் இடைத்தாக்கம் அடைந்து முடித்தபின்பு இருக்கும் நிலை முடிவு நிலையாகும். ஒரு தொகுதி சூழலுடன் பதார்த்தம், அல்லது வெப்பம் அல்லது சக்தி அல்லது யாவற்றையும் பரிமாறுவதன்மூலம் இடைத்தாக்கம் அடைய முடியும்.

ஒரு தொகுதியின் நிலையை விபரிக்கப் பயன்படும் P, V, T , அமைப்பு, n (மூல்களின் அளவு) போன்றவை நிலை மாறிகள் அல்லது நிலைத் தொழிற்பாடுகள் எனப்படும். ஒரு தொகுதியின் நிலை மாற்றமடையும்பொழுது அத்தொகுதியின் நிலைமாறிகளின் பெறுமானங்கள் மாற்றமடையும்.

எனவே நிலைதொழிற்பாடுகள் தொகுதியின் தொடக்க, இறுதி நிலைகளில் மட்டுமே தங்கியுள்ளது. அம்மாற்றம் எவ்வாறு நிகழ்ந்தது என்பதில் தங்கியிருப்பதில்லை. ஒரு தொகுதியின் நிலை மாறிகளின் (நிலைத்தொழிற்பாடுகளின்) பெறுமானங்கள் தெரிந்தால் ஏனைய திணிவு, பாகுத்தன்மை, அடர்த்தி போன்ற அத்தொகுதியின் எல்லா இயல்புகளும் தெளிவாகக் குறிப்பிடப்படலாம். நிலைமாறிகள் ஒன்றிற்கொன்று சார்புள்ளதாயிருப்பதால் (interdependent) ஒரு தொகுதியின் நிலையைக் குறிப்பதற்கு எல்லா நிலைமாறிகளும் தேவையற்றது. சில நிலைமாறிகள் தெரிந்திருத்தல் போதுமானது.

நியம நிலை (standard state)

குறிப்பிடப்பட்ட வெப்பநிலையில், ஒரு தொகுதியில் வெப்பமாற்றம் நிகழ்வதை கருதும் பொழுது, நியம அழுக்கம் P^0 ஐ மாற்றேற்று அழுக்கமாக குறிக்கப்படுவது அவசியம். ஒரு தரப்பட்ட பிரயோகத்திலும் நியம அழுக்கம் மாறாப் பெறுமானம் உடையது. IUPAC யினால் சிபார்சு செய்யப்பட்ட P^0 இன் பெறுமானம் 1 atm (திருத்தமாக 101325 Pa) (வரையறுக்கப்பட்ட நியம வெப்பநிலை இல்லை என்பதையும் எவ்வாறாயினும் 298 K வெப்பநிலை நியம வெப்பநிலையாகச் சில சமயங்களில் குறிப்பிடப்படுகிறது என்பதையும் கவனத்திற் கொள்ளவேண்டும்.) ஒரு தூய பதார்த்தத்தின் நியம நிலை அதற்குப் பொருத்தமான அவத்தையின் மாற்றேற்று நிலையில் செறிவு மாறிகளால் விபரிக்கப்படும். உதாரணமாக திண்ம இரும்பின் நியம நிலையில் தூய இரும்பு ஒரு வளிமண்டல அழுக்கத்தில் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் (500 K). நியம நிபந்தனைகளை அப்பரிமாணத்திற்குரிய குறியீட்டில் மேல் எழுத்து '0' சேர்ப்பதன் மூலம் குறிப்பிடப்படுகின்றன. (ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 ஏனையவை). கரைசல்கள் சம்பந்தப்படும் பொழுது செறிவு 1 mol dm^{-3} எனக் குறிக்கப்படும். கரைசல்களுக்கு நியமநிலை செறிவு mol dm^{-3} ஆகும்.

சுயமான / தன்னிச்சையான செயன்முறைகள் (spontaneous process)

வெளித்தூண்டல் எதுவுமின்றித் தானாகவே நடைபெறும் செயன்முறைகள். உதாரணமாக உலோகக் கோலின் சூடான முனையிலிருந்து குளிரான முனைக்கு வெப்பம் கடத்தல் நிகழும். இச்செயன் முறையில் அத்தொகுதி தொடக்கநிலையிலிருந்து இறுதி நிலைக்கு நிலைமாற்றமடைதல் குறித்த திசையில் மாத்திரம் நிகழுதல் சாதகமானதாகும். சுயமாக நிகழும் பல செயன்முறைகள் பெரும்பாலும் இயற்கையான செயன்முறைகளாகும். அத்துடன் இவை மீளமுடியாத செயன்முறைகளாகும்.

(தன்னிச்சையற்ற) சுயமாக நிகழாத செயன்முறைகள் (non spontaneous process)

சுயமாக நடைபெறமுடியாத செயன்முறைகள் ஆகும். உதாரணமாக காபன் (C) வளியில் எரிந்து CO_2 ஐ உருவாகும்போது வெப்பத்தை வெளிவிடுகின்றது. எனினும் அது சுயமாகப் பற்றி எரியமாட்டாது. இதனை ஆரம்பிக்க வெப்பம் வழங்கவேண்டியுள்ளது.

மீளும் இயல்புள்ள செயன்முறைகள் (reversible process)

ஒரு மீளும் செயன்முறையில் ஒரு தொகுதி தொடக்கநிலையிலிருந்து இறுதிநிலைக்கு மாறும்பொழுது செய்யப்படும் தொடர் மாற்றங்களைத் திருத்தமான முறையில் மீளச் செய்தல் சாத்தியமாகலாம். தொடக்க நிலையிலிருந்து இறுதிநிலைக்கு மாற்றமடையும்பொழுது அம்மாற்றம் சிறிய படிமுறை களினூடாக மிக மெதுவாக நிகழ்த்தும்போது மீளும் தன்மை சாத்தியமாகும். இவ்வாறு செய்யும்போது ஒவ்வொரு இடைநிலையும் சூழலுடன் சமநிலையில் இருக்கும். இத்தகைய நிபந்தனைகளின் கீழ் தொகுதியின் தொடக்க இறுதி நிலைகள் முற்றாக மீளும் தன்மையைப் பெறுகின்றது. உதாரணம் பனிக்கட்டி (ice) உருகும் பொழுது குறித்த அளவு வெப்பம் உறிஞ்சப் படுகின்றது. அதே அளவு வெப்பத்தை அந்நீரிலிருந்து அகற்றும் போது நீர் பனிக்கட்டியாக மாறுகின்றது.

மீளா இயல்புள்ள செயன்முறைகள் (irreversible process)

மீளா இயல்புள்ள செயன்முறை எனப்படுவது சூழலில் நிலையான மாற்றத்தை ஏற்படுத்தாது தொடக்க நிலையை மீளப் பெறமுடியாத செயன்முறையாகும். பெரும்பாலான சுயமாக நிகழும் செயன்முறைகள் இயற்கையாக மீளும் தன்மையற்றவை. உதாரணம் உயிரியல் மூப்பெய்தல் ஒரு மீளாத இயல்புள்ள செயன்முறையாகும். தானாகவே ஒரு மலையிலிருந்து நீர் கீழ்நோக்கிப் பாய்தல் ஒரு மீளாத இயல்புள்ள செயன்முறையாகும்.

2.1.5 வெப்ப உள்ளுறை (என்தல்பி) (H)

பெரும்பாலான பௌதிக மாற்றங்களும் இரசாயன மாற்றங்களும் மாறா அழுக்க நிபந்தனைகளில் நடைபெறுகின்றன அல்லது நடத்தப்படுகின்றன. பொதுவாக ஆய்வு கூடத்தில் தாக்கங்களைச் சூழலுக்குத் திறந்த குடுவைகளிலும் முகவைகளிலும், பரிசோதனைக் குழாய்களிலும் நடாத்தும் பொழுது அங்கு தொழிற்படும் அழுக்கம் அண்ணளவாக ஒரு வளிமண்டல அழுக்கமாகும். (1atm = 10⁵Pa) மாறா அழுக்கச் செயன்முறைகளில் தொகுதியினுள்ளும் வெளியேயும் ஏற்படும் வெப்பப்பாய்ச்சலைச் (heat flow) கணியப்பகுத்துவதற்கு இரசாயனவியலாளர் (என்தல்பி) வெப்ப உள்ளுறை என்னும் இயல்பை (property) உபயோகிக்கின்றனர். இது H என்னும் குறியீட்டினால் குறிக்கப்படும். மாறா அழுக்கத்தில் வெப்ப மாற்றம் சமன் வெப்பவுள்ளுறை என்னும் தொடர்பைக் குறிக்கின்றனர். என்தல்பி (வெப்பஉள்ளுறை) ஒரு விரிவான இயல்பாகும். இதன் பருமன் பதார்த்தத்தின் அளவில் தங்கியுள்ளது. ஒரு பதார்த்தத்தின் வெப்ப உள்ளுறையைக் கணிப்பது சாத்தியமற்றது. எனவே நாம் உண்மையில் அளப்பது வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் (ΔH)

ஒரு தாக்கத்தின் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH விளைவுகளின் வெப்பஉள்ளுறைக்கும் தாக்கிகளின் வெப்பஉள்ளுறைக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடாகும்.

$$\Delta H = H_{\text{விளைவுகள்}} - H_{\text{தாக்கிகள்}}$$

2.1.6 வெப்பம் (Heat)

வெப்பஉள்ளுறை மாறா அழுக்கத்தில் வெப்பத்திற்குச் (q) சமமாக இருப்பதால் நாம் வெப்ப மாற்றத்திற்கான அளவீடுகளைக் கருத்திற் கொள்ளலாம். ஆய்வுகூடத்தில் பௌதிக, இரசாயனச் செயன்முறைகளில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றங்கள் கலோரிமனி கொண்டு அளவிடப்படுகிறது. இத்தேவைகளுக்காக வடிவமைக்கப்பட்ட மூடிய கொள்கலன் கலோரிமனி எனப்படும். வெப்ப மாற்றத்தைக் கணிப்பிடுவதற்கு முதலில் நாம் தன்வெப்பம் வெப்பக் கொள்ளளவு ஆகியவற்றை விளங்கிக் கொள்ளல் வேண்டும்.

தன்வெப்பமும் வெப்பக் கொள்ளளவும்

தன்வெப்பம் (s) ஒரு கிராம் பதார்த்தத்தின் வெப்பநிலையை ஒரு பாகை செல்சியசினூடாக (Celsius) உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவாகும்.

வெப்பக் கொள்ளளவு (C) ஒரு தரப்பட்ட அளவு பதார்த்தத்தின் வெப்பநிலையை ஒரு பாகை செல்சியசினூடாக உயர்த்துவதற்குத் தேவையான வெப்பத்தின் அளவாகும். தன்வெப்பம் ஒரு செறிவியல்பு ஆனால் வெப்பக்கொள்ளளவு ஒரு விரிவியல்பு வெப்பக் கொள்ளளவிற்கும் தன்வெப்பத்திற்குமான தொடர்பு

$$C = ms$$

இங்கே m ஆனது பதார்த்தத்தின் திணிவைக் கிராமில் கூறுதல்.

குறிப்பு: தன்வெப்பத்தைக் குறிப்பதற்குச் சிலவேளைகளில் c பயன்படுத்தப்படும்

உதாரணமாக நீரின் தன்வெப்பம் $4.184 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$, அத்துடன் 100.0 g நீரின் வெப்பக் கொள்ளளவு $(100.0 \text{ g})(4.184 \text{ J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}) = 418.4 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$ தன்வெப்பத்தின் அலகு $\text{J g}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$ (அல்லது $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$) வெப்பக் கொள்ளளவின் அலகு $\text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$ (அல்லது J K^{-1}) என்பதைக் கவனத்திற் கொள்க.

தன்வெப்பமும், பதார்த்தத்தின் அளவும் தெரிந்திருப்பின் மாதிரியின் வெப்பநிலைமாற்றம் Δt [வெப்பநிலை $^\circ\text{C}$] அல்லது ΔT (வெப்பநிலை K) செயன்முறையின் போது உறிஞ்சப்பட்ட அல்லது வெளிவிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவைப் பின்வரும் சமன்பாடு கொண்டு கணிக்கலாம்.

$$q = ms\Delta t \text{ அல்லது } q = ms\Delta T$$

இங்கு m - மாதிரியின் திணிவு, Δt வெப்பநிலை மாற்றம் அதாவது $\Delta t = t_{\text{முடிவு}} - t_{\text{ஆரம்பம்}}$, q ஆனது குறியீட்டு வழக்கு- வெப்பவுள்ளுறை மாற்றத்திற்கான குறியீடாக அமையும். அகவெப்பச் செயன்முறையின்போது உறிஞ்சப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு q நேரானது. புறவெப்பத் தாக்கத்தின்போது வெளிவிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவு மறையானது.

2.2 வேறுபட்ட வெப்ப இரசாயனச் செயன்முறைகளுடன் / தாக்கங்களுடன் இணைந்த வெப்ப உள்ஞுறை மாற்றங்களும் நியம வெப்ப உள்ஞுறை மாற்றங்களும்

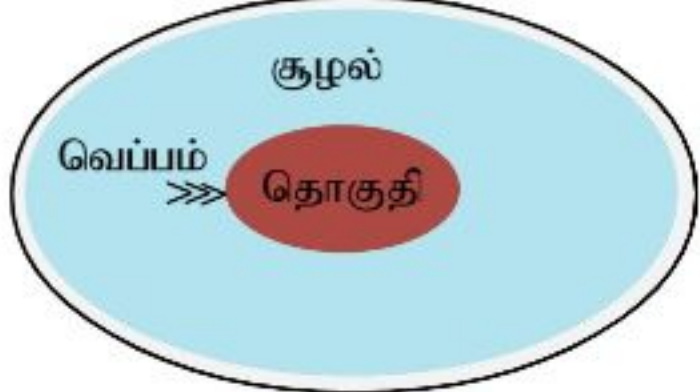
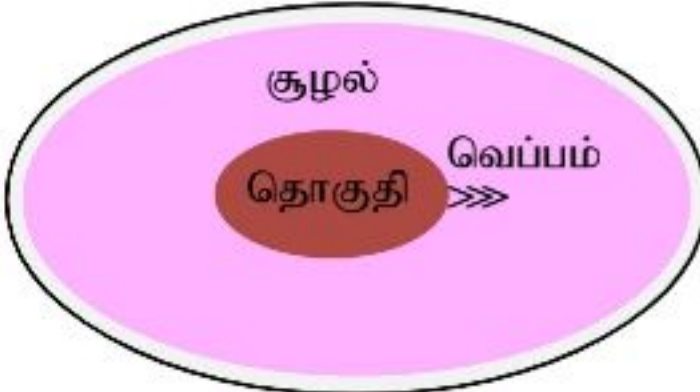
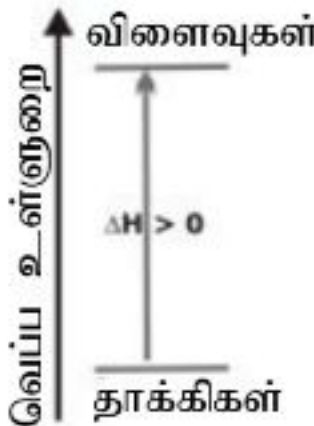
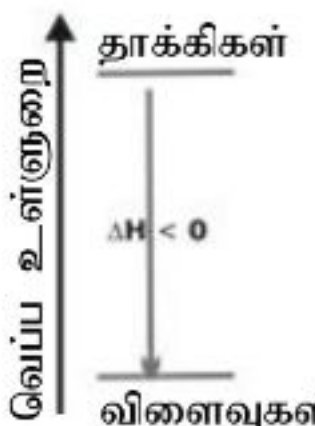
ΔH எடுத்துச் சொல்வது ஒரு தாக்கத்தின்போது மாறா அழுக்கத்தில் உறிஞ்சப்படும் அல்லது வெளிவிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவாகும். ஒரு தாக்கத்தின் வெப்பஉள்ஞுறை நேர் அல்லது மறைப் பெறுமானமுடையது என்பது அச்செயன்முறையில் தங்கியுள்ளது. ஒரு தாக்கத்தின் பொழுது ஏற்படும் வெப்ப உள்ஞுறை மாற்றம் அத்தொகுதியில் உள்ள பதார்த்தத்தின் அளவிற்கு நேர்விகித சமமாகும்.

