க.பொ.த. (உயர் தரம்)
இரசாயனவியல்

வளநூல்

தரம் 12

பௌதிக இரசாயனவியல்
பாகம் I

விஞ்ஞானத் திணைக்களம்
விஞ்ஞானம் மற்றும் தொழினுட்ப பீடம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
www.nie.lk

க.பொ.த. (உயர் தரம்)
இரசாயனவியல்
தரம் 12

வளநூல்

பௌதிக இரசாயனவியல்

அலகு 4: சடத்தின் வாயுநிலை

அலகு 5: சக்தியியல்

விஞ்ஞானத் துறை
விஞ்ஞான தொழினுட்பப் பீடம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
www.nie.lk

இரசாயனவியல்

வளநூல்

தரம் 12

© தேசிய கல்வி நிறுவகம்

முதலாம் பதிப்பு - 2022
இரண்டாம் பதிப்பு - 2023

ISBN : 978-955-654-900-3

விஞ்ஞானத் துறை
விஞ்ஞான தொழினுட்பப் பீடம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
இலங்கை.

அச்சுப்பதிப்பு: அச்சகம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
மகரகம
இலங்கை.

பணிப்பாளர் நாயகம் அவர்களின் செய்தி

தேசிய கல்வி நிறுவகத்தினால் காலத்திற்குக் காலம் தரமான கல்வியின் விருத்திக்காக படிமுறையான சந்தர்ப்பங்களை எடுத்துக் கொண்டு வருகின்றது. இந்த வரிசையில் தொடங்கு நிலையாக மேலதிக வளநூல் தயாரிப்பு இதனை மேற்கோள் காட்டியுள்ளது.

தேசிய கல்வி நிறுவகத்தின் கலைத்திட்ட விருத்திக் குழுவினர் தேசிய பல்கலைக்கழகங்களின் பாட நிபுணத்துவக் குழுவினர் மற்றும் அனுபவமிக்க பாடசாலை ஆசிரியர் குழாமும் ஆகியோர் அடங்கிய குழாமினால் இவ் மேலதிக வளநூல் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. ஏனெனில் இவ்வளநூல்கள் 2017இல் அமுல்படுத்தப்பட்ட புதிய பாடத் திட்டத்தின் எல்லையினுள் அமைக்கப்பட்டுள்ளது. மாணவர்கள் இவ்வாறான நூல்களை மீட்டுவதன் மூலம் பாடவிடயங்கள் தொடர்பாக அகன்ற தெளிவான விளக்கத்தைப் பெற்றுக் கொள்ள முடியும். அதேவேளை ஆசிரியர்கள் இதனை வாசிப்பதன் மூலம் கூடிய வினைத்திறனான கற்றல் - கற்பித்தல் செயற்பாடுகளைப் பெறுவதற்காக தங்களின் திட்டங்களை இலகுவாக ஒழுங்குபடுத்திக் கொள்ள முடியும்.

இவ்வாறான வளநூல்கள் உங்கள் கைகளுக்கு கிடைக்கச் செய்வதற்கு உதவிய தேசிய கல்வி நிறுவக அலுவலர் குழாம் மற்றும் கல்விப்புல பங்களிப்பை நல்கிய வெளிவாரி பாடநிபுணத்துவக் குழாமிற்கும் எனது வாழ்த்துக்களையும் மனமார்ந்த பாராட்டுக்களையும் தெரிவித்துக் கொள்கின்றேன்.

கலாநிதி. (திருமதி) T. A. R. J. குணசேகர
பணிப்பாளர் நாயகம்
தேசிய கல்வி நிறுவகம்
மகரகம.

பணிப்பாளர் அவர்களின் செய்தி

2017 முதல் இலங்கையின் பொதுக் கல்வித் தொகுதியில் க.பொ.த. (உயர்தரம்) இல் முன்னரான பாடத்திட்டத்தின் இற்றைப்படுத்தப்பட்ட பதிப்பாக சீரமைக்கப்பட்ட கலைத்திட்டம் விளைவாக நடைமுறையில் உள்ளது. இந்த புதிய கலைத்திட்ட வட்டத்தில், பாட உள்ளடக்கம் உருவாக்கப்பட்டுள்ளது. க.பொ.த. (உயர்தர) இல் பௌதிகவியல், இரசாயனவியல் மற்றும் உயரியல் பாடங்களுக்கான பாடத்திட்ட திரவியங்கள் வழங்கப்பட்டுள்ளன. முன்னைய ஆசிரியர் அறிவுரைப்பு வழிகாட்டிக்குப் பதிலாக புதிய ஆசிரியர் வழிகாட்டி அறிமுகப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. இதன் விளைவாக கற்றல் - கற்பித்தல் முறையியலில், மதிப்பீடு மற்றும் கணிப்பீட்டில் குறிப்பிடத் தக்க மாற்றம் எதிர்பார்க்கப்படுகின்றது. புதிதாக அறிமுகப்படுத்தப்பட்டுள்ள ஆசிரியருக்கான வழிகாட்டியில் கற்றற் பேறுகள், ஆசிரியர்களுக்கு கற்றல் வழிகாட்டல், கணிப்பீடுகள் மற்றும் மதிப்பீடுகள் என்பனவற்றை வழங்கியுள்ளன.

முன்னைய கலைத்திட்டம் அமுலாக்கப்படுகையில், உயர்தர விஞ்ஞானப் பாடங்களுக்கு சர்வதேச ரீதியில் அங்கீகரிக்கப்பட்டதுமான ஆங்கில மொழிப் பாடப் புத்தகங்கள் துணைநூல்களாக அறிமுகப்படுத்தப்பட்டிருந்தன. வேறுபட்ட பாடநூல்கள் இடையே பாட விடயங்கள் தொடர்பாக முரண்பாடுகள் காணப்பட்டமையாலும் உள்ளூர் கலைத்திட்டத்தில் உள்ளடக்கத்தை உள்ளடங்க வேண்டிய எல்லைப்படுத்தல் வேண்டி இருந்தமையால் மேற்படிப் புத்தகங்களின் பயன்பாடு ஆசிரியர்களுக்கும் மாணவர்களுக்கும் பொருத்தமானதாக அமையவில்லை. மேற்படி பிரச்சினைகளை நீங்கள் வெற்றி கொள்வதற்கு இந்த வளநூல் கொண்டு வரப்பட்டுள்ளது.

இந்த வளநூல்கள் சிங்களம், தமிழ், ஆங்கிலம் ஆகிய மொழிகளில் கிடைக்கப் பெறுகின்றது. மாணவர்கள் பாட உள்ளடக்கங்களை தமது தெரிவிற்கு அமைய ஆங்கிலமொழியில், தாய் மொழியில் விளங்கிக் கற்பதற்கு வாய்ப்பளிக்கின்றது. அத்துடன் உள்ளூர் கலைத் திட்டத்திற்கு எல்லைப்படுத்தப்பட்டிருத்தல். இதன் இன்னோர் சிறப்பியல்பாகும். கலைத்திட்டத்தில் எதிர்பார்க்கப் படுகின்ற மற்றும் பல்வேறுபட்ட வளங்களில் இருந்து திரட்டப்பட்ட பல்தர வகைப் பொருத்தமான தகவல்களை மாணவர்களும் ஆசிரியர்களும் பெற்றுக் கொள்ள வாய்ப்பளிக்கின்றது.

இந்த வளநூல் பல்கலைக்கழகத்தின் பாடநிபுணத்துவம் கொண்டவர்களாலும் அனுபவிக்க பாட ஆசிரியர்களின் அளப்பரிய பங்களிப்புடன் எழுதப்பட்டு, தேசிய கல்வி நிறுவகத்தின் கல்வி அலுவலகர் சபையினதும் பேரவையினதும் அனுமதி பெற்று வருவதனால் இவை உயர்தரம் கொண்டவை என அங்கீகாரம் பெறுகின்றது.

கலாநிதி. A. D. A. டி சில்வா
பணிப்பாளர்,
விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

கலைத்திட்டக் குழு

வழிகாட்டல்:
கலாநிதி. (திருமதி). T. A. R. J. குணசேகர,
பணிப்பாளர் நாயகம்,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

மேற்பார்வை:
கலாநிதி. A. D. A. டி சில்வா,
பணிப்பாளர், விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

திரு. **R. S. J. P. உடுப்பொறுவ,**
முன்னால் பணிப்பாளர், விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

பாடத் தலைமைத்துவம்:
திருமதி. M. S. விக்கிரமசிங்க,
உதவி விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை,
தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

உள்ளகப் பதிப்புக் குழு:
திரு.L. K. வடுகே,
சிரேஷ்ட விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை.

திரு. V. இராஜுதேவன்,
உதவி விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை.

திருமதி. G. G.P. S. பெரேரா,
உதவி விரிவுரையாளர், விஞ்ஞானத்துறை.

எழுத்தாளர் குழு:

கலாநிதி. W. M. A. T. பண்டார - சிரேஷ்ட பேராசிரியர், விஞ்ஞானத்துறை, பேராதனைப் பல்கலைக்கழகம். (அலகு - 4, 5)

கலாநிதி. டக்ஷிக்கா வன்னியாராச்சி - சிரேஷ்ட விரிவுரையாளர், உபகரண நிலையம், பிரயோக விஞ்ஞானத்துறை, ஸ்ரீ ஜயவர்த்தனபுரப் பல்கலைக்கழகம் (அலகு - 4)

வெளியகப் பதிப்புக் குழு:

பேராசிரியர். S. P. தெரணியகல - சிரேஷ்ட பேராசிரியர், இரசாயனத்துறை, ஸ்ரீ ஜயவர்த்தனபுரப் பல்கலைக்கழகம்.

பேராசிரியர். M. D. P. டி கொஸ்தா - சிரேஷ்ட பேராசிரியர், இரசாயனத்துறை, கொழும்புப் பல்கலைக்கழகம்.

பேராசிரியர். H. M. D. N. பிரியந்த - சிரேஷ்ட பேராசிரியர், இரசாயனத்துறை, பேராதனைப் பல்கலைக்கழகம்.

பேராசிரியர். சுதந்தா லியனகே - பீடாதிபதி, பிரயோக விஞ்ஞான பீடம், ஸ்ரீ ஜயவர்த்தனபுரப் பல்கலைக்கழகம்.

திரு. K. D. பந்துல குமார	- உதவி ஆணையாளர், கல்வி வெளியீட்டுத் திணைக்களம், கல்வி அமைச்சு.
திருமதி. தீபிகா நெத்சிங்ஹ	- ஆசிரிய ஆலோசகர் (ஓய்வு), பெண்கள் கல்லூரி, கொழும்பு - 07.
திருமதி. முடித அத்துகோரள	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர், பிரஜாபதி மகளிர் வித்தியாலயம், ஹொரண.
திரு. S. தில்லைநாதன்	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர், இந்து மகளிர் கல்லூரி, கொழும்பு.
செல்வி. S. வேலுப்பிள்ளை	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர் (ஓய்வு), இந்து மகளிர் கல்லூரி, கொழும்பு.
திருமதி. N. திருநாவுக்கரசு	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர் (ஓய்வு), இந்துக் கல்லூரி, கொழும்பு.
செல்வி. S. இராஜதுரை	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர் (ஓய்வு), புனித பீற்றேர்ஸ் கல்லூரி, கொழும்பு.
செல்வி. C. A. N. பெரேரா	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர், இளவரசர் சாள்ஸ் கல்லூரி, மொரட்டுவ.
திருமதி. W.K.W.D. சாலிகா மாதவி	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர், முஸ்லிம் மகளிர் கல்லூரி, கொழும்பு.
திருமதி. H.M.D.D. தீபிகா மெனிகே	- சிரேஷ்ட ஆசிரியர், விகாரமகாதேவி மகளிர் வித்தியாலயம், கிரிபத்கொட.

மொழிச் செம்மையாக்கம்:

திரு. த. முத்துக்குமாரசாமி,

கல்வி அலுவல்கள் சபை, தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

முன்அட்டையும் கணினியாக்கமும்:

செல்வி. கமலவேணி கந்தையா,

தேசிய கல்வி நிறுவகம்.

அனுசரணை:

திருமதி. பத்மா வீரவர்த்தன

திரு. மங்கள வெல்பிட்டிய

திரு. றஞ்சித் தயவன்ச

உள்ளடக்கம்

பக்கம்

பணிப்பாளர் நாயகத்தின் செய்தி iii

பணிப்பாளரின் செய்தி iv

கலைத்திட்டக் குழு v - vi

1.0 சடத்தின் வாயு நிலை

1.1 சடத்தின் மூன்று பிரதான நிலைகளின் துணிக்கைகளின் ஒழுங்கமைப்பும் அவற்றிற்கே உரித்தான இயல்புகளும் 02

1.2 வாயு நிலை 06

1.2.1 வாயு விதிகள் 06

1.2.2 பொயிலின் விதி 09

1.2.3 சாள்சின் விதி 11

1.2.4 அவகாதரோவிதி 14

1.2.5 மூலர்க்கனவளவு 15

1.2.6 இணைந்த வாயு விதி 17

1.3 தாற்றனின் பகுதியமுக்க விதி 17

1.3.1 மூல் பின்னம் தொடர்பாகப் பகுதியமுக்கம் 18

1.4 வாயுக்களின் மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கை 21

1.4.1 ஒரு இலட்சிய வாயுவின் மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கைக்கான எடுகோள்கள் 21

1.4.2 மூலக்கூற்று இயக்கப் பண்புக் கொள்கைச் சமன்பாடு 22

1.4.3 சராசரிக் கதிவர்க்க இடை மற்றும் சராசரிக் கதி 23

1.4.4 மக்சுவெல் போற்சுமன் பரம்பல் 25

1.5 மெய்வாயுகட்குப் பிரயோகிப்பதற்கான இலட்சிய வாயுச் சமன்பாட்டிற்கான திருத்தங்கள் 25

1.5.1 வந்தர்வாலுசு சமன்பாடு 29

1.5.2 அவதிவெப்பநிலையும் வாயுக்களைத் திரவமாக்கலும் 31

2.0 சக்தியியல்

2.1 வெப்ப இரசாயனத்திலும் வெப்பஇயக்கவியலிலும் உள்ள அடிப்படைப் பதங்கள் 35

2.1.1 தொகுதி, சூழல், எல்லை 35

2.1.2 தொகுதியின் வகைகள் 35

2.1.3 தொகுதியொன்றின் இயல்புகள் 37

2.1.4 ஒரு தொகுதியின் நிலை 38

2.1.5 வெப்பவுள்ளுறை (H) 40

2.1.6 வெப்பம் 41

2.2 வேறுபட்ட வெப்பஇரசாயனச் செயன்முறைகளுடன் / தாக்கங்களுடன் இணைந்த வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்கள் / நியம வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்கள் 42

2.2.1 புறவெப்ப அகவெப்பச் செயன்முறைகள் 42

2.2.2 வெப்ப இரசாயனச் சமன்பாடுகள் 44

2.2.3 வெப்பவுள்ளுறை வரிப்படங்கள் 46

2.2.4 வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களும் நியம வெப்பவுள்ளுறை மாற்றங்களும் 47

2.2.5 $\Delta H(\Delta H^{\theta})$: ஐ நேராக இல்லாத முறையில் துணிதல் - எசுவின் விதி 51

2.3 சாலக வெப்பவுள்ளுறை அல்லது அயன்சேர்வை ஒன்றின் தோன்றல் வெப்பவுள்ளுறை: போன் ஏபர் சக்கரம் 59

2.4 இரசாயனத் தாக்கங்களின் சுயாதீன தன்மை 62

1. சடத்தின் வாயு நிலை

உள்ளடக்கம்

1.1 சடத்தின் மூன்று பிரதான நிலைகளின் துணிக்கைகளின் ஒழுங்கமைப்பும் அவற்றிற்கே உரித்தான இயல்புகளும்

1.2 வாயு நிலை

1.2.1 வாயு விதிகள்

- இலட்சியவாயுச் சமன்பாடு
- இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டை அடிப்படையாகக் கொண்ட கணித்தல்.

1.2.2 பொயிலின் விதி (கனவளவு - அமுக்கத் தொடர்பு)

1.2.3 சாள்சின் விதி (கனவளவு - வெப்பநிலை தொடர்பு)

1.2.4 அவகாதரோவிதி (கனவளவு - அளவுத் தொடர்பு)

1.2.5 மூலர்க்கனவளவு (V_m)

1.2.6 இணைந்த வாயு விதி

1.3 தாற்றனின் பகுதியமுக்க விதி

1.3.1 மூல் பின்னம் தொடர்பாகப் பகுதியமுக்கம்

1.4 வாயுக்களின் மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கை

1.4.1 ஒரு இலட்சிய வாயுவின் மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கைக்கான எடுகோள்கள்

- வாயுவொன்றின் அமுக்கம்

1.4.2 மூலக்கூற்று இயக்கப் பண்புக் கொள்கைச் சமன்பாடு (நிறுவுதல் அவசியமற்றது)

1.4.3 சராசரிக் கதிவர்க்க இடை மற்றும் சராசரிக் கதி என்பவற்றிற்கான கோலங்கள்

1.4.4 மக்சுவெல் போற்சுமன் பரம்பல் (வரைபு ரீதியாக)

- வெப்பநிலையுடன் பரம்பலின் மாறுகை

1.5 மெய்வாயுகட்குப் பிரயோகிப்பதற்கான இலட்சிய வாயுச் சமன்பாட்டிற்கான திருத்தங்கள்

1.5.1 வந்தர்வாலுசு சமன்பாடு

1.5.2 அவதிவெப்பநிலையும் வாயுக்களைத் திரவமாக்கலும்

அறிமுகம்

பிரபஞ்சத்தில் காணப்படும் ஒவ்வொன்றும் இரசாயன அடையாளம் கொண்டவை. சடத்தின் சிறிய துணிக்கை ஒரு அணுவென நாம் அறிவோம். ‘‘சடம் மற்றும் அவற்றின் மாற்றம் என்பனவற்றைக் கற்றல்’’ எனும் பிரிவின் கீழ் இரசாயனவியலின் அடிப்படை வரைவிலக்கணத்தை இலகுவாக விளங்கிக் கொள்ள முடியும். வெளியில் இடத்தை அடைப்பதும், திணிவை உடையதுமான, பார்க்கக்கூடிய, தொட்டுணரக்கூடிய (மண், நீர் போன்றவை) அதேபோன்று பார்க்க முடியாத (வளி போன்ற) ஒவ்வொன்றும் சடம் என அழைக்கப்படும். அமைப்பு மற்றும் இயல்பின் அடிப்படையில் பதார்த்தம், கலவை, மூலகங்கள், இதனைப் போன்று மூலகங்கள் மற்றும் மூலக்கூறுகள் எனப் பல்வேறு வகைப்படுத்தல் உள்ளன. இவை அடையாளப்படுத்த முடியும். எல்லாப் பதார்த்தங்களும் குறைந்தளவு கொள்கை ரீதியாக மூன்று நிலைகளில் வெளிப்படும். திண்மம், திரவம், வாயு என்பன அவையாகும். திண்மத்தில் துணிக்கைகள் இறுக்கமாகப் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும். அருகருகே (நெருக்கமாக) ஒழுங்கமைந்து இருக்கும் திட்டமான வடிவம் கொண்டது. சிறிய அளவில் அசையக்கூடியது. திரவத்தில் துணிக்கைகள் நெருக்கமாக ஒழுங்கமைந்து காணப்படும். ஆனால் இறுக்கமாக பிணைக்கப்பட்டிராது திண்மத்துடன் ஒப்பிடும்போது திரவத்தில் துணிக்கைகள் விரைவாக அசையக்கூடியவை. துணிக்கைகள் இடையிலான தூரம் எனும் இயல்பில் வாயுக்கள் ஆனவை. திண்மம் மற்றும் திரவங்களின் இவ்வியல்பிலிருந்து பெரியளவில் வேறுபட்டவை. ஒரு வாயுவில் துணிக்கைகள் இடைத்தூரத்தினால் வேறுபடுத்தப்பட்டிருக்கும் பெரிய கொள்கலனில் துணிக்கைகள் கூடியளவில் சுயமாக அசையக் கூடியன. எனவே வாயுத் துணிக்கைகள் இடையே கவர்ச்சி விசை மிகக் குறைவு அல்லது புறக்கணிக்கத்தக்கது மற்றும் வாயுத் துணிக்கைகள் தன்னிச்சையானவை எனக் கருதுவது அனுமதிக்கப்படக்கூடியவை. வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்க மாற்றத்துடன் தொடர்பான கருதுகோள்களை இலகுவாக அனுமானிக்க முடியும்.

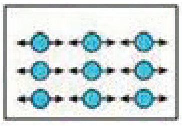
1.1 சடத்தின் மூன்று பிரதான நிலைகளில் துணிக்கைகளின் ஒழுங்கமைப்பும் அவற்றிற்கே உரித்தான இயல்புகளும்.

வெளியில் இடத்தை அடைப்பதுடன் திணிவும் உடைய ஒவ்வொன்றும் ‘‘சடம்’’ என அழைக்கப்பட முடியும். இத்தகைய பொருட்களில் நாம் பாரத்தும் ஸ்பரித்தும் (தொட்டும்) உணரக்கூடிய மரங்கள் போன்றன அல்லது நாம் பார்க்கமுடியாத நாம் சுவாசிக்கும் வளி போன்ற பொருட்களும் அடங்கும். எல்லாச் சடங்களும் திண்மம், திரவம், வாயு எனும் மூன்று பிரதான நிலைகளாக வகைப்படுத்த முடியும். சடமானது தனது அமைப்பு மாறாது இம்மூன்று நிலைகட்கும் இடையே மாற்றப்படமுடியும். உதாரணமாக, நீரானது வெப்பமாக்கப்பட்டு வாயுநிலைக்கு (நீராவி) மாற்றப்படமுடியும். அத்துடன் குளிராக்கப்படுவதானால் திண்மமாகவும் மாற்றப்பட முடியும்.

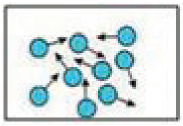
திண்மம்
(உதாரணம்: ஆணி)
திட்டமான வடிவமும் அளவும்

திரவம்
(உதாரணம்: நீர்)
திட்டமான வடிவமற்றது ஆனால் திட்டமான கனவளவுடையது.

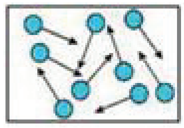
வாயு
(உதாரணம்: He பலூன்கள்)
திட்டமான வடிவமற்றது திட்டமான கனவளவற்றது கனவளவுடையது.



திண்மம்
வலிமையான மூலக்கூற்று இடைவிசைகள். மூலக் கூறுகள் அதிர்வடையும். ஆனால் சுற்றி இயங்க முடியாது.



திரவம்
மூலக்கூற்று இடை விசைகள் மிக வலிமை யானவை அன்று. மூலக் கூறுகள் சுற்றி இயங்கக் கூடியன.



