రసాయన శాస్త్రం

భౌతిక, మూలక, కర్బన రసాయన శాస్త్రాలు

ఖండాలు: 1–8

B R A O U

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం
హైదరాబాదు
1991

T-3414
3-12-93

కోర్సు టీము

సంపాదకులు

ప్రొ॥ యస్. బ్రహ్మాజీరావు (అధ్యక్షులు)
(సంపాదకులు- భౌతిక, మూలక రసాయన శాస్త్రాలు)

ప్రొ॥ కె. కొండల్ రెడ్డి
(సంపాదకులు - కర్బన రసాయన శాస్త్రం)

సహసంపాదకులు

డా॥ జి. రామచంద్రయ్య (సమన్వయ కర్త)

శ్రీ వి. సంతోష్ రెడ్డి

పాఠ్య నిర్మాతలు

శ్రీ జె. జోగారావు

డా॥ కె. లక్ష్మీనారాయణ

ప్రొ॥ పి. లింగయ్య

డా॥ వి. శేషగిరి

ప్రొ॥ టి. సుందరరామయ్య

ప్రొ॥ పి.యస్.యన్. రెడ్డి

శ్రీమతి పి. శేషారత్నం

ప్రొ॥ యస్. వెంకటేశ్వరరావు

గ్రాఫిక్స్, ముఖచిత్రం

శ్రీ యం. రమేష్ (జూనియర్ ఆర్టిస్ట్)

Dr. B.R.A.O.U. LIBRARY
T-3414
3-12-93
540
RAS

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం
హైదరాబాద్

ప్రథమ ముద్రణ 1986
పరిష్కృత ముద్రణ 1991

కాపీరైట్ © 1986 ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం

అన్ని హక్కులు విశ్వవిద్యాలయానివి. ఈ పుస్తకంలోని ఏ భాగం అయినా ఉపయోగించదలచుకుంటే, విశ్వవిద్యాలయం అనుమతి పొందాలి. ఈ పాఠ్యప్రణాళిక మొత్తం వివరాలు ఈ పుస్తకం చివరలో ఉన్నాయి.

ఇతర వివరాలకు : డైరెక్టర్ (అకాడమిక్), ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం,
సోమాజిగూడ, హైదరాబాదు - 500 482.

ముద్రణ : ఆర్ట్‌వేవ్స్ ఆఫ్‌సెట్ ప్రింటర్స్, మలక్‌పేట్, హైదరాబాదు - 500 036.
ఫోన్ : 44323.

పీఠిక

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం బి.యస్సి. విద్యార్థులకు రూపొందించిన మూడవ సంవత్సర పాఠ్యప్రణాళికలోని భౌతిక, మూలక, కర్బన రసాయన శాస్త్రాలకు సంబంధించిన వివిధ అంశాల వివరణే ఈ కోర్సు. సౌలభ్యం కోసం పాఠ్యప్రణాళికను ఖండాలుగా విభజించాం. ఖండాలను తిరిగి కొన్ని భాగాలుగా విభజించాం. ప్రతి ఖండం సాధారణంగా పాఠ్య విషయానికి సంబంధించిన ఒక ప్రత్యేక రంగాన్ని పరామర్శిస్తుంది. విద్యార్థి పెద్ద కష్టం లేకుండా తనంత తాను చదివి భాగాలు అర్థం చేసుకోవడానికి అనువుగా భాగాలను నిపుణులు రూపొందించారు. ప్రతి భాగానికి ముందు ఆ భాగం ఉద్దేశాల వివరణ వుంటుంది. తర్వాత భాగం ఉద్దేశ్యం, లక్ష్యం, సారాంశం సంగ్రహంగా ఉంటుంది. ప్రతి భాగం చివరలో విద్యార్థికి విషయం ఎంతవరకు అర్థమయిందో పరీక్షించడానికి అభ్యాసాలుంటాయి. అవసరమైన చోట పరిచయంలేని సాంకేతిక పదాల వివరణలు ప్రతి భాగం చివరలో పదకోశం/అనుబంధం అనే పేరుతో యిచ్చాం.

విభాగం 'ఎ'లో భౌతిక రసాయన శాస్త్రానికి సంబంధించిన ఉష్ణరసాయన శాస్త్రం, విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రం, రసాయన గతిక శాస్త్రం, ఉపరితల రసాయన శాస్త్రం, ప్రావస్థ నియమం ముఖ్య అంశాలను వివరించాం. భౌతిక రసాయన శాస్త్ర అవగాహనకు ఈ విభాగ అధ్యయనం విద్యార్థికి బాగా ఉపకరిస్తుందని ఆశిస్తున్నాం.

విభాగం 'బి'లో మూలక రసాయన శాస్త్రానికి సంబంధించిన ముఖ్యమైన అంశాలు- X-కిరణాలు, స్ఫటిక నిర్మాణం, పరివర్తన మూలకాల అధ్యయనం, లోహ సంగ్రహణ శాస్త్ర సాధారణ నియమాలు గురించి వివరించాం. కొన్ని పరివర్తన లోహాల లోహ సంగ్రహణం గూర్చి విద్యార్థికి సుబోధకంగా ఉండేటట్లు వివరించాం.

విభాగం 'సి'లో కర్బన రసాయన శాస్త్రానికి సంబంధించిన అంశాలు ఏలిసైక్లిక్ సమ్మేళనాలు, విజాతీయ చక్రీయ సమ్మేళనాలు, కార్బోహైడ్రేట్‌లు అవసరమైనంత వరకు వివరించాం. కర్బన సమ్మేళనాలలోని ప్రమేయ సమూహాలను విద్యార్థి గుర్తించడానికి వీలుగా ప్రమేయ సమూహ విశ్లేషణను ఈ విభాగం చివర చేర్చాం.

ఈ కోర్సు కొంతవరకు ఉన్నతస్థాయి రసాయన శాస్త్రానికి సంబంధించిన అంశాలను విద్యార్థి సులభంగా గ్రహించడానికి తోడ్పడుతుందని విశ్వవిద్యాలయం ఆశిస్తున్నది.

BRAOU

BRAOU

విషయసూచిక

విభాగం – ఎ : భౌతిక రసాయన శాస్త్రం

	పేజీ సంఖ్య
ఖండం – 1 : ఉష్ణగతిక శాస్త్రం	3
భాగం – 1 : సున్న, మొదటి ఉష్ణగతిక శాస్త్ర నియమాలు	5
భాగం – 2 : ఉష్ణ రసాయన శాస్త్రం	29
భాగం – 3 : ఉష్ణగతిక శాస్త్ర రెండవ నియమం	50
ఖండం – 2 : విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రం	63
భాగం – 4 : విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత	65
భాగం – 5 : గాల్వానిక్ ఘటాలు, విద్యుచ్చాలక బలం	77
భాగం – 6 : విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత సిద్ధాంతాలు	93
ఖండం – 3 : రసాయన గతిక శాస్త్రం	101
భాగం – 7 : చర్యల క్రమాంకం, అణుత	103
భాగం – 8 : చర్య రేట్ల సిద్ధాంతాలు	120
ఖండం – 4 : ఉపరితల రసాయన శాస్త్రం	127
భాగం – 9 : అంతర తలాల ధర్మాలు	129
భాగం – 10 : కొల్లాయిడల్ ద్రావణాలు	137
ఖండం – 5 : ప్రావస్థ నియమం	149
భాగం – 11 : ప్రావస్థ సమతాస్థితి – ఏక అనుఘటక వ్యవస్థ	151
భాగం – 12 : ప్రావస్థ సమతాస్థితి – ద్వి అనుఘటక వ్యవస్థ	158

విభాగం – బి : మూలక రసాయన శాస్త్రం

ఖండం – 6 : స్ఫటిక నిర్మాణం	171
భాగం – 13 : X - కిరణాలు, స్ఫటిక నిర్మాణ శాస్త్రం	173
ఖండం – 7 : d - బ్లాకు మూలకాలు	193
భాగం – 14 : d-బ్లాక్ మూలకాల అధ్యయనం	195
భాగం – 15 : పరివర్తన లోహాల సంశ్లిష్టాలు	206
భాగం – 16 : లోహ బంధం	228
ఖండం – 8 : లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం	237
భాగం – 17 : లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం : సాధారణ సూత్రాలు	239
భాగం – 18 : సిల్వర్, గోల్డ్, క్రోమియం, నికెల్, యురేనియం ల లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం	253

BRAOU

విభాగం – ఎ : భౌతిక రసాయన శాస్త్రం

BRAOU

ఖండం – 1 : ఉష్ణగతిక శాస్త్రం

ఉష్ణగతిక శాస్త్రం ఉష్ణశక్తికి మరియు యాంత్రిక శక్తికి మధ్య గల సంబంధాన్ని, వివిధ రూపాలలో నున్న శక్తి అంతర మార్పిడులను అధ్యయనం చేస్తుంది. తొలిరోజులలో ఇది ఉష్ణయంత్రాల కార్యదక్షత అధ్యయనకే పరిమితమై యుండేది. కాని కాలక్రమేణా ఉష్ణగతిక శాస్త్ర అనువర్తనాలు విపరీతంగా పెరిగి పోయినవి. ఉష్ణగతిక శాస్త్రం ద్వారా భౌతిక మరియు రసాయన ప్రక్రియల అయత్నకృతతను మొదలే తెలుసుకొనవీలవుతుంది. వాయు అణుచలన సిద్ధాంతం మాదిరిగానే ఉష్ణగతిక శాస్త్రం ప్రయోగాత్మకంగా నిరూపించిన నియమాలకు సిద్ధాంత విశదీకరణను సమకూరుస్తుంది.