2.2.1 புறவெப்ப, அகவெப்பச் செயன்முறைகள்

வெப்ப இயக்கச் செயன்முறை ஓர் இரசாயனத் தாக்கம் அல்லது பெளதிக மாற்றமாக இருக்கும் பொழுது அம்முழுச் செயன்முறையில் ஏற்படும் வெப்பப்பாய்ச்சலின் திசையின் அடிப்படையில் அம்மாற்றம் அகவெப்பத் தாக்கம் அல்லாத புறவெப்பத் தாக்கம் என வகைப்படுத்தப்படுகிறது. அவ்விரு செயன்முறைகளும் பின்வருமாறு வேறுபடுத்தப்படுகின்றன.

அட்டவணை 2.1 அகவெப்ப, புறவெப்பச் செயன்முறைகளுக்கிடையிலான ஒப்பீடு

அகவெப்பச் செயன்முறை	புறவெப்பச் செயன்முறை
ஒரு செயன்முறையானது வெப்பம் உறிஞ்சப் படுவதன் மூலம் ஆரம்ப நிலை இறுதிநிலையாக மாற்றமடையுமெனின் அச்செயன்முறை அகவெப்பச் செயன்முறை என அழைக்கப்படும்.	ஒரு செயன்முறையின் ஆரம்பநிலை இறுதி நிலையாக மாற்றப்படும்போது வெப்பம் வெளிவிடப்படுமாயின் அச் செயன் முறை புறவெப்பச் செயன்முறை எனப்படும்.
தொகுதியின் இறுதிநிலை தொடக்க / ஆரம்ப நிலையிலும் உயர்ச்சக்தியுடையது. மாற்றத்திற் குத் தேவையான மேலதிக சக்தி தொகுதி யினால் வெப்பமாக சூழலிலிருந்து உறிஞ்சப் படும். உ+ம்: அமோனியம் குளோரைட்டை நீரில் கரைத்தல்.	தொகுதியின் இறுதிநிலை தொடக்க /ஆரம்ப நிலையிலும் தாழ்சக்தியுடையது. மேலதிக சக்தி வெப்பமாக வெளிவிடப்படும். உதாரணம் எல்லா தகனச் செயன்முறைகளும் புறவெப்பத் தாக்கங்களாகும்.
பொதுவாக அகவெப்ப பெளதிக மாற்றங்களின் போது ஆரம்ப / தொடக்கநிலையை இறுதி நிலைக்கு மாற்றுவதற்கு வெப்பம் வழங்கப் படுகின்றது. உதாரணம் ஒரு திண்மத்திற்கு வெப்பத்தை வழங்குவதன் மூலம் உருகச் செய்தல் அகவெப்பத் தாக்க செயல்முறை யாகும்.	பெளதிக மாற்றம் புறவெப்பதாக்கமாயின் தொடக்க நிலையை இறுதி நிலைக்கு மாற்றுவதற்கு வெப்பம் வெளியேற்றப்பட (நீக்கப் பட) வேண்டும். ஒரு திரவம் உறையும் பொழுது வெப்பம் வெளிவிடப்படும்.

தாக்கி + சக்தி (வெப்பம்) → விளைவுகள் $\frac{1}{2}\text{N}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 90 \text{ kJ} \rightarrow \text{NO}_{(g)}$	தாக்கி → விளைவுகள் + வெப்பம் $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + 242 \text{ kJ}$
	
ஓர் அகவெப்பச் செயன்முறைக்கு ΔH நேர்ப் பெறுமானம் ஆகும். (+) (தொகுதியினால் சூழலிலிருந்து வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகின்றது.) அதாவது $\Delta H > 0$)	ஒரு புறவெப்பச் செயன்முறைக்கு ΔH மறைப் பெறுமானம் ஆகும். (-) (தொகுதியிலிருந்து சூழலுக்கு வெப்பம் இழக்கப்படுகின்றது.) அதாவது $\Delta H < 0$)
	

மாறா அழுக்கத்தில் அளக்கப்படும் வெப்பமாற்றம் தொகுதியில் ஏற்படும் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றத்தைக் குறிக்கும். மாறா அழுக்கத்தில் தொழிற்படும் கலோரிமானியை உபயோகித்து ஒரு செயன்முறையின் போது ஏற்படும் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றத்தை நேரடியாக அளக்க முடியும்.

நியம வெப்ப உள்நுறை மாற்றங்கள்

ஒரு தாக்கத்தின் ஆரம்பநிலை (தாக்கிகள்), இறுதிநிலை (விளைவுகள்) யாவற்றையும் திருத்தமாக (precisely) விபரிக்கும்போது, அத்தாக்கத்திற்குரிய அளக்கப்பட்ட வெப்ப உள்நுறை மாற்றம் தனித்துவமான (unique) பெறுமானம் உடையதாக இருக்கும். தாக்கிகளுக்கும் விளைவுகளுக்கும் நியம நிலையை வரையறுத்தால் (10^5Pa அழுக்கமும் ஆர்வ வெப்பநிலை) தாக்கிகளும், விளைவுகளும் நியம நிலையில் உள்ள தாக்கங்களின் வெப்ப உள்நுறை மாற்றம் அத்தாக்கத்தின் நியம வெப்ப உள்நுறை மாற்றம் என எம்மால் கூறமுடியும். அவ்வாறு அழைக்கப்படும் நியம வெப்ப உள்நுறை மாற்றம், “degree” குறியீட்டுடன் (ΔH°) குறிக்கப்படும். நியம நிலையின் வரைவிலக்கணத்தில் வெப்பநிலை பங்கு கொள்ளாவிடினும் ΔH பெறுமானங்கள் வெப்பநிலையில் தங்கியிருப்பதால் நியம உள்நுறைப் பெறுமானங்களை அட்டவணைப்படுத்தும்போது வெப்பநிலை குறிப்பிடப்பட வேண்டும். இப்பாடத்தில் (text) வெப்பநிலை குறிப்பிடாதவரை தரப்பட்டுள்ள நியமவெப்பநிலைப் பெறுமானங்கள் 298.15K அல்லது 25°C என எடுக்கப்படும். எளிய முறையில் பின்வருமாறு நியமதாக்க வெப்பவுள்ளுறையை வரையறுக்கலாம்.

நியம நிபந்தனையின் கீழ் ஒரு தாக்கத்தில் தரப்பட்ட தாக்கிகளின் அளவுகள் தாக்கமடைந்து நியமநிலையில் உள்ள விளைவுகளை உருவாக்கும்பொழுது ஏற்படும் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் நியம தாக்கவெப்பவுள்ளுறையாகும்.

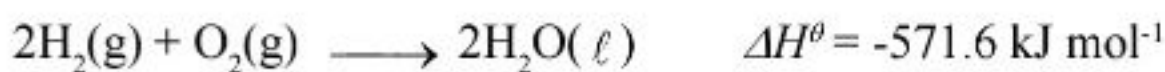
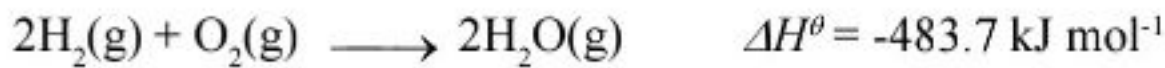
2.2.2 வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாடுகள்

நியம வழக்ககுறியீட்டுடன் ΔH (அல்லது ΔH^θ) பெறுமானத்தைக் கொண்டுள்ள சமன் செய்த இரசாயனச் சமன்பாடுகள், அத்தாக்கத்தின் வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாடு எனப்படும். பின்வரும் வழக்கக் குறியீடுகள் (conventions) வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாட்டில் சேர்க்கப்படவேண்டியது அவசியமாகும்.

1. சமன் செய்த வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாட்டில் உள்ள பீசமான குணகங்கள் ஒரு தாக்கத்தில் ஈடுபடும் தாக்கிகளினதும் விளைவுகளினதும் மூல்களின் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும்.
2. ஒரு தாக்கத்தின் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றத்தின் அலகு kJ mol^{-1} . மேலும் தாக்கத்தில் ஈடுபடும் தாக்கிகளின் விளைவுகளின் எண்ணிக்கை ஒரு மூலிலும் அதிகமாக இருப்பினும் வெப்ப உள்ஊறை மாற்றத்தின் அலகு மாற்றமடையாது. ஆனால் பெறுமானம் மாற்ற மடையும்.
3. ஓர் இரசாயனத்தாக்கம், பின்முகமாக நிகழும்போது ΔH எண் பெறுமானம் மாற்றமடையாது. ஆனால் குறியீடு எதிராக மாறியமையும். (same magnitude with reversed in sign).
4. தாக்கிகள் விளைவுகளினது பௌதிக நிலையில் (அவத்தையில்) ΔH (அல்லது ΔH^θ) தங்கியிருப்பதால் வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாட்டில் எல்லாக் கூறுகளினதும் பௌதிக நிலை அவத்தை குறிப்பிடப்பட வேண்டும்.
5. ஓர் வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாடு ஒரு எண்ணினால் பெருக்கப்பட்டால், வெப்ப உள்ஊறை மாற்றமும் அவ்வெண் பெறுமானத்தினால் பெருக்கப்படவேண்டியது அவசியம்.
6. ΔH^θ பெறுமானம் மறைப் பெறுமானத்தைக் கொண்டிருந்தால் அத்தாக்கம் புறவெப்பத்தாக்கம் எனப் பொருள்படும். நேர்க்குறியீட்டை ΔH^θ பெறுமானம் கொண்டிருந்தால் அத்தாக்கம் அகவெப்பத் தாக்கமாக அமையும்.

உதாரணம்:

பின்வரும் தாக்கங்களைக் கருத்திற் கொள்க.



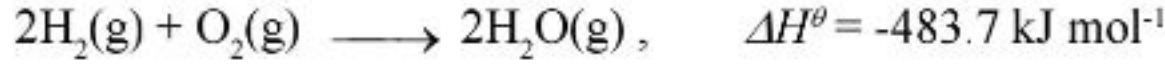
மேலே தரப்பட்ட இரசாயனச் சமன்பாடுகள் பல வழிகளில் அர்த்தங் கொள்ளப்படுகின்றது.

- 483.7 kJ ஒரு மூல் தாக்கத்திற்கு வெளிவிடப்படும் சக்தி
- 483.7 kJ 2 மூல் H_2 தாக்கமுறுவதற்கு வெளிவிடப்படுகின்றது
- 483.7 kJ ஒரு மூல் O_2 தாக்கமுறுவதற்கு வெளிவிடப்படுகிறது
- 483.7 kJ 2 மூல் நீராவி உருவாகும்போது வெளிவிடப்படுகின்றது

தாக்கமுறும் மூல்களின் எண்ணிக்கை தாக்கத்தின் பீசமானக் குணகங்களுக்குச் சமமாக இருக்கும் பொழுது, ΔH^θ தாக்கத்தின் பொழுது ஏற்படும் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றத்தின் அளவைக் குறிக்கின்றது.

குறிப்பு: இந்நிகழ்வில் $483.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ கருதுவது 2 மூல் ஐதரசன் வாயு ஒரு மூல் ஒட்சிசனுடன் தாக்கமுற்று 2 மூல்கள் வாயுநிலை நீரை உருவாக்கும் பொழுது 483.7 kJ வெப்பம் வெளிவிடப்படுகின்றது என்பதாகும்.

சில வேளைகளில் மேற்படி தாக்கம் பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

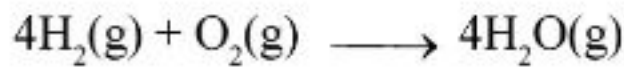


குறிப்பு: இந்நிகழ்வில் எழுதப்பட்டதைப் போன்று வரையறுக்கப்பட்ட தாக்க அளவு (defined extent of reaction) நடைபெறும் பொழுது 483.7 kJ வெப்பம் வெளிவிடப்படுகின்றது. தாக்க அளவு அலகையுடையது. (extent of reaction) mol

மேற்படி தாக்கத்திற்கு,

$$\Delta H = \Delta H^\theta \times \text{mol} = -483.7 \text{ kJ mol}^{-1} \times \text{mol} = -483.7 \text{ kJ}$$

உதாரணமாக நாம் தாக்கங்களைப் பின்வருமாறு எழுதினால்,



அப்பொழுது இத்தாக்கத்தின் ΔH இனை எழுதுவோம். $2 \times \Delta H^\theta = -967.4 \text{ kJ}$.