வாயு
மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் நலிவானவை. மூலக்கூறுகள் விரைவாகச் சுற்றி இயங்கக் கூடியன.

உரு 1.1 சடத்தின் மூன்று நிலைகள்

துணிக்கைகளின் இயக்கம் மற்றும் ஒழுங்கமைப்பின் அடிப்படையில் சடத்தின் மூன்று நிலைகளும் வேறுபடுகின்றன. துணிக்கை இடைத்தூரம் வாயுநிலையில் மிக உயர்வாகவும் அதேசமயம் மிகநெருங்கிய இடைத்தூரம் திண்ம நிலையில் துணிக்கைகள் இடையேயும் அமையும். வாயுநிலையுடன் ஒப்பிடும்போது திரவ நிலையில் துணிக்கைகள் கூடியளவில் விலகி அமையவில்லை, திண்மநிலையைவிடக் கூடியளவு நெருங்கியும் இல்லை. ஆகவே, திண்ம நிலையில் மட்டும் துணிக்கைகள் ஒரு ஒழுங்கான நிலையில் காணப்படமுடியும். அதேசமயம் வாயு திரவ நிலைகள் இரண்டிலும் துணிக்கைகள் எழுமாற்றான ஒழுங்கமைப்பில் உள்ளன. இதன் விளைவாகத் திரவநிலைத் துணிக்கைகளுடன் ஒப்பிடும்பொழுது வாயுநிலைத்துணிக்கைகள் விரைவாகவும் சுயாதீனமாகவும் இயங்கமுடியும். எவ்வாறிருப்பினும் திண்மநிலைத் துணிக்கைகளின் அசைவுகள் மனிதக் கண்ணால் பார்ப்பதற்கு மிகவும் சிறிதான, எல்லைப்படுத்தப்பட்ட அதிர்வுக் குரியவையாகும். சடத்திலுள்ள துணிக்கைகளின் ஒழுங்கமைவு இயக்கங்களின் விளைவாகப் பெரும்பார்வைக்குரிய இயல்புகளான கனவளவு, வடிவம், அமுக்கப்படும் தகவு, அடர்த்தி போன்றவற்றின் வேறுபாடுகள் கீழே அட்டவணையில் காட்டப்பட்டுள்ளன.

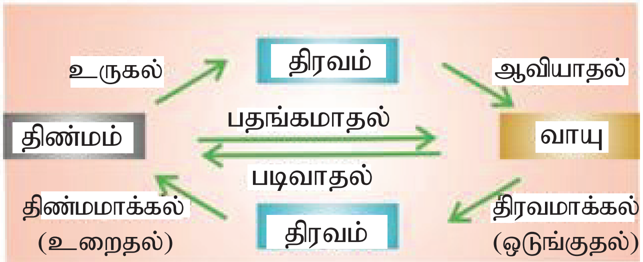
அட்டவணை 1.1 சடத்தின் இயல்புகளின் பண்பறிரீதியான ஒப்பீடு

இயல்பு	திண்மங்கள்	திரவங்கள்	வாயுக்கள்
கனவளவு	திட்டமானது	திட்டமானது	கொள்கலத்தின் கனவளவை அடைப்பது.
வடிவம்	திட்டமானது	கொள்கலத்தின் வடிவத்தைக் கொள்வதுடன் கொள்கலத்தின் முழுக்கனவளவிற்கும் பரம்புவதில்லை.	கொள்கலத்தின் வடிவத்தைக் கொள்வதுடன் கொள்கலத்தின் கனவளவையும் முழுமையாக அடைக்கும்.
அமுக்கப்படும் தகவு	அமுக்கப்படுதல் மிகவும் கடினம்	அமுக்கப்படுதல் மிகவும் கடினம்	பெருமளவில் அமுக்கப்படக் கூடியது
அடர்த்தி ρ/g cm^{-3}	உயர் பெறுமானம் உடையது. இரும்பு (7.874 g cm^{-3})	உயர் பெறுமானம் உடையது. நீர் (0.997 g cm^{-3})	குறைந்த பெறுமானம் உடையது. ஐதரசன் (0.071 g cm^{-3})

குறிப்பு: *திரவமானது கொள்கலத்தின் வடிவத்தை ஏற்பதாக நாம் கூறுகின்றோம். அத்துடன் இவ்வடிவம் பெறப்படுவது ஏன் என நாம் யோசிக்கின்றோம். வழமையாக, எந்தவொரு பொருளும் இடைவிசைகள் போன்ற வெவ்வேறு வகை விசைகளால் இழுக்கப்படுகின்றன. இதனாலேயே வடிவம் இவ்வாறு அமைகின்றது. முகவையிலுள்ள சிறிது தரப்பட்ட தொகை (கனவளவு) நீரானது மேற்பரப்பிழுவிசையால் வடிவமைக்கப்படுகின்றது. திரவத்தினிடையே மூலக்கூற்றிடை விசைகளின் விளைவாக மேற்பரப்பின் சிறிய உட்குழிவு வளைவு ஏற்படுகின்றது. முகவையின் சுவர்களின் விசைகள் அதன் மீது அதள்ளுகின்றன. அத்துடன் புவியீர்ப்பு விசையானது மேற்பரப்பு இழுவிசையிலும் உயர்வாக அமைவதால் அதனைக் கீழ்நோக்கி இழுக்கின்றது. ஆகவே தட்டையான மேற்பரப்புடன் முகவையின் வடிவத்தைப் பெறுகின்றது. எல்லா வேறுபட்ட விசைகளினைத் திருப்தியாக்குவதற்காக இது ஏற்படுகிறது. எவ்வாறாயினும் மேற்பரப்பிழுவிசை யானது புவியீர்ப்பு விசையிலும் உயர்வாக அமைந்திருக்குமாயின் கொள்கலத்தின் வடிவத்தை ஏற்கும்போது மேற்பரப்புத் தட்டையாக அமையாது. புவியீர்ப்பு இல்லை என எடுத்துக் கொண்டால் மேற்பரப்பிழுவிசை மிகவுயர்வாகும். இதனால் மேற்பரப்பின் ஒவ்வொரு பகுதியும் முடியுமானவரை மேற்பரப்பில் மிகுதியுடன் மிக நெருக்கமாக அமையும். இது அவற்றிற்கு இடையிலான விசைகளைக் குறைக்க முயலும். தரப்பட்ட கனவளவின் மேற்பரப்பைக் குறைப்பதற்குக் கோளவடிவத்தை அனுமதிக்கும். ஏனெனில் இவ்வடிவமே தரப்பட்ட ஒரு கனவளவிற்குக் குறைந்த மேற்பரப்பினை உடையதாகும்.*

சடத்தின் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையானது, வெப்பமாக்கல் அல்லது குளிர்ச்சியாக்கல் மூலம் பிறிதொரு நிலைக்கு மாற்றப்படமுடியும். வெப்பநிலையில் அதிகரிப்பானது துணிக்கைகளின் அசைவில் விரைவான அதிகரிப்புடன் துணிக்கைகளின் இடைத்தூரத்தை உயர்த்துவதும் நிலை மாற்றத்திற்கு வழிவகுக்கும். இவற்றிலிருந்து வெப்பநிலை அதிகரிப்பானது திண்மநிலைப்

பதார்த்தங்களைத் திரவநிலைக்கும் திரவநிலைப் பதார்த்தங்களை வாயுநிலைக்கும் மாற்றும். வெப்பநிலை குறைவானது இதன் எதிர் நிகழ்வைத் தரும். உரு 1.2 ஆனது சடத்தின் நிலைகள் தமக்கிடையே எவ்வாறு மாற்றப்படுகின்றன என்பதை வெளிக்காட்டுகின்றது.



உரு 1.2 சடத்தின் நிலைகட்கு இடையிலான மாற்றீடுகள்

உதாரணம் 1.1

சடத்தின் எந்நிலையில் துணிக்கைகள் அதிகளவு தொடுகையில் இருக்கும். ஆனால் எழுமாற்றாக ஒழுங்கமைக்கப்பட்டிருக்கும்?

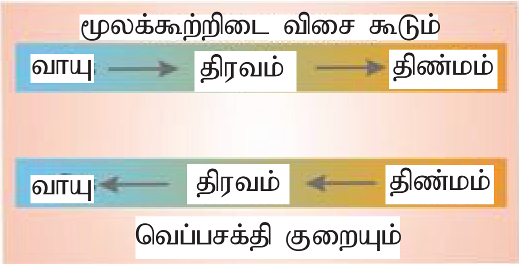
விடை:

திரவ நிலை

அட்டவணை 1.1 இன் உதவியுடன் சடப்பொருட்களின் மூன்று நிலைகளையும் நாம் விபரிக்கும்போது, துணிக்கைகளின் இயக்கமும் ஒழுங்கமைப்பும் அடிப்படையாகக் கொள்ளப்படும். சிறப்பாக, ஒரு உடலத்தின் (Body) வெப்பசக்தியானது அதன் அணுக்களின் / மூலக்கூறுகளின் இயக்கத்தால் எழுவதாகும். அத்துடன் பதார்த்தத்தின் வெப்பநிலைக்கு நேர்விகித சமமாகும். ஆகவே அது சடத்தின் சராசரி இயக்கச் சக்தியை அளப்பதுடன் துணிக்கைகளின் இயக்கம் அல்லது வெப்பவியக்கத்திற்கும் பொறுப்பானதாகும்.

நாங்கள் ஏற்கனவே அறிந்தமைக்கு இணங்க மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் அவற்றை அணைக்க வைக்கின்றன. ஆனால் வெப்பசக்தியானது மூலக்கூறுகளைத் தள்ளி வைக்கின்றது. ஆகவே சடத்தின் மூன்று நிலைகளுக்கும் காரணமானது மூலக்கூற்று இடைவிசைகளுக்கும் மூலக்கூறுகளின் வெப்பசக்திக்கும் இடையேயான விளைவேயாகும்.

மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் மிக நலிந்திருப்பதுடன் வெப்பநிலையைக் குறைப்பதன் மூலம் வெப்பசக்தியைக் குறைக்காதுவிடின் மூலக்கூறுகள் திரவமாக்கப்படும் அல்லது திண்மமாக்கப்படும் போக்கினைக் காட்டமாட்டாதனவாகும். அமுக்கப்படுவதனால் மட்டும் ஒரு வாயுவைத் திரவமாக்க முடியாது. இருந்தபோதும் மூலக்கூறுகள் ஒன்றுடன் ஒன்று மிக நெருங்குவதுடன் மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் உயர்வான அளவில் தொழிற்படும். எவ்வாறு இருப்பினும் வெப்பநிலையைக் குறைப்பதன் மூலம் வெப்பசக்தி குறைக்கப்படும்போது வாயுக்களைத் திரவமாக்கல் மிக இலகுவாகும். இந்நடத்தைகள் உரு. 1.3 மூலம் விளக்கப்படமுடியும். இங்கு சடப்பொருட்களின் மூன்று நிலைகளில் தொழிற்படும் மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் மற்றும் வெப்பசக்தி மீள்நடத்தை யுடன் விளங்கிக் கொள்ள முடியும்.



உரு 1.3: சடத்தின் மூன்று நிலைகளின் மூலக்கூற்று இடைவிசைகளுடன் வெப்பசக்திக்கு எதிரான நடத்தைகள்

நாம் ஏற்கனவே சடத்தின் மூன்றுநிலைகளின் வெளிப்பாட்டினைக் கற்றுள்ளோம். இப்போது வாயுநிலைபற்றியும் சடத்தின் இந்நிலை தொடர்பான நடத்தைகளைக் கொண்டுநடாத்தும் விதிகள் தொடர்பாகவும் நாம் மேலும் கற்போம்.

1.2 வாயு நிலை

பதார்த்தங்கள், சாதாரண வெப்ப அமுக்க நிபந்தனைகளில் வாயுநிலையில் வெளிப்படும் நடத்தைகள் தொடர்பாக எமது கவனத்தைச் செலுத்துவோம்.

அட்டவணை 1.1 இல் விபரித்த பின்வரும் பௌதிக இயல்புகள் தொடர்பான வாயுநிலையின் நடத்தைகள்.

- வாயுக்கள் உயர்வான அமுக்கப்படும் தகவுக்குரியன.
- வாயுக்கள் எல்லாத்திசையிலும் சமமாக அமுக்கத்தை வெளிப்படுத்துவன.
- திண்மங்கள், திரவங்களுடன் ஒப்பிடும்போது மிகவும் குறைந்த அடர்த்தியுடையன.
- வாயுக்களின் கனவளவு மற்றும் வடிவம் என்பன திட்டமற்றவை.
- கனவளவு, வடிவம் என்பன கொள்கலத்தினதாகும்.
- எவ்வொரு பொறிமுறை உதவியுமின்றி வாயுக்கள் முற்றாகவும் சமமாகவும் கலக்கக் கூடியன.

வாயுக்களின் மூலக்கூற்றிடை இடைவிசைகள் புறக்கணிக்கத்தக்கன எனும் உண்மையின் அடிப்படையில் அவற்றின் எளிமைத்தன்மை அமைகிறது. பரிசோதனைகள் மூலம் கண்டறியப்பட்ட ஒரே வாயுவிதிகளினால் அவற்றின் இயல்புகள் கொண்டு நடாத்தப்படுகின்றன. இவ்வாயு விதிகள் வாயுக்களின் அளக்கப்படக்கூடிய இயல்புகளின் இடையே நேரடியாகத் தொடர்புகள் உடையன. இவ்வியல்புகள் சிலவற்றில், அமுக்கம், கனவளவு, வெப்பநிலை மற்றும் அளவு (amount) அல்லது திணிவு போன்றவை மிகமுக்கியமானவை. ஏனெனில் இங்கு விபரிக்கப்பட்ட வாயுநிலையின் மாறிகட்கு இடையில் தொடர்புகளுண்டு. இம்மாறிகள் தமக்கு இடையே ஒன்றிலொன்று சார்ந்துள்ளமை வாயுவிதிகளைத் தொடுக்க வழிகோலின.

1.2.1 வாயு விதிகள்

நாங்கள் கலந்தரையாடுகின்ற வாயுவிதிகளானவை பல்வேறு விஞ்ஞானிகளால் வாயுக்களின் பௌதிக இயல்பு தொடர்பாக மேற்கொள்ளப்பட்ட பரிசோதனைகளின் முடிவுகளாகும். அமுக்கம், கனவளவு, வெப்பநிலை மற்றும் வாயுக்களின் தொகை போன்ற மாறிகளுக்கிடையேயுள்ள தொடர்புகளைக் கருதுவதுடன் அதிலிருந்து பெறப்பட்ட முடிவுகள் சடத்தின் வாயுநிலை தொடர்பாகப் பெருமளவு தகவல்கள் மனிதருக்கு உதவியாக, திரும்பவும் உதவும்.

இலட்சிய வாயு மற்றும் இலட்சிய வாயுச்சமன்பாடு

வாயு மூலக்கூறுகளிடையே மூலக்கூற்று இடைவிசைகள் காணப்படவில்லை எனக் கருதும்போது அத்தகைய வாயுக்கள் இலட்சிய வாயுக்கள் என அழைக்கப்படும். அதாவது இலட்சிய வாயுக்கள் தமக்கிடையே கவர்ச்சிகளையோ அல்லது தள்ளுகைகளையோ வெளிப்படுத்துவதில்லை. இதற்கு மேலாக, கொள்கலத்தின் கனவளவுடன் ஒப்பிடும்போது இலட்சிய வாயுத் துணிக்கைகளின் கனவளவு புறக்கணிக்கத்தக்கது எனக் கருதப்படும்.

தனிவெப்பநிலை (T), அமுக்கம் (P), கனவளவு (V) அத்துடன் தொகை (n மூல்கள்) எனும் காரணிகள் வாயுக்களின் நடத்தையைப் பாதிப்பனவாகும். தாழ்ந்த அமுக்கங்கள் P, T, V மற்றும் n ஆகியவற்றின் தொடர்பானது பின்வரும் வெளிப்பாட்டால் அமையும் என வாயுக்களின் மீது எடுக்கப்பட்ட பெரும் எண்ணிக்கையான அளவீடுகள் காட்டுகின்றன.

$$PV = nRT$$

இது **இலட்சிய வாயுச் சமன்பாடு** என அறியப்படுவதுடன் இங்கு R என்பது ஒவ்வொரு வாயுக்கட்கும் ஒரே அளவினதான வாயு மாறிலி R என அறியப்பட்டுள்ளது. தரப்பட்ட வெப்ப, அமுக்கநிலையில் மேற்படி தொடர்புக்கு அமைய ஒழுகும் எந்தவொரு வாயுவும் இலட்சிய வாயு என அறியப்படும். இம்மாறிலி R ஆனது ஒரு மூல் ஒரு இலட்சிய வாயுவிற்கு $0\ ^0$C, 1 atm கீழ் உள்ள நிபந்தனையில் கணிக்கப்படமுடியும். ($0\ ^0$C மற்றும் 1 atm இல் ஒரு மூல் வாயுவின் கனவளவு 22.414 dm^{-3})

$$R = \frac{PV}{nT} \quad \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

இலட்சிய வாயுச் சமன்பாடானது நான்கு மாறிலிகட்கு இடையிலான தொடர்பைத் தருவதுடன் எவ்வாயுவினதும் நிலையையும் இது விபரிக்கின்றது எனவும் நாம் காணமுடியும். ஆகவே இது நிலைச்சமன்பாடு (equation of state) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றது.

இலட்சிய வாயுச்சமன்பாட்டினை அடிப்படையாகக் கொண்ட கணித்தல்

இலட்சிய வாயுச்சமன்பாடானது தரப்பட்ட ஒரு வாயுவின் கனவளவு, அமுக்கம், வெப்பநிலை மற்றும் மூல்கள் போன்ற கணியங்களில் ஏதாவது ஒன்றினை மற்றைய மூன்று தரப்புகள் தீர்மானிக்க எம்மை அனுமதிக்கின்றது. வாயுவின் அடையாளம் தெரிந்திருப்பின் அதன் திணிவைப் பயன்படுத்தி மூலர்திணிவையும் நாம் கணிக்கமுடியும். மேலும் இதனைப் பயன்படுத்தி அதன்

அடர்த்தியையும் தீர்மானிக்க முடியும். மிக முக்கியமாக மனதில் கொள்ளவேண்டியது யாதெனில் இலட்சிய வாயு மாறிலியின் பெறுமானத்திற்கு ஏற்றதான அலகுகளில் மற்றைய கணியங்களின் அலகுகள் அமையவேண்டும். வழமையாக அமுக்கமானது atm, Pa, bar, torr போன்ற பல்வேறு அலகுகளில் வெளிப்பட முடியும். எனவே இத்தகைய பிரசன்னங்களில் அட்டவணை 1.2 இல் தரப்பட்ட அமுக்க மாற்றீடுகள் உதவியாக அமையும்.

அட்டவணை 1.2 அமுக்க அலகுகள்

Pressure unit	Pa	bar	atm	torr/mmHg
1Pa	1 N m^{-2}	10^{-5}	9.87×10^{-6}	7.5×10^{-3}
1bar	100,000	1 bar	0.987	750.06
1atm	101,325	1.01325	1 atm	760
1 torr/mmHg	133.32	1.3332×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	1 torr/1 mmHg

உதாரணம் 1.2

ஒரு வாயு உருளையானது 0.950 d m^3 கனவளவையுடையது. இவ்வுருளையானது அமுக்கத்தின் கீழ் திரவப் புறப்பேனால் (C_3H_8) நிரப்பப்பட்டுள்ளது. உருளை காலியாகும்போது சிறிது புறப்பேன் வாயு மீதியை வளிமண்டல அமுக்கத்திலும் வெப்பநிலையிலும் கொண்டுள்ளது.

(i) சூழல் வளிமண்டல நிபந்தனைகள் 25 ^{0}Cயும் 750 torr உம் ஆக (1torr = 133.32 Pa) அமையுமானால் உருளை காலியாகும்போது எஞ்சும் புறப்பேன் வாயுவின் மூல்கள் யாது?

(ii) உருளையில் எஞ்சியுள்ள புறப்பேனின் திணிவு யாது

(iii) உருளையில் எஞ்சியுள்ள புறப்பேனின் அடர்த்தி யாது?

விடை:

(i) முதலில் தரப்பட்ட தகவல்களைச் சுருக்கமாக்குக.

வெப்பநிலை, T = (25+273)K = 298 K

அமுக்கம், P = 750 torr × 133.32 Pa/1 torr = 99990 Pa.

கனவளவு, V = 0.950 dm^3 = 0.950 × 10m^3

அறியப்படாதது n

$PV = nRT$ ஐ பயன்படுத்துக.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{99990 \text{ Pa} \times 0.950 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.038 \text{ mol}$$

(ii) புறப்பேனின் மூலர்த்திணிவு (C_3H_8) = 44 g mol-1

திணிவு = 0.038 mol × 44 g/1 mol = 1.672 g

(iii) அடர்த்தி = திணிவு / கனவளவு = 1.672 g / 0.950 d m^3 = 1.76 g d m^{-3}

நாம் மேற்குறித்த உதாரணத்தைக் கருதும்போது, இலட்சிய வாயுச் சமன்பாட்டினை வெவ்வேறு வடிவங்களில் வெளிப்படுத்துவதில் எளிய மாற்றங்களை அதில் செய்வதின் மூலம் திணிவு மற்றும் அடர்த்தியை மதிப்பிடுவதற்குக் கீழே காட்டியவண்ணம் மேற்கொள்ளலாம்.

நாம் அதனை ஆரம்பித்தால், $PV = nRT$, இதனைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$P = \frac{n}{V}RT$$

$$\therefore\ \boldsymbol{P = CRT}$$

இங்கு C ஆனது செறிவாகும்.

அத்துடன் மேலும் PV = nRT ஆனது $\boldsymbol{PV = \frac{m}{M}RT}$

இங்கு m ஆனது திணிவும் M ஆனது வாயுவின் மூலர்திணிவும் ஆகும். மேலும் இதனைப் பின்வருமாறும் எழுதலாம்.

$$P = \frac{1}{M}\left(\frac{m}{V}\right)RT$$

$$\therefore\ \boldsymbol{P = \frac{dRT}{M}}$$

d ஆனது அடர்த்தி அத்துடன் $d = \frac{m}{V}$

இவ்வடிப்படையில், குறிப்பிட்ட நிபந்தனைகளின் கீழ் இலட்சிய வாயுச் சமன்பாட்டிலிருந்து வேறு பல வாயுவிதிகள் பெற்றுக் கொள்ளலாம்.

1.2.2 பொயிலின் விதி (அமுக்கம் - கனவளவுத் தொடர்பு)

அதாவது ''ஒரு குறித்ததொகை (திணிவு) வாயுவில் அமுக்கமானது மாறா வெப்பநிலையில் கனவளவிற்கு நேர்மாறாக அமையும்''. இது 17ம் நூற்றாண்டுக்குரிய ஒரு அயர்லாந்து விஞ்ஞானி றொபெட் பொயில் எனபவரால், ஒரு வாயுவின் அமுக்கம் மாறா வெப்பநிலையில் எவ்வாறு கனவளவுடன் மாறுகிறது எனக் கற்றல் மூலம் அறியப்பட்டதாகும். எனவே இது பொயிலின் விதி (1627 - 1691) எனப்படும்.