BRAOU

BRAOU

భాగం – 1 : సున్న, మొదటి ఉష్ణగతిక శాస్త్ర నియమాలు

విషయక్రమం

1.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
1.2 పరిచయం
1.3 వ్యవస్థ
1.4 పని
1.5 శక్తి
1.6 ఉష్ణం, ఉష్ణోగ్రత, ఉష్ణగతి శాస్త్ర సున్న నియమం
1.7 విశిష్ట ఉష్ణం, ఉష్ణధారణ
1.8 ఉష్ణం యొక్క యాంత్రిక తుల్యత
1.9 శక్తి నిత్యత్వ నియమం
1.10 ఒక వ్యవస్థ యొక్క అంతర శక్తి
1.11 Q మరియు W స్థితి ప్రమేయాలు కావు
1.12 మొదటి నియమాన్ని వాయువులకు అనువర్తింపజేయడం
1.12.1 స్థిర ఘనపరిమాణం
1.12.2 స్థిర పీడనం
1.12.3 సమోష్ణ ప్రక్రియలు
1.12.4 స్థిరోష్ణ ప్రక్రియలు
1.13 ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో చేసిన గరిష్ఠ పని
1.14 ఆదర్శ వాయువులో స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలు
1.15 ఆదర్శ వాయువుకి ఉష్ణ గతిక ప్రమాణం
1.16 జౌల్–థామ్సన్ ప్రయోగం, వాస్తవ వాయువుల ప్రవర్తన
1.17 సారాంశం
1.18 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
1.19 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో ఉష్ణగతిక శాస్త్రం మొదటి నియమం, దాని వివిధ వివరణలు, వాయువుల ధర్మాల మధ్య సంబంధాలను వ్యుత్పన్నం చేయటంలో యీ నియమం ఏ విధంగా ఉపయుక్తంగా ఉంటుందో నేర్చుకుంటారు.

ఈ భాగంను అధ్యయనం చేసి మీరు ,

- ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమాన్ని వేరు వేరు విధాలుగా తెలుపగలిగి యుండాలి.
- అంతర శక్తి మార్పు, శోషణ ఉష్ణం మరియు పని మధ్యగల సంబంధాన్ని గణితాత్మక సమీకరణంతో తెలుపగలగాలి.
- ఎంథాల్పీ అనే క్రొత్త ప్రమేయాన్ని ప్రవేశ పెట్టారని తెలుసుకోవాలి, $H = E + PV$
- వాయువుల ఉష్ణధారణలను సమీకరణాల ద్వారా నిర్వచించి సమఉష్ణ, స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలను వర్ణించగలిగి యుండాలి.
- ఉత్క్రమణీయ సమోష్ణ వాయు వ్యాకోచంలో గరిష్ఠ పని లభిస్తుందని తెలుసుకోవాలి.
- వాస్తవ మరియు ఆదర్శ వాయువుల మధ్యగల తేడాను కనుగొనాలి.

1.2 పరిచయం

ఉష్ణగతిక శాస్త్రమనే పేరు, అది ఉష్ణానికి, యాంత్రిక శక్తికి (పని) మధ్యగల సంబంధాన్ని గురించి చర్చిస్తుందని సూచించినప్పటికీ అది అన్ని రూపాల శక్తి పరస్పర పరివర్తనానికి సంబంధించినది. ఉష్ణగతిక శాస్త్ర నియమాలు అనుభవం మీద ఆధారపడినవి. పరమాణువుల లేదా అణువుల నిర్మాణం లేదా వాటి పరస్పర చర్యా విధానంతో సంబంధం లేకుండా అభివృద్ధి చేయబడినవి. అనేక ముఖ్య సంబంధాలను పొందడంలోను, సమతాస్థితి నిర్వచనంలోను, ఒక చర్య దిశను ప్రాగుక్తం చేయడంలోను అవి ఉపయుక్తంగా ఉంటాయి. ఈ అంశం గురించి అధ్యయనం చేసేముందు, ఉష్ణగతిక శాస్త్రంలో తరచువాడే కొన్ని పదాల అర్థాలను నిర్వచించడం అవసరం.

1.3 వ్యవస్థ

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర చర్చలో మనం తరచు ఒక వ్యవస్థను గురించి, దాంట్లో జరిగే మార్పులను గురించి ప్రస్తావిస్తాం. ఒక ప్రత్యేక ప్రయోగానికి లేదా సమస్యకు అవసరమైన పదార్థ సముదాయాన్నైనా, పరికరాన్నైనా 'వ్యవస్థ' (System) అనవచ్చు. ఈ విధంగా వ్యవస్థ స్వభావం సమస్య స్వభావం మీద ఆధారపడుతుంది. వస్తు విషయకమైన ప్రపంచంలో ఏ భాగమైనా పరిశోధనాంశమైనది ఒక వ్యవస్థ. మిగిలినది పరిసరాలు. ఒక పాత్రలో ఒక చర్యగాని ప్రక్రియగాని జరిగితే మన ప్రయోజనానికి సంబంధించినంతవరకు అది ఒక వ్యవస్థ. దానిని ఉంచిన జలతాపక పాత్ర (Water bath) దాని పరిసరాలు. వ్యవస్థ, దాని పరిసరాలను కలిపి వివిక్త వ్యవస్థ (Isolated system) అంటారు. ఒక వ్యవస్థ యొక్క కొలవడానికి వీలయిన ధర్మాలన్నీ తెలిస్తే ఆ వ్యవస్థ యొక్క స్థితి పూర్తిగా నిర్వచించబడింది అంటాం. ఉదాహరణకి ఒక వాయువుయొక్క స్థితి దాని పీడనం, ఘనపరిమాణం, ఉష్ణోగ్రత, ద్రవ్యరాశి (మోల్‌ల సంఖ్య) చేత నిర్ణయించబడుతుంది. అయితే ఒక వాయువు యొక్క స్థితి ఈ నాలుగింటిలో ఏ మూడు అంశాలు తెలిసినా పూర్తిగా నిర్వచించబడుతుంది. ఎందుకంటే నాలుగోది ఆదర్శ వాయువు స్థితి సమీకరణం $PV = nRT$ చేత స్థిరపరచ బడుతుంది.

1.4 పని

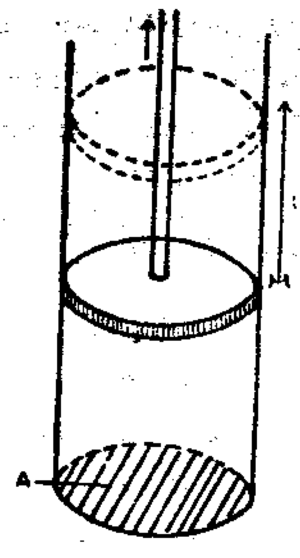
ఒక వస్తువును చలింపచేసిన దూరానికి, ఆ దిశలో పనిచేస్తున్న బలానికి లబ్దమే పని. పని = బలం × దూరం. ఒక వస్తువును నిలువుగా ఎత్తడానికి కొంత పని చెయ్యాలి. ఇది అది ఎంత ఎత్తు వరకు కదప బడిందో ఆ ఎత్తు "h" ని ఆ పని చేయడానికి వినియోగించిన బలంతో గుణించినదానికి సమానం. బలం అంటే గురుత్వాకర్షణ బలం. ఎందుకంటే గురుత్వాకర్షణ బలానికి వ్యతిరేకంగా పనిచేయవలసి ఉంటుంది. ఇది mgకి సమానం. ఇక్కడ m అంటే వస్తువు ద్రవ్యరాశి, g అంటే గురుత్వ త్వరణం. కాబట్టి చేసిన పని mghకి సమానం. పని ప్రమాణం ఎర్గ్. ఒక డైన్ బలం దాని అనువర్తన బిందువును ఒక సెంటీమీటరు దూరం కదిపినప్పుడు చేసినపని మొత్తమే ఎర్గ్.

ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో చేసిన పని

ఒక ముసలకం సహాయంతో ఒక స్థూపంలో ఉంచిన ఒక వాయువును తీసుకోండి. ఆ వాయువు వ్యాకోచం చెందినప్పుడు (దానిని వేడిచేసినప్పుడు అనుకోండి) అది ముసలకాన్ని పైకి తొయ్యాలి. అప్పుడు అది పని చేస్తుంది. ముసలకం 1 సెం.మీ. దూరం కదిలిందనుకోండి. చేసిన పని = $F \times l$. ఇక్కడ వాయువు వ్యాకోచం చెందడంలో ఎదురైన బలం. F వాయువు మీద పనిచేస్తున్న బాహ్యబలం. ఇక్కడ అది ముసలకం బరువు. పై సమీకరణాన్ని కింది విధంగా కూడా రాయవచ్చు.

$$\frac{F}{A} \times A \times l$$

BRAOU



పటం 1.1 వాయువు వ్యాకోచంలో చేసినపని.

ఇక్కడ A = ముసలకం అడ్డుకోత వైశాల్యం, $\frac{F}{A}$ = ప్రమాణ వైశాల్యానికి బలం. కాబట్టి అది పీడనం Pని తెలుపుతుంది. $A \times l$ ఘనపరిమాణం కొలత అవుతుంది. ఇక్కడ అది వాయువు ఘనపరిమాణంలో పెరుగుదలకు అనురూపంగా ఉంటుంది. ప్రారంభ ఘనపరిమాణం V_1, అంతిమ ఘనపరిమాణం V_2 అయితే ఈ పెరుగుదల $V_2 - V_1$కి సమానమవుతుంది. కాబట్టి $A \times l = V_2 - V_1$. వీటిని ప్రతిక్షేపిస్తే బలానికి సమీకరణం కింది విధంగా వుంటుంది.

$$W = P\left(V_2 - V_1\right) = P\Delta V. \qquad (1)$$

(Δ డెల్టా అనే గుర్తు దాని తరవాత చెప్పబడే ధర్మం విలువలో మార్పును సూచిస్తుంది.)

కాబట్టి వ్యాకోచం అనే పని ఘనపరిమాణంలో పెరుగుదలను వాయువు వ్యాకోచం చెందడంలో ఎదుర్కొనే పీడనంతో గుణించిన దానికి సమానమవుతుంది.

ఒక అట్మాస్ఫియర్ స్థిరపీడనానికి వ్యతిరేకంగా వ్యాకోచం చెందుతున్న ఒక వాయువు దాని ఘన పరిమాణాన్ని ఒక లీటరు పెంచినప్పుడు చేసే పనిని లెక్కకడదాం.

ఇక్కడ ΔV = 1 లీటరు, P = 1 అట్మాస్ఫియర్

$W = P\Delta V$ = 1 అట్మాస్ఫియర్ × 1 లీటర్ = 1 లీ. అట్మా.

చేసిన పనిని ఎర్గ్‌లలో లెక్కకట్టడానికి మనం పీడనం, ఘనపరిమాణం c.g.s. ప్రమాణాలలో వ్యక్తం చేయాలి.

1 అట్మాస్ఫియర్ = 1.013×10^{6} డైన్‌లు సెం.మీ.$^{-2}$

1 లీటర్ = 1000 = 10^3 సెం.మీ.^{3} = $(76 \times 13.6 \times 981)$

B R A O U

పని = 1.013×10^6 డైన్ సెం.మీ.$^{-2}$ $\times$ 10^3 సెం.మీ.^{3}

= 1.013×10^9 డైన్ సెం.మీ. = 1.013×10^9 ఎర్గ్‌లు

ఇది 1.013×10^2 జౌల్‌లు కి సమానం. ఎందుకంటే 1.0×10^7 ఎర్గ్‌లు = 1 జౌల్

4.184 జౌల్‌లు = 1 కెలోరీ కనుక

$$\text{చేసిన పని కెలోరీలలో} = 1.013 \times 10^2 \text{ జౌల్‌లు} \times \frac{1 \text{ కెలోరీ}}{4.184 \text{ జౌల్}} = 24.21 \text{ కెలోరీలు}$$

పరివర్తన కారకాలు

లీటర్ అట్మాస్ఫియర్	ఎర్గ్	కెలోరీ
1	1.013×10^9	24.21
9.871×10^{-10}	1	2.39×10^{-8}
4.13×10^{-2}	4.184×10^7	1

1.5 శక్తి

పని నుంచి ఉత్పత్తి చేయడంగాని, పనిలోకి మార్చడంగాని చేయడానికి వీలయిన ఏ ధర్మమైనా శక్తి (Energy). కాబట్టి శక్తికి, పనికి ఒకే ప్రమాణాలుంటాయి. మీకు రెండు రకాల శక్తి తెలుసు. గతిశక్తి, స్థితిజశక్తి. చలనంలో ఉన్న వస్తువులకుండే శక్తి గతిజ శక్తి. ఉదాహరణకి m ద్రవ్యరాశి గల ఒక వస్తువు, V వేగంతో కదులుతుంటే దాని గతిజశక్తి $\frac{1}{2}mV^2$ అవుతుంది. m ద్రవ్యరాశి గల ఒక వస్తువు వేగాన్ని సున్నా నుంచి Vకి పెంచడానికి చేసిన పనే అది. వాటి స్థానాన్ని బట్టి వస్తువుకుండే శక్తిని స్థితిజ శక్తి అంటారు. దాని విలువ దాన్ని ఆ స్థానంలో ఉంచడానికి బాధ్యత వహించే బలాల మీద ఆధారపడుతుంది. m ద్రవ్యరాశి గల ఒక వస్తువును h ఎత్తుకు ఎత్తినప్పుడు దాని స్థితిజ శక్తిలో పెరుగుదల mgh అవుతుంది. ఇది ఎత్తడంలో చేసిన పని.

BRAOU

1.6 ఉష్ణం, ఉష్ణోగ్రత, ఉష్ణగతిక శాస్త్ర సున్నా నియమం

పైన ఇచ్చిన శక్తి నిర్వచనాన్ని బట్టి ఉష్ణాన్ని కూడా ఒక శక్తి రూపంగా పరిగణించాలి. ఎందుకంటే దాన్ని పనిగా (వాయువుల వ్యాకోచం) మార్చ వచ్చు; పనిని ఉష్ణంగా (వాయువుల సంపీడనం) మార్చవచ్చు.

మన స్పర్శజ్ఞానం వివిధ స్థాయిల వేడిని, చల్లదనాన్ని గుణాత్మకంగా గుర్తించగలదు. ఇది సాపేక్షమైనది. ఎందుకంటే వేడినీరు చల్లని చేతికి వేడి గాను, వెచ్చని చేతికి చల్లగాను అనిపించవచ్చు. అయితే రెండు వస్తువుల ఉష్ణంలోని ఒక క్రమాన్ని ఏర్పరచవచ్చు - A, B కన్న వెచ్చనిది. A > B లేదా A,B కన్న చల్లనిది. మన అనుభవాన్ని బట్టి మనం అనేక వస్తువులను ఉష్ణపరంగా ఒక క్రమంలో ఉంచవచ్చు. A > B, B > C అయితే A > C అవుతుంది, అంటే A,C కన్న వేడిగా ఉంది. వివిధ స్థాయిల వేడి గల రెండు వస్తువులను A,B ఉష్ణ స్పర్శలోకి తీసుకు వస్తే, ఉష్ణం ఒక దాని నుంచి మరోదానికి ఉష్ణ సమతాస్థితి ఏర్పడే వరకు ప్రవహించవచ్చు. A, B అనే రెండు వస్తువులు మూడో పదార్థంతో విడివిడిగా ఉష్ణసమతా స్థితిలో ఉంటే అవి తమలో ఒక దానితో ఒకటి ఉష్ణ నియమంగా భావిస్తారు. ఇది అప్పటికే ఉన్న ఉష్ణగతిక శాస్త్ర నియమాలకు ఆలస్యంగా (1931) చేర్చినది. దీనిని ఒక నియమంగా చెప్పవలసినంత అవసరం లేనంత విశదంగా కనిపించినా, నిజానికి అట్లాకాదు.

దీనిని ఏ రకం సమతాస్థితికైనా అనువర్తింపచేయడానికి వీలులేదు. ఉదాహరణకి అమోనియా, హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్ వాయువులు వేరువేరుగా నైట్రోజన్‌తో రసాయనిక సమతాస్థితిలో ఉండవచ్చు. కాని అవి ఒక దానితో ఒకటి సమతాస్థితిలో ఉండవు.