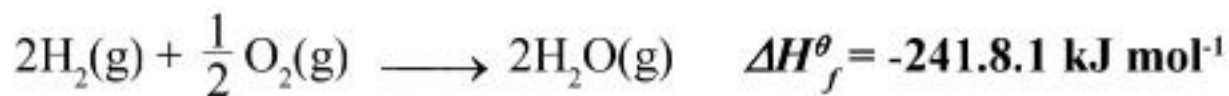
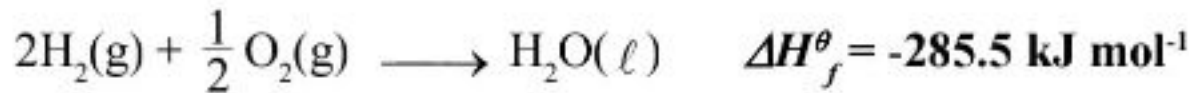
இது கருதுவது முதலாவதான (ஆரம்ப) ΔH^θ பெறுமானம் 2 இனால் பெருக்கப்படவேண்டும் என்பது ஆகும். ஆகவே தாக்க அளவிற்குப் (extent of reaction) பதிலாக, தாக்கமடையும் ஒரு பதார்த்தத்தின் உண்மையான அளவைப் பயன்படுத்த முடியும். அது தாக்கத்தில் ஈடுபடும் ஏதாவது ஒரு பதார்த்தத்தின் அளவைச் சமன்பாட்டிலிருக்கும் அதன் பீசமான குணகத்தால் பிரித்தால்,

மேலேயுள்ள தாக்கத்திற்கு நாம் பெறுவது (ஒட்சிசனுக்கு)

$$\Delta H = -483.7 \text{ kJ mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} = -967.4 \text{ kJ}$$

நாம் ΔH மட்டும் கொடுத்தால் அது இவ்வாறு அமையும் $= -967.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

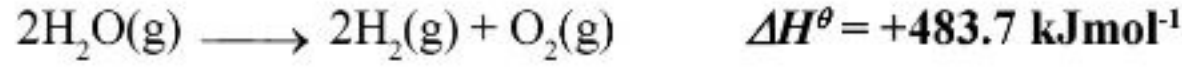
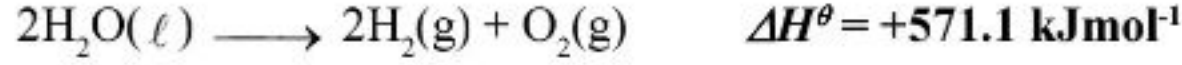
தாக்கங்களைப் பின்வருமாறு எழுதின,



மேலே உள்ள பெறுமானங்களின் அரைப்பங்காக வெப்ப உள்ளுறைப் பெறுமானங்கள் இருப்பதைப் பார்க்கலாம்.

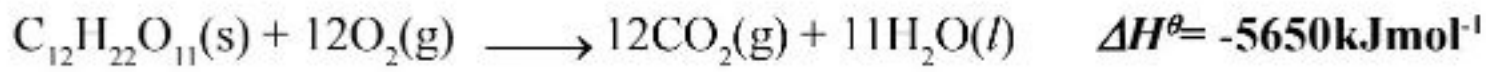
பொதுவாகக் கூறின் மேலே இருக்கும் சமன்பாடு H_2 வாயு தகனமடைந்து நீரைக் கொடுப்பதைக் குறிக்கின்றது. முதலாவது திரவநீர் உருவாதலையும், இரண்டாவது தாக்கம் நீராவி உருவாதலையும் கருதுகின்றது. இரு தாக்கங்களும் மாறா வெப்ப அழுக்க நிலைகளைக் குறிக்கின்றன. ΔH இன் மறைப்பெறுமானமானது இது ஓர் புறவெப்பத்தாக்கம் என்பதைக் குறிகாட்டுகின்றது.

முன்முகத்தாக்கம் புறவெப்பமாக இருப்பின், பின்முகத்தாக்கம் அகவெப்பமாக இருக்கும். அத்துடன் எதிர்மறையாகவும் (vice-versa) அமையும். இவ்விதியை இரசாயனச் செயன்முறைகளுக்கும், பௌதிகச் செயன்முறைகளுக்கும் பிரயோகிக்கலாம்.



2.2.3 வெப்ப உள்ளுறை வரிப்படங்கள் (Enthalpy diagrams)

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுக.



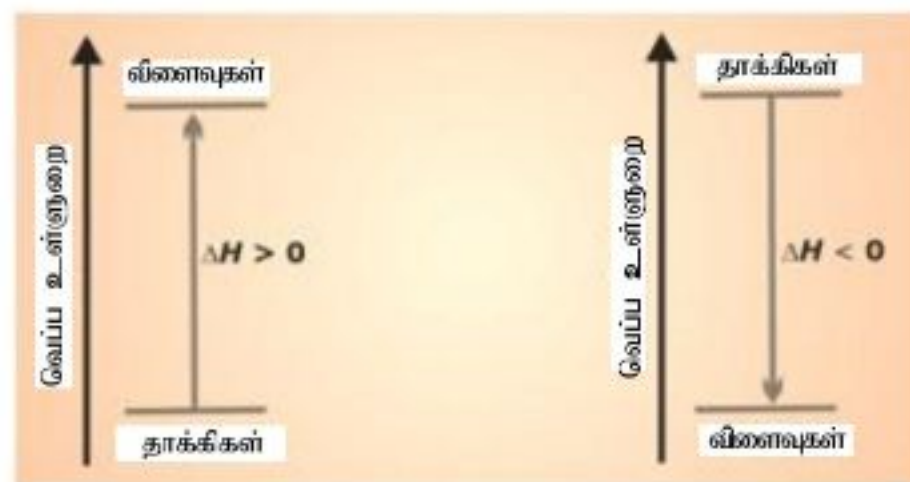
மேலே உள்ள தாக்கத்தின் ΔH^θ பெறுமானம் மறையாக இருப்பதன் கருத்து, விளைவின் வெப்ப உள்ளுறை தாக்கியின் வெப்ப உள்ளுறையிலும் குறைவு என்பதாகும். வெப்பம் தாக்கு தொகுதியிலிருந்து சூழலுக்கு இழக்கப்படும்பொழுது தொகுதியின் வெப்ப உள்ளுறை குறைகின்றது. சுக்குரோசின் தகனம் ஒரு புறவெப்பத்தாக்கம்.

கீழ்வரும் தாக்கத்தில்



விளைவு, தாக்கியிலும் உயர் வெப்பவுள்ளுறையுடையது. எனவே ΔH^θ நேர்பெறுமானமுடையது. வெப்பவுள்ளுறை அதிகரிப்பதற்குச் சூழலிலிருந்து வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகிறது. எனவே இத்தாக்கம் ஓர் அகவெப்பத்தாக்கமாகும். ஒரு வெப்ப உள்ளுறை வரிப்படம் ஒரு செயன்முறையில் ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தினை வரிவடிவில் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும் வரைபடமாகும்.

ஏற்கனவே 2.1 அட்டவணையிற் காட்டியவற்றை கீழே உள்ள உருக்கள் 2.3 a, b புறவெப்பத் தாக்கத்தையும் அகவெப்பத்தாக்கத்தையும் வரிப்படம் மூலம் எவ்வாறு எடுத்து கூறலாம் எனக் காட்டுகின்றன.



உரு 2.3 வெப்ப உள்ளுறை வரிப்படங்கள்
(a) அகவெப்பச் செயன்முறை (b) புறவெப்பச் செயன்முறை

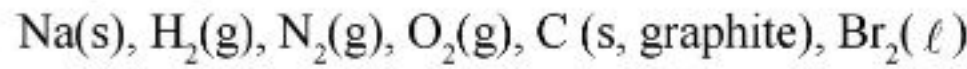
2.2.4 வெப்ப உள்ளுறை மாற்றங்களும் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றங்களும்

- நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_f^θ

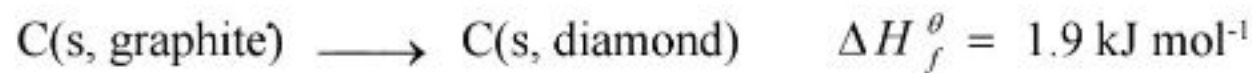
நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_f^θ நியமநிலையில் உள்ள ஒரு மூல் பதார்த்தம் நியமநிலையில் உள்ள அதன் ஆக்கக்கூற்று மூலகங்களின் (குறிக்கப்பட்ட) மாற்றேற்று வடிவங்களிலிருந்து தோன்றும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும். 1 atm (101325 Pa) அழுக்கத்திலும், தரப்பட்ட வெப்பநிலையிலும் ஏறத்தாழ எல்லா மூலகங்களிற்கும் சிலவற்றிற்குத் தவிர மாற்றேற்று வடிவம் மிகவும் உறுதியானது. குறியீட்டில் உள்ள θ வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் என்பதையும் கீழே எழுதப்பட்ட குறியீடு (subscript) “f” இத் தாக்கத்தில் உருவான பதார்த்தம், அதனை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து தோன்றியதையும், வெப்ப உள்ளுறையைக் குறிக்கும். ஏனெனில் மூலகத்தின் மிகவும் உறுதியான வடிவம் தானே உருவாதலில் எவ்வித வெப்ப வுள்ளுறை மாற்றமும் நடைபெறுவதில்லை.

தூய மூலகம் ஒன்றின் மாற்றேற்று / சுட்டு வடிவத்தின்
நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை 0.

உதாரணம்: வெப்ப இரசாயனத் தரவுகள், பொதுவாக அட்டவணைப்படுத்தப்படும் வெப்பநிலை 298.15K இல், சில மூலகங்களின் மிகவும் உறுதியான வடிவம் கீழே பட்டியல் படுத்தப்பட்டுள்ளது.



உதாரணம்: காபனின் நிலைபற்றிக் கருதுகையில் காபன் இயற்கையில் காரீயமாகக் காணப் படுவதுடன் வைரமாகவும் காணப்படுகின்றது. எவ்வாறு இருப்பினும் அவ்விருவடிவங் களுக்கிடையில் அமையக்கூடிய வெப்ப உள்ளுறை வேறுபாடு உண்டு. எனவே இரு வடிவங்களுக்கும் $\Delta H_f^\theta = 0$ ஆகக் கொள்ள முடியாது.



மிகவும் உறுதியான வடிவத்தை மாற்றேற்று / குறிப்பு வடிவமாகத் தேர்ந்தெடுக்கின்றோம். அதாவது தாழ் வெப்ப உள்ளுறை கொண்டதைத் தேர்ந்தெடுக்கின்றோம். அதாவது தாழ் வெப்ப உள்ளுறை உடைய காரீயத்திற்கு $\Delta H_f^\theta = 0$ எனக் கொள்ளப்படும். $\Delta H_f^\theta(\text{graphite}) = 0$

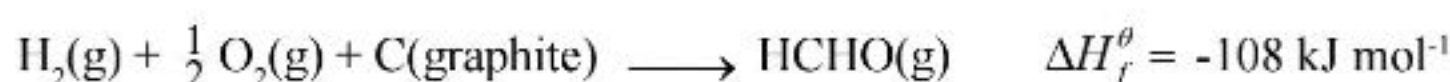
25°C யிலும் $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ அழுக்கத்திலும் விளைவு மிகவும் உறுதியான வடிவமாக இல்லாவிடின் தோன்றல் தாக்கத்தின் விளைவின் பௌதிக நிலை தெளிவாகக் குறிப்பிடப்படல் வேண்டும்.



இரு ΔH_f^θ பெறுமானங்களுக்கிடையிலான வேறுபாடு நீரின் ஆவியாதல் வெப்பத்தைக் (heat of vapourization) (44 kJ mol^{-1}) குறிக்கும்.

நாம் பெருமளவில் நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறையைப் பல்வகையான கணிப்புகளுக்குப் பயன்படுத்துகின்றோம். இப்பாடத்தில் உதாரணம் மூலம் எடுத்துக்காட்டியது போன்று ΔH_f^θ ஐ பிரயோகிக்கக்கூடிய முறையில் இரசாயனச் சமன்பாட்டை முதலில் எழுதவேண்டும். போமல்டிகைட்டின் (HCHO) நியமத் தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை 298 K இல் -108 kJ mol^{-1} ஆகும்.

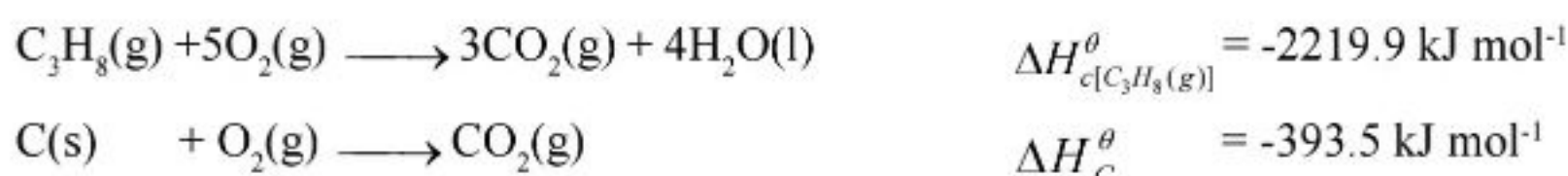
இந்நிகழ்வு பின்வரும் சமன்பாட்டின் மூலம் கீழே காட்டப்படுகின்றது.



சில உதாரணங்களைக் கலந்துரையாட முன், சில இரசாயனத் தாக்கங்களினது / நிகழ்வுகளினது நியம வெப்ப உள்ளுறைகளை வரையறுப்பது பயனுள்ளதாக அமையும்.

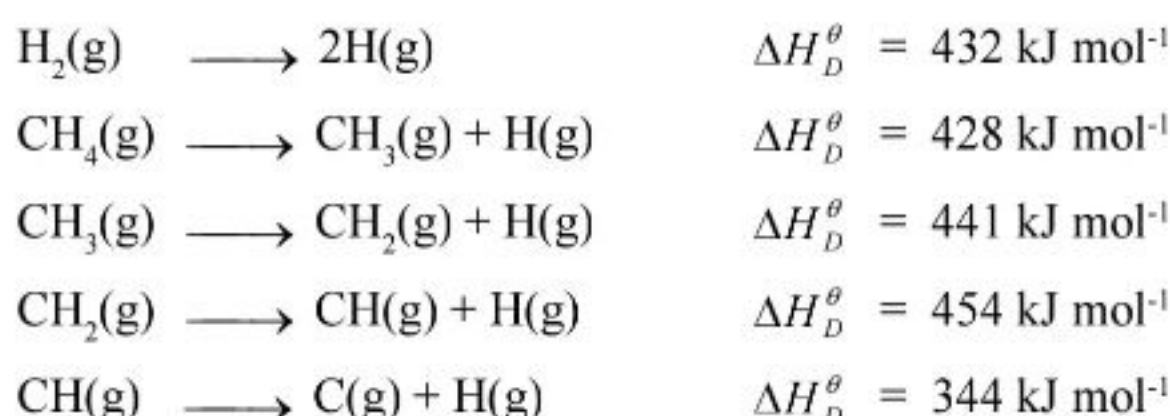
- **நியம தகன வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_c^θ**

நியம நிலையிலுள்ள மூலகமொன்றின் அல்லது சேர்வையொன்றின் ஒரு மூல், மிகை ஒட்சிசனில் (அல்லது வளிமில்) பூரணமாகத் தகனமடைந்து நியமநிலையிலுள்ள விளைவுகளை உருவாக்கும் போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.



- **நியம பிணைப்புப் பிரிகை வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_D^θ**

நியம நிலையில் வாயு நிலையில் உள்ள சேர்வை ஒன்றின் ஒரு மூல் பிணைப்பு உடைந்து நியமநிலையில் உள்ள வாயு நிலை அணுக்களாக அல்லது வாயு நிலைக்கூறுகளாகக் கூட்டற் பிரிகையடையும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.