$P\alpha \frac{1}{V}$ அல்லது $P = \frac{k}{V}$, k ஒரு மாறிலி

இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டிலிருந்து பொயிலின் விதி பின்வருமாறு பெறப்படும்.

$$PV = nRT$$

வாயுவின் தொகை மற்றும் வெப்பநிலை மாறாது வைக்கப்படின் nT ஒரு மாறிலி.

R உம் ஒரு மாறிலியாதலால் $nRT = k$ (ஒரு மாறிலி).

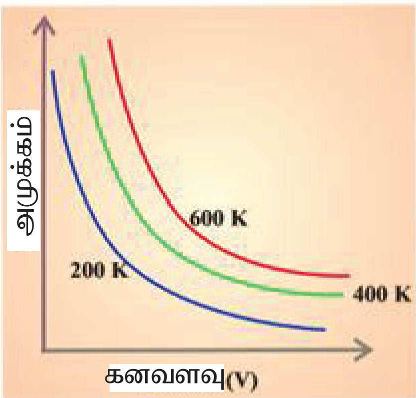
$$\therefore PV = k.$$

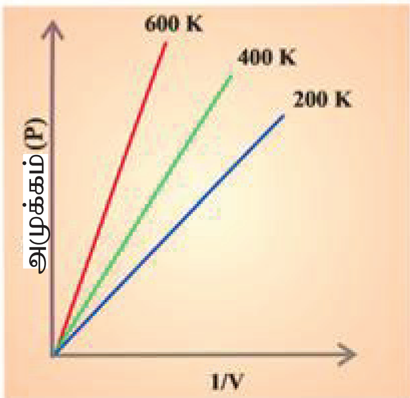
இதிலிருந்து கருதப்படுவது "மாறாவெப்பநிலையில் கனவளவினதும் அமுக்கத்தினதும் பெருக்கமானது ஒரு குறித்த தொகை வாயுவிற்கு ஒரு மாறிலியாகும்". இது பொயிலின் விதியை வெளிப்படுத்தும் வேறொரு வழியாகும்.

ஒரு குறித்ததொகை வாயுவிற்கு மாறா T யில் கனவளவு V_1 இனை அடைப்பதுடன் அமுக்கம் P_1 இலிருந்தும் கனவளவு V_2 இற்கும் அமுக்கம் P_2 இற்கும் மாற்றப்படும்போது பொயிலின் விதியிலிருந்து

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

உரு 1.4 காட்டுவது இரு மரபு வழியிலான வரைபுகள் பொயிலின் விதியைப் பிரதிநிதிப்படுத்துபவை ஆகும். உரு 1.4a என்பது $PV = k$ இன் வெவ்வேறு வெப்பநிலையிலான வரைபுகளை ஒப்பிடுவதாகும். ஒவ்வொரு வரைபிலும் k இன் பெறுமானம் வேறுபடுகின்றதெனில் ஒரு தரப்பட்ட திணிவுடைய வாயுவிற்கு இது வெப்பநிலையுடன் மட்டும் மாறுபடும். உயர் வெப்பநிலைகளில் கனவளவு விரிவடைவதால் வரைபுகள் மேல்நோக்கி உயர்த்தப்படுகின்றன என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. மேலும் ஒரு குறித்த வெப்பநிலையில் கனவளவு இருமடங்காயின் அமுக்கம் அரைப்பங்காவதும் கவனிக்கப்படல் வேண்டும்.





உரு. 1.4 மாறா வெப்பநிலையில் அமுக்கமானது முறையே (a) கனவளவு (V) உடனும் (b) $1/V$ உடனும் மாறல்கள்

உரு 1.4b P எதிர் $1/V$ வரைபைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்துகிறது. இது ஓர் உற்பத்தியினூடு செல்லும் நேர்கோடு. (எவ்வாறு இருப்பினும் உயர் அமுக்கம் வாயு பொயிலின் விதியிலிருந்து விலகுவதுடன் நேர்கோடாக அமைவதன் முடிவு அன்று.) பொயிலால் மேற்கொள்ளப்பட்ட பரிசோதனைகளிலிருந்து இவ்வரைபுகள் பெறப்பட்டன. வாயுக்கள் அமுக்கப்படும் தகவு உயர்வானவை எனவும் அளவுரீதியில் காட்டப்படுகின்றது. ஏனெனில் ஒரு குறித்த திணிவு வாயு அமுக்கப்படும்போது அதே எண்ணிக்கையான மூலக்கூறுகள் ஒரு சிறிய இடத்தில் அடக்கப்படுகின்றன. இது கருதுவது யாதெனில் வாயுக்கள் உயர் அமுக்கத்தில் கூடியளவு அடர்த்தியுடையனவாகும்.

(குறிப்பு: கனவளவு V ஐ அடைக்கிற ஒரு குறித்த திணிவு m,

வாயு வாயுவின் அடர்த்தி d ஆனது $d = \frac{m}{v}$ என நாம் அறிவோம்.

ஆகவே $d = \frac{m}{k/P} = \frac{m}{k}P = k'P$ என எழுதமுடியும்.

உதாரணம் 1.3

குறித்த ஒரு தொகை வாயுவின் கனவளவானது மாறாவெப்பநிலையில் இருமடங்காக்கப்படின் அதன் அமுக்கத்தில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் கணிக்குக.

$V_1 = V, \quad V_2 = 2V, \quad P_1 = P, P_2 = ?$

பொயிலின் விதியைப் பிரயோகிப்பின் $P_1V_1 = P_2V_2$

$P \times V = P_2 \times 2V \qquad P_2 = \frac{P}{2}$ புதிய அமுக்கமானது ஆரம்பத்தின் அரைமடங்காகும்.

உதாரணம் 1.4

ஒரு பலூனானது அறைவெப்பநிலையில் ஒரு குறித்த தொகை வாயுவால் நிரப்பப்பட்டுள்ளது. வளிமண்டல அமுக்கத்தில் (100 kPa) வாயுவானது அடைக்கின்ற கனவளவானது 2.50 d m^3 ஆகும். அதே வெப்பநிலையில் 20 kPa அமுக்கத்தை உள்ளே அடையும் வரை பலூனானது என்ன கனவளவுக்கு விரிவடைய முடியும்?

$P_1 = 100$ kPa $\quad P_2 = 20$ kPa $\quad V_1 = 2.5$ d m^3 $\quad V_2 = ?$

பொயிலின் விதியைப் பிரயோகிக்கும்போது $P_1V_1 = P_2V_2$

100 kPa × 2.5 dm^3 = 20 kPa × V_2

$\therefore\ V_2 = 12.5$ d m^3

பலூனானது 12.5 d m^3 வரை நிரப்பப்பட முடியும்.

1.2.3 சாள்சின் விதி (வெப்பநிலை கனவளவுத் தொடர்பு)

ஜாக்குயிஸ் சாள்ஸ் மற்றும் **ஜோசப் கேலுாசாக்கின்** கண்டுபிடிப்புகளால் ஒரு குறித்த தொகை (திணிவு) வாயுவிற்கு மாறா அமுக்கத்தில் கனவளவு வெப்பநிலை அதிகரிப்புடன் அதிகரிக்கின்றது. குளிரவிடப்படும்போது குறைகின்றது. ஒவ்வொரு பாகை வெப்பநிலை மாற்றத்திற்கும் 0^0C யிலுள்ள கனவளவின் $\frac{1}{273.15}$ மடங்கினால் வாயுவின் கனவளவு மாறுபடும். (அதிகரிப்பு அல்லது குறைவு) 0^0C யிலும் $t\,^0$C யிலும் கனவளவு V_0 மற்றும் V_t ஆகவுமாக அமையலாம் எனக் கொள்க. எனின் நாம் பின்வருமாறு எழுதமுடியும்.

$$V_t = V_0 + \left(\frac{t}{273.15}\right)V_0 = V_0\left(1 + \frac{t}{273.15}\right) = V_0\left(\frac{273.15 + t}{273.15}\right)$$

இந்நிலையில், வெப்பநிலைக்கு ஒரு புதிய அலகு வரையறுக்கப்பட்டது. புதிய அலகில் $t\ ^0C$ என்பது $T_0 = 273.15 + t$ அத்துடன் $0\ ^0C$ என்பது $T_0 = 273.15$ எனத் தரப்படும். புதிய வெப்பநிலை அலகானது கெல்வின் வெப்பநிலை அலகு (K) அல்லது தனிவெப்பநிலை அலகு என அழைக்கப்படும். $-273.15\ ^0C$ என்பதனை வெப்பஇயக்கவியல் ரீதியில் பூச்சியம் என வரையறுக்கப்படுவதுடன் இதுவே கொள்கையளவில் அடையக்கூடிய இழிந்த வெப்பநிலையாகும். இவ்வெப்ப அலகினைப் பிரயோகிக்கும்பொழுது,

நாம் இத்தொடர்பை $V_t = V_0\left(\frac{273.15 + t}{273.15}\right)$ என மீள எழுதமுடியும்.

இதனை $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ என மீளமைக்க முடியும்.

$\frac{V_1}{T_1} =$ மாறிலி

அல்லது

$V = kT$

ஆகவே ''குறித்த ஒரு திணிவுடைய ஒரு வாயுவிற்கு மாறா அமுக்கத்தின் கீழ் அதன் கனவள வானது தனி வெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதசமனாகும்'' இது **சாள்ஸ்சின் விதி** என அழைக்கப்படும்.

மேலும், இலட்சிய வாயுச்சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தி ஒரு குறித்த திணிவுடைய வாயுவுக்கு மாறா அமுக்கத்தின் கீழ் வாயுவின் கனவளவுமீது வெப்பநிலையின் தாக்கத்தினைக் கற்க முடியும்.

இலட்சிய வாயுச்சமன்பாட்டைப் பின்வருமாறு மீள்அமைக்க முடியும்.

$PV = nRT$

$V = nRT/P$

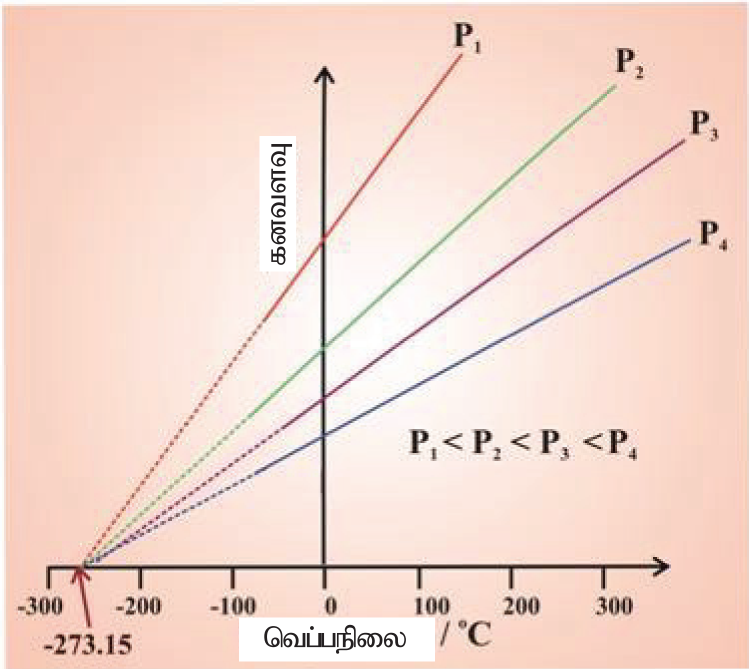
குறித்த திணிவுடைய வாயுவிற்கு அமுக்கம் மாறாதிருக்கும்போது

$\frac{nR}{P} =$ மாறிலி

$\therefore\ \boldsymbol{V \alpha T}$ **அல்லது** $\boldsymbol{V = kT}$

சாள்ஸ்சின் விதியிலிருந்து, எல்லா வாயுகட்கும் தரப்பட்ட எவ்வொரு அமுக்கத்திலும் கனவளவு எதிர் வெப்பநிலை (செல்சியஸ்) வரைபானது ஒரு நேர்கோடாகவும் இதனைப் பூச்சியக் கனவளவுக்கு நீட்டும்போது ஒவ்வொரு கோடும் வெப்பநிலை அச்சினை $-273.15\ ^0C$ யில் வெட்டும். வெவ்வேறு அமுக்கங்கட்கு வரைபின் கோடுகளின் சாய்வுகள் வேறுபடினும் பூச்சிய கனவளவில் எல்லாக் கோடுகளும் வெப்பநிலை அச்சினை $-273.15\ ^0C$ அல்லது 0 K யில் சந்திப்பதைக் காணலாம்.

வெப்பநிலை அச்சானது கெல்வின் K இல் குறிக்கப்படின் கோடுகள் 0 K யில் சந்திக்கும் உரு 1.5.



உரு 1.5 மாறா அமுக்கத்தில் வெப்பநிலை தொடர்பான கனவளவு வரைபு

உதாரணம்: 1.6

அறிந்த தொகை மூல்களை உடைய ஒரு வாயுவிற்கு மாறா அமுக்கத்தில் கனவளவு மும்மடங்காக்கப்படும் போது வெப்பநிலை மாற்றத்தைக் கணிக்குக.

$V_1 = V \qquad V_2 = 3V \qquad T_1 = T \qquad T_2 = ?$

$V_1/ V_2 = T_1/T_2$

$V/3V = T/T_2$

$T_2 = 3T$

மேலும் இதனை நேரடியாகவும் மதிப்பிடலாம். கனவளவானது கெல்வின் வெப்பநிலைக்கு (T) நேர் விகித சமமாவதால் புதிய வெப்பநிலையானது ஆரம்ப பெறுமானத்தின் மும்மடங்காகும். அதாவது $3T$.

$V_t = V_0\left(\frac{273.15+t}{273.15}\right)$ எனும் சமன்பாட்டினைக் கருத்திற் கொள்க.

அத்துடன் $t = -273.15$ எனப் பிரதியிடுக. இங்கு வாயுவின் கனவளவு பூச்சியத்திற்குச் சமம் என நாம் பெறும்போது அதன் கருத்து வாயுவானது காணப்படுவதில்லை என்பதாகும். இதிலிருந்து வெப்பநிலையை அடையும் முன்பே வாயுவானது திரவமாக்கப்பட்டுவிடும் என நாம் விளங்கிக் கொள்ளமுடியும். மிகக் குறைந்த, எடுகோள் அல்லது கற்பனை வெப்பநிலையில் வாயுக்கள் பூச்சிய கனவளவை அடைக்குமாக இருந்தால் அது தனிப்பூச்சிய வெப்பநிலை என அழைக்கப்படும். எல்லா வாயுக்களுக்கும் தாழ்அமுக்கத்தில் உயர் வெப்பநிலையிலும் சாள்சின் விதிக்கு அமையும்.

உதாரணம்: 1.6

ஒரு பலூனானது ஒரு குறித்த தொகை வாயுவால் நிரப்பப்படுவதன் விளைவாகக் கனவளவு 2 d m³ ஆக 23 ⁰C யில் உண்டு. அதே ஆரம்ப அமுக்கத்தில் வெப்பநிலை 27 ⁰Cக்கு உயர்த்தப்படின் வாயுவின் கனவளவைக் கணிக்குக.

$T_1 = 23 + 273 = 296$ K $\quad T_2 = 27 + 273 = 300$ K $\quad V_1 = 2.0$ d m^3 $\quad V_2 = ?$

மாறா அமுக்கத்தில் சாள்ஸ்சின் விதியைப் பிரயோகிக்கும்போது,

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{2.0\ \text{dm}^3}{296\ \text{K}} = \frac{V_2}{300\ \text{K}}$$

$$V_2 = 2.03\ \text{dm}^3$$

ஆகவே கனவளவு மாற்றம் 0.03dm^3

1.2.4 அவகாதரோ விதி (தொகை - கனவளவுத் தொடர்பு)

பொயிலினதும் சாள்ஸ்சினதும் விதிகளின் அபிவிருத்திகளினைத் தொடர்ந்து 1811 இல், இத்தாலிய விஞ்ஞானி அமதியா அவகாதரோ என்பவர் ஒரு வாயுவின் தொகை மற்றும் கனவளவு தொடர்பான முடிவுகளை அணைக்க முயன்றார். இதிலிருந்து அவகாதரோவின் விதி என அறியப்படும் புதிய கருதுகோள்களை முன்வைத்தார். ஒரே வெப்ப அமுக்க நிபந்தனைகளின் கீழ் சமகனவளவு வாயுக்கள் யாவும் சம எண்ணிக்கையான மூல்களைக் கொண்டிருக்கும் என அது கூறுகிறது.

அதாவது $V \alpha n$ அல்லது $V = kn$ என நாம் எடுக்க முடியும். ஒரு மூல் வாயுவில் 6.022×10^{23} எண்ணிக்கையான மூலக்கூறுகள் அமையுமெனத் தீர்மானிக்கப்பட்டதுடன் இது **அவகாதரோ மாறிலி** எனவும் அறியப்பட்டது (N_A அல்லது A என குறிப்பிடப்படும்)

இலட்சியவாயு விதிகளின் உதவியுடன் அவகாதரோவின் விதியை இலகுவாகப் பின்வருமாறு விளங்கிக் கொள்ள முடியும்.

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{RT}{P} \times n$$

$$V = \frac{RT}{P} \times \frac{N}{N_A} = \frac{RT}{PN_A} \times N$$

இங்கு N மற்றும் N_A என்பன முறையே வாயு மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் அவகாதரோ மாறிலியுமாகும். ஒரே வெப்ப, அமுக்க நிலைமைகளில் சமகனவளவுகள் உடைய P மற்றும் Q ஆகிய வாயுகட்கு மேற்படி தொடர்புகளைப் பிரயோகிக்கும் போது,

$$V_P = \frac{RT}{PL} \times N_P$$

$$V_Q = \frac{RT}{PL} \times N_Q$$

மாறா P, மாறா T யில் நாம் எடுக்க முடியும். (R மற்றும் N_A மாறிலிகளாதலால்)

$$\boxed{\frac{V_P}{V_Q} = \frac{N_P}{N_Q}}$$

எளிமையாகக் கூறினால், ஒரு வாயுவிற்கு மாறா அமுக்கம் மற்றும் வெப்பநிலையில் கனவளவானது வாயுக்களின் மூல் எண்ணிக்கைக்கு நேர்விகித சமமாகும்.

$V \alpha n$ (அவகாதரோவிதி)

மேற்கூறியவற்றைக் கலந்துரையாடுவது வாயு விதிகளை விளங்கிக் கொள்ள உதவியாவதுடன் கனவளவு V ஐ உடைய தரப்பட்ட வாயுவிற்கு இலட்சிய வாயுச் சமன்பாட்டிற்கு இலட்சிய வாயுச்சமன்பாட்டினைப் பெறவும் உதவும்.

பொயிலின் விதி:	$V\alpha \frac{1}{P}$	:	$V = k_1 \frac{1}{P}$ --------------- (1)
சாள்சின் விதி:	$V\alpha T$	:	$V = k_2 T$ ----------------- (2)
அவகாதரோவின் விதி:	$V\alpha n$	:	$V = k_3 n$ ------------------ (3)

$\therefore$ நாம் இதனை $V = k_1 k_2 k_3 \frac{nT}{P}$ என எழுத முடியும்.

$$V\alpha \frac{nT}{P}$$

$$\frac{PV}{nt} = k$$

ஏனெனில் $k = R$

$\therefore \; PV = nRT$

1.2.5 மூலர்க் கனவளவு (V_m)

ஒரு வாயுவின் கனவளவு மூல் எண்ணிக்கைக்கு நேர்விகிதசமமாதலால்,

$$V_m = \frac{V}{n}$$

அமுக்கமும் வெப்பநிலையும் ஒரேயளவாக அமையும்போது ஒவ்வொரு வாயுவினதும் ஒரு மூல் ஆனது ஒரே கனவளவு V_m ஐ கொண்டமையும் அது பின்வருமாறு கணிக்கப்படும்.

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

ஆகவே நியமவெப்பஅமுக்கநிலையில் (STP) எவ்வா வாயுவினதும் V_m ஆனது ஒரே கனவளவாகவே அமையும். நியம பெறுமானத்திற்கு இரு தொகுதி நிபந்தனைகளைப் பிரயோகிக்கலாம்.

- *ஒன்று, நியமவெப்பநிலை மற்றும் அமுக்கத்தில் (STP) அல்லது இங்கு 273.15K(0^0C) வெப்பநிலை மற்றும் 1 bar (அதாவது 100 kPa இல்) அமுக்கம் STP யில் ஒரு இலட்சிய வாயு இலட்சிய வாயுக்களின் சேர்மானத்திற்கு மூலர்க்கனவளவானது* **22.414 d $m^3mol^{-1.}$**

- *இரண்டாவது, வரைவிலக்கணத்தில், இந்நிபந்தனைகள்; நியம சுற்றுப்புற வெப்பநிலை 25 ^0C (298.15 K) என எடுக்கப்படுவதுடன் அமுக்கம் 100 kPa (SATP) உம் ஆகும். இவ்வகையில் ஒரு வாயுவின் மூலர்க்கனவளவு* **24.790 d m^3mol^{-1}** *ஆகும். SATP யில் மூலர்க்கனவளவு* V_m^0 *என குறிக்கப்படும்.*

குறிப்பு: அவகாதரோவிதியிலிருந்தும், ஒரு வாயுவின் மூலர்த்திணிவு M ஆனது அடர்த்தி d க்கு நேர்விகிதசமம் என நாம் காணமுடியும்.
V = kn = k(m/M), ஆகவே M = k(m/V) = kd.

உதாரணம் 1.7

298 K இலும் 1atm அமுக்கத்திலும் He வாயுவின் மூலர்க்கனவளவைக் கணிக்குக. இதனை 298 K இலும் 1atm அமுக்கத்திலும் Ne வாயுவின் மூலர்க்கனவளவுடன் ஒப்பிடுக.

P_{He} = 1 atm = 101325 Pa, V_{He} = ?, T_{He} = 298 K, n_{He} = 1.00 mole

$$P_{He}V_{He} = n_{He}RT_{He}$$

$$V_{He} = n_{He}RT_{He} / P_{He}$$

= (1mol × 8.314 J K^{-1} mol^{-1} × 298 K) / 101325 Pa = **2.44 × 10^{-2} m^3**

P_{Ne} = 1 atm = 101325 Pa, V_{Ne} = ? , T_{Ne} = 298 K, n_{Ne} = 1.00 mole

$$P_{Ne}V_{Ne} = n_{Ne}RT_{Ne}$$

$$V_{Ne} = n_{Ne}RT_{Ne} / P_{Ne}$$

= (1 mol × 8.314 J K^{-1} mol^{-1} × 298 K) / 101325 Pa = 2.44 × 10^{-2} m^3 = 2.44 d m^3

அதாவது ஒரே வெப்ப அமுக்க நிலையில், வெவ்வேறு வாயுக்களின் மூல் எண்ணிக்கைகள் சமமானால், அவை சம கனவளவை அடைக்கும்.