సున్నా నియమాన్ని ఒక అదిశ రాశిని (ఏదో ఒక సంఖ్యాత్మక విలువ) ప్రతి పదార్థానికి దాని వేడి స్థాయిని కొలిచేదిగా ప్రవేశ పెట్టి గణిత బద్ధంగా సూచించవచ్చు. ఇది ఉష్ణోగ్రత కావచ్చు. ఎక్కువ వేడి వస్తువులను ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రత విలువలతోను, చల్లని వస్తువులను తక్కువ ఉష్ణోగ్రత విలువలతోను సూచించవచ్చు. A, B కన్న వేడిగా ఉన్నదనే విషయాన్ని ఇప్పుడు గణిత బద్ధ అసమానత $T_A > T_B$ తో సూచించవచ్చు. ఉష్ణోగ్రతను ప్రవేశ పెట్టడం సున్నా నియమం యొక్క ప్రత్యక్ష పర్యవసానం ఉష్ణసమతాస్థితిలో ఉన్న ఏ రెండు పదార్థాలకయినా ఒకే T విలువ అభిలక్షణంగా ఉంటుంది. మనం ఒక ప్రమాణ పదార్థాన్ని ఎంచుకుని దాని వేడి స్థాయిని ఉష్ణోగ్రత మానం ప్రకారం వ్యక్తం చేయవచ్చు. ఈ విధంగా దానితో ఉష్ణ సమతాస్థితిలో ఉన్న ఏ పదార్థమైనా అదే ఉష్ణోగ్రతను కలిగి ఉంటుంది. అటువంటి ప్రమాణ పదార్థమే ఉష్ణోగ్రతా మాపకం (Thermometer) లేదా థర్మామీటర్. ఉష్ణోగ్రతా మాపకంలో, ఉష్ణోగ్రతా మాపక పదార్థం యొక్క ఏదో ఒక ధర్మాన్ని ఉష్ణోగ్రతతో సహసంబంధితం చేయవచ్చు. ద్రవాల, వాయువుల ఘనపరిమాణాలు ఉష్ణోగ్రతలతో పాటు చెప్పుకోదగినంతగా మారతాయి గనక ఇది ఒక అనువైన ధర్మం. ఇందుకు వాయువులు ఆదర్శవంతమైనవి. ఎందుకంటే వివిధ వాయువుల ప్రవర్తన ఉష్ణోగ్రతల ఒక అవధిలో ప్రత్యేకించి తక్కువ పీడనాల వద్ద PV లబ్ధాన్ని కొలిచి, సున్నా పీడనానికి బహిర్వేశం (Extrapolate) చేస్తారు. అప్పుడు ఈ బహిర్వేశిత విలువ పరమ ఉష్ణోగ్రతకు ప్రత్యక్ష అనుపాతంలో ఉంటుంది.

నీటి త్రిక బిందువు (అంటే నీరు, మంచు, నీటి ఆవిరి సమతాస్థితిలో ఉండే స్థానాన్ని) 273.16 K (0^oC) గా తీసుకుంటారు. ఏ పదార్థం యొక్క ఉష్ణోగ్రతనైనా ఆ వాయువు యొక్క PV లబ్ధాన్ని ఆ ఉష్ణోగ్రత T వద్ద సున్నా పీడనానికి బహిర్వేశం చేసి దాని ప్రకారం ఇస్తారు.

$$T = 273.16 \times \frac{\text{లిమిట్}_{P \to 0} (PV)_T}{\text{లిమిట్}_{P \to 0} (PV)_{\text{త్రిక బిందువు}}}$$

B R A O U

1.7 విశిష్ట ఉష్ణం, ఉష్ణధారణ

ఉష్ణం ప్రమాణం కెలోరీ. ఒక గ్రాము నీటి ఉష్ణోగ్రతను 14-15° అవధిలో ఒక డిగ్రీ పెంచడానికి కావలసిన ఉష్ణమే కెలోరీ.

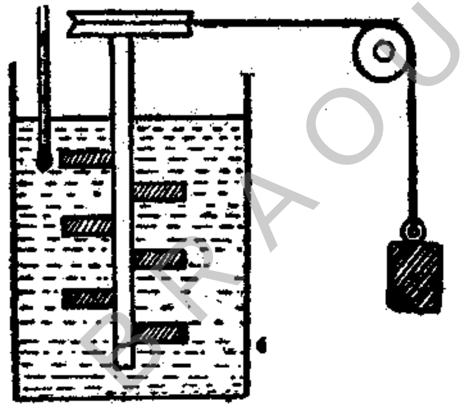
నీరు ఒక విచిత్రమైన ద్రవం. దాని ఉష్ణోగ్రతను పెంచడానికి ఎక్కువ మొత్తం ఉష్ణం అవసరమవుతుంది. ఇతర పదార్థాలకు అంత అవసరం లేదు. ఒక గ్రాము పదార్థం యొక్క ఉష్ణోగ్రతను ఒక డిగ్రీ పెంచడానికి కావలసిన ఉష్ణం కెలోరీల సంఖ్యను విశిష్ట ఉష్ణం అంటారు. ఒక గ్రామ్‌కి కెలోరీలలో విశిష్ట ఉష్ణం యొక్క కొన్ని విలువలు: లెడ్ = 0.031, కాపర్ = 0.093, ఐరన్ = 0.11, అల్యూమినియం = 0.215.

m గ్రామ్‌ల ఒక పదార్థం ఉష్ణోగ్రతను T_1 నుంచి T_2 కి పెంచడానికి కావలసిన ఉష్ణం మొత్తం = $ms(T_2 - T_1)$. ఇక్కడ s = ఆ పదార్థం విశిష్ట ఉష్ణం. ms లబ్ధాన్ని ఆ పదార్థం ఉష్ణధారణ (heat capacity) అంటారు.

వాయువులకు ప్రమాణ ద్రవ్యరాశిని ఒక గ్రామ్ బదులు ఒక మోల్‌గా తీసుకోవడం వీలుగా ఉంటుంది. ఒక మోల్ వాయువు ఉష్ణోగ్రతను ఒక డిగ్రీ పెంచడానికి కావలసిన ఉష్ణోగ్రతను మోలార్ ఉష్ణధారణ అంటారు. దీనిని C అనే సంకేతంతో సూచిస్తారు. ఒక వాయువు ఘన పరిమాణం వేడిచేసినప్పుడు ప్రముఖంగా మారుతుంది. కనక వాయువులకు భిన్న పరిస్థితులలో కొలిస్తే స్థిర ఘనపరిమాణం, స్థిర పీడనం – రెండు భిన్న విశిష్ట ఉష్ణాలుంటాయి. ఇవి వరుసగా C_v , C_p .

1.8 ఉష్ణం యొక్క యాంత్రిక తుల్యత

1840–1850 లో జేమ్స్.పి. జౌల్ జరిపిన అనేక ప్రయోగాల మీద ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం ఆధారపడింది. ఈ ప్రయోగాల లక్ష్యం పనికి, ఉష్ణానికి మధ్య ఖచ్చితమైన తుల్యతను ఏర్పరచడమే – ఇచ్చిన కొంత మొత్తం పని ఎల్లప్పుడు అదే మొత్తం ఉష్ణాన్ని ఉత్పత్తి చేస్తుందని చూపడం. ఈ లక్ష్యంతో జౌల్ అనేక ప్రయోగాలు చేసాడు. వాటిలో పని ఉష్ణంగా మార్చబడింది. వాటిలో అతిముఖ్యమైనది, అతని ప్రసిద్ధమైన పాడిల్ చక్ర (Paddle wheel) ప్రయోగం. ఇందులో పడుతున్న బరువులు ఒక వరుస క్రమంలో ఉన్న తెడ్లను (పాడిల్స్)ను పడిపేటట్లు అతను చేసాడు. ఇవి ఒక పాత్రలోని నీటిని వేగంగా కలియ బెట్టాయి. అప్పుడు నీరు వేడెక్కిందని అతను కనుక్కొన్నాడు. అంటే పడుతున్న బరువుల యాంత్రికశక్తి ఉష్ణంగా మార్చబడిందని తెలుస్తుంది. ఆ బరువు ఎంత ఎత్తునుంచి పడింది, నీటి ఉష్ణోగ్రత ఎంత పెరిగింది అనేదాన్ని బట్టి అతను చేసిన పని మొత్తాన్ని ఉత్పత్తి అయిన ఉష్ణం మొత్తాన్ని లెక్కకట్టగలిగాడు.