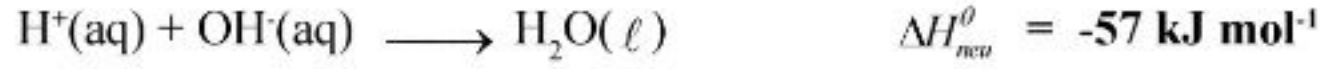


எனவே மெதேனின் பிணைப்புப் பிரிகைச் சக்தி மேலே தரப்பட்ட நான்கு வெப்ப உள்ளுறைப் பெறுமானங்களினதும் இடையாகும்.

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(\text{g}) \text{ இன் சராசரி நியம பிணைப்பு பிரிகை சக்தி} &= (428+441+454+344) \div 4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 416.75 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- **நியம நடுநிலையாக்கல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{neu}^θ**

நியம நிலைகளில் நீர்க்கரைசலில் உள்ள ஒரு மூல் H^+ அயன்கள்; நீர்க்கரைசலிலுள்ள ஒரு மூல் OH^- அயன்களுடன் தாக்கமடைந்து திரவ நீர் ($H_2O(\ell)$) இன் மூல் ஒன்றை உருவாக்கும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.



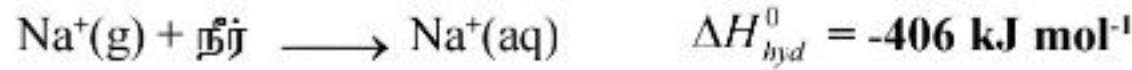
- **நியம கரைப்பானேற்ற வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{sol}^θ**

நியம நிலைகளில் வாயு நிலையில் உள்ள ஒரு மூல் அயன்கள் 1.0 mol dm^{-3} கரைசலாக மாறும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.



- **நியம நீரேற்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{hyd}^θ**

நியம நிலையில் வாயு நிலையில் உள்ள ஒரு மூல் அயன்கள் நீரில் கரைந்து 1.0 mol dm^{-3} செறிவுடைய நீர்க் கரைசலாக மாறும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.



- **நியம கரைசலாதல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் $\Delta H_{dissolution}^\theta$**

நியம நிலையிலுள்ள, ஒரு மூல் பதார்த்தம் கரைப்பானில் கரைந்து 1.0 mol dm^{-3} செறிவுடைய கரைசலாக மாறும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.



- **நியம பதங்கமாதல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{sub}^θ**

நியம நிலையிலுள்ள, திண்ம மூலகமொன்றின் ஒரு மூல் அல்லது திண்மச் சேர்வை ஒன்றின் ஒரு மூல்; பூரணமாக நியம நிலையிலுள்ள வாயு நிலைக்கு மாறும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.



- **நியம ஆவியாதல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{evap}^θ**

நியம நிலையில், ஒரு மூல் திரவநிலையிலுள்ள, சேர்வை அல்லது மூலகம் நியம நிலையிலுள்ளன. வாயு நிலையிலுள்ள, சேர்வை அல்லது மூலகமாக மாறும் போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்.



- **நியம உருகல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{fus}^θ**

நியம நிலையில், ஒரு மூல் திண்ம நிலையிலுள்ள, சேர்வை அல்லது மூலகம் நியமநிலையில் உள்ள ஒரு மூல் திரவநிலைச், சேர்வையாக அல்லது மூலகமாக மாறும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.



- **நியம அணுவாதல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{at}^θ**

நியம நிலையில் உள்ள மூலகம் ஒன்று நியமநிலையிலுள்ள ஒரு மூல் வாயு அணுக்களாக மாறும் போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.



- **நியம முதலாம் அயனாக்கல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் $\Delta H_{IE_1}^\theta$**

நியம நிலையிலுள்ள வாயுநிலை ஒரு மூல் அளவான மூலக அணுவின் ஒவ்வொரு அணுவி லிருந்தும் கருவுடன் மிகவும் தளர்வாகப் பிணைத்துள்ள ஒரு இலத்திரன் வீதம் அகற்றி, வாயுநிலையிலுள்ள ஒரு மூல் அளவான ஒரு நேர் ஏற்றமுடைய அயன்களை உருவாக்கும் பொழுது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.



- **நியம இலத்திரனேற்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{EG}^θ**

நியம நிலையிலுள்ள ஒரு மூல் வாயுநிலையிலுள்ள அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் இலத்திரன்களைப் பெறுவதன் மூலம் ஒரு மூல் வாயுநிலை மறையேற்றம் ஒன்றைக் கொண்ட அயன்களை உருவாக்கும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.

குறிப்பு: இப்பெறுமானம் இலத்திரன் நாட்டத்தின் எதிர்க் குறியீட்டை உடையது. ($T = 0 \text{ K}$ இருக்கும்பொழுது, அந்நிலையில் ஏற்படும் (இலத்திரனாட்ட) சக்தி மாற்றத்தின் எதிர்ப் பெறுமானம்) ஆகவே நேர் இலத்திரனாட்ட பெறுமானம், புறவெப்ப இலத்திரன் ஏற்றலை ஒத்திருக்கும்.



ஆகவே Cl(g) யினது இலத்திரன் நாட்டம் $= 349 \text{ kJ mol}^{-1}$

குறிப்பு: கற்றயன் உருவாகும் சந்தர்ப்பத்தில், தோன்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் RT யினால் வேறுபடும்.

$$\Delta H = \Delta H_{EG}^\theta - RT$$

- அயன் சேர்வையொன்றின் நியம சாலக பிரிகை வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH_L^θ

நியம நிபந்தனையில் ஒரு மூல் திண்ம அயன் சேர்வை ஒன்று வாயு நிலையிலுள்ள நேர், மறை அயன்களாக மாற்றப்படும்போது ஏற்படும் வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம்.



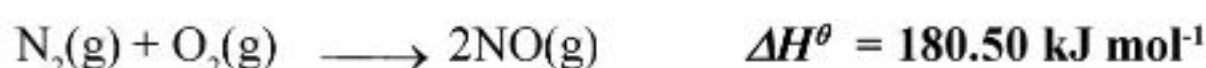
2.2.5 ΔH (ΔH^θ)ஐ நேரில்லாத முறையில் (மறைமுக முறையில்) துணிதல் (Indirect determination)

எசு விதி (Hess law)

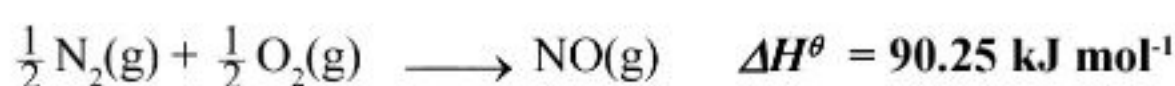
வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் என்னும் எண்ணக்கரு மிகவும் பயனுள்ளதாக இருப்பதற்கான காரணம் சிறிய எண்ணிக்கையான அளவீடுகளை உபயோகித்து அதிக எண்ணிக்கையான (பெரும்பாலான) தாக்க வெப்பங்களைக் கணிக்கலாம் என்பதேயாகும். பின்வரும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் விசேட இயல்புகள் (features) இதனைச் சாத்தியமாக்குகின்றது.

ΔH ஒரு விரிவியல்பாகும். அத்துடன், இது நிலைத் தொழிற்பாடுடையது.

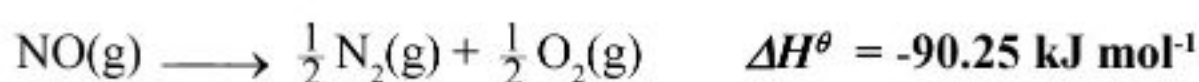
NO(g) 25°C யில் அதனை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து உருவாக்கும் போது ஏற்படும் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தைக் கருதுக.



ஒரு மூல் NO(g) உருவாவதற்குத் தேவையான வெப்ப உள்ளுறையைக் கூறும்பொழுது (express) எல்லாக் குணகங்களையும் இரண்டால் வகுக்கும் பொழுது ΔH^θ பெறுமானத்தையும் இரண்டால் வகுக்கப்படும்.

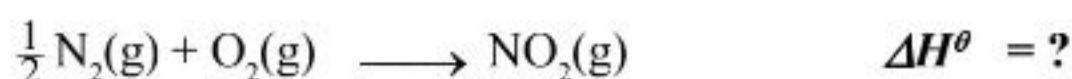


நிலைத் தொழிற்பாடு என்பதனால் ΔH^θ இன் குறியீடு ஒரு செயன்முறை பின்முகமாக நடைபெறும் பொழுது (எதிரானதாக) மறையாக மாற்றமடைகிறது. ஒரு மூல் NO(g) பிரிகையடையும் பொழுது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம், ஒரு மூல் NO(g) உருவாகும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் எதிர்ப் பெறுமானமாக அமையும். அதாவது $-\Delta H^\theta$



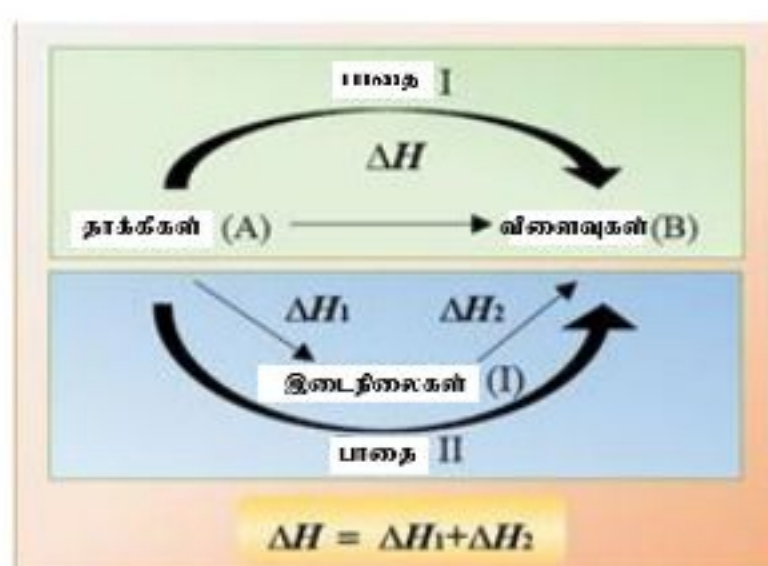
எசு மாறா வெப்பக் கூட்டல் விதிக்கான உதாரணம்:-

$\text{N}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g})$ ஆகியவற்றிலிருந்து $\text{NO}_2(\text{g})$ தோன்றுவதற்கான நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தைக் காண்பதற்கு,



உரு 2.4 - எசுவின் விதியின் கூற்றை விபரிக்கின்றது. தாக்கிகள் A, விளைவுகள் B யாக மாற்றமடையும் போது ஏற்படும் மொத்த வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் அது ஒரு படியில் அல்லது இருபடிகளில் அல்லது பல படிகளில் நிகழ்த்தப்படும்பொழுது ஏற்படும் வெப்பஉள்ளுறை மாற்றங்கள் சமம். ஏனெனில் வெப்பஉள்ளுறை வரிப்படத்தில் தாக்கிகளுக்கும் விளைவுகளுக்குமான சார்நிலையை வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் தழுவி நிற்பதேயாகும்.

வெப்பஉள்ளுறை வரைபடத்தை மேலேகாட்டியவாறு அமைப்பதன்மூலம் கணித்தல்களை மேற்கொள்ளலாம். எனினும் அதனை மிக எளிமையாகச் செய்வதற்கு ஒரு முறையுண்டு. அச்செயன்முறையை விளங்கிக்கொள்வதற்கு வெப்பஇரசாயனச் சக்கரம் கீழே காட்டியவாறு தேவைப்படுகின்றது. இங்கே தாக்கி A ஐ B யாக மாற்றுவதற்கு இருபாதைகள் கருதப்படுகின்றது.



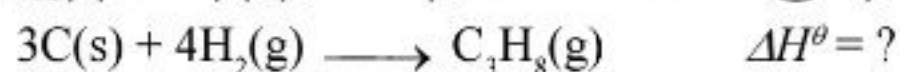
உரு 2.5 வெப்ப இரசாயனச் சக்கரம்

வெப்ப இரசாயனச் சக்கரத்தை வரையும் பொழுது பின்வரும் அறிவுறுத்தல்களைப் பின்பற்றுவது முக்கியமாகும்.

முதலில் வெப்பஉள்ளுறைமாற்றம் காணப்படவேண்டிய தாக்கத்திற்கான தாக்கத்தினை எழுதவேண்டும். அத்துடன் அம்புக்குறியின் மீது ΔH ஐ எழுதவேண்டும். பின்னர் ஏனைய தாக்கங்களை வெப்ப இயக்கவியல் தகவல்களுடன் அவ்வரைபடத்தில் சேர்த்து வெப்ப இரசாயன (எசு விதி) வட்டத்தை ஏற்படுத்தவும். மேலும் தெரிந்த வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களை ஒவ்வொரு மாற்றைய தாக்கங்களின் அம்புக்குறியின்மேல் எழுதவும். தொடர்ச்சியான அம்புக்குறிகளுடன் வரைபடத்தைச் சூழ்ந்து இரு பாதைகளை அமையுங்கள். எதிர்த் திசையில் செல்லும் அம்புக்குறிகள் கட்டாயமாக இருக்கக்கூடாது.

மேலும், அக்குறித்த தாக்கத்தில் ஈடுபடும் மூல் எண்ணிக்கையினால் தெரிந்து கொள்ளப்பட்ட வெப்ப உள்ளுறைப் பெறுமானங்கள் பெருக்கப்படவேண்டும். உதாரணமாக ஒரு மூல் பதார்த்தத்தின் (காபன்) எரிகையில் நியம தகன வெப்ப உள்ளுறைப் பெறுமானம் அத்தாக்கத்தில் ஈடுபடும் பதார்த்தத்தின் (காபனின்) மூல் எண்ணிக்கை யால் பெருக்கப்படவேண்டும் என்பதை மனதிற் கொள்ள வேண்டும், இது சமன்பாடுகளுடன் கூடிய பிரசினங்களை தீர்க்கும் (உதாரணத்தைப் பார்க்கவும்) போதும் கட்டாயமாக உள்வாங்கப் படவேண்டும்.