1.2.6 இணைந்த வாயு விதி

அமுக்கம், கனவளவு மற்றும் வெப்பநிலை தொடர்பாக எல்லா வாயுக்களும் ஒரே முறையில் நடப்பதனால் தொகையானது மூல்களில் அளக்கப்படுமெனில் இலட்சிய வாயுக்குப் பயன்படு முறையில் ஒரு விகிதமாக, ஒரு குறித்த தொகை வாயுவுக்கு அமுக்கம், வெப்பநிலை மற்றும் கனவளவு என்பன (T_1, V_1, P_1) இலிருந்து (T_2, V_2, P_2) க்கு வெளிப்படுத்த முடியும்.
இந்நிலையில் நாம் பின்வருமாறு எழுதமுடியும்.

ஆரம்ப நிபந்தனை: $nR = \frac{P_1V_1}{T_1}$

இறுதி நிபந்தனை: $nR = \frac{P_2V_2}{T_2}$

$$\therefore \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$ **இது இணைந்த வாயு விதியாகும்.**

உதாரணம்: 1.8

25 ^{0}C யிலும் 760 mm Hg இலும் ஒரு தரப்பட்ட தொகை வாயுவானது 600 cm^3 கனவளவை அடைக்கிறது. 10 ^{0}C யிலும் 650 cm^3 கனவளவிலும் அதன் அமுக்கம் யாதாகும்?

(T_1, V_1) to (T_2, V_2, P_2) நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்

$P_1 = 760$ mm Hg $= 1$ atm $= 101325$ Pa, $V_1 = 600$ cm^3 $= 0.600$ d m^3, $T_1 = 25 + 273 = 298$ K

$V_2 = 650$ cm^3 $= 0.650$ d m^3, $T_2 = 10 + 273 = 283$ K, $P_2 = ?$

இணைந்தவாயு விதியிலிருந்து; $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$

$$\frac{101325\ Pa \times 0.600\ d\ m^3}{298\ K} = \frac{P_2 \times 0.650\ d\ m^3}{283\ K}$$

$P_2 = 666.2$ mm Hg $= 88823$ Pa $= 88.823$ k Pa

1.3 தாற்றனின் (Dalton's) பகுதியமுக்க விதி

பெரும்பாலான பரிசோதனைச் செயற்பாடுகளில் தனியொரு வாயுவாக இல்லாது வாயுக் கலவைகளாகவே நாம் முகங்கொடுக்கின்றோம். ஆகவே அமைப்புக்கூறு வாயுக்களின் பங்களிப்பால் ஏற்படுவது அவ்வாயுக்களின் பகுதியமுக்கங்கள் என அழைக்கப்படும். நாம் சுவாசிக்கும் வளியானது பிரதான கூறுகளாக நைதரசன், ஒட்சிசன் வாயுக்களைக் கொண்டதுடன் வேறுவகை வாயுக்களை மிகக் குறைந்த அளவுகளில் கொண்டுள்ளது. இவ்வாயுக்கள் யாவும் மொத்த வளிமண்டல

அமுக்கத்திற்குப் பங்களிப்புச் செய்கின்றன. அத்துடன் வாயுக்கலவையொன்றின் அமைப்புக்கூறு வாயுவொன்று தனித்து அக்கனவளவை அடைக்கும்போது உஞற்றும் அமுக்கம் அவ்வாயுவின் பகுதியமுக்கம் என வரையறுக்கப்படும்.

தம்முட் தாக்கமுறாத வாயுக்கலவையொன்றைக் கருதும்போது தொகுதியின் மொத்த அமுக்கமானது அதன் அமைப்பு வாயுக்கூறுகளின் தனித்தனி பகுதியமுக்கங்களின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமனாகும்.

வாயுக்கள் A, B, C யைக் கொண்ட கலவையொன்றில் தனித்தனி பகுதியமுக்கங்கள் முறையே P_A, P_B, P_C ஆகுமெனில் மொத்த அமுக்கம் P_T ஆனது பின்வரும் சமன்பாட்டால் தரப்படும்.

$$P_T = P_A + P_{B'} + P_C$$

இலட்சிய வாயுச்சமன்பாட்டிலிருந்து தாற்றனின் பகுதியமுக்கவிதியானது பின்வருமாறு பெறப்படமுடியும். A, B யைக் கொண்ட வாயுக்கலவையொன்றில் அவற்றின் மூல்கள் முறையே n_A, n_B ஆகவும் மொத்த மூல்கள் n_T எனவும் கருதுக.

$$PV = nRT$$

வாயு A க்கு $n_A = P_A V/RT$

வாயு B க்கு $n_B = P_B V/RT$

வாயு கலவைக்கு $n_T = P_T V/RT$

$$n_T = n_A + n_B$$

$$\therefore \quad \frac{P_T V}{RT} = \frac{P_A V}{RT} + \frac{P_B V}{RT}$$

சுருக்குமிடத்து

$$P_T = P_A + P_B$$

இதுவே தாற்றனின் பகுதியமுக்கவிதியாகும்.

1.3.1 மூல்பின்னம் தொடர்பாகப் பகுதியமுக்கம்

வெப்பநிலை T, வாயு A யின் மூல்கள் n_A, வாயு B க்கு n_B எனவும் கனவளவு V உடைய கொள்கலனில் நிரப்பப்பட்டிருப்பதாகக் கொண்டால் உஞற்றப்படும் பகுதியமுக்கங்கள் முறையே P_A, P_B ஆகவும் மொத்த அமுக்கம் P_T உம் என்க.

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \text{ மற்றும் } P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

தாற்றனின் விதியின்படி $P_T = P_A + P_B$

மேற்கூறியவற்றைப் பிரதியிட,

$$P_T = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} = (nA + nB)\frac{RT}{V}$$

P_A , P_B யின் வெளிப்பாடுகளைத் தனித்தனியாக P_T ஆல் வகுக்க

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A RT / V}{(n_A + n_B)RT / V} = \frac{n_A}{(n_A + n_B)} = X_A$$ X_A ஆனது A யின் மூல்பின்னம்

இதேபோல்

$$\frac{P_B}{P_T} = \frac{n_B RT / V}{(n_A + n_B)RT / V} = \frac{n_B}{(n_A + n_B)} = X_B$$ X_B ஆனது B யின் மூல்பின்னம்

ஆகவே இதனை நாம் பின்வருமாறு எழுத முடியும்

$P_A = X_A P_T$ உம் $P_B = X_B P_T$ ஆகும்.

ஒரு வாயுக்கூறொன்றின் பகுதியமுக்கமானது மொத்த அமுக்கத்தினதும் அவ்வாயுவினது மூல்பின்னத்தினதும் பெருக்கத்திற்குச் சமமாகும்.

உதாரணம்: 1.9

(i) ஒரு வாயுக்கலவையானது 0.8 mol நைதரசன் வாயு (N_2), 0.2 mol ஒட்சிசன் (O_2) வாயு என்பவற்றை உடையது. ஒரு குறித்த வெப்பநிலையில் தொகுதியின் மொத்த அமுக்கம் 1.00 atm எனின் வாயுக்களின் பகுதியமுக்கங்களைக் கணிக்குக.

(ii) ஒரு கொள்கலம் வெபப்பமேற்றப்படும்போது N_2 வாயு O_2 வாயுவுடன் தாக்கமுற்று NO வாயுவை உருவாக்கும். சமநிலையில் கொள்கலமானது 0.7 mol N_2 வாயு, 0.15 mol O_2(g) மற்றும் 0.1mol NO(g) வை கொண்டுள்ளது. N_2(g) இன் பகுதி அமுக்கம் 0.88 atm எனின் O_2(g) மற்றும் NO(g) இன் பகுதி அமுக்கங்களைக் கணிக்குக.

விடை:

(i) $$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{O_2}}$$

$$X_{N_2} = \frac{0.8mol}{0.8mol + 0.2mol}$$

$$X_{N_2} = 0.8$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T$$

$$P_{N_2} = 0.8 \times 1.00atm$$

$$P_{N_2} = 0.8atm$$

இதே போன்று

$$X_{O_2} = 0.2$$

(ii) $$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{O_2} + n_{NO}} \quad \therefore X_{N_2} = \frac{0.7\ mol}{0.7\ mol + 0.15\ mol + 0.1\ mol} = \frac{0.7}{0.95}$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T \ \therefore \ P_T = \frac{P_{N_2}}{X_{N_2}} = \frac{0.88\ atm}{0.7/0.95} = 1.19\ atm$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{N_2} + n_{O_2} + n_{NO}} \quad \therefore X_{O_2} = \frac{0.15\ mol}{0.7\ mol + 0.1\ 5\ mol + 0.1\ mol} = \frac{0.15}{0.95}$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T \ \therefore \ P_{O_2} = \frac{0.15}{0.95} \times 1.19\ atm = 0.19\ atm$$

$$X_{NO} = \frac{n_{NO}}{n_{N_2} + n_{O_2} + n_{NO}} \quad \therefore X_{NO} = \frac{0.10\ mol}{0.7\ mol + 0.15\ mol + 0.1\ mol} = \frac{0.10}{0.95}$$

$$P_{NO} = X_{NO} P_T \ \therefore \ P_{NO} = \frac{0.10}{0.95} \times 1.19\ atm = 0.12\ atm$$

$$\therefore \ P_{N_2} = 0.88\ atm,\ P_{O_2} = 0.19\ atm,\ P_{NO} = 0.12\ atm,\ P_T = 1.19\ atm$$

இவ் வாயுக்கள் சேகரிக்கப்படுவதற்குக் குறிப்பிடத்தக்க வழிமுறைகள் எதுவும் தரப்படாது, வெறுமனே இத்தாக்கத்தின் விளைவுகளின் மூல் எண்ணிக்கைகள் தரப்பட்டுள்ளன. தாற்றனின் விதி பற்றிய எமது அறிவின் அடிப்படையில் அதனைப் பிரயோகிக்கும்போது, தூயவாயுக்களைப் போன்ற இயல்புகளை உடையன எனவும் தரப்பட்ட வாயுக்கலவையின் கூறுகள் யாவும் தமக்குள் இரசாயன ரீதியில் தாக்கமற்றவை எனவும் எடுத்துக் கொள்ளப்படும். எவ்வாறிருப்பினும், செயன்முறையில் வாயுக்கள் தொடர்புபட்ட தாக்கங்களில், அவற்றினைச் சேகரிக்கப் பயன்படுத்தப்படும் வழிமுறையானது பிறிதொரு வாயுவை உருவாக்கலாம் அல்லது வேறு சில விளைவுகளை ஏற்படுத்தலாம். உதாரணமாக, நீரின் மீது கவிழ்த்து வைக்கப்பட்ட கொள்களனில் நீரை இடம்பெயர்த்து மேற்கொள்ளப்படும் வாயுச் சேகரிப்பு நுட்பம் அடிக்கடி பயன்படுத்தப்படுகிறது. வாயுவால் முழுமையாக நீர் வெளிச்செல்லும்வரை நீர் கொண்ட போத்தலுள் குழாயினூடாக வாயுக்களைக் குமிழ்த்தல் மேற்கொள்ளப்படும். வாயுவானது நீரில் கரைவதில்லை எனவும் நீருடன் தாக்கமடைவதில்லை எனவும் பொதுவாக நாம் எடுத்துக் கொள்வோம். எவ்வாறிருப்பினும் வாயுவை நாம் தூய்மையாகப் பெறமுடியாது. இதற்குப் பதில் தாக்கத்தில் உருவாக்கப்படும் வாயுவானது நீரின் ஆவியாதலால் பெறப்படும் நீராவியுடன் கலவையாக அமையும். அளக்கப்படும் அமுக்கத்துடன் வாயு கொண்டுள்ள அமுக்கம் நீராவியின் நிரம்பலாவியமுக்கமும் சேர்ந்து காணப்படும். எனவே குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் சேகரிக்கப்படும் வாயு உஞற்றும் அமுக்கத்தினைத் தீர்மானிப்பதற்குக் கலவையின் மொத்த அமுக்கத்திலிருந்து நீராவியின் அமுக்கத்தினைக் கழிப்பது அவசியமானதாகும். எனின் சேகரிக்கப்படும் வாயுவின் பகுதியமுக்கம், இதன் கனவளவு, வெப்பநிலை என்பவற்றினை இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டில் பயன்படுத்திச் சேகரிக்கப்பட்ட வாயுவின் தொகையைக் கணிக்கமுடியும்.

உதாரணம்: 1.10

பின்வரும் தாக்கத்திற்கு அமைவாக $KClO_3$ திண்மத்திலிருந்து நாம் ஒட்சிசன் வாயுவைத் தயாரிக்கலாம் எனக் கொள்வோம்.

$$2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

27^0C யிலும் 760 torr அமுக்கத்திலும் 1.5 dm^3 O_2 வாயு நீரின்மீது சேகரிக்கப்படுகின்றது. உருவாக்கப்படும் O_2 வாயுவின் மூல் எண்ணிக்கையைக் கணிக்குக. 27.0^0C யில் நீரில் ஆவியமுக்கம் 26.7 torr.

விடை:

தாற்றனின் விதியிலிருந்து பின்வருமாறு எழுதமுடியும்.

$$P_{மொத்தம்} = P_{ஒட்சிசன்} + P_{நீர்}$$

$$P_{ஒட்சிசன்} = P_{மொத்தம்} - P_{நீர்} = (760 - 26.7) \text{ torr}$$

$$= 733.3 \text{ torr}$$

$$= 97764 \text{ Pa.}$$

இலட்சிய வாயுச்சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தின்

$$PV = nRT \text{ மற்றும்} \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{97764 Pa \times 1.5 \times 10^{-3} m^3}{8.314 JK^{-1} mol^{-1}} = 0.058 \text{ mol}$$

1.4 வாயுக்களின் மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கை

மேற்கூறிய பகுதிகளில், வாயுநிலை தொடர்பான பரிசோதனைகள் அவதானிக்கப்பட்ட உண்மைகளுக்கு (பொயிலின் விதி, சாள்ஸ்சின் விதி போன்றவை) வாயுவிதிகளை விளங்கிக் கொள்ளமுடிந்தது. மேற்படி பரிசோதனைகள் மேற்கொள்ளப்பட்டபோது, எவ்வாறு ஒரு குறித்த தொகுதி வெவ்வேறு நிபந்தனையின் கீழ் எவ்வாறு நடந்துகொள்ளுகின்றது என நாம் விளங்கிக் கொள்ளமுடியும். இருந்தபோதும் பரிசோதனைகள் மூலம் பெறப்பட்ட மேற்குறித்த அவதானிப்புகளிலிருந்து ஏன் ஒரு தொகுதி அவ்வாறு நடந்துகொள்கின்றது என அறிய அல்லது விளங்கிக் கொள்ளலாம். உதாரணத்திற்கு நாம் அமுக்கும்போது அமுக்கம் அதிகரிப்பதனை எதிர்வு கூற வாயுவிதிகள் உதவும். ஆனால் ஒரு வாயுவை அமுக்கும்போது மூலக்கூற்று மட்டத்தில் நடப்பது யாதென நாம் அறிவது தேவையானதாகும். ஆகவே ஒருவகைக் கொள்கையளவிலான மாதிரியானது மேற்குறித்த நிகழ்வுகள் அல்லது வினாக்கள் அத்துடன் கொள்கைகள் போன்றன சிறந்த அவதானங்களை விளக்குவதற்கு எமக்கு உதவியாகும். வாயுக்களின் நடத்தைகள் மூலக்கூற்று மட்டத்தில் விளக்க முயற்சி செய்ய உதவுவது **மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கை ஆகும்.**

1.4.1 இலட்சிய வாயுவின் மூலக்கூற்றுக் கொள்கைக்கான எடுகோள்கள்

- *வாயுக்கள் சிறிய சிறிய அத்துடன் கூடியளவு வேறுபடுத்தப்பட்ட எண்ணிக்கையான துணிக்கைகளால் (மூலக்கூறுகள் அல்லது அணுக்கள்)* தொகுக்கப்பட்டன.

  மூலக்கூறுகளின் உண்மையான கனவளவானது வாயு மூலக்கூறுகளை அடைக்கும் மொத்தக் கனவளவுடன் ஒப்பிடும்போது மிகவும் சிறிதாகையால் துணிக்கைகள் கூடியளவு வேறாக்கப்பட்டுள்ளன. அல்லது வேறுசொற்களில் கூறினால் மூலக்கூறுகளின் உண்மையான கனவளவானது அவற்றிற்கிடைப்பட்ட வெற்றிட வெளியுடன் ஒப்பிடும்போது புறக்கணிக்கத் தக்கன. இக்கொள்கையானது துணிக்கைகள் ஒன்றிற்கொன்று மிக நெருக்கமாகவுள்ள திரவங்கள் அல்லது திண்மங்களிலும் பார்க்க வாயுக்கள் அடைக்கும் கனவளவு மிக உயர்வாக அமைவதைத் திருத்தமாக எதிர்வுகூறுகிறது. வாயுத்துணிக்கைகள் கூடியளவு வேறாக்கி வைக்கப்பட்டிருப்பதால் திரவங்கள் மற்றும் திண்மங்களுடன் ஒப்பிடும்போது அடர்த்தி குறைந்தவை. இவ் எடுகோளானது வாயுக் களில் அமுக்கப்படும் தகவு உயர்வு என விளக்க உதவும்.

- *வாயுக்களின் ஒவ்வொரு துணிக்கையும் எழுமாற்றான (சாத்தியமான எல்லாத் திசைகளிலும்) நேர்கோட்டு இயக்கமாக, அது மற்றொரு மூலக்கூறு அல்லது கொள்கலத்தின் சுவர்களுடன் மோதும்வரை அசையும். வெவ்வேறு மூலக்கூறுகள் வெவ்வேறு கதியுடன் அமையும்.*

  மோதல்கள் பூரண மீள்தன்மைக்குரியன. அதாவது சக்தியானது ஒரு துணிக்கையிலிருந்து மற்றொன்றிற்கு மாற்றப்படக்கூடியது, அவற்றின் சக்தியானது மாறக்கூடியது. ஆனால் தேறிய நிகழ்வாகச் சக்தி இழக்கப்படவோ ஏற்கப்படவோ இல்லை. கொள்கலத்தின் சுவர்களில் மூலக்கூறுகளின் மோதல்களின் விளைவாக உருவாவதே ஒரு வாயுவின் அமுக்கம் ஆகும்.

- *வாயுத் துணிக்கைகளின் சராசரி இயக்கச் சக்தியானது தனியான வெப்பநிலைக்கு மாத்திரம் நேர்விகித சமமானது.*

  இது எமக்குப் பின்வரும் தகவல்களை வெளிப்படுத்தும். வாயுத் துணுக்கைகள் (மூலக்கூறு அல்லது அணு) தமக்குரித்தான திணிவு மற்றும் கதியைக் கொண்டவை. ஏன் எனில் தரப்பட்ட வாயுத் துணிக்கையின் இயக்கச் சக்தி (KE) பின்வரும் சமன்பாட்டினால் தரப்படும்.

$$KE = \frac{1}{2} m\, v^2$$

  இங்கு m என்பது ஒரு வாயுத் துணிக்கையின் திணிவு மற்றும் v என்பது அவ்வாயுத் துணிக்கையின் வேகம் (அல்லது கதி). மாறாக் கனவளவில் வாயுவைச் சூடாக்கும்போது, அமுக்கம் அதிகரிக்கும். ஏனெனில் வாயுவைச் சூடாக்கும்போது துணிக்கைகளின் இயக்கச் சக்தி அதிகரிக்கும். மற்றும் கொள்கலத்தின் சுவர் உடன் அதிக தடவைகள் மோதுகை அடையும். கூடிய அமுக்கத்தை வெளிப்படுத்தும். தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் ஒரு மூல் (1 mol) துணிக்கைகளின் இயக்கச் சக்தி கீழ்வரும் சமன்பாட்டின் மூலம் தரப்படும்.

$$KE = \frac{3}{2} RT$$

நாங்கள் பின்வரும் குறிப்புகளை மேலதிகமாக உருவாக்கலாம்.

- *வாயுத் துணிக்கைகள் ஒன்றில் இருந்து ஒன்று சுயமான நடத்தையை வெளிக்காட்டும்.*

  ஏனெனில் வாயுத் துணிக்கைகள் மிகக்கூடியளவில் பிரிக்கப்பட்டவை (தனிமைப்படுத்தப் பட்டவை). அவை மோதுகை அடையும் வரை ஒன்றில் இருந்து ஒன்று சுயாதீனமாக அசையும். அதனால் வாயுத் துணிக்கைகள் இடையே இடைக்கவர்ச்சி விசை அல்லது தள்ளுகை விசை காணப்படாது. இதனால் பயன்படுத்தும் தாற்றனின் வாயுக்களுக்கான பகுதியமுக்க விதியை எம்மால் விளங்கிக் கொள்ள முடியும். கொள்கலனின் முழுவிடமும் வாயு மூலக்கூறுகளினால் ஏன் நிரப்பப்படுகின்றன என்ற விளக்கத்தையும் இதில் இருந்து பெற்றுக் கொள்ளக்கூடியதாக உள்ளது.

- *கொள்கலனின் சுவர் உடன் ஏற்படும் மொத்த மோதுகைகளின் அளவினால் வாயுக்களின் அமுக்கம் ஏற்படுத்தப்படுகின்றது.*

  இந்த அனுமான போயில் விதியை விளக்குகின்றது. தரப்பட்ட வெப்பநிலையில், சம அளவான வாயுக்கள், குறைந்த கனவளவான கொள்கலனில் ஓரலகுப் பரப்பில் கூடியளவு மோதுகை ஏற்படுத்தப்படும். குறைந்த கனவளவுடைய கொள்கலனில் துணிக்கைகள் பயணிக்கும் தூரம் குறைவாகக் காணப்படும். எனவே தரப்பட்ட பரப்பில் கூடியளவு மோதுகை ஏற்படுத்தப்படும். இதனால் கூடியளவு அமுக்கம் ஏற்படுத்தப்படும்.

  இந்த எடுகோள் மூலம் வாயுக்களின் அமுக்கம், வாயு மூலக்கூறுகளின் மூல் எண்ணிக்கைக்கு நேர்விகித சமமானது என்பதை எதிர்வு கூறலாம். கூடிய எண்ணிக்கையான வாயு மூலக்கூறுகள், கூடிய எண்ணிக்கையான மோதுகையை சுவருடன் ஏற்படுத்தும். இதனால் கூடிய வாயு அமுக்கம் ஏற்படும்.