పటం 1.2 జౌల్ పాడిల్ చక్ర పరికరం

అతను పనిని ఉష్ణంగా మార్చడానికి ఉపయోగించిన ఇతర పద్ధతులు విద్యుత్ తాపనం, వాయువుల సంపీడనం, ద్రవాలను సూక్ష్మ రంధ్రాల ద్వారా పంపడం. ఈ ప్రయోగాలన్నింటిలో ఉత్పత్తి అయిన ఉష్ణం, తెలిసిన కొంతభారం నీటికి ఉష్ణోగ్రతలో పెరుగుదలను తెలుసుకొని, దానిని బట్టి కొలవబడింది. ప్రతి ఉదాహరణలోను ఉత్పత్తి అయిన ప్రతి కెలోరీ ఉష్ణం 4.18×10^7 ఎర్గ్‌ల పని అదృశ్యం కావడానికి అనురూపంగా ఉంటుందని అతను కనుక్కొన్నాడు. దీనిని ఉష్ణం యొక్క యాంత్రిక తుల్యాంకం అంటారు. ఈ విధంగా "ఇచ్చిన కొంత మొత్తం పని, దాని ఉత్పన్నం ఏమైనప్పటికీ ఎల్లప్పుడు అదే మొత్తం ఉష్ణాన్ని ఉత్పత్తి చేస్తుందని" అతను రూఢి చేయగలిగాడు. దీనిని ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమానికి మొట్టమొదటి సూత్రీకరణగా భావించాలి.

1.9 శక్తి నిత్యత్వ నియమం

పని, ఉష్ణం, శక్తి యొక్క రెండు భిన్న రూపాలుగా భావిస్తే వాటి తుల్యతను అన్ని రూపాల శక్తిని చేర్చడానికి తగినట్లుగా విస్తృతపరచవచ్చు. జౌల్ ప్రవచనాన్ని ఇంకా స్థూలమైన సామాన్యకరణంగా అభివృద్ధి చేయవచ్చు. ఈ పని హెమ్‌హోల్ట్జ్ (Helmholtz) చేసాడు. అతడు ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమాన్ని కింది విధంగా పేర్కొన్నాడు.

"శక్తిని ఒక రూపం నుంచి ఇంకో దానిలోకి మార్చగలిగినప్పటికీ దాన్ని సృష్టించడంగాని, నాశనం చేయడం గాని సాధ్యం కాదు".

ఇంకోవిధంగా చెప్పాలంటే

"ఎప్పుడైతే ఒక రకం శక్తి కొంత మొత్తం అదృశ్యమవుతుందో అప్పుడల్లా ఖచ్చితంగా సమాన మొత్తంలో ఏదో ఇంకో రకం శక్తి ఉత్పత్తి కావాలి".

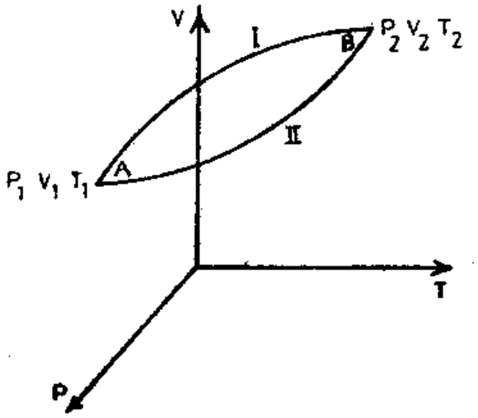
ఈ ప్రవచనాలను శక్తి నిత్యత్వ నియమం అంటారు. మొదటి నియమానికి ప్రత్యక్ష నిదర్శనం ఇవ్వడం సాధ్యం కాదు. ఎందుకంటే ఒక ప్రక్రియలో శక్తి ఎందుకు నిత్యంగా ఉండాలనే దానికి కారణం చెప్పడం సాధ్యంకాదు. ఈ నియమం కేవలం అనుభవం మీద ఆధారపడింది. శూన్యం నుంచి ఎవరూ శక్తిని ఉత్పత్తి చేయలేక పోయారు. అలాగే ఇచ్చిన ఒక మొత్తం పని నుంచి తిరిగి ఆ పనిని ఉత్పత్తి చేయడానికి అవసరమైన దానికన్న ఎక్కువ శక్తిని కూడా ఎవరూ ఉత్పత్తి చేయలేకపోయారు. ఇదే ఆ అనుభవం. ఇది సాధ్యమైననాడు, శాశ్వత చలన యంత్రాన్ని (Perpetual motion machine) నిర్మించడం సాధ్యమవుతుందని సులువుగా ఊహించవచ్చు. (దాన్ని నడపడానికి అవసరమైన శక్తికన్న ఎక్కువ శక్తిని ఉత్పత్తి చేయగల యంత్రం). మన అనుభవంలో ఎవరూ అటువంటి యంత్రాన్ని నిర్మించలేరు. కనీసం అటువంటి నిర్మాణం సిద్ధాంత రీత్యా సాధ్యమవుతుందని కూడా ఎవరూ నిరూపించలేక పోయారు. అందుకే మనం ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం మాన్యతను విశ్వసిస్తున్నాం. ఈ నియమాన్ని మనం అతిక్రమించలేకపోవడం ఇంకో ప్రవచనాన్ని రూపొందిస్తుంది :

"ఏదో ఇతర మూలం నుంచి తుల్యమైన శక్తి మొత్తాన్ని అందివ్వకుండా పనిని అవిచ్ఛినంగా ఉత్పత్తి చేయగల యంత్రాన్ని నిర్మించడం అసాధ్యం".

1.10 ఒక వ్యవస్థ యొక్క అంతర శక్తి

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం : ప్రతి వ్యవస్థలోను కొంత శక్తి ఉంటుంది. దానిని దాని అంతర శక్తి అంటారు. దాన్ని E అనే సంకేతంతో సూచిస్తారు. ఈ శక్తి ఆ వ్యవస్థ యొక్క స్థితి ప్రమేయం. దీనికి దాని పూర్వ చరిత్రతో సంబంధం లేదు. (అంటే ఆ వ్యవస్థ ఆ స్థితికి ఎలా తీసుక రాబడింది.) పీడనం, ఘనపరిమాణం, ఉష్ణోగ్రత యొక్క ఒక జట్టు విలువల ($P_1 V_1 T_1$)తో సూచించబడిన ఒక ప్రత్యేక స్థితిలో ఉన్న ఒక వ్యవస్థ, ఈ విలువలు ఇంకో స్థితికి ($P_2 V_2 T_2$) మార్చబడిందనుకోండి. అంతర శక్తి స్థితి యొక్క ప్రమేయమయితే, ఈ స్థితి మార్పు వల్ల అంతర శక్తిలో జరిగే మార్పు ఈ మార్పు ఏ మార్గంలో తీసుకురాబడింది అనేదానితో సంబంధం లేకుండా ఉండాలి. లేకపోతే ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం అతిక్రమించడం జరుగుతుంది. ఈ మార్పులకు అందుబాటులో ఉన్న అనేక మార్గాలలో మనం రెండు మార్గాలు I, II (పటం చూడండి) ఎంచుకొందాం. మార్గం I లో అంతరశక్తిలో పెరుగుదల ΔE_1, రెండో మార్గంలో ΔE_2 అనుకోండి. శక్తి నిత్యత్వ నియమం ప్రకారం $\Delta E_I = \Delta E_{II}$. దీన్ని నిరూపించడానికి $\Delta E_I > \Delta E_{II}$ అనుకుందాం. వ్యవస్థ, A నుంచి B కి I మార్గం ద్వారా తీసుకుపోబడితే, శక్తిలో పెరుగుదల = ΔE_I, అది తిరిగి A కి మార్గం II ద్వారా తీసుకురాబడితే శక్తిలో తరుగుదల $-\Delta E_{II}$ అవుతుంది. ఈ వలయంలో శక్తిలో నికర మార్పు $\Delta E_I - \Delta E_{II}$ కి సమానమవుతుంది. ఈ వలయం అంతం వ్యవస్థ దాని ప్రారంభస్థితిలో ఉంటుంది. దాని శక్తిలో పెరుగుదల $\Delta E_I - \Delta E_{II}$ కి సమానమవుతుంది. పీడనం, ఘనపరిమాణం,

ఉష్ణోగ్రత మొదటి వలెనే ఉన్నాయి. కనక, శక్తి సృష్టించబడిందని దీని అంతర్లీనభావం. ఈ చక్రం అనేక సార్లు పునరావృతం అవుతే ఎక్కువ మొత్తాలలో శక్తిని ఉత్పత్తి చేయవచ్చు. దీనిని ఒక శాశ్వత యంత్రం నడవడానికి వినియోగించవచ్చు. మన అనుభవం శక్తిని సృష్టించడం సాధ్యం కాదని తెలుపుతుంది. కనుక ΔE_I , ΔE_{II} కన్న ఎక్కువ కాకూడదు. అదే విధంగా, ΔE_I , ΔE_{II} కన్న తక్కువ కాకూడదని కూడా నిరూపించవచ్చు. కనక ΔE_I , ΔE_{II} కి సమానం కావాలి. కాబట్టి శక్తిలో మార్పుకి ఆ మార్పు కలుగజేయబడిన మార్గానికి సంబంధం లేదు. ఈ నిర్ధారణలను మొదటి నియమం యొక్క ఇంకో ప్రవచనం రూపంలో చెబుతారు.