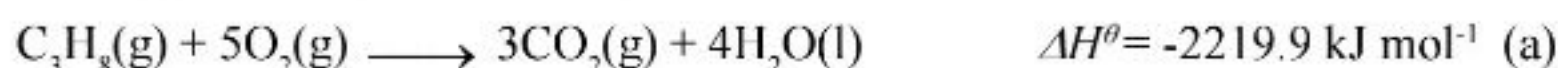
உதாரணம்: எமக்கு இத்தாக்கத்திற்கான நியம வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் தேவைப்பட்டால்,



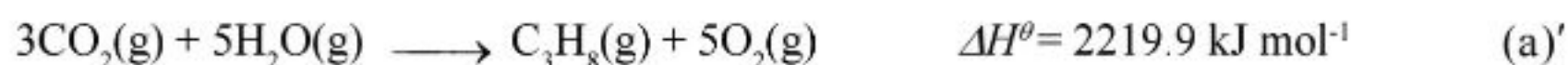
எவ்வாறு நாம் தொடர்ந்து செல்வது என ஓர் வினா எழுகின்றது. நாம் காரீயத்தையும் (graphite) ஐதரசனையும் தாக்கமடையச் செய்தால் சிறிதளவு தாக்கமே நிகழும். ஆனால் முற்றுப்பெறாது. விளைவு புறப்பேனாக மட்டும் எல்லைப்படுத்தப்படாமல் வேறு பல ஐதரோகாபன் களும் உருவாகும். உண்மையென்னவெனில் நாம் நேரடியாக மேலே கூறப்பட்ட தாக்கத்திற்கான வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தை அளக்கமுடியாது. பதிலாக நேரில் முறையில் பரிசோதனை ரீதியாக நிர்மாணித்த ΔH^θ பெறுமானங்களிலிருந்து நேரில் முறையில் கணித்தல்களை மேற்கொள்ளலாம். இங்கே எசு விதி பெருமளவு முக்கியத்துவம் பெறுகின்றது. நேரான முறையில் அளவிட முடியாத ΔH^θ பெறுமானத்தைக் கணிப்பதற்கு வழிகாட்டுகின்றது.

வெப்ப உள்ளுறைப் பெறுமானத்தை எசு விதியை உபயோகித்துத் துணிவதற்கு நாம் பொருத்தமான இரசாயனச் சமன்பாடுகளை ஒன்று சேர்க்கவேண்டும். சிறந்த ஆரம்பமாகத் தரப்பட்ட தகன தாக்கங்களுக்கு குறிப்பிடப்பட்ட தாக்கியின் ஒரு மூலை அடிப்படையாகக் கொண்டு இரசாயனச் சமன்பாடுகளை எழுதவும். காபன் - ஐதரசன் - ஓட்சிசன் சேர்வைகளின் தகனத் தாக்கங்களைக் கருத்திற் கொள்ளும்பொழுது விளைவு $\text{CO}_2(\text{g})$ உம் $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ உம் ஆகும்.

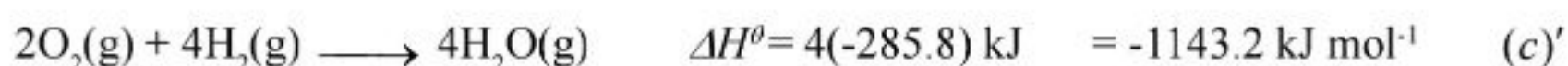
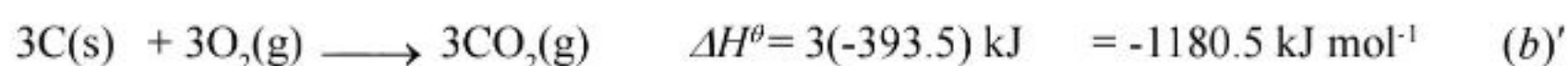
இப்பிரசினத்தைத் தீர்ப்பதற்கான பாதை பின்வருமாறு:



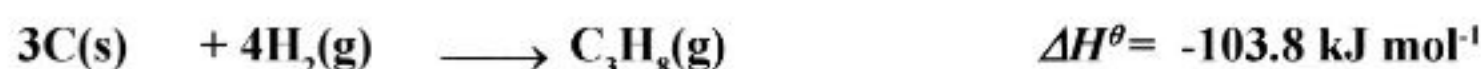
(a) தாக்கத்தின் பின்முகத் தாக்கம்



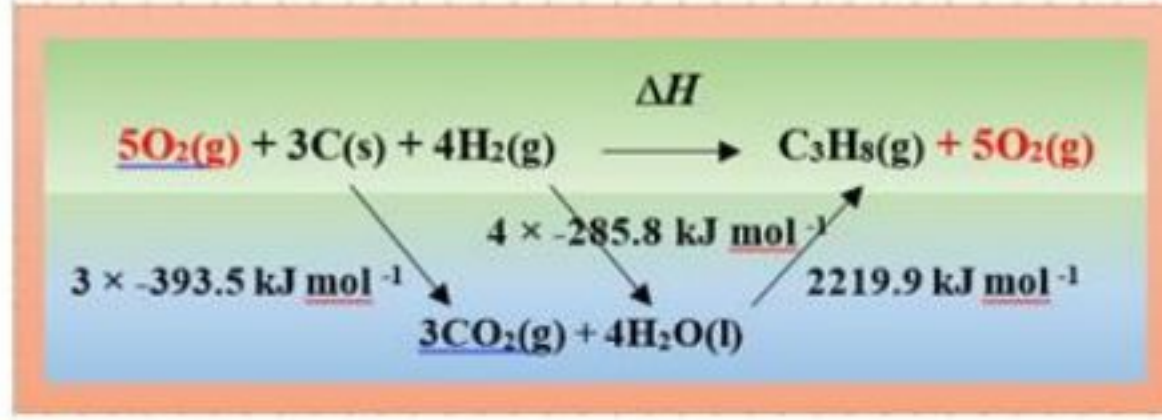
நாம் கவனத்திற் கொள்ளும் தாக்கத்திற்கான தாக்கிகள் $\text{C}(\text{s})$, $\text{H}_2(\text{g})$ யைக் கருதுவோம். ஒவ்வொன்றினதும் பொருத்தமான மூல்களைப் பெறுவதற்கு நாம் சமன்பாடு (b) ஐ 3 ஆலும், சமன்பாடு (c) ஐ 4 ஆலும் பெருக்கவேண்டும்.



இங்கு மொத்த மாற்றமும் விபரிக்கப்படுகின்றது. 3 மூல் $\text{C}(\text{s})$ உம் 4 மூல் H_2 வாயுவும் தாக்கமடைந்து ஒரு மூல் $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ உருவாகின்றது. இதுவே நமக்குத் தேவையான மாற்றம். இப்போது மாற்றத்திற்குட்பட்ட மூன்று சமன்பாடுகளையும் கூட்டுவதன் மூலம் அதாவது (a)', (b)', (c)' ஆகியவற்றை ஒன்றிணைப்போம்.



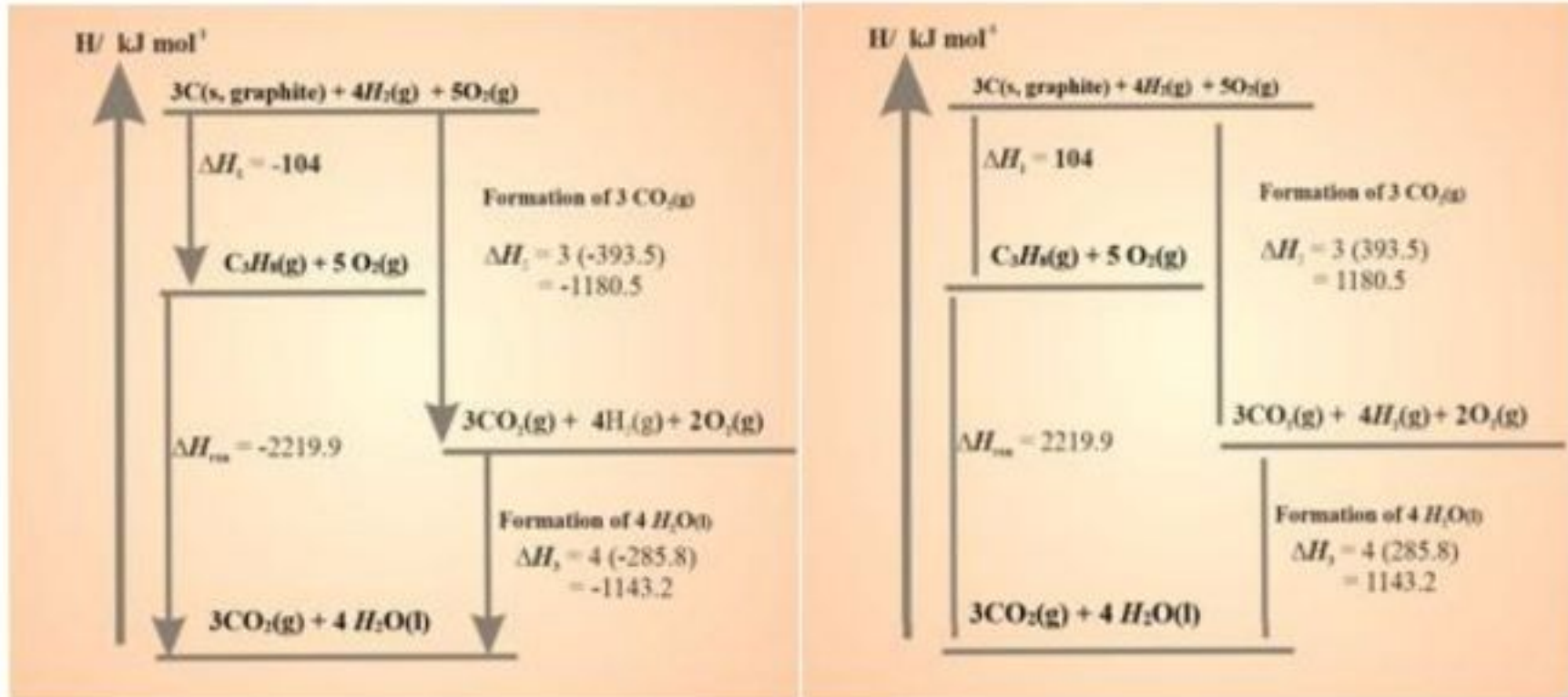
மேலே உள்ளதை வெப்ப இரசாயனச் சக்கரத்தை உபயோகித்துத் தீர்த்தல்.



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

வெப்ப உள்ளுறை வரைபடத்தை உபயோகித்துத் தீர்த்தலும் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தலும்:

இவ்வெப்பவுள்ளுறை வரைபடத்தை வரைந்துள்ளோம். ஆனால் எண்பெறுமானங்கள் ஒன்றையும் அச்சில் குறிக்கவில்லை. ஏனெனில் வெப்பவுள்ளுறையின் (H) தனிப்பெறுமானங்களைத் துணிய முடியாது. எவ்வாறாயினும் வெப்பவுள்ளுறை நிலைத் தொழிற்பாடு உடையதால் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் (ΔH) தனிப்பட்ட (unique) இம்மாற்றங்களுடன் செயலாற்றலாம். ஆயினும் பல வேறு இயல்புகளுடன் ஆரம்பப் புள்ளியாகப் பூச்சியப் பெறுமானத்தைக் கொண்டிருத்தல் பயனுடையதாக அமையும். பெறுமானத்தைக் கொண்டுள்ளது.



(a)

(b)

உரு 2.6 $3\text{C}(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ என்னும் தாக்கத்திற்கான வெப்பவுள்ளுறை வரைபடம்

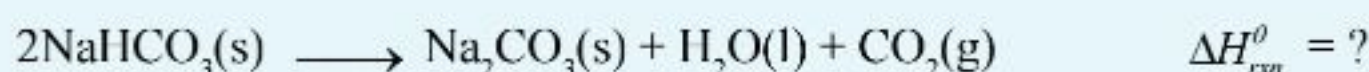
- (a) ஒவ்வொரு செயன்முறையையும் தாக்கத்தின் திசையுடன் முறையே அவற்றின் வெப்பவுள்ளுறைப் பெறுமானங்களையும் குறிக்கின்றது.
- (b) வெப்பவுள்ளுறை இடைவெளியைக் காட்டுகின்றது. அத்துடன் தாக்கத்தின் தேவையான திசைக்கு இணங்க வெப்பவுள்ளுறையின் குறியீட்டை நாம் தீர்மானிக்கலாம்.

தாக்கங்களின் நியம தாக்க வெப்பஉள்ளுறை

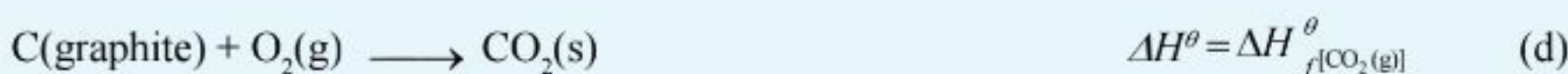
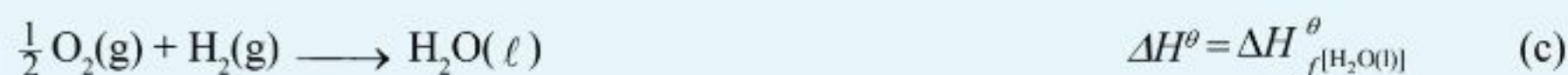
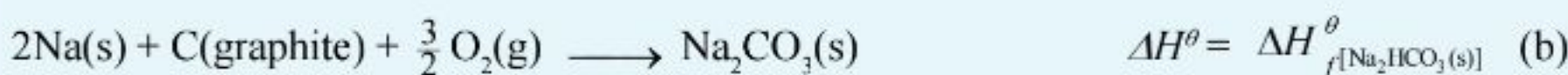
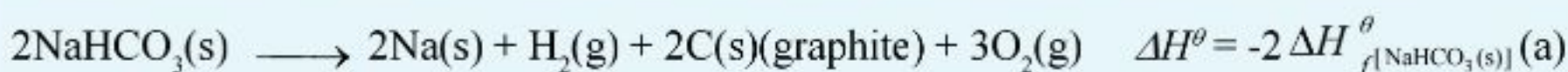
ஒரு தாக்கத்தின் தாக்கிகளும், விளைவுகளும் நியம நிலையில் இருக்கும்போது, அத்தாக்கத்தின் போது, ஏற்படும் வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் நியம தாக்க வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் என நாம் கற்றுள்ளோம். அதனை ΔH^θ அல்லது ΔH_{rxn}^θ எனக் குறிப்பிடலாம். நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறையின் பிரதம பயன்பாடுகளில் ஒன்று நியம தாக்க வெப்பஉள்ளுறையைக் கணிப்பதற்காகும்.

உதாரணம் 2.1

சோடியம் இருகாபனேற்றின் பிரிகைத் தாக்கத்தின் நியம தாக்க வெப்பஉள்ளுறையைக் கணிப்பதற்கு எசுவின் விதியைப் பயன்படுத்துவோம். வெதுப்பலுக்கு (baking) அப்பச்சோடாவை உபயோகிக்கும்போது நடைபெறும் ஒரு சிறிய தாக்கமாகும்.

**விடை:**

எசுவின் விதியிலிருந்து நாம் காணக்கூடியதாக இருப்பது என்னவெனில் பின்வரும் நான்கு சமன்பாடுகளும் கூட்டப்படும் போது மேலேயுள்ள தாக்கத்தைத் தரும் என்பதாகும்.