1.4.2 மூலக்கூற்று இயக்கப் பண்புக் கொள்கைச் சமன்பாடு

$$PV = \frac{1}{3} mN\overline{c^2}$$

இவ்வெளிப்பாட்டில் இப்போது அமுக்கத்தைப் பெரும்பார்வைக்குரிய பண்பாக, அணுஇயக்கம் தொடர்பாகத் தருகின்றது. தரப்பட்ட ஒரு கொள்கலத்தில் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் குறிப்பிடத்தகு மேற்படி தொடர்பானது அமுக்கமானது மூலக்கூறுகளின் கதிவர்க்க இடைக்கு நேர்விகித சமமாகும். மேற்படி சமன்பாட்டிலிருந்து மூலக்கூற்றுக்கதி அதிகரிக்கும்போது கொள்கலத்தில் உஞற்றப்படும் அமுக்கமும் அதிகரிக்கின்றது என நாம் பாரக்கமுடியும். $\overline{C^2}$ ஆனது மூலக்கூறுகளின் வேகம் அல்லது கதிவர்க்கஇடை என வரையறுக்கப்படும்.

1.4.3 சராசரிக் கதிவர்க்க இடைமூலம் மற்றும் சராசரிக்கதி என்பவற்றிற்கான கோலங்கள்

பின்வருமாறு வெவ்வேறு வடியவங்களில் மூலக்கூறுகளின் வேகங்களை அறிந்திருத்தல் பயனுள்ளது. மாறா வெப்பநிலையில் மாறா கனவளவுடைய பாத்திரத்தில் N மூலக்கூறுகள் வெவ்வேறு வேகங்கள் $c_1, c_2, \ldots c_N$, உடன் பயணிக்கும்போது, அதனைப் பின்வருமாறு எழுத முடியும்.

அத்துடன் சராசரிக் கதி, $\overline{C} = \dfrac{c_1 + c_2 + \ldots + c_N}{N}$

கதிவர்க்க இடை $\overline{C^2} = \dfrac{c_1^{\ 2} + c_2^{\ 2} + c_3^{\ 2} + ... + c_N^{\ 2}}{N}$

கதிவர்க்க இடைமூலம் $= \sqrt{\overline{C^2}}$

கதிவர்க்க இடை $\overline{C^2}$ ஆனது வெப்பநிலையில் சார்ந்துள்ளதனைக் காட்ட பொருத்தமான சமன்பாட்டினைப் பெறுவதற்கு மூலக்கூற்று இயக்கச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்த முடியும்.

V கனவளவில் N எண்ணிக்கையுடைய துணிக்கைகளுக்குரிய அமுக்கம், $P = \dfrac{mN\overline{C^2}}{3\,V}$ என

நாம் அறிந்துள்ளமையினால் $PV = \dfrac{mN\overline{C^2}}{3}$ என நாம் எழுத முடியும்.

$N = nN_A$, ஆதலால் இங்கு N_A அவகாதரோ மாதிரி, n என்பது மூல்களின் எண்ணிக்கை.

$$PV = \frac{1}{3} mnN_A\overline{C^2}$$

$M = m\,N_A$, ஆதலால், மேற்படி சமன்பாட்டினை மீள்அமைக்கும்போது (M ஆனது மூலர்த்திணிவு)

$$PV = \frac{1}{3} nM\overline{C^2}$$

இலட்சிய வாயுச்சமன்பாடு $PV = nRT$ மேற்படி சமன்பாட்டினை பிரதியிடும்போது,

$$nRT = \frac{1}{3} nM\overline{C^2}$$

$$\overline{C^2} = \frac{3RT}{M}$$

அத்துடன் கதிவர்க்கஇடைமூலத்தை நாம் பின்வருமாறு எழுதமுடியும்.

$$\boxed{\sqrt{\overline{C^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}}$$

உதாரணம் 1.11

25 ^{0}C இல் H_2(g) மற்றும் N_2(g) இன் மூல் இடைவர்க்கக் கதியைக் கணிக்குக.

விடை:

$T = 25\ ^oC = 298$ K

$M(H_2) = 2.0$ g mol^{-1} = 0.002 kg mol^{-1}

$M(N_2) = 28.0$ g mol^{-1} = 0.028 kg mol^{-1}

$R = 8.314$ J K^{-1} mol^{-1}

H_2(g) இற்கு,

$$\sqrt{\overline{C^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \text{ ஐ பிரதியிட } = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{0.002 \text{ kg mol}^{-1}}} = 1927.8 \text{ m s}^{-1}$$

N_2(g) இற்கு,

$$\sqrt{\overline{C^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \text{ ஐ பிரதியிட } = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{0.002 \text{ kg mol}^{-1}}} = 515.2 \text{ m s}^{-1}$$

மேற்படி உதாரணத்திலிருந்து தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையில் ஒரே இயக்கசக்தியுடைய விரைவாக அசையும் பாரம் குறைந்த மூலக்கூறுகளை விடப் பாரம் கூடிய மூலக்கூறுகள் மெதுவாக அசைகின்றன என நாம் கூற முடியும். இவ்வியக்கசக்தியானது நேரடியாக வெப்பநிலையுடன் தொடர்புடையது. அத்துடன் மூலக்கூற்று இயக்கக் கொள்கையில் சமன்பாட்டிலிருந்து பின்வருமாறு நிரூபிக்க முடியும்.

$PV = \dfrac{mN\overline{C^2}}{3}$ என நாம் அறிந்துள்ளோம்.

இதனை 2 ஆல் பெருக்கி 2 ஆல் வகுத்தால்,

$$PV = \frac{mN\overline{C^2}}{3} = \frac{2N}{3}\left(\frac{1}{2}m\overline{C^2}\right) = RT$$

$$N\left(\frac{1}{2}m\overline{C^2}\right) = \frac{3}{2}RT$$

$$\left(\frac{1}{2}m\overline{C^2}\right) = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N}\right)T = \frac{3}{2}(k_B)T$$

இங்கு $k_B =$ போற்சுமன் மாறிலியாகும்.

அத்துடன் $\left(\frac{1}{2}m\overline{C^2}\right)$ என்பது இயக்கசக்தி (KE) என எழுதமுடியும்.

அத்துடன், ஒரு மூலக்கூறிற்கு $KE = \frac{3}{2}k_B T$

$$KE = \frac{3}{2}(k_B)T\ N_A$$

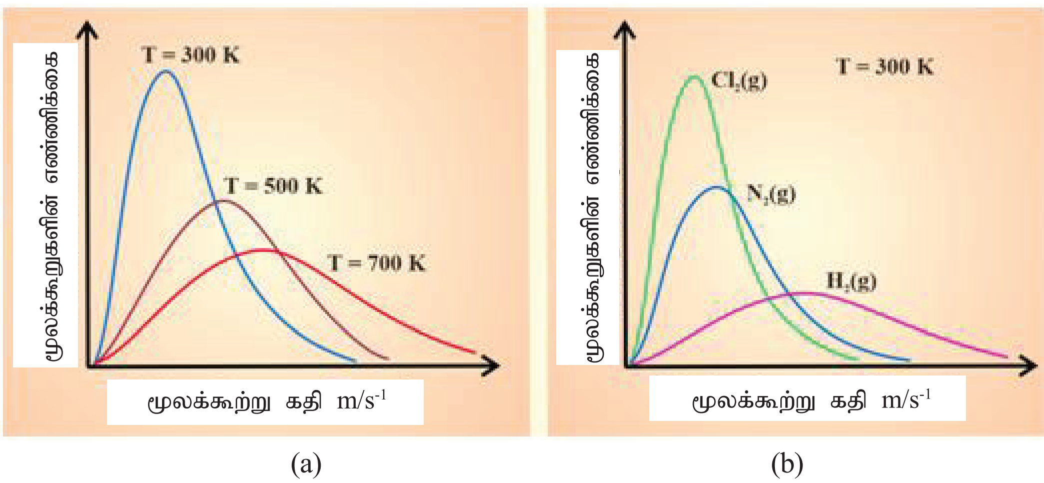
$$KE = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N_A}\right)T\ N_A$$

ஒரு மூலுக்கு $KE = \frac{3}{2}RT$

இயக்கசக்தியானது கெல்வின் வெப்பநிலையில் மட்டும் தங்கியுள்ளது என நிரூபிக்கின்றது.

1.4.4 மக்சுவெல் போற்சுமன் பரம்பல்

இருந்தபோதும், மேற்படி உதாரணத்திலிருந்து N_2 மூலக்கூற்றின் வேகம் $515\ m\ s^{-1}$ என எம்மால் கணிக்கப்பட்டாலும், எல்லா N_2 மூலக்கூறுகளும் இவ் வேகத்துடன் பயணிக்கின்றன என்பதில்லை. இதுபோன்று மூலக்கூறுகள் நேர்கோட்டுத் திசையில் அசைகின்றன. இந்த இயக்கம் காவிக் கணியமாகும். இது போன்ற தொடர்பினால் மூலக்கூற்றுக் கதி விபரிக்கப்படும். இங்கு கதிப் பரம்பல் பூச்சியத்திலிருந்து $515\ m\ s^{-1}$ இற்கு மேலாகக் கருதப்படும் பெறுமானம் வரை இது மாறுபடும். இது ஏனெனில் தனி மூலக்கூறுகள் மோதுகையடையும் சக்தியை பரிமாறிக் கொள்ளும். அவற்றின் கதி மாறுபடும். உரு 1.6 இல் காட்டப்பட்டவாறு குறித்த கதியுடன் இயங்கும் மூலக்கூறுகளின் பின்னத்துடன் கதிப்பரம்பல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இது **மக்சுவெல் - போற்சுமன் கதிப் பரம்பல்** என அழைக்கப்படும்.



உரு 1.6 (a) வெவ்வேறு வெப்பநிலையில் நைதரசன் வாயுவிற்கு மக்சுவெல் - போற்சுமன் கதிப்பரம்பல்
(b) 300 K இல் மூன்று வாயுக்களுக்கு கதிப்பரம்பல்

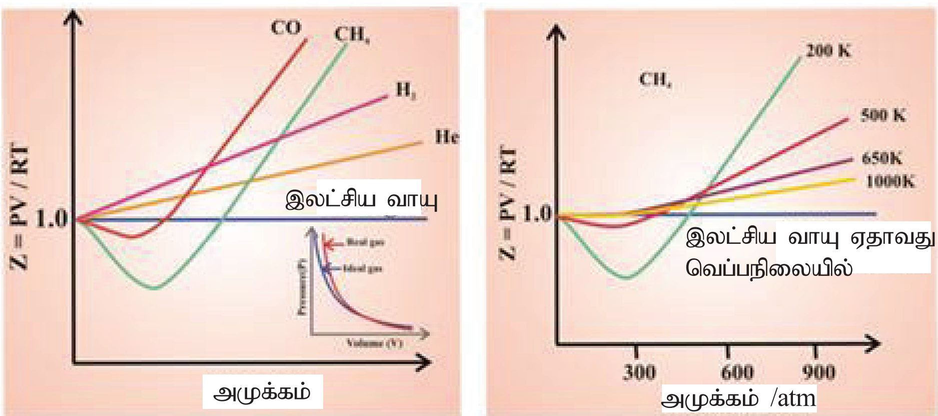
1.5 மெய்வாயுகட்குப் பிரயோகிப்பதற்காக இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டிற்கான திருத்தங்கள்.

வாயுவிதிகள், மூலக்கூற்று இயக்கவியல் கொள்கைகட்கான பிரதான கருதுகோள் , வாயு அவத்தை மூலக்கூறுகள் தமக்குள் கவர்ச்சிகளால் அல்லது தள்ளுகைகளால் இடைத்தாக்கமற்றன என்பதாகும். கொள்கலத்தின் கனவளவுடன் ஒப்பிடும்போது வாயு மூலக்கூறுகளின் கனவளவு புறக்கணிக்கத்தக்கது என்பது மற்றைய கருதுகோளாகும். இருந்தபோதும் மெய்வாயுக்களையும் உள்ளடக்கிய கணிப்புகட்கு வாயுவிதிகளைப் பயன்படுத்திய போதும் வாயு அவத்தையில் மூலக்கூறுகள் இடையே இடை மூலக்கூற்று விசைகள் உண்டு என்ற உண்மையும் உண்டு. இல்லாவிட்டால் உதாரணமாக வாயுக்கள் திரவமாக முடியாது. ஒரு மூல் மூலக்கூறுகள் கருதப்படும்போது பின்வருமாறு வெளிப்படுத்தப்படும் அமுக்கப்படும் தகவுக் காரணி (z) ஆனது இலட்சிய வாயுக்களிற்கு ஒன்றிற்கு சமமாகும். ($z = 1$)

$$z = \frac{PV}{nRT}$$

மெய்வாயுகட்குப் பரிசோதனை ரீதியான தரவுகளால் பெற்றுக் கொள்ளப்படும் z இன் பெறுமானம் ஒன்று அல்ல.

$PV = RT$ என ஒரு மூல் இலட்சிய வாயுவிற்கு எழுத முடியும். மாற்று வழியில் கூறுவதாயின் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் $\frac{PV}{RT} = 1$ என முடிவாகும். இலட்சிய வாயுக்களில் சில நடத்தையில் இருந்து மெய்வாயுக்கள் குறிப்பிடத்தக்க விலகலை உண்மையில் வெளிக்காட்டுகின்றன. குறித்த அளவு $z = \frac{PV}{RT}$ ஆனது அமுக்கபடு தன்மையின் அளவு, அமுக்கப்படுகாரணி, அமுக்கப்படுகுணகம் என அழைக்கப்படும். இது விலகலை அளவிடப் பயன்படும் கனியமாகும். உதாரணமாக, மாறா வெப்பநிலையில் ஒரு மூல் இலட்சிய வாயுவிற்கு, அமுக்கத்துடன் z இன் கற்கை அல்லது வேறுபாட்டை பகுப்பாய்ந்தால் இங்கு PV ஒரு மாறிலி (போயில் விதி) மற்றும் P எதிர் Z வரைபு எல்லா அமுக்கங்களிலும் x- அச்சிற்கு (அமுக்க அச்சிற்கு) சமாந்தரமான நேர்கோடாகும். உரு 1.7(a) இல் 273 K இல் பல வாயுக்களுக்கு மற்றும் உரு 1.7(b) வெவ்வேறு வெப்பநிலையில் ஒரு வாயுவிற்கு வரையப்பட்டுள்ளன.



(a) (b)

உரு 1.7 (a) மாறா வெப்பநிலையில் அமுக்கத்துடன் அமுக்கப்படுதன்மையின் (Z) மாறல் வரைபு (a) இனுள் உள்ள சிறிய வரைபு இலட்சிய வாயுவிற்கும் மெய்வாயுவிற்கும் போயில் விதிக்கான வரைபு.

(b) CH_4 வாயுவின் அமுக்கத்துடன் அமுக்கப்படுதன்மையின் மாறல் வெவ்வேறு வெப்பநிலைகள்

உரு 1.7 (a) இல் காட்டப்பட்டுள்ள வரைபுகளிலிருந்து மாறா வெப்பநிலையில் மெய்வாயுக் களுக்கான *PV/RT Vs P* (*z Vs P*) வரைபுகள் *x*-அச்சிற்கு (அமுக்கம்) சமாந்தரமான ஒரு நேர்கோடு அல்ல எனச் சுலபமாகக் காணலாம். அங்கு இலட்சிய நடத்தையிலிருந்து குறிப்பிடத்தக்க விலகல் காணப்படுகின்றது. வெவ்வேறு வகை மெய்வாயுக்களிற்கு இருவகையான வளைவுகள் விளைவாகின. H_2 இற்கும் ஹீலியத்திற்குமான வளைவுகளில் அமுக்கம் அதிகரிக்க *z* இன் பெறுமானம் அதிகரிக்கும். இரண்டாவது வகை வளைவு காபன்மொனோட்சைட் (CO) மற்றும் மெதேன் (CH_4) போன்ற வாயுக்களில் காணப்படுகின்றது. இந்த வரைபுகளில் முதலில் இலட்சிய நடத்தையிலிருந்து ஒரு எதிர் விலகல் காணப்படுகின்றது. அடுத்து அதிகரிப்புடன் *z* பெறுமானம் குறைவடைந்து ஒரு வாயுவின் மிகக் குறைந்த ஒரு பெறுமானத்தையடையும். அதன்பின் அது அதிகரிக்கத்தொடங்கி இலட்சிய வாயுவிற்கான புள்ளியைத் தாண்டித் தொடர்ந்து நேர்விலகலைக் காட்டியவண்ணம் இவ்வதானிப்புகளில் இருந்து மெய்வாயுக்கள் எல்லா நிபந்தனைகளின் கீழும் இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டைப் பின்பற்றுவதில்லை எனக் கண்டறியலாம்.

இலட்சிய நடத்தையிலிருந்தான இவ்விலகலானது உரு 1.7 (a) இன் ஒரு உட்கூறாக வரையப்படும். அமுக்கம் எதிர் கனவளவு வரைவினைக் கருதுவதின் மூலம் விளங்கிக்கொள்ளப்படலாம். அவ்வரைபில் மெய்வாயுவொன்றின் அமுக்கம் எதிர் கனவளவு தரவு கொள்கையளவில் கணிக்கப்பட்டவற்றுடன் ஒப்பிடப்படுகின்றது. இவ்வரைபே Boyle விதியின் வரைபு (இலட்சியவாயு வொன்றினது) என நாம் அறிந்துள்ளதோடு மெய்வாயு அதே நடத்தையைப் பின்பற்றினால் இரு வரைபுகளும் ஒருங்கிணையும் எனவும் அறிவோம். மிக உயர் அமுக்கத்தில் அளக்கப்பட்ட கனவளவு கணிக்கப்பட்ட கனவளவை விடவும் கூடியது எனவும் தாழ் அமுக்கங்களில் அளக்கப்பட்ட மற்றும் கணிக்கப்பட்ட கனவளவுகள் ஒன்றுக்கொன்று நெருக்கமாக அமையும் என்பதும் மிகத் தெளிவு. மேலும் இது தாழ்அமுக்க நிபந்தனைகள் இலட்சிய நடத்தையைச் சாதகமாக்கு கின்றன எனவும் காட்டுகின்றது. கனவளவு அதிகரிப்புடன் வாயுக்கள் இலட்சிய நடத்தையைக் காட்டுவதால்,கொள்கலனின் கனவளவுடன் ஒப்பிடும்போது மூலக்கூறுகளின் கனவளவு புறக்கணிக்கப் படலாம். வேறுவிதமாகக் கூறின் அமுக்கம் மிகக்குறைவாக உள்ளபோது வாயுவின் நடத்தை கூடியளவு இலட்சிய நடத்தையாகின்றது. மற்றும் அது வாயுவின் இயல்பிலும் வெப்பநிலையிலும் தங்கியுள்ளது.

மேலும் இம்மெய்வாயுவின் நடத்தையை உயர் அமுக்கங்களில் மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாகும் போது மூலக்கூறுகளின் வரையறுத்த அளவுகளால் தோற்றுவிக்கப்படும் மூலக்கூற்று இடைத்தாக்கங்களின், மற்றும் தள்ளுகைகளின் சேர்க்கையாக வெளிப்படுத்தப்படலாம். தாழ் அமுக்கங்களில் ஆனால் இன்னமும் இலட்சியநடத்தைக்குரிய நிலையில் மூலக்கூற்றிடைக் கவர்ச்சிகளின் தாழ்மூலர்க்கனவளவை விளைவிக்கின்றன. மற்றும் அமுக்கக்காரணி 1 ஐ விடக் குறைவு. ($z<1$) போதுமான உயர் அமுக்கங்களில் மூலக்கூறுகள் நெருக்கமடைவதுடன் மூலக்கூறின் மூலர்க்கனவளவு அது ஒரு புள்ளித்திணிவாக இருக்கும்போதுள்ள நிலையுடன் ஒப்பிடும்போது அதிகரிக்கும். உயர் வெப்பநிலையில் உரு 1.7 (b) மூலக்கூற்றிடைக் கவர்ச்சிகள் குறைவதோடு *PV* காரணி அதிகரித்து *z* பெறுமானங்களை 1 இலும் அதிகரிக்கும். ($z > 1$) எனினும், இலட்சியக் கோட்டிலிருந்தான விலகலானது உயர்வெப்பநிலை இலட்சியத்தன்மையை

ஓரளவிற்குச் சாதகமாக்கும் எனக் காட்டும் வகையில் குறைவாக உள்ளது. ஆதலால் மிகத் தாழ் அமுக்கங்களும் உயர் வெப்பநிலைகளும் மெய்வாயுக்களின் இலட்சிய நடத்தைக்குச் சாதகமான நிபந்தனைகள் என நாம் கூறலாம்.

தரப்பட்ட ஒரு வெப்பநிலையிலும் அமுக்கத்திலும் மூலர்க்கனவளவிலுள்ள வேறுபாடுகளைக் கருதுவதன் மூலம் மெய்வாயுவின் இந்த நடத்தையை இலட்சிய வாயுவுடன் ஒப்பிட்டால் அமுக்கப்படும் தன்மைக்காரணி z இன் தொடர்பு விளங்கிக் கொள்ளப்படலாம். ஒரு மூல் மெய்வாயு கனவளவு V_{real} ஐ கொண்டுள்ளதாயும் இலட்சியவாயுவிற்கு அது V_{ideal} எனவும் கருதுக. ஆதலால் $Z = \dfrac{PV_{real}}{RT}$ என எழுதலாம்.

அதே நிபந்தனையில் அவ்வாயு இலட்சிய நடத்தையைக் காட்டினால் $V_{ideal} = \dfrac{RT}{P}$

இதனை முதலாவது சமன்பாட்டில் பிரதியிட $Z = \dfrac{V_{real}}{V_{ideal}}$

ஆகவே அமுக்கப்படுதன்மைக் காரணி z ஆனது ஒரு வாயுவின் உண்மை மூலர்க்கனவளவிற்கும் அவ்வெப்பநிலையிலும் அமுக்கத்திலும் அவ்வாயு இலட்சிய வாயு நடத்தையைக் காட்டும்போது அதன் மூலர்க்கனவளவிற்குமான விகிதம் ஆகும் எனக்காணலாம்.

இப்பரிசோதனையின் அடிப்படையில் மெய்வாயுக்கள் எல்லா நிபந்தனைகளிலும் பொயிலின் விதி, சாளஸ்சின் விதி மற்றும் அவகாதரோவின் விதிகளைச் சரியாகப் பின்பற்றுவதில்லை எனக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது.