పటం 1.3 అంతరశక్తిలో మార్పు

i) ఒక వ్యవస్థ యొక్క అంతర శక్తిలో మార్పు ఆ వ్యవస్థ యొక్క ప్రారంభ, అంతిమ స్థితుల మీద మాత్రమే ఆధారపడుతుంది. కాని మార్పు కలగజేయబడిన మార్గం మీద కాదు.

$$\Delta E = E_{\text{అంతిమ}} - E_{\text{ప్రారంభ}}$$

(ii) ఒక చక్రీయ ప్రక్రియలో వ్యవస్థ యొక్క అంతరశక్తిలో మార్పు ఉండదు. దీనిని కింది విధంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు.

$$\sum_{\substack{A \to B \\ B \to A}} \Delta E = 0$$

అటువంటి ధర్మాన్ని స్థితి ప్రమేయం అంటారు. ఒక వ్యవస్థ యొక్క అంతర శక్తి ఒక స్థితి ప్రమేయం.

మనం ఇంతవరకు ఈ అంతర శక్తి స్వభావాన్ని విశ్లేషించడానికి ప్రయత్నించలేదు. అది, వ్యవస్థలోపలి చల కణాల గతిజ శక్తి, వాటి మధ్య ఉండే ఆకర్షక బలాలనుంచి ఉత్పన్నమయ్యే స్థితిజశక్తితో ఏర్పడుతుంది. ఉష్ణగతి శాస్త్రం వాటిని గుర్తించలేదు. ఎందుకంటే మనకి అంతరశక్తి యొక్క నిరపేక్ష విలువ (absolute value)లో ఆసక్తి లేదు. మనకి అంతరశక్తి లో మార్పులలోనే ఆసక్తి ఉంది.

మన ప్రస్తుత చర్చ కోసం ఒక వ్యవస్థ యొక్క అంతర శక్తి మార్పు చెందగల రెండు విధానాలను పరిగణనలోకి తీసుకోవచ్చు ; (i) పరిసరాల నుంచి ఉష్ణాన్ని శోషించడం వల్లగాని, దానికి ఉష్ణాన్ని ఇచ్చివేయడం వల్లగాని (ii) ఏదైన బాహ్య పనిని చేయడం వల్ల గాని దానిమీద ఏదైన పనిచేయబడినప్పుడు గాని, ఒక వ్యవస్థ పనిచేసినప్పుడు (ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో వలె) 'W' ను ధనాత్మకంగా పరిగణిస్తారు. కాగా ఒక వాయువు సంపీడనంలో వలె ఆ వ్యవస్థ మీద చేసిన పనిని ఋణాత్మకంగా తీసుకుంటారు. పనిని గురించిన ఈ సంప్రదాయం మంచిది కాదు. ఎందుకంటే ఒక వ్యవస్థను ప్రవేశించిన ఉష్ణాన్ని ధనాత్మకం అన్నట్లుగానే వ్యవస్థ మీద చేసిన పనిని ధనాత్మకమని ఎదురు చూస్తాం. సాంప్రదాయంలో అటువంటి మార్పును I.U.P.A.C. వారు సూచించారు. కొంతమంది రచయితలు అప్పుడే దానిని అవలంబిస్తున్నారు. అయితే అనేక కారణాల వల్ల వ్యవస్థ చేత చేయబడిన పనిని ధనాత్మకంగా తీసుకునే పాత సంప్రదాయాన్నే ఉంచడానికి నిర్ణయించాం.

మొదటి నియమం యొక్క గణిత సమీకరణం :

ఒక మునలకం సహాయంతో ఒక స్థూపంలో ఉంచిన ఒక వాయువుకు Q కెలోరీల ఉష్ణాన్ని అందజేస్తే ఏమవుతుందో ఆలోచించండి. ఉష్ణంలో కొంత భాగము వాయువు ఆంతర శక్తిని పెంచవచ్చు. కొంత భాగం వాయువు వ్యాకోచం చెంది, మునలకాన్ని పైకి తోయడం వల్ల కొంత పని 'W' చేసేట్లు చేయవచ్చు. ప్రతి మార్పులోను శక్తిని నిత్యత్వంగా ఉంచాలి కనక మనం కింది విధంగా రాస్తాం.

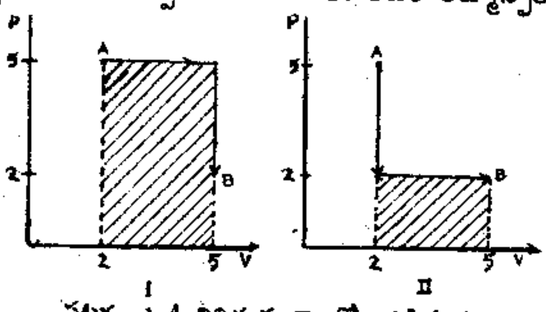
$$Q = \Delta E + W \quad \text{లేదా} \quad \Delta E = Q - W \qquad (2)$$

ఆంతర శక్తిలో మార్పు శోషించిన ఉష్ణం, చేసిన పని యొక్క (బీజగణిత) మొత్తం అవుతుంది. ఇది ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం యొక్క గణిత సమీకరణం.

1.11 Q, Wలు స్థితి ప్రమేయకాలు కావు

పై సమీకరణంలో E ఒక్కటే స్థితి ప్రమేయం; ΔE విలువ ప్రారంభ విలువల మీద మాత్రమే ఆధారపడుతుంది. కాని మార్పు కలగ చేయబడిన మార్గం మీద కాదు. ఇచ్చిన మార్పులో సంకలిత పరిమాణం Q - W ఎప్పుడూ స్థిరంగా ఉన్నప్పటికీ వాటి ధర్మాలు Q,W లు స్థితి ప్రమేయాలు కావు. స్థితిలో ఇచ్చిన మార్పుకు వాటి విలువలు మార్పు కలుగజేయబడిన విధానం మీద ఆధారపడతాయి. ఉదాహరణకి ఒక వ్యవస్థ చేయవలసిన పని మొత్తం, ఆ వ్యవస్థ అనుభవించే వ్యతిరేకత మీద ఆధారపడుతుంది. ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో చేసే పనిని తీసుకోండి. ఇది $P_{ex} \Delta V$ అనే సమాసం వల్ల వస్తుంది. ఇక్కడ ΔV = ఘన పరిమాణంలో మార్పు, P_{ex} వాయువు వ్యాకోచించడంలో ఎదుర్కొనే పీడనం. ఈ విధంగా ఘనపరిమాణంలో అదే మార్పుకు వాయువు చేసిన పని ప్రతికూల పీడనం మీద ఆధారపడుతుంది.

ఒక వాయువు యొక్క ప్రారంభస్థితి 5 అట్మాస్ఫియర్‌ల పీడనం ఘనపరిమాణం 2 లీటర్లుగాను, అంతిమ స్థితి 2 అట్మాస్ఫియర్‌ల పీడనం 5 లీటర్ల ఘనపరిమాణం అనుకోండి. ఈ మార్పును కలిగించడానికి చాలా విధాలున్నాయి. ప్రతి మార్గంలోను చేసిన పని వేరుగా ఉంటుంది. వాయువు దాని అంతిమ ఘనపరిమాణం 5 లీటర్లయ్యే వరకు ఒక నిర్వాతం చేయబడిన పాత్రలోకి వ్యాకోచించవచ్చు. ఈ వ్యాకోచంలో వాయువు ఏ విధమైన నిరోధాన్ని ఎదుర్కోదు. $P_{ex} = 0$. అందువల్ల చేసిన పని సున్నా. ఈ మార్పు కలగజేయడానికి రెండు విశిష్ట మార్గాలను కింద ఇచ్చాం. ఇక్కడ చేసినపని గీట్లు గీసిన ప్రాంతాల చేత చూపబడినట్లు వేరుగా ఉంటుంది. మార్గము Iలో వాయువు ఘనపరిమాణం 5 లీటర్లు ఉండేవరకు దానిని 5 అట్మాస్ఫియర్‌ల స్థిరపీడనానికి వ్యతిరేకంగా మొదట వ్యాకోచం చెందనిస్తారు. వాయువుకు విచ్ఛిన్నంగా ఉష్ణం సరఫరా చేసి పీడనాన్ని స్థిరంగా ఉంచవచ్చు. ఈ మార్పులో వాయువు చేత చేయబడిన పని $P_{ex} \Delta V$ కి సమానం $5 \times (5 - 2) = 15$ లీటర్ అట్మాస్ఫియర్. తరవాత ఘనపరిమాణాన్ని స్థిరంగా ఉంచి, వాయువు పీడనం 2 అట్మాస్ఫియర్‌లకు పడిపోయే వరకు చల్లబడనిస్తారు. ఈ దశలో పని ఏమి చేయబడదు. ఎందుకంటే ఘనపరిమాణం స్థిరంగా ఉంది. ఈ విధంగా A స్థితి నుంచి B స్థితికి జరిగే మార్పులో చేసిన పని 15 లీటర్ అట్మాస్ఫియర్‌లు.