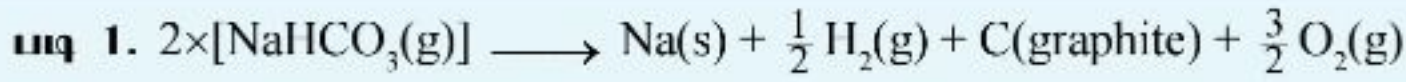


சமன்பாடு (a) 2 மூல்கள் NaHCO_3 அதன் மூலகங்களிலிருந்து உருவாவதைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும் தாக்கத்தின் பின்முகத்தாக்கமாகும். (a) தாக்கத்தின் ΔH^θ , $\Delta H_{f[\text{NaHCO}_3(\text{s})]}^\theta$ இன் இரு மடங்கின் மறைபெறுமானமாகும். சமன்பாடுகள் (b), (c), (d) முறையே ஒரு மூல் $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ ஆகியவற்றின் தோன்றல் வெப்பத்தைக் குறிக்கின்றது. இங்கு சம்பந்தப்பட்டிருக்கும் தாக்கத்தின் ΔH^θ ஐ பின்வருமாறு கூறலாம்.

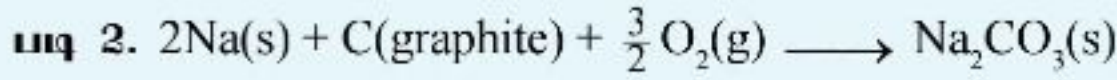
$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^\theta &= \Delta H_{f[\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})]}^\theta + \Delta H_{f[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}^\theta + \Delta H_{f[\text{CO}_2(\text{g})]}^\theta + (-2\Delta H_{f[\text{NaHCO}_3(\text{s})]}^\theta) \\ &= (-1130.68\text{kJ mol}^{-1}) + (-187.78\text{kJ mol}^{-1}) + (-393.5\text{kJ mol}^{-1}) + (1901.62\text{kJ mol}^{-1}) \\ &= 189.65\text{ kJ mol}^{-1} [2\text{moles NaHCO}_3(\text{s})] \\ &= 94.8\text{ kJ mol}^{-1} [1\text{mole NaHCO}_3(\text{s})] \end{aligned}$$

வெப்ப உள்ளுறை வரிப்படத்தை உபயோகித்து எசு செயன்முறையை மனக்கண்ணால் பார்க்கக்கூடியதாக உள்ளது. அத்துடன் வெப்பஉள்ளுறையின் நிலைத்தொழிற்பாட்டியல்பு எவ்வாறு அச்சமன்பாட்டை அடைய உதவுகிறது என்பதையும் காணக்கூடியதாக இருக்கிறது.

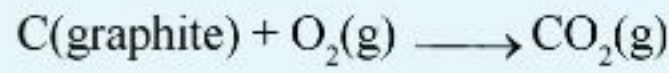
சோடியம் இரு காபனேற்றின் பிரிகை இருபடிகளில் நிகழ்கின்றது எனக் கற்பனை செய்யுங்கள். முதலாம் படியில் ஒரு பாத்திரத்தில் உள்ள 2 மூல் NaHCO_3 பிரிகையடையப்படும்பொழுது மேலே உள்ள சமன்பாடு (a) யில் உள்ளவாறு 2 மூல் Na(s) , 2 மூல் C(graphite) , 3 மூல் O_2 , ஒரு மூல் H_2 ஐ உருவாக்குகின்றது. 2ம் படியில் (b), (c), (d) ஆகிய சமன்பாடுகளுக்கிணங்க 2 மூல் Na(s) , 2 மூல் C(graphite) , 1 மூல் $\text{H}_2(\text{g})$, 3 மூல் O_2 ஆகியவை சேர்க்கையடைந்து விளைவுகளை உருவாக்குகின்றன.



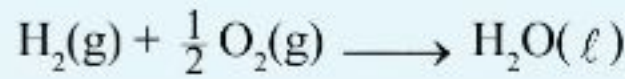
$$\Delta H^\theta = 2[-\Delta H_f^\theta [\text{NaHCO}_3(\text{s})]] = (2\text{mol NaHCO}_3) - (-950.81 \text{ kJ mol}^{-1})$$



$$\Delta H^\theta = \Delta H_f^\theta [\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] \longrightarrow [1\text{mol Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] (-1130.68 \text{ kJ mol}^{-1})$$



$$\Delta H^\theta = \Delta H_f^\theta (\text{CO}_2(\text{g})) = [1\text{mol CO}_2(\text{g})] (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1})$$



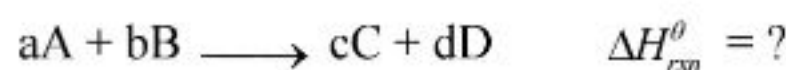
$$\Delta H^\theta = \Delta H_f^\theta [\text{H}_2\text{O}(\ell)] = [1\text{mol H}_2\text{O}(\ell)] (-187.78 \text{ kJ mol}^{-1})$$

வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் நிலைத் தொழிற்பாடுடையதாகும். மேலும் நிலைத்தொழிற்பாடு உடையவற்றில் ஏற்படும் எம்மாற்றமும், அம்மாற்றம் நிகழும் பாதையில் தங்கியிருப்பதில்லை. மொத்தத் தாக்கத்தின் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம், சமன்பாடுகளில் காட்டியவாறு எசு விதிக்கிணங்க ஒவ்வொரு படிகளினதும் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் கூட்டுத் தொகையாக அமைகின்றது. ஆகவே மேலே உள்ள செயன்முறை கீழே சொல்லப்பட்டுள்ள நியம தாக்க வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்திற்கான பொது தொடர்பின் குறித்த பிரயோகமாகும்.

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\theta = \sum \nu_p \Delta H_f^\theta (\text{products}) - \sum \nu_r \Delta H_f^\theta (\text{reactants})$$

ν_p உம் ν_r உம் முறையே விளைவுகளினதும் தாக்கிகளினதும் பீசமானக் குணகங்களாகும். விளைவுகளின் மொத்தத் தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்திலிருந்து தாக்கிகளின் மொத்தத் தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தைக் கழித்தால் பெறப்படுவது தாக்க வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும். ($\Delta H_{\text{rxn}}^\theta$ சிலவேளைகளில் ΔH_r^θ எனவும் எழுதப்படும்.)

எளிமையான உதாரணமாக ஒரு கருதுகோட் தாக்கம் ஒன்றைக் கருதுக.



a, b, c, d ஆகியன பீசமான குணகங்களாகும். இத்தாக்கத்திற்கு ΔH_{rxn}^θ பின்வருமாறு தரப்படும்.

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

ΔH_{rxn}^θ ஐ கணிப்பதற்கு மேலே தரப்பட்ட தாக்கத்தைப் பயன்படுத்தும்பொழுது, அத்தாக்கத்தில் பங்குபற்றும் சேர்வைகளின் ΔH_f^θ பெறுமானங்கள் தெரிந்திருத்தல் வேண்டும். இப்பெறுமானங்களைத் துணிவதற்கு நேரான செயன்முறை அல்லது நேரல்லாத (நேராக இல்லாத) செயன்முறையைப் பிரயோகிக்கலாம்.

நேரான செயன்முறை

இம்முறையில் அச்சேர்வையை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து இலகுவாகத் தொகுக்கக்கூடிய சேர்வைகளின் ΔH_f^θ கணித்தலுக்குப் பொருத்தமானது. உதாரணமாக $C_2H_6(g)$ தகனமாதல் தாக்கத்தின் ΔH_{rxn}^θ கணிப்பதற்கு $C_2H_6(g)$, $O_2(g)$, $CO_2(g)$, $H_2O(g)$ ஆகியவற்றின் ΔH_f^θ பெறுமானங்களை நியம நிலையில் அளக்கப்படவேண்டும் அல்லது தெரிந்திருக்கவேண்டும்.

உதாரணம் 2.2

$C_2H_6(g)$ இன் தகனத்திற்கான ΔH_{rxn}^θ கணிப்பதற்கு (நேரான முறை)

தாக்கம்: $C_2H_6(g) + \frac{7}{2} O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$

$$\begin{aligned}\Delta H_{rxn}^\theta &= [2\Delta H_{f[CO_2(g)]}^\theta + 3\Delta H_{f[H_2O(g)]}^\theta] - [\Delta H_{f[C_2H_6(g)]}^\theta + \frac{7}{2}\Delta H_{f[O_2(g)]}^\theta] \\ &= 2 \times -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} - [-84.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{7}{2} 0.00 \text{ kJ mol}^{-1}] \\ &= -1559.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

நேரில்லாத செயன்முறை

பல நிகழ்வுகளில் அல்லது தாக்கங்களில் சேர்வைகளை அதனை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து நேரடியாகத் தொகுக்கமுடியாது. சில நிகழ்வுகளில், தாக்கங்கள் மிக மெதுவாக நிகழும் மையுடையதாகவும் அல்லது பக்கதாக்கங்களினால் நாம் விரும்பும் சேர்வையல்லாத வேறு சேர்வைகளை உருவாக்குவதாகவும் காணப்படும். இச் சந்தர்ப்பங்களில் முதலில் விபரித்தது போன்று ΔH_f^θ எசுவின் விதிக்கிணங்க நேரில்லாத முறையில் துணியப்படும்.

உதாரணம் 2.3

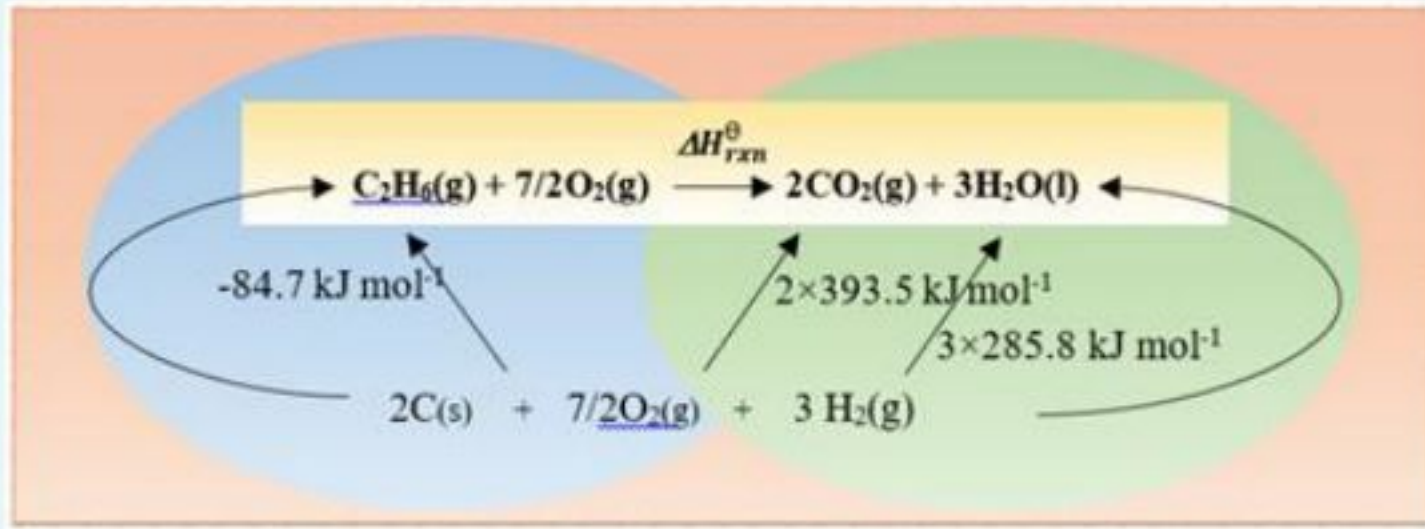
$C_2H_6(g)$ இன் தகனத்திற்கான ΔH_{rxn}^θ ஐ நேரில்லாத முறையை உபயோகித்து கணிக்கவும்.

விடை:

இது நீங்கள் அதிகளவில் சந்திக்கும் எசு விதியின் உபயோகம்.

இது கீழே உள்ள வட்டத்தில், தாக்கம் கிடையாக எழுதப்பட்டுள்ளது. அத்துடன் தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறைப் பெறுமானங்கள் சக்கரத்தைப் பூர்த்தி செய்வதற்குச் சேர்க்கப்பட்டுள்ளது.

O_2 உடனான C_2H_6 இன் தாக்கத்திற்கான எசு விதியின் சக்கரம்



C_2H_6 ஒட்சிசனுடன் (O_2) அடையும் தாக்கத்திற்கான எசுவின் விதியின் சக்கரம்

தற்போது கணித்தலுக்காக இரு பாதையையும் ஆக்கும் எல்லா வெப்பஉள்ளுறைப் பெறுமானங்களையும் எழுதி அவற்றைச் சமன் செய்வோம்.

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

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

2.3 சாலக வெப்ப உள்ளுறை அல்லது அயன் சேர்வை ஒன்றின் தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை: போன் ஏபர் சக்கரம்

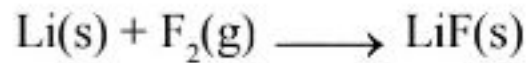
அயனாக்கற் சக்தி, இலத்திரன் நாட்டசக்தி ஆகியவற்றின் அடிப்படையில் எந்த மூலகங்கள் உறுதியான அயன்சேர்வைகளை உருவாக்கும் என எதிர்வு கூறலாம். அயனாக்கற் சக்தியும் இலத்திரன்நாட்டசக்தியும் வாயு அவத்தையில் நடைபெறும் செயன்முறையாக வரையறுக்கப்பட்டுள்ளது. ஆனால் 100 kPa (1 வளிமண்டல அழுக்கத்திலும்) 25°C யிலும் அயன் சேர்வைகள் யாவும் திண்மங்கள். அயன்சேர்வைகளின் திண்ம நிலையில் சூழ்நிலை முற்றிலும் வேறுபட்டதாகும். ஏனெனில் திண்மத்தில் ஒரு கற்றயன் குறித்த எண்ணிக்கையான அன்னயன்களால் சூழப்பட்டுள்ள துடன் மறுதலையாகவும் காணப்படும். திண்ம அயன்சேர்வை ஒன்றின் மொத்த உறுதித் தன்மை, எல்லா அயன்களுக்கும் இடையிலான இடைத்தாக்கத்தில் தங்கியுள்ளதேயன்றி ஒரு கற்றயனுக்கும் ஒரு அன்னயனுக்குமான இடைத்தாக்கத்தில் தங்கியிருப்பதில்லை. அயன் திண்மம் ஒன்றின்

உறுதித்தன்மைக்கான அளவறிதீதியான அளவீடு அதன் சாலகச்சக்தியாகும். ஒரு திண்ம மூல் அயன்சேர்வையை முற்றாக வாயுநிலை அயன்களாகப் பிரிக்கும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் சாலகச் சக்தி என வரையறுக்கப்படும். ($T = 0 \text{ K}$ இல் சாலக வெப்ப உள்ளுறையின் பெறுமானமே சாலக சக்தியாகும்.)