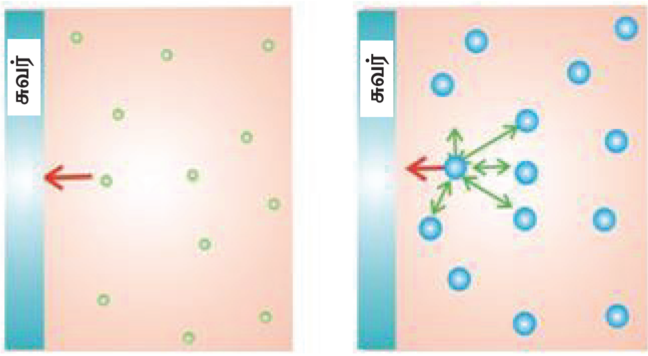
முதலாவதிற்கு நாம் மூலக்கூற்று இயக்கவியல் கொள்கையில் மேற்கொள்ளப்பட்ட கருதுகோள் களைப் பயன்படுத்தலாம். இங்கு ஒரு வாயுவின் மூலக்கூறுகளிற்கு இடையே கவர்ச்சிவிசை இல்லை மற்றும் வாயுவினால் அடைக்கப்பட்ட இடத்துடன் ஒப்பிடும்போது ஒரு வாயு மூலக்கூறின் கனவளவு புறக்கணிக்கத்தக்க அளவு சிறியது எனக் கருதப்படுகிறது.

வாயு மூலக்கூறுகளிடையே இடைத்தாக்கங்கள் இல்லாவிடின் வாயு ஒருபோதும் திரவமாகாது. எவ்வாறெனினும் குளிர்தலின்போதும் அமுக்கப்படும்போதும் வாயுக்கள் திரமாகும் என நாம் அறிவோம். வாயுக்கள் குளிரப்படும்போதும் அமுக்கப்படும்போதும் வாயு மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாகித் திரவங்களைத் தோற்றுவிக்கும். ஒரு வாயு மூலக்கூறின் கனவளவு புறக்கணிக்கத் தக்கது எனின் உண்மை வாயுவினது அமுக்கம் எதிர் கனவளவு வரைபானது இலட்சியவாயுவின துடன் ஒருங்கிணையவேண்டும். ஆகவே உண்மை வாயுக்கள் இலட்சிய நடத்தையிலிருந்து விலகுகின்றன.

1.5.1 வந்தர்வாலுசுவின் சமன்பாடு

இவ்வலகின் ஆரம்பத்தில் இலட்சிய வாயு விதி $PV=nRT$ எனத் தெரிந்த நிலைச் சமன்பாடு என அறியப்படும். அளக்கப்படக்கூடிய மாறிகள் P, V, T மற்றும் n உடன் கூடிய வாயுக்களின் நடத்தையை விளங்கிக்கொள்ளப் பயன்படுத்தப்பட்டது. மேற்படி விளக்கங்களிலிருந்து மெய் வாயுக்களின் மூலக்கூறுகள் மத்தியிலுள்ள இடைத் தாக்கங்கள் காரணமாக இலட்சியவாயு விதிகளிலிருந்து விலககலைக் காட்டுகின்றன என விளங்கிக் கொள்ளலாம். ஆகவே மெய் வாயுக்களின் நடத்தையை விபரிக்க இன்னோர் வகையான நிலைச்சமன்பாடுகள் அவசியம். ஏனெனில் அவற்றின் அளக்கப்பட்ட அமுக்கங்கள் மற்றும் கனவளவுகள் இலட்சிய வாயுவிற்கு உரிய பெறுமானமாக இருக்காது.

உயர் அமுக்கங்களில் வாயுக்களின் மூலக்கூறுகள் மிக நெருக்கமானவை மற்றும் மூலக்கூற்று இடைத்தாக்கங்கள் தொழிற்படத் தொடங்கும். ஆகவே உயர் அமுக்கத்தில் மூலக்கூறுகள் கொள்கலத்தின் சுவருடன் முழுவேகத்துடன் அடிக்கமுடியாது. ஏனெனில் இம்மூலக்கூற்றுக் கவர்ச்சி விசைகள் காரணமாக அவை ஏனைய மூலக்கூறுகளால் பின்னிழுக்கப்படும். (இந்நடத்தை மீதான ஒரு வரிப்படம் உரு 1.8 இலட்சிய வாயுவுடனான ஒப்பீட்டில் காட்டப்பட்டுள்ளது.) இது மூலக்கூறுகளால் கொள்கலன் சுவரில் செலுத்தப்படும் அமுக்கத்தை விட மெய்வாயுவால் செலுத்தப்படும் அமுக்கம் குறைவானது.



(a) (b)

உரு 1.8 சுவர் மீதான மோதுகையின் ஒப்பீடு
(a) இலட்சிய வாயு மூலக்கூறு (b) மெய் வாயு மூலக்கூறு

மூலக்கூறுகளின் மோதுகையில் மெய் வாயு மூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான கவர்ச்சியால் அமுக்கக் குறைவு ஏற்படுவது காட்டப்பட்டுள்ளது.

தரப்பட்ட ஒரு நேரத்தில் சுவருடனான ஒரு மோதல் எண்ணிக்கை வாயுவின் அடர்த்திக்கு நேர்விகிதசமனாவதால் அமுக்கத்தின் திருத்தக்காரணி வாயுவின் அடர்த்தி வர்க்கத்திற்கு நேர்விகித சமன் அல்லது கனவளவின் வர்க்கத்திற்கு நேர்மாறு விகிதசமன். அதனால் திருத்தக்காரணி $\frac{an^2}{v^2}$ என எழுதப்படலாம்.

இங்கு a கவர்ச்சி விசைகளின் பருமன் தொடர்பான மாறிலி மற்றும் வெப்பநிலை மற்றும் அமுக்கத்தில் தங்கியிராது. n உம் v உம் முறையே வாயுமூல்கள் மற்றும் கொள்கலத்திள் கனவளவு. ஆகவே இந்நிபந்தனையின் கீழ் தொகுதியின் அமுக்கம் பின்வரும் வெளிப்பாட்டால் தரப்படும்.

$$P_{ideal} = P_{real} + \frac{an^2}{V^2}$$

உயர் அமுக்கத்தில் மூலக்கூறுகள் ஏறக்குறைய தொடுகையில் இருப்பதால் குறுகிய வீச்சுத் தள்ளுகை விசைகள் மூலக்கூறுகளை சிறிய கோணங்களாக நடக்கவைக்கிறது. அதனால் மூலக்கூறுகளால் நிரப்பப்பட்ட ஒரு குறிபிட்டத்தகு கனவளவைவிளைவிக்கிறது. இப்போது இலட்சியக் கனவளவை அளக்கப்பட்ட கனவளவை விடக் குறைவாக இருக்கவேண்டும். ஏனெனில் கனவளவு v இல் அளப்பதற்குப் பதில் அவை இப்போது ஒரு பயனுள்ள கனவளவு $(v\text{-}nb)$ இற்கு வரையறுக்கப்பட்டுள்ளன.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

வந்தர்வாலுசு சமன்பாடு என அழைக்கப்படுவதுடன் a யும் b யும் **வந்தர்வாலுசு மாறிலிகள்** எனவும் அழைக்கப்படும். நாம் இச்சமன்பாட்டை ஒரு மூல் மெய்வாயுவிற்கு எழுதினால் அது பின்வருவதை எடுக்கும்.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

1.5.2 அவதி வெப்பநிலையும் வாயுக்களின் திரவமாக்கலும்

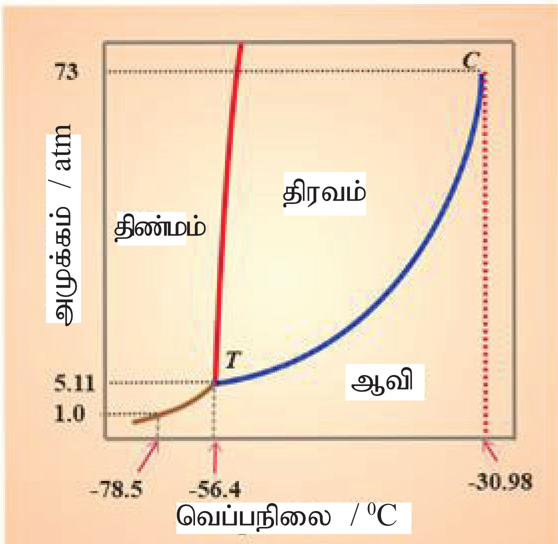
அத்தியாயத்தின் தொடக்கத்தில் ஒரு குறித்த பௌதிகநிலையைப் பேணுவதில் மூலக்கூற்றிடை விசைகளின் முக்கியத்துவத்தின் அளவு பற்றிக் கலந்துரையாடினோம். சடமானது தேவைக்கேற்ப மூலக்கூற்றிடைத் தூரங்களை மாற்றுவதற்கான வெப்பம் அல்லது குளிர்வித்தல் என்பவற்றினூடாக பௌதிக நிலைகளுக்கிடையே இடைமாற்றப்படலாம்.

உதாரணத்திற்கு, நாம் ஒரு வாயுவின் திரவமாக்கல் குளிர்வித்தல் மற்றும் அமுக்கத்தினூடாக நிகழப்படலாம் என நினைப்போம். இது ஓரளவிற்குச் சரியாயினும் எமக்கு மெய்வாயுக்களின் அவத்தை மாற்றங்கள் தொடர்பாக அவற்றின் நடத்தை பற்றிய மேலும் கருத்துக்கள் தேவை.

குறிப்பு: *அலகு 12 இல் கலந்துரையாடப்படும். தலைப்புக்களில் ஒன்று மற்றும் ஒரு சிறிய விபரிப்பு இவ்வத்தியாயத்தில் கலந்துரையாடப்படும். ஏனெனில் வாயுக்களின் திரவமாதலுக்குத் தேவையான நிபந்தனைகள் பற்றிய அடிப்படைக் கருத்துக்களைக் கொண்டிருக்கவேண்டியது அவசியமானது.*

உதாரணத்திற்குக் காபனீரொட்சைட் அத்தகைய அமுக்கம், வெப்பநிலை மற்றும் கனவளவு தொடர்புகள் மீதான தகவல்கள் அறியப்பட்டுள்ளன. இங்கு அமுக்கம் மற்றும் வெப்பநிலையிலான வேறுபாடுகளில் தங்கியிருந்து காபனீரொட்சைட் ஒரு வாயுவாக ஒரு திரவமாக மற்றும் ஒரு திண்மமாகத் தொழிற்பட முடியும் எனக் கண்டறியப்பட்டது.

உயர் வெப்பநிலை இலட்சிய வாயு நடத்தைக்கு சாதகமானது மற்றும் ஒரு வாயு மிக உயர் வெப்பநிலையிலும் திரவமாக்கப்பட முடியாது. காபனீரொட்சைட்டைக் கருதுவோம் எனில், உயர் வெப்பநிலையில் இது வாயுவாக வெளிப்படும். அமுக்கம் 73 atm இலும் குறைவாக உள்ள போது 30.98 ^{0}C (304.2 K) இல் திரவமாகத் தொடங்கும். வெப்பநிலை 30.98 ^{0}C ஆனது காபனீரொட்சைட்டின் **அவதி வெப்பநிலை** (***T*** **C**) என அழைக்கப்படும். காபனீரொட்சைட்டை திரவ நிலையில் அவதானிக்கக்கூடிய உயர் வெப்பநிலை இதுவாகும். இதனிலும் கூடிய வெப்பநிலையில் இது வாயு நிலையில் மட்டும் காணப்படும். எனவே அவதி வெப்பநிலையை நாம் பின்வருமாறு வரையறை செய்யலாம். ஒரு பதார்த்தத்தின் அவதி வெப்பநிலை எனப்படுவது அவ்வெப்பநிலையில் அல்லது அதனிலும் உயர்வான வெப்பநிலையில் ஆவிப் பதார்த்தத்தை எவ்வளவு உயர் அமுக்கத்தைப் பிரயோகித்தும் அதனைத் திரவமாக மாற்ற முடியாத அவதி வெப்பநிலையில் ஆவி ஒன்றைத் திரவமாக மாற்றத் தேவையான அமுக்கம் **அவதி அமுக்கம்** எனப்படும்.



உரு 1.9 CO_2 இன் அவத்தை வரைபடம்

அட்டவணை 1.3 சமன்பாடுகளின் தொகுப்பு

வாயுவிதி	சமன்பாடு	மாறிலிகளாக வைக்கப்படும் பரமானங்கள் (parameters)
இலட்சிய வாயுவிதி	$PV = nRT$	இல்லை
பொயில் விதி	$P = \frac{k}{V}$	n உம் T உம்
சாள்ஸ் விதி	$V = kT$	n உம் P உம்
அவகாதரோ விதி	$V_A = V_B$ எனின் $N_A = N_B$ ஆகும்.	P உம் T உம்
மூலக்கூற்று இயக்க சமன்பாடு	$PV = \frac{1}{3} mN\overline{C^2}$	
சராசரிக் கதி	$\bar{C} = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + ... + c_N}{N}$	
கதிவர்க்க இடை	$\overline{C^2} = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 .... + c_N^2)}{N}$	
கதிவர்க்க இடை	$\overline{C^2} = \frac{3RT}{M}$	
தாற்றனின் பகுதியமுக்கவிதி	$P_A = X_A P_T$ $P_T = P_A + P_B + P_C$	
அமுக்கப்படும் தகவுக்காரணி	$z = \frac{PV}{RT}$	ஒரு மூல் வாயுவிற்கு
வந்தர்வாலுசு சமன்பாடு	$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	

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
- தன்வெப்பக்கொள்ளளவும் வெப்பக்கொள்ளளவும்

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 மாற்றம் ΔH_{sol}^θ
- நியம நீரேற்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{hyd}^θ
- நியம கரைசலாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் $\Delta H_{dissolution}^\theta$
- நியம பதங்கமாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{sub}^θ
- நியம ஆவியாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{evap}^θ
- நியம உருகல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{fus}^θ
- நியம அணுவாதல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{at}^θ
- நியம முதலாம் அயனாக்க வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{IE1}^θ
- நியம இலத்திரன் ஏற்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_{EG}^θ
- அயன்சேர்வையொன்றின் நியம சாலக வெப்ப வுள்ளுறை மாற்றம் ΔH_L^θ

2.2.5 $\Delta H(\Delta H^\theta)$: ஐ நேராக இல்லாத முறையில் துணிதல் - எசுவின் விதி
- தாக்கங்களின் நியம தாக்க வெப்ப வுள்ளுறை

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

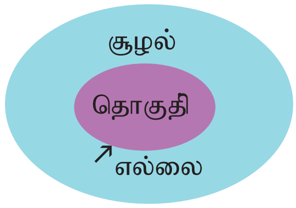
சடப்பொருளின் ஏதாவதொரு பகுதி அல்லது அகிலத்திலிருந்து கற்றாய்வதற்காகப் பிரித்தெடுக்கப்பட்ட பகுதி வெப்ப இரசாயனத் தொகுதி என வரையறுக்கப்படும். (அல்லது கற்றலுக்கு உட்படுத்தப்பட்ட பொருள், தொகுதி என எளிதாக வரையறுக்கப்படும்)

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)**

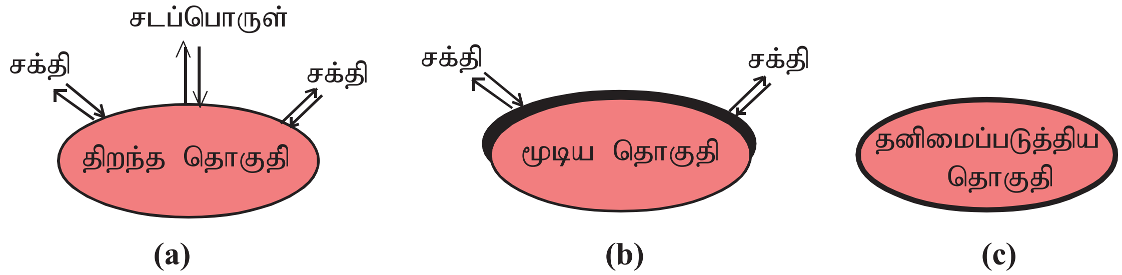
  ஒரு தொகுதி சக்தியையும், சடப்பொருளையும் / திணிவையும் சூழலுடன் பரிமாற்றும் ஆயின் அது திறந்த தொகுதி எனப்படும். உதாரணமாக உப்பு நீர்க் கரைசலைக் கொண்ட திறந்த போத்தல் திறந்த தொகுதியைப் பிரதிநிதித்துவப்படுத்தும். இங்கு சடப்பொருள் அல்லது வெப்பம் ஒரே நேரத்தில் அல்லது தனித்தனியாக தொகுதியிலிருந்து சூழலுக்கு அல்லது 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 சமநிலை யிலிருக்கும்போது 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 பௌதிக நிலைகள் ஒரே மாதிரியாகவும் (சீரானதாகவும்) இருந்தால் அத்தொகுதி ஏகவினமான தொகுதியாகும். உதாரணமாக வாயுக்களின் கலவை, முற்றாகக் கலக்கும் தகவுள்ள திரவங்களின் கலவை ஏனையவை. ஒரு தொகுதியிலுள்ள உள்ளடக்கங்கள் யாவும் ஒரே பௌதிகநிலையில் 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 பரிமாணங் களைக் 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 அமுக்கம், 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 $m_1 g, m_2 g, m_3 g$ கலக்கப்பட்டால் அவ்விளைவுத் தொகுதியின் மொத்தத் திணிவு அதே வெப்ப அமுக்க நிலையில் $m_1 g + m_2 g, + m_3 g$ 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^3ற்கு (அதாவது ஒரு அலகிற்கு) கூறப்படும் பொழுது அவ்விரிவியல்பு செறிவியல்பாக 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 எப்பௌதிக நிலையில் உள்ளதெனக் குறிப்பாகக் கூறலாம். உதாரணமாக வாயு நிலையில் உள்ள ஒரு சடப்பொருள் அமுக்கம் 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 (intial state)

ஒரு தொகுதியின் தொடக்கநிலையானது அத்தொகுதி சூழலுடன் எவ்வித இடைத்தாக்கதிற்கும் 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 அமுக்கம் P^0 ஐ மாற்றேற்று அமுக்கமாக குறிக்கப்படுவது அவசியம். ஒரு தரப்பட்ட பிரயோகத்திலும் நியம அமுக்கம் 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 அமுக்கத்தில் தரப்பட்ட வெப்பநிலையில் (500 K). நியம நிபந்தனைகளை அப்பரிமாணத்திற்குரிய குறியீட்டில் மேல் எழுத்து 'θ' சேர்ப்பதன் மூலம் குறிப்பிடப்படுகின்றன. (ΔH^{θ}, ΔG^{θ}, ΔS^{θ} 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 நிலையிலுருந்து இறுதிநிலைக்கு மாற்றமடையும்பொழுது அம்மாற்றம் சிறிய படிமுறைகளினூடாக மிக மெதுவாக நிகழ்த்தும்போது மீளும்தன்மை 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 அமுக்க நிபந்தனைகளில் நடைபெறுகின்றன அல்லது நடத்தப்படுகின்றன. பொதுவாக ஆய்வு கூடத்தில் தாக்கங்களைச் சூழலுக்குத் திறந்த குடுவைகளிலும் முகவைகளிலும், பரிசோதனைக் குழாய்களிலும் நடாத்தும் பொழுது அங்கு தொழிற்படும் அமுக்கம் அண்ணளவாக ஒரு வளிமண்டல அமுக்கமாகும். ($1atm \simeq 10^5 Pa$) மாறா அமுக்கச் செயன்முறைகளில் தொகுதியினுள்ளும் வெளியேயும் ஏற்படும் வெப்பப்பாய்ச்சலைச் (heat flow) கணியப்பகுத்துவதற்கு இரசாயனவியலாளர் (என்தல்பி) வெப்ப உள்ளுறை என்னும் இயல்பை (property) உபயோகிக்கின்றனர். இது H என்னும் குறியீட்டினால் குறிக்கப்படும். மாறா அமுக்கத்தில் 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 அமுக்கத்தில் வெப்பத்திற்குச் (q) சமமாக இருப்பதால் நாம் வெப்ப மாற்றத்திற்கான அளவீடுகளைக் கருத்திற் கொள்ளலாம். ஆய்வுகூடத்தில் பௌதிக, இரசாயனச் செயன்முறைகளில் ஏற்படும் வெப்பமாற்றங்கள் கலோரிமானி கொண்டு அளவிடப்படுகிறது. இத்தேவைகளுக்காக வடிவமைக்கப்பட்ட மூடிய கொள்கலன் கலோரிமானி 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 $4.184 J\, g^{-1}\, {}^0C^{-1}$, அத்துடன் 100.0 g நீரின் வெப்பக் கொள்ளளவு $(100.0 g)(4.184 Jg^{-1}C^{-1}) = 418.4 J\, {}^0C^{-1}$ தன்வெப்பத்தின் அலகு $Jg^{-1}C^{-1}$ (அல்லது $Jg^{-1}K^{-1}$) வெப்பக் கொள்ளளவின் அலகு $J\, {}^0C^{-1}$ (அல்லது JK^{-1}) என்பதைக் கவனத்திற் கொள்க.

தன்வெப்பமும், பதார்த்தத்தின் அளவும் தெரிந்திருப்பின் மாதிரியின் வெப்பநிலைமாற்றம் Δt [வெப்பநிலை ${}^0C$] அல்லது ΔT (வெப்பநிலை K) செயன்முறையின் போது உறிஞ்சப்பட்ட அல்லது வெளிவிடப்பட்ட வெப்பத்தின் அளவைப் பின்வரும் சமன்பாடு கொண்டு கணிக்கலாம்.