పటము 1.4 వివిధ మార్గాలలో జరిపిన పని

మార్గం IIలో మొదట వాయువు ఘనపరిమాణాన్ని 2 లీటర్‌ల వద్ద స్థిరంగా ఉంచుతారు. పీడనం 2 అట్మాస్ఫియర్‌లకు పడిపోయే వరకు వాయువును చల్లబరుస్తారు. ఘనపరిమాణం స్థిరంగా ఉంది కనక ఈ దశలో పని ఏమీ చేయబడదు. తర్వాత ఘనపరిమాణం 5 లీటర్లు ఉండేవరకు వాయువును 2 అట్మాస్ఫియర్‌ల స్థిర పీడనానికి వ్యతిరేకంగా వ్యాకోచం చెందనిస్తారు. ఇక్కడ మళ్ళీ అవిచ్ఛిన్నంగా ఉష్ణం

సరఫరా చేసి పీడనాన్ని స్థిరంగా ఉంచుతారు. ఈ విధంగా ఈ మార్గం ద్వారా స్థితి A నుంచి స్థితి B కి జరిగే మార్పులో చేసిన పని రెండో దశలో లభించినదే అంటే $2 \times (5 - 2) = 6$ లీటర్ అట్మాస్ఫియర్ లు. ఈ విధంగా అదే స్థితి మార్పుకు $(A \rightarrow B)$ రెండు మార్గాలలో చేయబడిన పని వేరుగా ఉంటుంది. కాబట్టి పని స్థితి ప్రమేయం కాదని మనం నిర్ధారిస్తాం. $\Delta E = Q - W$ అనే సమీకరణంలో ఇచ్చిన ఒక స్థితి మార్పుకు ΔE ఒక స్థిర పరిమాణం. అనుసరించిన మార్గంతో పాటు W మారితే Q కూడా మారాలి. కాబట్టి Q కూడా స్థితి ప్రమేయం కాదు.

1.12 మొదటి నియమాన్ని వాయువులకు అనువర్తింపజేయడం

వ్యవస్థ వాయువు అయినప్పుడు, ఘనపరిమాణంలో మార్పు ΔV కి సంబంధించినది తప్ప పని ఏమీ చేయబడదని మనం అనుకోవచ్చు.

$$W = P_{ex} \left(V_2 - V_1 \right) \qquad (3)$$

V_1, V_2 లు వాయువు యొక్క ప్రారంభ, అంతిమ ఘనపరిమాణాలు. $V_2 > V_1$ అయితే వ్యాకోచం జరుగుతుంది. వాయువు చేత పనిచేయబడుతుంది. W ధనాత్మకంగా ఉంటుంది. $V_2 < V_1$ అయితే వాయువు సంపీడనం చెందుతుంది. వాయువు మీద చేయబడిన పని W ఋణాత్మకంగా ఉంటుంది. పని విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే మొదటి నియమం సమీకరణం కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$Q = \Delta E + P_{ex} \Delta V \qquad (4)$$

ప్రయోగ పరిస్థితులను బట్టి ఈ సమీకరణం వివిధ రూపాలను తీసుకుంటుంది.

1.12.1 స్థిర ఘనపరిమాణం

ముసలకాన్ని దాని స్థానంలో ఒక స్క్రూతో బిగించి వాయువు ఘనపరిమాణాన్ని స్థిరంగా ఉంచితే పని ఏమీ సాధ్యం కాదు. ఎందుకంటే $\Delta V = 0$. కనక $P_{ex} \Delta V = 0$. ఈ పరిస్థితిని ప్రవేశ పెడితే ఈ సమీకరణం కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$Q_v = \Delta E \qquad (5)$$

B R A O U

అంటే దీని అర్థం శోషించిన ఉష్ణమంతా వాయువు అంతరశక్తిని పెంచడానికి వినియోగపడుతుంది. v అనే పాదాంకం (Subscript) స్థిర ఘనపరిమాణాన్ని సూచిస్తుంది.

1.12.2 స్థిర పీడనం

వాయువు స్థిర పీడనం కింద ఉష్ణాన్ని శోషిస్తే, ఘనపరిమాణం మారవచ్చు. కాబట్టి

$$\begin{aligned} Q &= \Delta E + P \Delta V \\ &= E_2 - E_1 + P \left(V_2 - V_1 \right) \\ &= \left(E_2 + PV_2 \right) - \left(E_1 + PV_1 \right) \qquad (6) \end{aligned}$$

ఈ విధంగా స్థిర పీడనం వద్ద శోషించబడిన ఉష్ణం, సంకలిత పరిణామం E + PV ప్రారంభస్థితి నుంచి అంతిమ స్థితికి పోవడంలో దాని విలువలో పెరుగుదలకు సమానం.

కింది సంబంధం ద్వారా ఒక కొత్త రాశిని నిర్వచించడం వీలుగా ఉంటుందని కనుక్కోబడింది.

$$H = E + PV \qquad (7)$$

H ని ఎంథాల్పి (Enthalpy) అంటారు. E,P,V లు స్థితి ప్రమేయాలు కనక H కూడా స్థితి ప్రమేయమే.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \left(E_2 + P_2V_2 \right) - \left(E_1 + P_1V_1 \right) \qquad (8)$$

స్థిర పీడనం వద్ద

$$\Delta H = \left(E_2 + PV_2 \right) - \left(E_1 + PV_1 \right) = Q_p \qquad (9)$$

స్థిర పీడనం వద్ద శోషించబడిన ఉష్ణం ఒక వాయువు యొక్క ఎంథాల్పిని పెంచడానికి వినియోగపడుతుంది.

వాయువుల ఉష్ణధారణలు (Heat Capacities) :

మనం ఇప్పుడు వాయువుల ఉష్ణధారణలను $\Delta E, \Delta H$ పరంగా నిర్వచించవచ్చు.

స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద ఒక వాయువు యొక్క మోలార్ ఉష్ణ ధారణ C_v. ఒక మోల్ వాయువును స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద T_1 నుంచి T_2 కి వేడి చేసినప్పుడు శోషించబడిన ఉష్ణం $C_v\left(T_2 - T_1\right)$ కి సమానమవుతుంది. $= \left(C_v \Delta T \right)$. అంటే $Q_v = C_v \Delta T$. కాని స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద శోషించవడిన ఉష్ణం Q_v ΔEకి సమానమని నిరూపించబడింది. కనక

$$\Delta E = C_v \Delta T \quad \text{లేదా} \quad C_v = \frac{\Delta E}{\Delta T} \qquad (10)$$ అవుతుంది.

అనంతసూక్ష్మ మార్పుకు $C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v$

అదే విధంగా ఒక మోల్ వాయువు ఉష్ణోగ్రతను స్థిర పీడనం వద్ద T_1 నుంచి T_2 కు పెంచడానికి శోషించవడిన ఉష్ణం $C_p \left(T_2 - T_1 \right)$ లేదా $C_p \Delta T$. ఇక్కడ C_p = ఒక వాయువు స్థిర పీడనం వద్ద మోలార్ ఉష్ణధారణ.

$$Q_p = C_p \Delta T \qquad (11)$$

$Q_p = \Delta H$ కనక మనకి $\Delta H = C_p \Delta T$, $C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$ వస్తాయి. ఉష్ణోగ్రతలో అనంత సూక్ష్మ మార్పులకు $C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$

ఈ రెండు సమీకరణాలు ఒక వాయువును స్థిర పీడనం కింద గాని, స్థిర ఘనపరిమాణం వద్దగాని, వేడి చేసినప్పుడు దాని $\Delta E, \Delta H$ కనుక్కోవడానికి ఉపయోగించవచ్చు.

$$\Delta H = \int dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT = C_p \left(T_2 - T_1 \right) \qquad (12)$$

$$\Delta E = \int dE = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, dT = C_v \left(T_2 - T_1 \right) \qquad (13)$$

ఈ సమీకరణాలను రాయడంలో C_p, C_vలు ఉష్ణోగ్రతతో బాటు మారవని అనుకోవడం జరిగింది. ఇది తక్కువ ఉష్ణోగ్రత మార్పులకు మాత్రమే వర్తిస్తుంది.