சாலகச் சக்தியை நேரடியாக அளக்கமுடியாது, ஆயினும், அயன்சேர்வையின் கட்டமைப்பும், அமைப்பு கூறுகளும் தெரிந்திருப்பின், அச்சேர்வையின் சாலகச் சக்தியைக் கூலோமின் விதியை (Coulomb's law) உபயோகித்துக் கணிக்கலாம். கூலோமின் விதி கூறுவதாவது இரு அயன்களுக்கிடையிலான அழுத்தசக்தி அயன்களின் ஏற்றத்தின் பெருக்கத்திற்கு நேர்விகித சமம், அவ்வயன்களுக்கிடையிலான தூரத்திற்கு நேர்மாறுவிகிதசமம். (இங்கு கலந்துரையாடப்பட மாட்டாது.)

அயன்சேர்வை ஒன்று ஒரு தொடர் படிகளினூடாக உண்டாகின்றது என எடுத்துக் கொண்டு நேரில்லாத முறையில் சாலகச்சக்தியை நாம் துணியலாம். இச்செயன்முறை போன் - ஏபர் சக்கரம் என அழைக்கப்படும். இது ஒரு அயன்சேர்வையின் சாலகச் சக்தியை, அயனாக்கற்சக்தி, இலத்திரன் ஏற்றல் சக்தி (இலத்திரன் நாட்ட சக்தி) மற்றும் அணு, மூலக்கூற்று இயல்புகளுடன் தொடர்புபடுத்துகின்றது. இது எசுவின் விதியை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. போன் - ஏபர் சக்கரம் அயன் திண்மம் ஒன்று உருவாகும்போழுது தொடர்ந்து செல்லும் படிகளை வரையறுக்கின்றது. இலத்தியம் புளோரைட்டின் சாலகச்சக்தியைக் கணிப்பதற்கான அதன் உபயோகத்தை நாம் எடுத்துக் காட்டலாம்.

இலத்தியத்திற்கும் புளோரினுக்குமான தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.

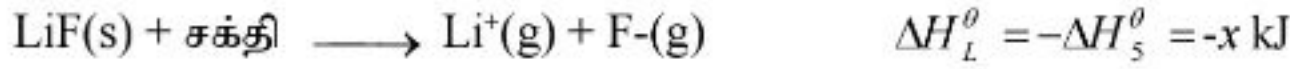


இத்தாக்கத்திற்கான நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் -594.1 kJ , இது LiF(s) இன் நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறையாகும்.

அதனை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து ஐந்து வெவ்வேறு படிகளினூடாக இலத்தியம் புளோரைட் உருவாதலைக் கருத்திற் கொள்ளும்போது கீழே விபரிக்கப்பட்டிருக்கும் ஐந்து படிகுறைகளினூடாக அயன்சேர்வை ஒன்று உருவாகும்போது ஏற்படும் சக்திமாற்றத்தை எசு விதி உதவியுடன் கண்டுபிடிக்க உதவுகின்றது.

1. திண்ம இலத்தியம் ஆவியாக மாற்றம் அடைவதற்கான பதங்கமாதல் படி
 $\text{Li(s)} \longrightarrow \text{Li(g)} \quad \Delta H_1^\theta = 155.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
2. $\text{F}_2(\text{g})$, $\text{F}(\text{g})$ ஆக பிரிகையுறுதல்
 $\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{F(g)} \quad \Delta H_2^\theta = 150.96 / 2 \text{ kJ mol}^{-1} = 75.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
3. வாயுநிலை Li அணுக்களின் அயனாக்கம்
 $\text{Li(g)} \longrightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + e \quad \Delta H_3^\theta = 520 \text{ kJ mol}^{-1}$
4. இலத்திரனை ஏற்று F^- உருவாதல்
 $\text{F(g)} + e \longrightarrow \text{F}^-(\text{g}) + e \quad \Delta H_4^\theta = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$
5. $\text{Li}^+(\text{g})$ உம் $\text{F}^-(\text{g})$ உம் இணைதல்
 $\text{Li}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{LiF(s)} \quad \Delta H_5^\theta = -x \text{ kJ mol}^{-1}$

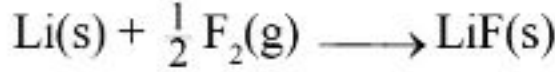
LiF இன் சாலகச் சக்தி பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படும்.



ΔH_5^θ இன் பெறுமானத்தைப் பின்வரும் முறையில் கணிக்கலாம். மொத்தத் தாக்கத்தின் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் $\Delta H_{\text{rxn}}^\theta$ -594.1 kJ ஐ பின்வருமாறு எழுதலாம்.

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

5 படிகளையும் கூட்டும்பொழுது நாம் பெறுவது மொத்தத் தாக்கம்

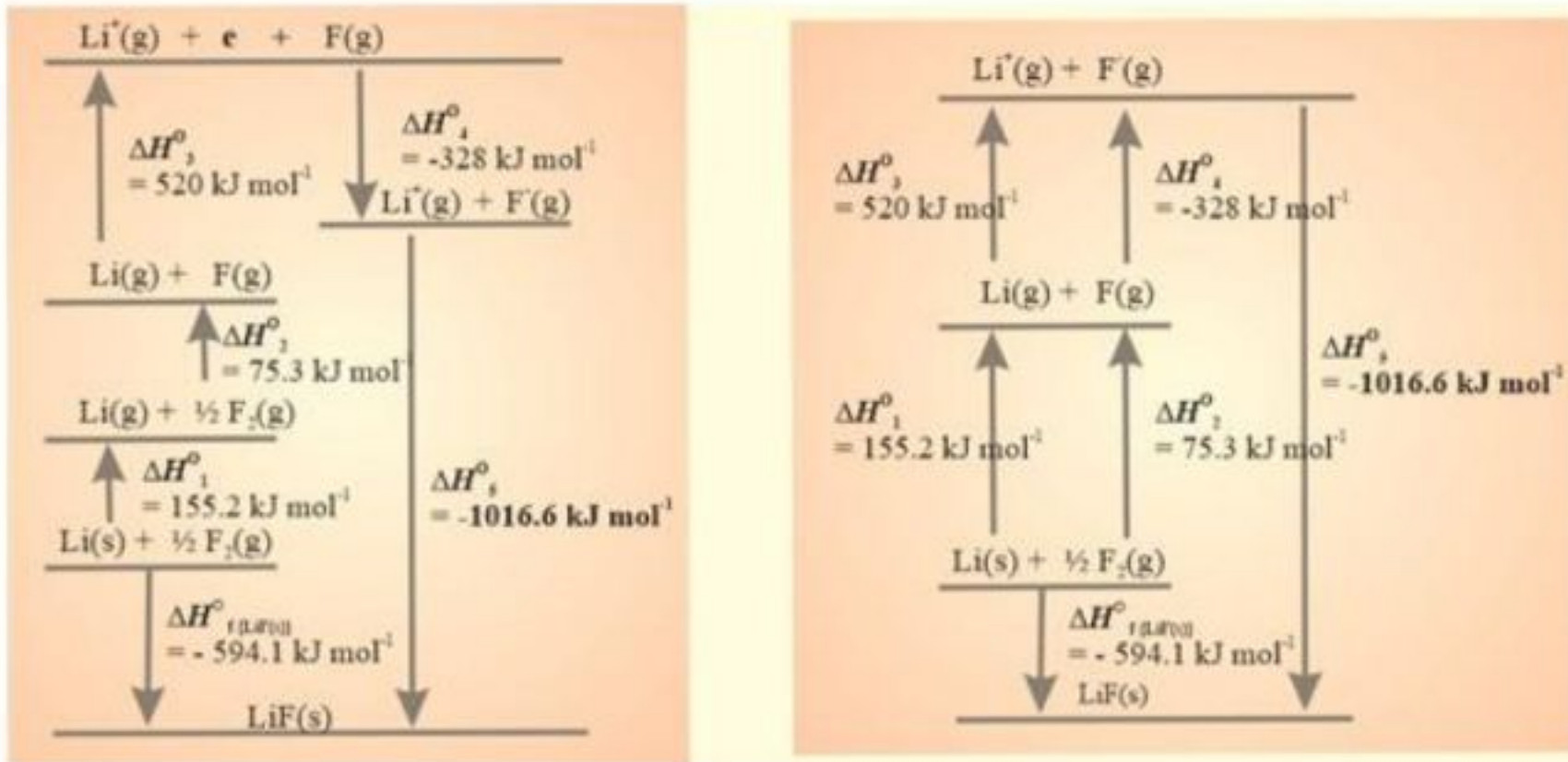


$$-594.1 \text{ kJ mol}^{-1} = 152.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 75.3 \text{ kJ mol}^{-1} + 520 \text{ kJ mol}^{-1} + (-328 \text{ kJ mol}^{-1}) + \Delta H_5^\theta$$

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

எனவே LiF(s) இன் சாலகச்சக்தி $1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

கீழே உள்ள உரு LiF இற்கான போன்-ஏப்ர் சக்கரத்தைச் சுருக்கமாகத் தருகின்றது. படிகள் 1, 2, 3, ஆகியவற்றிற்குச் சக்தி வழங்க வேண்டியுள்ளது. மற்றும் 4ம், 5ம் படிகளில் சக்தி வெளிவிடப்படுகின்றது, ΔH_5^θ பெரிய எதிர்ப்பெறுமானமாக இருப்பதால் LiF இன் சாலகச்சக்தி பெரிய நேர்ப்பெறுமானம். இதுவே LiF இன் உறுதித்தன்மைக்குக் காரணமாக உள்ளது. உயர் சாலகச்சக்தி உடைய சேர்வை உயர் உறுதித்தன்மை உடையது என நாம் மனதிற் கொள்ளவேண்டும். சாலகச் சக்தி எப்பொழுதும் நேர்ப்பெறுமானம் உடையது. ஏனெனில் ஒரு திண்மத்தில் உள்ள அயன்களை வாயு நிலை அயன்களாகப் பிரித்தல் எப்பொழுதும் அகவெப்பச் செயன்முறை.



உரு 2.7 மேல் உள்ள தொகுதியின் போன் ஏப்ர் வட்டம்

($\Delta H_5^\theta = -1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ எனவே சாலகத்தின் பிரிகை வெப்பவுள்ளுறை LiF(s)க்கு $1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)

(a) முறைப்படியான செய்முறைகள் ஒன்றாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

(b) ஒவ்வொரு செயன்முறையும் தனித்தனியாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

2.4 இரசாயனத் தாக்கங்களின் சுயாதீன தன்மை

சுயமான செயன்முறைகள்: பரிசோதனை ரீதியான இரசாயனத்தின் (experimental chemistry) முக்கிய பகுதி சுயமாக நிகழும் தாக்கங்களுடன் செயலாற்றுகின்றது. அதாவது தொகுதிக்கு வெளியேயிருந்து சக்தி தொடர்ச்சியாக வழங்காமல் தாக்கம் நடைபெறுகின்றது. அல்லது சுயமாக நிகழும் தாக்கம் ஆரம்பமானதும் ஏதாவது ஒரு தாக்கி முற்றாகத் தாக்கமடையும் வரை தாக்கம் நிகழும் அல்லது மீளும் தாக்கம் எனின் விளைவுகள் அகற்றப்படாவிடில் ஒரு சமநிலை நிலையை அடையும். ஒரு தாக்கம் சுயமாக நிகழும் தாக்கம் என்று கூறும்பொழுது அது கட்டாயமாக விரைவாக நிகழும் தாக்கம் என்று கருதக்கூடாது. சுயமாக அதாவது தன்னிச்சையாக நிகழும் செயன்முறையின் வெப்பஇயக்கவியலின் வரைவிலக்கணத்தில் நேரம் ஒரு பகுதி அன்று. ஒரு சுயமாக நிகழும் தாக்கம் உடனடியாக நடைபெறலாம் அல்லது உடனடியாக நடைபெறாமல் இருக்கலாம். அல்லது முற்றாகவே நடைபெறாமல் போகலாம். உதாரணமாக 25°C யிலும் 100 kPa அழுக்கத்திலும் வைரம் காரீயமாக மாற்றமடைதல் சுயமாக நிகழும் தாக்கம். ஆயினும் மிக மெதுவாக நிகழ்வதால் ஒரு மனிதனின் வாழ்நாளில் இம்மாற்றத்தை அவதானிக்க முடியாது.

வெப்ப இயக்கவியலின் இலக்குகளில் ஒன்றாக இருப்பது, ஒரு குழு தாக்கிகளை ஒன்று சேர்க்கும்பொழுது தாக்கம் நடைபெறுமா என எதிர்வு கூறுதல். வெப்பஇயக்கவியல் ஒரு தாக்கம் நடைபெறுமா அல்லது நடைபெறமாட்டாதா எனக் கூறுமே தவிர அத்தாக்கத்தின் வேகம் பற்றி எடுத்துரைக்கமாட்டாது.

ஒரு தாக்கத்தின்போது சக்தி வெளிவிடப்படுதல் அத்தாக்கம் சுயமாக நிகழும் என்பதைக் குறிக்கின்றது என ஒரு சமயம் எண்ணப்பட்டது. வெப்பஉள்ளுறை மாற்றத்தின் ΔH அல்லது ΔH° இன் குறி ஒரு தாக்கத்தின் சுயமாக நிகழும் ஆற்றலை வழிகாட்டப் போதுமானது அன்று. ஏனெனில் சில சுயமாக நிகழும் தாக்கங்கள் புறவெப்பத் தாக்கங்களாக உள்ளது. எனினும் ($\Delta H^{\circ} -ve$), பல அகவெப்பத் தாக்கங்களும் ($\Delta H^{\circ} +ve$) தன்னிச்சையாக நடைபெறுவதாக அறியப்பட்டுள்ளது.

சுயமாக / தன்னிச்சையாக நிகழும் செயன்முறை ஒன்றில் வெப்பம் அகத்துறிஞ்சப்படுவது அல்லது வெளிவிடப்படுவதுடன் மேலும் எந்திரப்பி என அழைக்கப்படும் இன்னுமோர் காரணியைக் கருத்திற் கொள்ளவேண்டும். எந்திரப்பி எனப்படுவது தொகுதி ஒன்றின் எழுமாறான தன்மையின் அளவீடாகும். எந்திரப்பி (S) நிலைத்தொழிற்பாடுடையது. தொகுதியின் எழுமாற்றுத் தன்மை அதிகரிக்க எந்திரப்பியின் பெறுமானம் அதிகரிக்கும் எந்திரப்பிக்கான அலகு $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

ஒரு பதார்த்தத்தின் எந்திரப்பிக்குப் பல காரணிகள் பங்களிக்கின்றன, பௌதிகநிலை, வெப்பநிலை, மூலக்கூற்றுப்பருமன், மூலக்கூற்றிடைக் கவர்ச்சி விசைகள், கலத்தல் போன்றவை. இங்கு இந்நிலையில் எளிதாகப் பௌதிக நிலையாலும் வெப்பநிலையாலும் விபரிக்கப்படுகின்றது.