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

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 உள்ளுறை மாற்றங்களும் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றங்களும்

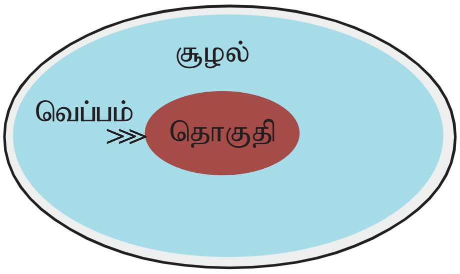
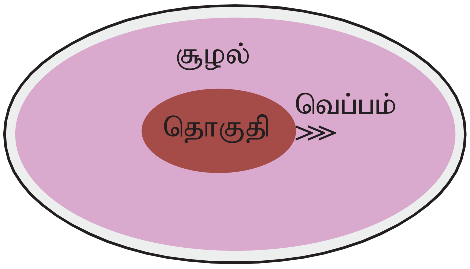
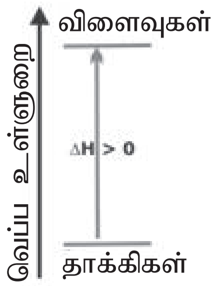
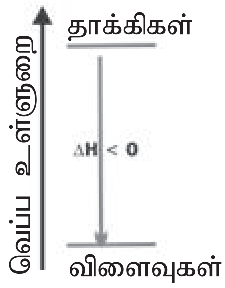
ΔH எடுத்துச் சொல்வது ஒரு தாக்கத்தின்போது மாறா அமுக்கத்தில் உறிஞ்சப்படும் அல்லது வெளிவிடப்படும் வெப்பத்தின் அளவாகும். ஒரு தாக்கத்தின் வெப்பஉள்ளுறை நேர் அல்லது மறைப் பெறுமானமுடையது என்பது அச்செயன்முறையில் தங்கியுள்ளது. ஒரு தாக்கத்தின் பொழுது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் அத்தொகுதியில் உள்ள பதார்த்தத்தின்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

2.2.1 புறவெப்ப, அகவெப்பச் செயன்முறைகள்

வெப்ப இயக்கச் செயன்முறை ஓர் இரசாயனத் தாக்கம் அல்லது பௌதிக 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 அகவெப்ச் செயன்முறை என அழைக்கப்படும்.	ஒரு செயன்முறையின் ஆரம்பநிலை இறுதி நிலையாக மாற்றப்படும்போது வெப்பம் வெளிவிடப்படுமாயின் அச்செயன்முறை புறவெப்பச் செயன்முறை எனப்படும்.
தொகுதியின் இறுதிநிலை தொடக்க / ஆரம்ப நிலையிலும் உயர்சக்தியுடையது. 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 பௌதிக மாற்றங்களின் போது ஆரம்ப / தொடக்கநிலையை இறுதி நிலைக்கு மாற்றுவதற்கு வெப்பம் வழங்கப் படுகின்றது. உதாரணம் ஒரு திண்மத்திற்கு வெப்பத்தை வழங்குவதன் மூலம் உருகச் செய்தல் அகவெப்பத் தாக்க செயல்முறை யாகும்.	பௌதிக மாற்றம் புறவெப்பதாக்கமாயின் தொடக்க நிலையை இறுதி நிலைக்கு மாற்று வதற்கு வெப்பம் வெளியேற்றப்பட (நீக்கப் பட) வேண்டும். ஒரு திரவம் உறையும் பொழுது வெப்பம் வெளிவிடப்படும்.

<table>
<tr><td>தாக்கி + சக்தி (வெப்பம்) → விளைவுகள்
$\frac{1}{2}N_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} + 90\ \text{kJ} \rightarrow NO_{(g)}$</td><td>தாக்கி → விளைவுகள் + வெப்பம்
$H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + 242\ \text{kJ}$</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>ஓர் அகவெப்பச் செயன்முறைக்கு ΔH நேர்ப் பெறுமானம் ஆகும். (+) (தொகுதியினால் சூழலிலிருந்து வெப்பம் உறிஞ்சப்படுகின்றது.) அதாவது $\Delta H > 0$)</td><td>ஒரு புறவெப்பச் செயன்முறைக்கு ΔH மறைப் பெறுமானம் ஆகும். (-) (தொகுதியிலிருந்து சூழலுக்கு வெப்பம் இழக்கப்படுகின்றது.) அதாவது $\Delta H < 0$)</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td></tr>
</table>

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

நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றங்கள்

ஒரு தாக்கத்தின் ஆரம்பநிலை (தாக்கிகள்), இறுதிநிலை (விளைவுகள்) யாவற்றையும் திருத்தமாக (precisely) விபரிக்கும்போது, அத்தாக்கத்திற்குரிய அளக்கப்பட்ட வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் தனித்துவமான (unique) பெறுமானம் உடையதாக இருக்கும். தாக்கிகளுக்கும் விளைவுகளுக்கும் நியம நிலையை வரையறுத்தால் (10^5Pa அமுக்கமும் ஆர்வ வெப்பநிலை) தாக்கிகளும், விளைவுகளும் நியம நிலையில் உள்ள தாக்கங்களின் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் அத்தாக்கத்தின் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் என எம்மால் கூறமுடியும். அவ்வாறு அழைக்கப்படும் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம், “degree” குறியீட்டுடன் (ΔH^{θ}) குறிக்கப்படும். நியம நிலையின் வரைவிலக்கணத்தில் வெப்பநிலை பங்கு கொள்ளாவிடினும் ΔH பெறுமானங்கள் வெப்பநிலை யில் தங்கியிருப்பதால் நியம உள்ளுறைப் பெறுமானங்களை அட்டவணைப்படுத்தும்போது வெப்பநிலை குறிப்பிடப்பட வேண்டும். இப்பாடத்தில் (text) வெப்பநிலை குறிப்பிடாதவரை தரப்பட்டுள்ள நியமவெப்பநிலைப் பெறுமானங்கள் 298.15K அல்லது 25^0C 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 வெப்பஉள்ளுறை மாற்றத்தின் அலகு kJ mol^{-1}. மேலும் தாக்கத்தில் ஈடுபடும் தாக்கிகளின் விளைவுகளின் எண்ணிக்கை ஒரு மூலிலும் அதிகமாக இருப்பினும் வெப்ப உள்ளுறை 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 உள்ளுறை 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.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H^{\theta} = -483.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell) \qquad \Delta H^{\theta} = -571.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 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.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g), \quad \Delta H^\theta = -483.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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,

$$4H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(g)$$

அப்பொழுது இத்தாக்கத்தின் ΔH இனை எழுதுவோம். $2 \times \Delta H^\theta = -967.4$ 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 kJ mol^{-1}
தாக்கங்களைப் பின்வருமாறு எழுதின்,

$$2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \quad \mathbf{\Delta H^\theta_f = -285.5 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \mathbf{\Delta H^\theta_f = -241.8.1 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

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 அமுக்க 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.

$$2H_2O(\ell) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H^\theta = +571.1 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H^\theta = +483.7 \text{ kJmol}^{-1}$$

2.2.3 வெப்ப உள்ளுறை வரிப்படங்கள் (Enthalpy diagrams)

பின்வரும் தாக்கத்தைக் கருதுக.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 11H_2O(l) \qquad \Delta H^\theta = -5650 \text{kJmol}^{-1}$$

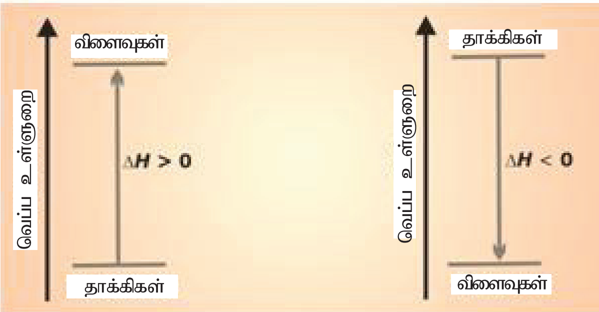
மேலே உள்ள தாக்கத்தின் ΔH^θ பெறுமானம் மறையாக இருப்பதன் கருத்து, விளைவின் வெப்ப உள்ளுறை தாக்கியின் வெப்ப உள்ளுறையிலும் குறைவு என்பதாகும். வெப்பம் தாக்கு தொகுதியிலிருந்து சூழலுக்கு இழக்கப்படும்பொழுது தொகுதியின் வெப்ப உள்ளுறை குறைகின்றது. சுக்குரோசின் தகனம் ஒரு புறவெப்பத்தாக்கம்.

கீழ்வரும் தாக்கத்தில்

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \qquad \Delta H^\theta = +180.50 \text{ kJmol}^{-1}$$

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^{θ}_{f}**

நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH^{θ}_{f} நியமநிலையில் உள்ள ஒரு மூல் பதார்த்தம் நியமநிலையில் உள்ள அதன் ஆக்கக்கூற்று மூலகங்களின் (குறிக்கப்பட்ட) மாற்றேற்று வடிவங்களிலிருந்து தோன்றும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும். 1 atm (101325Pa) அமுக்கத்திலும், 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.

$Na(s), H_2(g), N_2(g), O_2(g), C\ (s, graphite), Br_2(\ell)$

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

$$C(s, graphite) \longrightarrow C(s, diamond) \qquad \Delta H^{\theta}_{f} = 1.9\ kJ\ mol^{-1}$$

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

25^0C யிலும் 1×10^5Pa அமுக்கத்திலும் விளைவு மிகவும் உறுதியான வடிவமாக இல்லாவிடின் தோன்றல் தாக்கத்தின் விளைவின் பௌதிக நிலை தெளிவாகக் குறிப்பிடப்படல் வேண்டும்.

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H^{\theta}_{f} = -285.8\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{f} = -241.8\ kJ\ mol^{-1}$$

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

நாம் பெருமளவில் நியம தோன்றல் வெப்பஉள்ளுறையைப் 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.

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) + C(graphite) \longrightarrow HCHO(g) \qquad \Delta H_f^\theta = -108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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 வளியில்) பூரணமாகத் தகனமடைந்து நியமநிலையிலுள்ள விளைவுகளை உருவாக்கும் போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றமாகும்.

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H^\theta_{c[C_3H_8(g)]} = -2219.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_C^\theta = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **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.

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H_D^\theta = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H(g) \qquad \Delta H_D^\theta = 428 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_3(g) \longrightarrow CH_2(g) + H(g) \qquad \Delta H_D^\theta = 441 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH_2(g) \longrightarrow CH(g) + H(g) \qquad \Delta H_D^\theta = 454 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$CH(g) \longrightarrow C(g) + H(g) \qquad \Delta H_D^\theta = 344 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$CH_4(g)$ இன் சராசரி நியம பிணைப்பு பிரிகை சக்தி $= (428+441+454+344) \div 4$ kJ mol^{-1}

$= 416.75$ kJ mol^{-1}

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

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.

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H^{\theta}_{neu} = \mathbf{-57\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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

$$M^{n+}(g) + \text{கரைப்பான்} \longrightarrow M^{n+}(\text{கரைப்பான்})$$

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

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

$$Na^+(g) + \text{நீர்} \longrightarrow Na^+(aq) \qquad \Delta H^{0}_{hyd} = \mathbf{-406\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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

$$NaCl(s) + \text{நீர்} \longrightarrow NaCl(aq) \qquad \Delta H^{\theta}_{dissolution} = \mathbf{1\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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

$$Ca(s) \longrightarrow Ca(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{sub} = 193\ kJ\ mol^{-1}$$

- **நியம ஆவியாதல் வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம்** ΔH^{θ}_{evap}

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

$$Br_2(\ell) \longrightarrow Br_2(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{evap} = \mathbf{30.91\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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

$$Al(s) \longrightarrow Al(\ell) \qquad \Delta H^{\theta}_{fus} = \mathbf{10.7\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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

$$\frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{at} = \mathbf{121\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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.

$$Na(g) \longrightarrow Na^{+}(g) + e \qquad \Delta H^{\theta}_{IE_1} = \mathbf{496\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

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 K இருக்கும்பொழுது, அந்நிலையில் ஏற்படும் (இலத்திரனாட்ட) சக்தி மாற்றத்தின் எதிர்ப் பெறுமானம்) ஆகவே நேர் இலத்திரனாட்ட பெறுமானம், புறவெப்ப இலத்திரன் ஏற்றலை ஒத்திருக்கும்.

$$Cl(g) + e \longrightarrow Cl^{-}(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{EG} = \mathbf{-349\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

குறிப்பு: கற்றயன் உருவாகும் சந்தரப்பத்தில், தோன்றல் வெப்பவுள்ளுறை மாற்றம் RTயினால் வேறுபடும்.

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

- **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.

$$NaCl(s) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) \qquad \Delta H_L^\theta = \mathbf{+788\ kJ\ mol^{-1}}$$

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 ^{0}C யில் அதனை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து உருவாக்கும் போது ஏற்படும் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தைக் கருதுக.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \qquad \Delta H^\theta = \mathbf{180.50\ kJ\ mol^{-1}}$$

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

$$\tfrac{1}{2} N_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H^\theta = \mathbf{90.25\ kJ\ mol^{-1}}$$

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 $-\Delta H^\theta$

$$NO(g) \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \qquad \Delta H^\theta = \mathbf{-90.25\ kJ\ mol^{-1}}$$

எசு மாறா வெப்பக் கூட்டல் விதிக்கான உதாரணம்:-

$N_2(g)$, $O_2(g)$ ஆகியவற்றிலிருந்து $NO_2(g)$ தோன்றுவதற்கான நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தைக் காண்பதற்கு,

$$\tfrac{1}{2} N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H^\theta = ?$$

நாம் இத்தாக்கம் இருபடிகளில் நடைபெறுவதாகக் கருதலாம். முதலில் $N_2(g), O_2(g)$ இலிருந்து $NO(g)$ வாயுவை உருவாக்கிப் பின்னர் $NO_2(g)$ வாயுவை $NO(g)$, $O_2(g)$ ஆகிய வாயுக்களிலிருந்து உருவாக்கின்றது. இவ் இரு சமன்பாடுகளின் படிகளையும் அவற்றின் தனித்துவமான ΔH^{θ} பெறுமானங்களை ஒன்றாகக் கூட்டும்பொழுது நாம் எதிர்நோக்கும் மொத்தச் சமன்பாடும், ΔH^{θ} னது பெறுமானம் கிடைக்கப்பெறும்.

$$\tfrac{1}{2} N_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NO(g) \qquad \Delta H^{\theta} = 90.25 \text{ kJ mol}^{-1} \quad .... (1)$$

$$NO(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow NO_2(g) \qquad \Delta H^{\theta} = -57.07 \text{ kJ mol}^{-1} \quad .... (2)$$

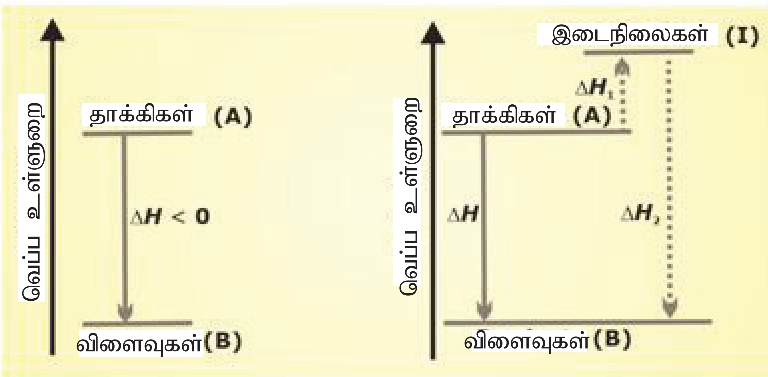
$$(1) + (2); \quad \tfrac{1}{2} \mathbf{N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)} \qquad \mathbf{\Delta H^{\theta} = +33.18 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

மேலே தரப்பட்ட உதாரணத்தைப் போன்று, எசு விதியானது நாம் உபயோகித்த தத்துவத்தைக் கூறுகின்றது.

அதாவது ஒரு செயன்முறை பல படிகளில் அல்லது பல நிலைகளினூடாக நிகழும் பொழுது (கொள்கைரீதியாக எனினும்) மொத்தச் செயன்முறைக்கான வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் அப்படிகளுக்கான வெப்பஉள்ளுறை மாற்றத்தின் கூட்டுத்தொகையாக அமையும்.

இன்னுமோர் முறையாகக் கூறும்பொழுது எசுவின் விதி வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் நிலைத் தொழிற்பாட்டியல்பின் விளைவாகும். ஆரம்பநிலையிலிருந்து இறுதிநிலைக்கு மாற்றமடையும் பாதையுடன் சம்பந்தப்படாது. ΔH (அல்லது ΔH^{θ} - மாற்றம் நியம நிபந்தனைகளின் கீழ் நடைபெறும் பொழுது) ஒரே பெறுமானத்தைக் கொண்டிருக்கும் அல்லது தாக்கம் நடைபெறும் பாதைகளில் தங்கியிருப்பதில்லை.

இவ் எண்ணக்கருவைக் கீழே விபரிக்கப்பட்டுள்ளது போன்று (முறையே உரு 2.4, 2.5 மூலம்) வெப்ப உள்ளுறை வரிப்படம் மூலம் அல்லது வெப்பஇரசாயன சக்கரம் மூலம் விளக்கிக் காட்டலாம்.



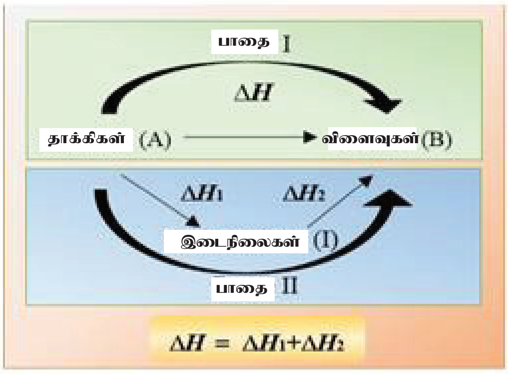
(a) **(b)**

உரு.2.4 தாக்கி A ஐ விளைவு B யாக மாற்றமடையும் புறவெப்பத் தாக்கத்தை இரு வழிகளினூடாக மாற்றும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றங்கள் மேலே தரப்பட்டுள்ளது.

(a) நேரடியான மாற்றம் (b) சில இடைநிலைகளைக் கொண்ட இருபடிச்செயன்முறை

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 மற்றைய 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,

$$3C(s) + 4H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H^{\theta} = ?$$

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 - ஒட்சிசன் சேர்வைகளின் தகனத் தாக்கங்களைக் கருத்திற் கொள்ளும்பொழுது விளைவு $CO_2(g)$ உம் $H_2O(l)$ உம் ஆகும்.

இப்பிரசினத்தைத் தீர்ப்பதற்கான பாதை பின்வருமாறு:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H^{\theta} = -2219.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (a)$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^{\theta} = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (b)$$

$$\tfrac{1}{2} O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^{\theta} = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (c)$$

(a) தாக்கத்தின் பின்முகத் தாக்கம்

$$3CO_2(g) + 5H_2O(g) \longrightarrow C_3H_8(g) + 5O_2(g) \qquad \Delta H^{\theta} = 2219.9 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (a)'$$

நாம் கவனத்திற் கொள்ளும் தாக்கத்திற்கான தாக்கிகள் $C(s)$, $H_2(g)$ யைக் கருதுவோம். ஒவ்வொன்றினதும் பொருத்தமான மூல்களைப் பெறுவதற்கு நாம் சமன்பாடு (b) ஐ 3 ஆலும், சமன்பாடு (c) ஐ 4 ஆலும் பெருக்கவேண்டும்.

$$3C(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) \qquad \Delta H^{\theta} = 3(-393.5) \text{ kJ} = -1180.5 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (b)'$$

$$2O_2(g) + 4H_2(g) \longrightarrow 4H_2O(g) \qquad \Delta H^{\theta} = 4(-285.8) \text{ kJ} = -1143.2 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (c)'$$

இங்கு மொத்த மாற்றமும் விபரிக்கப்படுகின்றது. 3 மூல் $C(s)$ உம் 4 மூல் H_2 வாயுவும் தாக்கமடைந்து ஒரு மூல் $C_3H_8(g)$ உருவாகின்றது. இதுவே நமக்குத் தேவையான மாற்றம். இப்போது மாற்றத்திற்குட்பட்ட மூன்று சமன்பாடுகளையும் கூட்டுவதன் மூலம் அதாவது $(a)'$, $(b)'$, $(c)'$ ஆகியவற்றை ஒன்றிணைப்போம்.

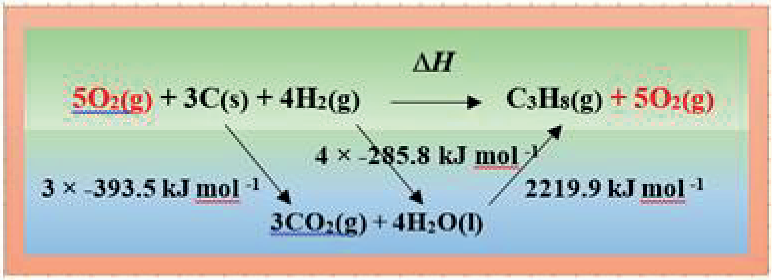
$$\cancel{3CO_2(g)} + \cancel{5H_2O(g)} \longrightarrow C_3H_8(g) + \cancel{5O_2(g)} \qquad \Delta H^{\theta} = 2219.9 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad (a)'$$

$$3C(s) + \cancel{3O_2(g)} \longrightarrow \cancel{3CO_2(g)} \qquad \Delta H^{\theta} = 3(-393.5)\text{kJ} = -1180.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (b)'$$

$$\cancel{2O_2(g)} + 4H_2(g) \longrightarrow \cancel{4H_2O(g)} \qquad \Delta H^{\theta} = 4(-285.8)\text{kJ} = -1143.2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (c)'$$

$$\mathbf{3C(s) + 4H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H^{\theta} = -103.8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

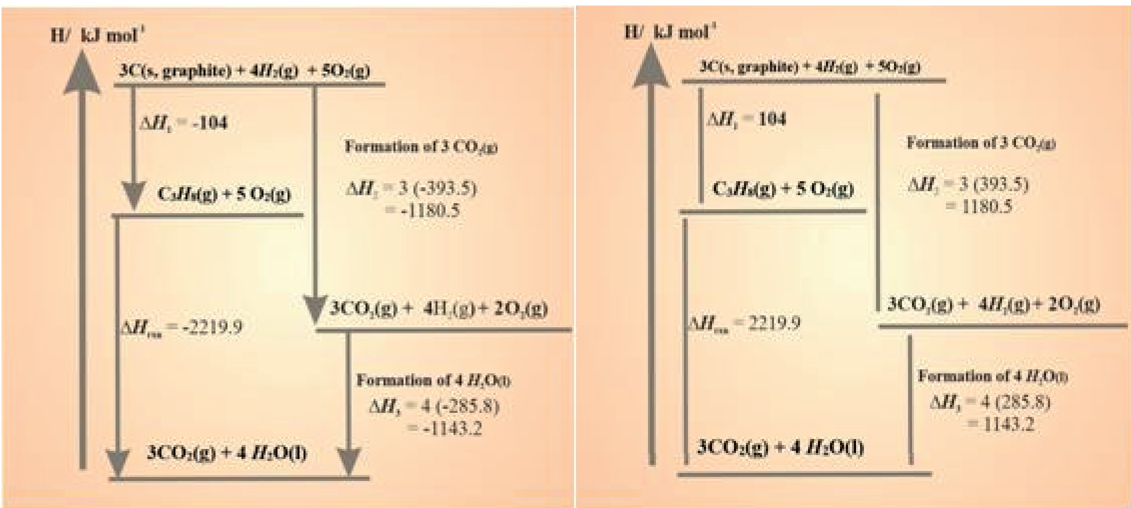
மேலே உள்ளதை வெப்ப இரசாயனச் சக்கரத்தை உபயோகித்துத் தீர்த்தல்.



ΔH = 3(-393.5) kJ + 4(-285.8) kJ + 2219.9 kJ = **-103.8 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 $3C(s) + 4H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$ 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^{θ}_{rxn} எனக் குறிப்பிடலாம். நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறையின் பிரதம பயன்பாடுகளில் ஒன்று நியம தாக்க வெப்பஉள்ளுறையைக் கணிப்பதற் காகும்.