வாயுக்கள் உயர் எந்திரப்பி உடையதாகக் கருதப்படுகிறது. ஏனெனில் வாயுத் துணிக்கைகள் உயர் எழுமாற்று இயக்கம் உடையதாக இருத்தலாகும். திரவங்கள் திண்மங்களை விட உயர் எந்திரப்பி உடையன. திரவ, திண்ம துணிக்கைகளின் இயக்கம் மிகவும் கட்டுப்பாட்டில் உள்ளது. அறை வெப்பநிலையில் ஒரு மூல் செப்பு உலோகத்தைவிட ஒரு மூல் திரவ நீர் உயர் எந்திரப்பி உடையது. ஒரு மூல் திரவநீரை விட ஒரு மூல் CO_2 மிகவும் உயர் எந்திரப்பி உடையது. ஒரு பதார்த்தத்தின் எந்திரப்பி வெப்பநிலையுடன் அதிகரிக்கின்றது. ஏனெனில் மூலக்கூறுகளின் அசைவு இயக்கம், சுழற்சி இயக்கம் ஆகியன வெப்பநிலையுடன் அதிகரிக்கின்றன. 50°C யிலுள்ள நீர் 25°C யிலுள்ள நீரிலும் உயர் எந்திரப்பியுடையது.

ஓர் இரசாயனத் தாக்கத்தின் நியம எந்திரப்பி மாற்றம்

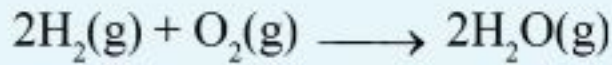
ஓர் இரசாயனதாக்கத்தின் நியம எந்திரப்பி மாற்றம் ΔS_{rxn}^θ என்னும் குறியீட்டால் குறிக்கப்படும். இதனை நியம மூலர் எந்திரப்பிப் (நியம நிலையிலுள்ள ஒரு மூல் பதார்த்தத்தின் எந்திரப்பி) பெறுமானங்களிலிருந்து கணிக்கலாம். ஒவ்வொரு நியம மூலர் எந்திரப்பிப் பெறுமானங்களும் சமன் செய்த சமன்பாட்டிலுள்ள பீசமான குணகங்களால் இங்கு பெருக்கப்படவேண்டும்.

$$\Delta S_{rxn}^\theta = \sum S_{(விளைவுகள்)}^\theta - \sum S_{(தாக்கிகள்)}^\theta$$

ΔS_{rxn}^θ எனப்படுவது தூய (கலக்கப்படாத) நியமநிலையிலுள்ள தாக்கிகள் தூயநிலையில் உள்ள (கலக்கப்படாத) விளைவுகளாக மாற்றப்படும்போது ஏற்படும் எந்திரப்பி மாற்றமாகும். ஒரு தாக்கத்தின் பீசமானத்தையும், தாக்கிகள், விளைவுகள் ஆகியவற்றின் பௌதிக நிலையையும் கருத்திற் கொண்டு ΔS_{rxn}^θ குறி அதிகமாக மதிப்பீடு செய்யப்படுகின்றது. மொத்த வாயு மூல்களின் எண்ணிக்கை தாக்கிகள் விளைவாக மாற்றப்படும்போது அதிகரித்தால் ΔS_{rxn}^θ நேர்ப்பெறுமானம் உடையதாக இருக்குமென எதிர்வு கூறமுடியும். விளைவுகள் தாக்கிகளிலும் உயர் எந்திரப்பி உடையவை. மறுதலையாக வாயுநிலை விளைவுகளின் மூல் எண்ணிக்கை, வாயுநிலைத் தாக்கிகளின் எண்ணிக்கையிலும் குறைவாக இருப்பின், ΔS_{rxn}^θ குறியீடு மறையாக இருக்கும்.

உதாரணம் 2.4

ஐதரசனும் ஓட்சிசனும் தாக்கமுற்று நீராவியுருவாகும் தாக்கம் சுயாதீனமானது.



இத்தாக்கத்தின் எந்திரப்பி மாற்றத்திற்கான குறியை எதிர்வு கூறுக. அத்துடன் ΔS_{rxn}^θ ஐ 25°C யில் கணிக்குக.

விடை:

ஐதரசன், ஓட்சிசனுடன் தாக்கமுற்று நீராவியைக் கொடுக்கின்றது. ஒவ்வொரு மூல் தாக்கத்திலும் 3 மூல் வாயு 2 மூல் வாயுக்களாக மாற்றமடைகின்றது. எனவே தாக்கத்தின்போது மொத்த வாயு மூல் எண்ணிக்கை குறைவடைகின்றது. எனவே ΔS_{rxn}^θ இத்தாக்கத்திற்கு மறையாக இருக்கவேண்டும்.

நியம மூலர் எந்திரப்பிப் பெறுமானங்களை உபயோகித்து ஒரு தாக்கத்திற்கான நியம எந்திரப்பியைக் கணித்தல்.

$$\begin{aligned}\Delta S_{rxn}^\theta &= \sum S_{(விளைவுகள்)}^\theta - \sum S_{(தாக்கிகள்)}^\theta \\ &= (2 \text{ mol}) (S^\theta[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]) - \{(2 \text{ mol}) (S^\theta[\text{H}_2(\text{g})])\} + (1 \text{ mol}) (S^\theta[\text{O}_2(\text{g})]) \\ &= (2 \text{ mol}) (188.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \{(2 \text{ mol}) (130.7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + (1 \text{ mol}) (205.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})\} \\ &= -88.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

பீசமானத்தின் அடிப்படையில் எதிர்வு கூறியது போன்று தாக்கத்தின் எந்திரப்பி மாற்றம் மறையாக உள்ளது.

ஒரு தாக்கத்தின் சுயாதீன தன்மையை அறிவதற்கு வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{rxn}^{θ} , எந்திரப்பி மாற்றம் ΔS_{rxn}^{θ} ஆகிய இரண்டையும் கருத்திற் கொள்ளவேண்டும். எமக்குத் தெரிந்தது போன்று ஒரு தாக்கம் நடைபெறுவதற்கு வெப்ப உள்ளுறை (enthalpy) குறைவடைதலும், எந்திரப்பி அதிகரித்தலும் ஆதரவாக அமையும். எனவே அத்தாக்கம் சுயாதீனமாக நிகழ்கின்றது. மேலும் பின்வரும் இணைப்புகளைச் சில வெப்பநிலை நிபந்தனைகளின் கீழ் கருதலாம்.

ΔH_{rxn}^{θ} -ve, ΔS_{rxn}^{θ} +ve	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழும்.
ΔH_{rxn}^{θ} +ve, ΔS_{rxn}^{θ} +ve	உயர் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்.
ΔH_{rxn}^{θ} -ve, ΔS_{rxn}^{θ} -ve	தாழ் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்.
ΔH_{rxn}^{θ} +ve, ΔS_{rxn}^{θ} -ve	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழாது. (பின்முகத் தாக்கம் சுயமாக நிகழும்.)

கிப்ஸ்சின் சுயாதீன சக்தியும் (G) தாக்கத்தின் சுயாதீன தன்மையும்

நாம் பார்த்தது போன்று ஒரு தாக்கத்தின் சுயமாக நிகழும் தன்மை ஒரு தொகுதியின் எந்திரப்பி மாற்றம், எந்தல்பி மாற்றம் ஆகியவற்றினால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றது. கிப்ஸ்சின் சுயாதீனசக்தி (G) அல்லது எளிதாகச் சுயாதீனசக்தி நிலைதொழிற்பாடுடையது. அத்துடன் எந்திரப்பி, எந்தல்பி ஆகிய இரண்டையும் இணைக்கின்றது. T தனி வெப்பநிலையைக் குறிக்கின்றது. G ஐ பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம்.

$$G = H - TS$$

ΔG , ΔH , ΔS களுக்கிடையிலான தொடர்பு

மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு தாக்கம் நிகழும்பொழுது ஏற்படும் சுயாதீன சக்தி மாற்றம்

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

ஒரு தாக்கம் மாறா வெப்பநிலையில் நியம நிலைகளில் நிகழும் பொழுது ஏற்படும் சுயாதீன சக்தி மாற்றம்

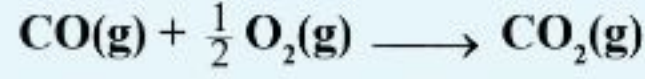
$$\Delta G_{rxn}^{\theta} = \Delta H_{rxn}^{\theta} - T \Delta S_{rxn}^{\theta}$$

குறிப்பு: சிலவேளைகளில் ΔG_{rxn}^{θ} ஆனது ΔG_r^{θ} எனக் குறிக்கப்படும்.

- சமநிலையில் உள்ள தாக்கத்திற்கு $\Delta G_{rxn}^{\theta} = 0$ முற்புறம், பிற்புறம் ஆகிய இரு திசைகளிலும் விளையும் மாற்றம் (net change) பூச்சியம். மாறா வெப்பநிலையில் அமுக்கத்தில் சுயமான தாக்கத்திற்கு $\Delta G_{rxn}^{\theta} < 0$, சுயமற்ற தாக்கத்திற்கு $\Delta G_{rxn}^{\theta} > 0$

உதாரணம் 2.5

காபன் ஓர் ஒட்சைட்டு ஒட்சிசனுடன் தாக்கமுற்றுக் காபனீர்ஒட்சைட்டைக் கொடுக்கின்றது.



$\Delta H_{\text{rxn}}^{\theta}$, $\Delta S_{\text{rxn}}^{\theta}$ ஆகியவற்றிலிருந்து இத்தாக்கத்திற்கான நியம சுயாதீன சக்திமாற்றத்தைக் கணிக்க.

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

விடை:

நியம தோன்றல் வெப்பஉள்ளுறையை உபயோகித்து இத்தாக்கத்திற்கான வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தை நியம நிபந்தனைகளின் கீழ் கணிக்க.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^{\theta} &= \Delta H_{f(\text{விளைவுகள்})}^{\theta} - \Delta H_{f(\text{தாக்கிகள்})}^{\theta} \\ &= \Delta H_{f(\text{CO}_2\text{(g)})}^{\theta} - \Delta H_{f(\text{CO(g)})}^{\theta} - \frac{1}{2} \Delta H_{f(\text{O}_2\text{(g)})}^{\theta} \\ &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} - (-110.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

நியம எந்திரப்பிப் பெறுமானங்களை உபயோகித்து நியம நிபந்தனைகளின் கீழ் இத்தாக்கத்திற்கான எந்திரப்பி மாற்றத்தைக் கணிக்க.

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{rxn}}^{\theta} &= S_{(\text{விளைவுகள்})}^{\theta} - S_{(\text{தாக்கிகள்})}^{\theta} \\ &= S_{(\text{CO}_2\text{(g)})}^{\theta} - S_{(\text{CO(g)})}^{\theta} - \frac{1}{2} S_{(\text{O}_2\text{(g)})}^{\theta} \\ &= 213.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - (197.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - \left(\frac{1}{2}\right)(205.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= -86.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

குறிப்பு:

பீசமானத்திலிருந்து எதிர்வு கூறியது போன்று $\Delta S_{\text{rxn}}^{\theta}$ மறையானது. 1.5 மூல் வாயு, 1 மூல் வாயுவை உருவாக்குகின்றது.

$\Delta H_{\text{rxn}}^{\theta}$ கணிப்புப் பின்வரும் சமன்பாட்டை உபயோகிக்க.

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

$\Delta G_{\text{rxn}}^{\theta}$ மறையானது. எனவே சுயமாக தாக்கம் நிகழும்.

அட்டவணை 2.2 A - சமன்பாடுகளின் சுருக்கம்

	சமன்பாடு	அலகுகள்
தாக்க வெப்பஉள்ளுறை	$\Delta H = \sum v_p H_{f(\text{விளைவுகள்})} - \sum v_r H_{f(\text{தாக்கிகள்})}$	kJ mol^{-1}
நியம தாக்க வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்	$\Delta H_{rxn}^{\theta} = \sum v_p \Delta H_{f(\text{விளைவுகள்})}^{\theta} - \sum v_r \Delta H_{f(\text{தாக்கிகள்})}^{\theta}$ (v_p, v_r விளைவுகள் தாக்கிகள் ஆகியவற்றின் பீசமான குணகங்கள்)	kJ mol^{-1}
எசு விதி	ஒரு செயன்முறை பல படிகளினூடாக / நிலைகளினூடாக நிகழும்போது (கருதுகோட் படிளாக இருப்பினும்) ஒரு முழுச் செயன்முறைக்குமான வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம், ஒவ்வொரு படிகளினதும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமன் (இன்னுமோர் முறையிற் கூறின் எசு விதி) நிலைத் தொழிற்பாடுடைய வெப்ப உள்ளுறை இயல்பின் எளிய விளைவு. தொடக்க நிலையிலிருந்து இறுதி நிலைக்குச் செல்லும் பாதைகளுடன் சம்பந்தப்படாது. ΔH (அல்லது ΔH^{θ} இச் செயன்முறை நியம நிபந்தனைகளில் நடைபெற்றால்) ஒரே பெறுமானத்தைக் கொண்டிருக்கும் அல்லது வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் பெறுமானம் தாக்கம் நடைபெறும் பாதையில் தங்கியிருப்பதில்லை.	
தாக்கத்திற்கான நியம எந்திரப்பி மாற்றம்	$\Delta S_{rxn}^{\theta} = \sum v_p \Delta S_{f(\text{விளைவுகள்})}^{\theta} - \sum v_r \Delta S_{f(\text{தாக்கிகள்})}^{\theta}$	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
நியமநிலையின் சுயாதீன சக்திமாற்றம்	$\Delta G_{rxn}^{\theta} = \Delta H_{rxn}^{\theta} - T \Delta S_{rxn}^{\theta}$	kJ mol^{-1}
ஒரு தாக்கம் சுயமாக நிகழும் தன்மை	சுயமாக நிகழும்	$\Delta G_{rxn}^{\theta} < 0$
	சுயமாக நிகழாத தாக்கம்	$\Delta G_{rxn}^{\theta} > 0$
	சமநிலை	$\Delta G_{rxn}^{\theta} = 0$
	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழும்	$\Delta H_{rxn}^{\theta} \text{ -ve, } \Delta S_{rxn}^{\theta} \text{ +ve}$
	உயர் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்	$\Delta H_{rxn}^{\theta} \text{ +ve, } \Delta S_{rxn}^{\theta} \text{ +ve}$
	தாழ் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்	$\Delta H_{rxn}^{\theta} \text{ -ve, } \Delta S_{rxn}^{\theta} \text{ -ve}$
	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழாது (பின்முகத் தாக்கம் சுயமானது)	$\Delta H_{rxn}^{\theta} \text{ +ve, } \Delta S_{rxn}^{\theta} \text{ -ve}$

உசாத்துணை:

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.