உதாரணம் 2.1

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

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{rxn} = ?$$

விடை:

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

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + H_2(g) + 2C(s)(graphite) + 3O_2(g) \qquad \Delta H^{\theta} = -2\,\Delta H^{\theta}_{f[NaHCO_3(s)]} \quad (a)$$

$$2Na(s) + C(graphite) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s) \qquad \Delta H^{\theta} = \Delta H^{\theta}_{f[Na_2HCO_3(s)]} \quad (b)$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H^{\theta} = \Delta H^{\theta}_{f[H_2O(l)]} \quad (c)$$

$$C(graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(s) \qquad \Delta H^{\theta} = \Delta H^{\theta}_{f[CO_2(g)]} \quad (d)$$

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{rxn} = ?$$

சமன்பாடு (a) 2 மூல்கள் $NaHCO_3$ அதன் மூலகங்களிலிருந்து உருவாவதைப் பிரதிநிதித்துவப் படுத்தும் தாக்கத்தின் பின்முகத்தாக்கமாகும். (a) தாக்கத்தின் ΔH^{θ}, $\Delta H^{\theta}_{f[NaHCO_3(s)]}$ இன் இரு மடங்கின் மறைபெறுமானமாகும். சமன்பாடுகள் (b), (c), (d) முறையே ஒரு மூல் $Na_2CO_3(s)$, $H_2O(\ell)$, $CO_2(g)$ ஆகியவற்றின் தோன்றல் வெப்பத்தைக் குறிக்கின்றது. இங்கு சம்பந்தப்பட் டிருக்கும் தாக்கத்தின் ΔH^{θ} ஐ பின்வருமாறு கூறலாம்.

$$\Delta H^{\theta}_{rxn} = \Delta H^{\theta}_{f[Na_2CO_3(s)]} + \Delta H^{\theta}_{f[H_2O(l)]} + \Delta H^{\theta}_{f[CO_2(g)]} + \left(-2\Delta H^{\theta}_{f[NaHCO_3(s)]}\right)$$

$$= (-1130.68 kJ\ mol^{-1}) + (-187.78 kJ\ mol^{-1}) + (-393.5 kJ\ mol^{-1}) + (1901.62 kJ\ mol^{-1})$$

$$= 189.65\ kJ\ mol^{-1}\ [2moles\ NaHCO_3(s)]$$

$$= 94.8\ kJ\ mol^{-1}\ [1mole\ NaHCO_3(s)]$$

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 H_2(g), 3 மூல் O_2 ஆகியவை சேர்க்கையடைந்து விளைவுகளை உருவாக்குகின்றன.

படி 1. $2\times[NaHCO_3(g)] \longrightarrow Na(s) + \frac{1}{2}H_2(g) + C(graphite) + \frac{3}{2}O_2(g)$

$\Delta H^\theta = 2[-\Delta H_f^\theta[NaHCO_3(s)] = (2mol\ NaHCO_3)\ -(-950.81\ kJ\ mol^{-1})$

படி 2. $2Na(s) + C(graphite) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s)$

$\Delta H^\theta = \Delta H_f^\theta[Na_2CO_3(s)] \longrightarrow [1mol\ Na_2CO_3(s)[\ (-1130.68\ kJ\ mol^{-1})$

$C(graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

$\Delta H^\theta = \Delta H_f^\theta(CO_2(g)] = [1mol\ CO_2(g)[\ (-393.5\ kJ\ mol^{-1})$

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell)$

$\Delta H^\theta = \Delta H_f^\theta[H_2O(\ell)] = [1mol\ H_2O(\ell)]\ (-187.78\ kJ\ mol^{-1})$

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.

$$\Delta H^\theta_{rxn} = \sum \nu_P \Delta H^\theta_{f(products)} - \sum \nu_r \Delta H^\theta_{f(reactants)}$$

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. (ΔH^θ_{rxn} சிலவேளைகளில் ΔH^θ_r எனவும் எழுதப்படும்.)

எளிமையான உதாரணமாக ஒரு கருதுகோட் தாக்கம் ஒன்றைக் கருதுக.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad \Delta H^\theta_{rxn} = ?$$

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

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

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

நேரான செயன்முறை

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

உதாரணம் 2.2

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

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

$$\Delta H^{\theta}_{rxn} = [2\Delta H^{\theta}_{f[CO_2(g)]} + 3\Delta H^{\theta}_{f[H_2O(\ell)]}] - [\Delta H^{\theta}_{f[C_2H_6(g)]} + \tfrac{7}{2}\Delta H^{\theta}_{f[O_2(g)]}]$$

$$= 2 \times -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} + 3 \times -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} - [-84.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \tfrac{7}{2}\, 0.00 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

$$= \mathbf{-1559.7\ kJ\ mol^{-1}}$$

நேரில்லாத செயன்முறை

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

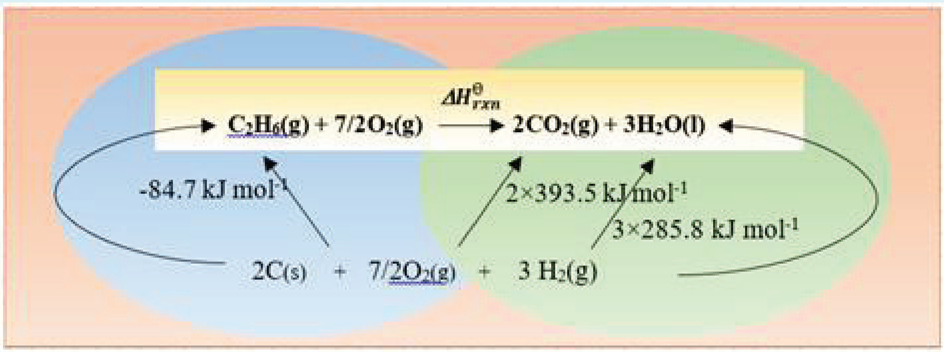
உதாரணம் 2.3

$C_2H_6(g)$ இன் தகனத்திற்கான ΔH^{θ}_{rxn} 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 பெறுமானங் களையும் எழுதி அவற்றைச் சமன் செய்வோம்.

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

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

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 வரையறுக்கப் பட்டுள்ளது. ஆனால் 100 kPa (1 வளிமண்டல அமுக்கத்திலும்) 25 ^{0}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 அளவறிரீதியான அளவீடு அதன் சாலகச்சக்தியாகும். ஒரு திண்ம மூல் அயன்சேர்வையை முற்றாக வாயுநிலை அயன்களாகப் பிரிக்கும்போது ஏற்படும் வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் சாலகச் சக்தி என வரையறுக்கப்படும். (T = 0 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 சாலகசக்தியை நாம் துணியலாம். இச்செயன்முறை போன் - ஏபர் சக்கரம் என அழைக்கப்படும். இது ஒரு அயன்சேர்வையின் சாலகச் சக்தியை, அயனாக்கற்சக்தி, இலத்திரன் ஏற்றல் சக்தி (இலத்திரன் நாட்ட சக்தி) மற்றும் அணு, மூலக்கூறு இயல்புகளுடன் தொடர்புபடுத்துகின்றது. இது எசுவின் விதியை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளது. போன் - ஏபர் சக்கரம் அயன் திண்மம் ஒன்று உருவாகும்பொழுது தொடர்ந்து செல்லும் படிகளை வரையறுக்கின்றது. இலித்தியம் புளோரைட்டின் சாலகச்சக்தியைக் கணிப்பதற்கான அதன் உபயோகத்தை நாம் எடுத்துக் காட்டலாம்.

இலித்தியத்திற்கும் புளோரினுக்குமான தாக்கத்தைக் கருதுவோம்.

$$Li(s) + F_2(g) \longrightarrow LiF(s)$$

இத்தாக்கத்திற்கான நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் -594.1 kJ, இது LiF(s) இன் நியம தோன்றல் வெப்ப உள்ளுறையாகும்.
அதனை ஆக்கும் மூலகங்களிலிருந்து ஐந்து வெவ்வேறு படிகளினூடாக இலித்தியம் புளோரைட் உருவாதலைக் கருத்திற் கொள்ளும்போது கீழே விபரிக்கப்பட்டிருக்கும் ஐந்து படிமுறைகளினூடாக அயன்சேர்வை ஒன்று உருவாகும்போது ஏற்படும் சக்திமாற்றத்தை எசு விதி உதவியுடன் கண்டுபிடிக்க உதவுகின்றது.

1. திண்ம இலித்தியம் ஆவியாக மாற்றம் அடைவதற்கான பதங்கமாதல் படி
   $Li(s) \longrightarrow Li(g)$ $\quad \Delta H^{\theta}_{1} = 155.2\ kJ\ mol^{-1}$

2. $F_2(g)$, $F(g)$ ஆக பிரிகையுறுதல்
   $\frac{1}{2} F_2(g) \longrightarrow F(g)$ $\quad \Delta H^{\theta}_{2} = 150.96 /2\ kJ\ mol^{-1} = 75.3\ kJ\ mol^{-1}$

3. வாயுநிலை Li அணுக்களின் அயனாக்கம்
   $Li(g) \longrightarrow Li^{+}(g) + e$ $\quad \Delta H^{\theta}_{3} = 520\ kJ\ mol^{-1}$

4. இலத்திரனை ஏற்று F^{-} உருவாதல்
   $F(g) + e \longrightarrow F^{-}(g) + e$ $\quad \Delta H^{\theta}_{4} = -328\ kJ\ mol^{-1}$

5. $Li^{+}(g)$ உம் $F^{-}(g)$ உம் இணைதல்
   $Li^{+}(g) + F^{-}(g) \longrightarrow LiF(s)$ $\quad \Delta H^{\theta}_{5} = -x\ kJ\ mol^{-1}$

LiF இன் சாலகச் சக்தி பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படும்.

$$LiF(s) + \text{சக்தி} \longrightarrow Li^{+}(g) + F^{-}(g) \qquad \Delta H^{\theta}_{L} = -\Delta H^{\theta}_{5} = -x \text{ kJ}$$

ΔH^{θ}_{5} இன் பெறுமானத்தைப் பின்வரும் முறையில் கணிக்கலாம். மொத்தத் தாக்கத்தின் நியம வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம் ΔH^{θ}_{rxn} -594.1kJ ஐ பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\Delta H^{\theta}_{rxn} = \Delta H^{\theta}_{1} + \Delta H^{\theta}_{2} + \Delta H^{\theta}_{3} + \Delta H^{\theta}_{4} + \Delta H^{\theta}_{5}$$

5 படிகளையும் கூட்டும்பொழுது நாம் பெறுவது மொத்தத் தாக்கம்

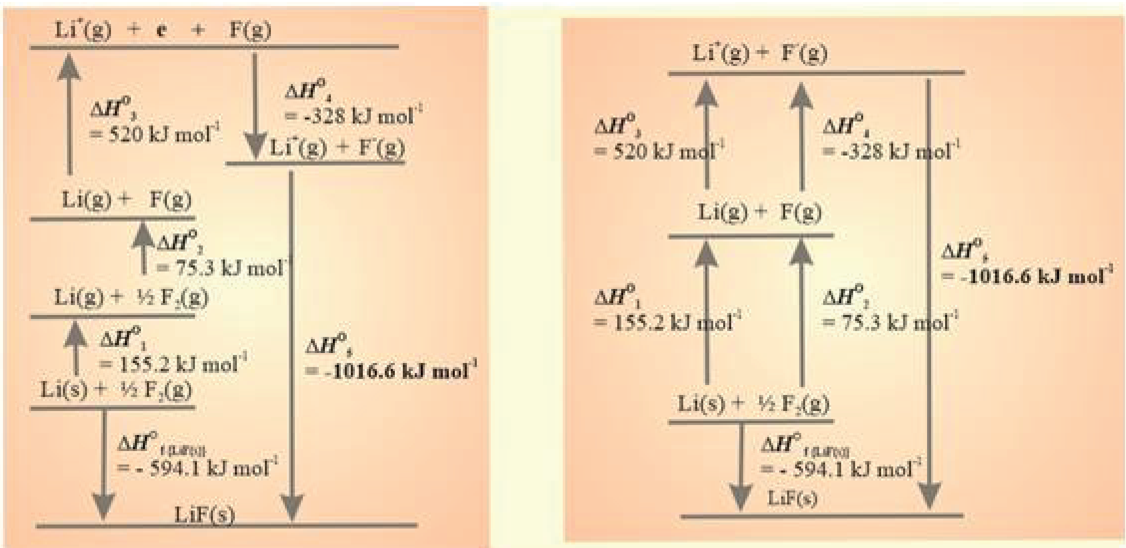
$$Li(s) + \tfrac{1}{2} F_2(g) \longrightarrow LiF(s)$$

$$-594.1 \text{kJ mol}^{-1} = 152.2 \text{ kJ mol}^{-1} + 75.3 \text{ kJ mol}^{-1} + 520 \text{ kJ mol}^{-1} + (-328 \text{ kJ mol}^{-1}) + \Delta H^{\theta}_{5}$$

$$\Delta H^{\theta}_{5} = -1016.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

எனவே LiF(s) இன் சாலகசக்தி 1016.6 kJ mol^{-1}

கீழே உள்ள உரு LiF இற்கான போன்-ஏபர் சக்கரத்தைச் சுருக்கமாகத் தருகின்றது. படிகள் 1, 2, 3, ஆகியவற்றிற்குச் சக்தி வழங்க வேண்டியுள்ளது. மற்றும் 4ம், 5ம் படிகளில் சக்தி வெளிவிடப்படுகின்றது, ΔH^{θ}_{5} பெரிய எதிர்ப்பெறுமானமாக இருப்பதால் LiF இன் சாலகசக்தி 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 ஏபர் வட்டம்

($\Delta H^{\theta}_{5} = -1016.6$ kJ mol^{-1} எனவே சாலகத்தின் பிரிகை வெப்பவுள்ளுறை LiF(s)க்கு 1016.6 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 $25\ ^0C$ யிலும் 100 kPa அமுக்கத்திலும் 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^θ இன் குறி ஒரு தாக்கத்தின் சுயமாக நிகழும் ஆற்றலை வழிகாட்டப் போதுமானது அன்று. ஏனெனில் சில சுயமாக நிகழும் தாக்கங்கள் புறவெப்பத் தாக்கங்களாக உள்ளது. எனினும் (ΔH^θ -ve), பல அகவெப்பத் தாக்கங்களும் (ΔH^θ +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 $\mathbf{JK^{-1}\,mol^{-1}}$.

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. $50\ ^0C$ யிலுள்ள நீர் $25\ ^0C$ யிலுள்ள நீரிலும் உயர் எந்திரப்பியுடையது.

ஓர் இரசாயனத் தாக்கத்தின் நியம எந்திரப்பி மாற்றம்

ஓர் இரசாயனதாக்கத்தின் நியம எந்திரப்பி மாற்றம் ΔS^{θ}_{rxn} 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.

$$\Delta S^{\theta}_{rxn} = \sum S^{\theta}_{(\text{விளைவுகள்})} - \sum S^{\theta}_{(\text{தாக்கிகள்})}$$

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

உதாரணம் 2.4

ஐதரசனும் ஒட்சிசனும் தாக்கமுற்று நீராவியுருவாகும் தாக்கம் சுயாதீனமானது.

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

இத்தாக்கத்தின் எந்திரப்பி மாற்றத்திற்கான குறியை எதிர்வு கூறுக. அத்துடன் ΔS^{θ}_{rxn} ஐ $25\,^0C$ யில் கணிக்குக.

விடை:

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

நியம மூலர் எந்திரப்பிப் பெறுமானங்களை உபயோகித்து ஒரு தாக்கத்திற்கான நியம எந்திரப்பியைக் கணித்தல்.

$$\Delta S^{\theta}_{rxn} = \sum S^{\theta}_{(\text{விளைவுகள்})} - \sum S^{\theta}_{(\text{தாக்கிகள்})}$$

$$= (2\text{ mol})\,(S^{\theta}[H_2O(g)]) - \{(2\text{ mol})\,(S^{\theta}[H_2(g)])\} + (1\text{ mol})\,(S^{\theta}[O_2(g)])$$

$$= (2\text{ mol})\,(188.8\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) - \{(2\text{ mol})\,(130.7\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) + (1\text{ mol})\,(205.1\text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\}$$

$$= -88.9\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

பீசமானத்தின் அடிப்படையில் எதிர்வு கூறியது போன்று தாக்கத்தின் எந்திரப்பி மாற்றம் மறையாக உள்ளது.

ஒரு தாக்கத்தின் சுயாதீன தன்மையை அறிவதற்கு வெப்பஉள்ளுறை மாற்றம் ΔH^{θ}_{rxn} , எந்திரப்பி மாற்றம் ΔS^{θ}_{rxn} 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^{θ}_{rxn} -ve, ΔS^{θ}_{rxn} +ve	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழும்.
ΔH^{θ}_{rxn} +ve, ΔS^{θ}_{rxn} +ve	உயர் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்.
ΔH^{θ}_{rxn} -ve, ΔS^{θ}_{rxn} -ve	தாழ் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்.
ΔH^{θ}_{rxn} +ve, ΔS^{θ}_{rxn} -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. கிப்ஸின் சுயாதீனசக்தி (G) அல்லது எளிதாகச் சுயாதீனசக்தி நிலைதொழிற்பாடுடையது. அத்துடன் எந்திரப்பி, என்தல்பி 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

$$\Delta G^{\theta}_{rxn} = \Delta H^{\theta}_{rxn} - \mathrm{T}\Delta S^{\theta}_{rxn}$$

குறிப்பு: சிலவேளைகளில் ΔG^{θ}_{rxn} ஆனது ΔG^{θ}_{r} எனக் குறிக்கப்படும்.

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

உதாரணம் 2.5

காபன் ஓர் ஒட்சைட்டு ஒட்சிசனுடன் தாக்கமுற்றுக் காபனீர்ஒட்சைட்டைக் கொடுக்கின்றது.

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

ΔH^{θ}_{rxn} , ΔS^{θ}_{rxn} ஆகியவற்றிலிருந்து இத்தாக்கத்திற்கான நியம சுயாதீன சக்திமாற்றத்தைக் கணிக்க.

(ΔH^{θ}_{f} $[CO_2(g)]$ = -393.5 kJ mol^{-1}, ΔH^{θ}_{f} $[CO(g)]$ = -110.5 kJ mol^{-1}, S^{θ} $[CO_2(g)]$ = 213.7 J mol^{-1} K^{-1}, S^{θ} $[CO(g)]$ = 197.7 J mol^{-1} K^{-1}, S^{θ} $[O_2(g)]$ = 205.1 J mol^{-1} K^{-1})

விடை:

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

$$\Delta H^{\theta}_{rxn} = \Delta H^{\theta}_{f\,(\text{விளைவுகள்})} - \Delta H^{\theta}_{f\,(\text{தாக்கிகள்})}$$

$$= \Delta H^{\theta}_{f\,(CO2(g))} - \Delta H^{\theta}_{f\,(CO(g)} - \tfrac{1}{2}\Delta H^{\theta}_{f\,(O2(g))}$$

$$= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} - (-110.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -283.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$\Delta S^{\theta}_{rxn} = S^{\theta}_{(\text{விளைவுகள்})} - S^{\theta}_{(\text{தாக்கிகள்})}$$

$$= S^{\theta}_{(CO2(g))} - S^{\theta}_{(CO(g)} - \tfrac{1}{2}S^{\theta}_{(O2(g))}$$

$$= 213.7 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} - (197.7 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) - \left(\tfrac{1}{2}\right)(205.1 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})$$

$$= -86.6 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

குறிப்பு:

பீசமானத்திலிருந்து எதிர்வு கூறியது போன்று ΔS^{θ}_{rxn} மறையானது. 1.5 மூல் வாயு, 1 மூல் வாயுவை உருவாக்குகின்றது.

ΔH^{θ}_{rxn} கணிப்புப் பின்வரும் சமன்பாட்டை உபயோகிக்க.

$$\Delta G^{\theta}_{rxn} = \Delta H^{\theta}_{rxn} - T\Delta S^{\theta}_{rxn}$$

$$= -283.0 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K})(-86.6 \text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(1\text{KJ}/1000 \text{ J})$$

$$= -257 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ΔG^{θ}_{rxn} மறையானது. எனவே சுயமாக தாக்கம் நிகழும்.

அட்டவணை 2.2 A - சமன்பாடுகளின் சுருக்கம்

	சமன்பாடு	அலகுகள்
தாக்க வெப்பஉள்ளுறை	$\Delta H = \sum \nu_p H_{(\text{விளைவுகள்})} - \sum \nu_r H_{(\text{தாக்கிகள்})}$	kJ mol^{-1}
நியம தாக்க வெப்ப உள்ளுறை மாற்றம்	$\Delta H^{\theta}_{rxn} = \sum \nu_P \Delta H^{\theta}_{f(\text{விளைவுகள்})} - \sum \nu_r \Delta H^{\theta}_{f(\text{தாக்கிகள்})}$ (ν_P, ν_r விளைவுகள் தாக்கிகள் ஆகியவற்றின் பீசமான குணகங்கள்)	kJ mol^{-1}
எசு விதி	ஒரு செயன்முறை பல படிகளினூடாக / நிலைகளினூடாக நிகழும்போது (கருதுகோட் படிகளாக 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} இச்செயன்முறை நியம நிபந்தனைகளில் நடைபெற்றால்) ஒரே பெறுமானத்தைக் கொண்டிருக்கும் அல்லது வெப்ப உள்ளுறை மாற்றத்தின் பெறுமானம் தாக்கம் நடைபெறும் பாதையில் தங்கியிருப்பதில்லை.	
தாக்கத்திற்கான நியம எந்திரப்பி மாற்றம்	$\Delta S^{\theta}_{rxn} = \sum \nu_P \Delta S^{\theta}_{f(\text{விளைவுகள்})} - \sum \nu_r \Delta S^{\theta}_{f(\text{தாக்கிகள்})}$	J K^{-1} mol^{-1}
நியமநிலையின் சுயாதீன சக்திமாற்றம்	$\Delta G^{\theta}_{rxn} = \Delta H^{\theta}_{rxn} - T\Delta S^{\theta}_{rxn}$	kJ mol^{-1}
ஒரு தாக்கம் சுயமாக நிகழும் தன்மை	சுயமாக நிகழும்	$\Delta G^{\theta}_{rxn} < 0$
	சுயமாக நிகழாத தாக்கம்	$\Delta G^{\theta}_{rxn} > 0$
	சமநிலை	$\Delta G^{\theta}_{rxn} = 0$
	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழும்	ΔH^{θ}_{rxn} -ve, ΔS^{θ}_{rxn} +ve
	உயர் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்	ΔH^{θ}_{rxn} +ve, ΔS^{θ}_{rxn} +ve
	தாழ் வெப்பநிலையில் சுயமாக நிகழும்	ΔH^{θ}_{rxn} -ve, ΔS^{θ}_{rxn} -ve
	எல்லா வெப்பநிலைகளிலும் சுயமாக நிகழாது (பின்முகத் தாக்கம் சுயமானது)	ΔH^{θ}_{rxn} +ve, ΔS^{θ}_{rxn} -ve

உசாத்துணை:

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

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