Dr. BRAOU LIBRARY

Acc. No: T-3414
Class No: 540 RAS

ఆదర్శ వాయువుకు $C_p - C_v$ విలువ .

$$H = E + PV \quad \text{కనుక} \quad \frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + d\frac{(PV)}{dT}$$

ఆదర్శ వాయువుకు $PV = RT$

$$\frac{d(PV)}{dT} = \frac{d(RT)}{dT} = R$$

కాబట్టి $$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + R$$

$C_p = \frac{dH}{dT}$, $C_v = \frac{dE}{dT}$ కనుక పై సమీకరణం కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$C_p = C_v + R \quad \text{లేదా} \quad C_p - C_v = R. \qquad (14)$$

స్థిర ఘనపరిమాణం, స్థిర పీడనమే కాకుండా మొదటి నియమం సమీకరణానికి మరో రెండు పరిమితులను విధించ వచ్చు.

1.12.3 సమోష్ణ క్రియలు (Isothermal Processes)

ఇవి స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద జరిగే ప్రక్రియలు. వాయువున్న పాత్రను స్థిర ఉష్ణోగ్రత తాపకంలో గాని, కావలసిన ఏ విలువ వద్దనైనా ఉష్ణోగ్రతను స్థిరంగా ఉంచడానికి థర్మో రెగ్యులేటర్ ఉన్న థర్మోస్టాట్ లో గాని ఉంచుతారు. మామూలుగా ఒక పెద్ద నీటి ఆశయాన్ని స్థిర ఉష్ణోగ్రత తాపకంగా తీసుకోవచ్చు.

ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉన్నప్పుడు ఒక వాయువు యొక్క ఆంతర శక్తి మార్పు చెందడానికి వీలులేదు $(\Delta E)_T = 0$. ఎందుకంటే అన్ని రూపాల శక్తి ఏదో విధంగా ఉష్ణోగ్రత మీద ఆధారపడతాయి. కాబట్టి సమోష్ణ పరిస్థితులలో $Q = \Delta E + W$, $Q = W$ అవుతుంది. ఒక వాయువు సమోష్ణ పరిస్థితులలో పనిని చేసినప్పుడు (వ్యాకోచం వల్ల అనుకోండి) నిత్యత్వ నియమం ప్రకారం ఒక తుల్య మొత్తం ఉష్ణ పరిసరాల నుంచి (ఇక్కడ థర్మోస్టాట్) శోషించబడాలి.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : ఒక సమోష్ణ ప్రక్రియ అనగా నేమి ?

1.12.4 స్థిరోష్ణ ప్రక్రియలు (Adiabatic Processes) :

ఉష్ణం వ్యవస్థను ప్రవేశించడంగాని, దాని నుంచి పోవడం గాని జరగకుండా ఉండేటట్లు ఒక ప్రక్రియను జరగనిస్తే ఆ ప్రక్రియను స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ అంటారు. ఈ విధంగా ఒక స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ పరిసరాలతో ఉష్ణ వినిమయం జరపదు ($Q = 0$). గోడలు పరిపూర్ణ ఉష్ణనిరోధక పదార్థంతో చేసిన పాత్రలో ప్రక్రియను జరగనిస్తే దానిని సాధించవచ్చు. అయితే నూటికి నూరు పాళ్ళు ఉష్ణ నిరోధకాలయిన పదార్థాలుండవు. మనం ఒక ప్రక్రియను సాధ్యమయినంత స్థిరోష్ణకంగా మాత్రమే చేయగలం. స్థిరోష్ణ ప్రక్రియకు ఒక నిర్వాత ఫ్లాస్కు గాని థర్మాస్ సీసా గాని, తగిన పాత్ర. తరచు అతి వేగంగా జరుగుతున్న ప్రక్రియను స్థిరోష్ణకంగా పరిగణించవచ్చు. ఎందుకంటే అటువంటి త్వరితమార్పులలో పరిసరాలతో ఉష్ణ వినిమయం జరగడానికి తగినంత వ్యవధి ఉండదు.

ఒక స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలో $Q = 0$ కనుక మొదటి నియమ సమీకరణం ఇలా అవుతుంది.

$$0 = \Delta E + W \quad \text{లేదా} \quad W = -\Delta E \qquad (15)$$

ఒక వాయువు స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం వల్ల పనిని చేసినప్పుడు, పని ఆ వాయువు యొక్క ఆంతర శక్తి వ్యయంతో జరుగుతుంది. ఇది తగ్గుతుంది. కనక స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో వాయువు చల్లబడుతుంది. వేరొక పక్క ఒక వాయువును స్థిరోష్ణకంగా సంపీడనం చెందించినప్పుడు వాయువు మీద పని చేయబడుతుంది.

(ఋణాత్మకంగా పరిగణించబడుతుంది). కనక కుదించేటప్పుడున్న పదాన్ని ఋణాత్మకంగా ఉంచడానికి, పై సమీకరణంలో ΔE ధనాత్మకంగా ఉండాలి. వాయువు అంతర శక్తి పెరుగుతుంది. అలాగే ఉష్ణోగ్రత కూడా పెరుగుతుంది. కాబట్టి స్థిరోష్ణక సంపీడనంలో వాయువు వేడెక్కుతుంది.

సమస్య – 1: ఒక వాయువు 150 కెలోరీల ఉష్ణాన్ని శోషించి దాని ఘనపరిమాణం 10 లీటర్ల నుంచి 15 లీటర్లకు పెరిగే వరకు, ఒక అట్మాస్ఫియర్ స్థిర పీడనానికి వ్యతిరేకంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. ఈ ప్రక్రియలో ఆ వాయువు యొక్క అంతర శక్తిలో మార్పును లెక్క కట్టండి.

శోషించిన ఉష్ణం Q = 150 కెలోరీలు

చేసిన పని, W = 1 అట్మాస్ × (15 – 10) లీటర్లు = 5 లీటర్. అట్మాస్.

$$= 5 \text{ లీటర్ అట్మాస్} \times \frac{24.21 \text{ కెలోరీలు}}{1 \text{ లీటర్. అట్మాస్}} = 121.05 \text{ కెలోరీలు}$$

ΔE = Q - W = 150 - 121.05 కెలోరీలు = 28.95 కెలోరీలు.

సమస్య – 2 : ఒక మోల్ నీరు ఒక అట్మాస్ఫియర్ పీడనం, 100^0 C వద్ద ఆవిరిగా మార్చబడినప్పుడు చేసిన పని ఏమిటి ?

చేసిన పని – బాహ్య పీడనానికీ ఘనపరిమాణానికీ మధ్య లబ్ధం. నీటిని ఆవిరిగా మార్చినప్పుడు అది దానిపై నున్న వాతావరణాన్ని పైకి తోసి, పని చేస్తుంది. ఆవిరిగా మారిన నీటి ఘనపరిమాణాన్ని విస్మరిస్తే ఘనపరిమాణంలో పెరుగుదలను, ఒక మోల్ నీరు బాష్పీభవనం వల్ల ఉత్పత్తి అయిన ఆవిరి ఘనపరిమాణంగా తీసుకోవచ్చు.

100^0 C 1 అట్మాస్ఫియర్ వద్ద ఆవిరి ఘనపరిమాణం

$$= 22.4 \text{ లీ.మో}^{-1} \times \frac{373 \text{ డిగ్రీలు}}{273 \text{ డిగ్రీలు}}$$

ఇది 30.6 లీటర్ మోల్ $^{-1}$ కి సమానం.

W = P x ΔV = 1 అట్మాస్ × 30.6 లీటర్ మోల్ $^{-1}$ = 30.6 లీటర్. అట్మాస్. మోల్ $^{-1}$

ప్రత్యామ్నాయంగా : ఆవిరి ఆదర్శ వాయువుగా ప్రవర్తిస్తుందనుకొంటే

P x ఆవిరి ఘనపరిమాణం = RT

కాబట్టి W = RT = 0.0821 లీటర్. అట్మాస్. డిగ్రీ $^{-1}$. మోల్ $^{-1}$ × 373 డిగ్రీలు

= 30.62 లీటర్. అట్మాస్. మోల్ $^{-1}$

$$30.62 \text{ లీటర్. అట్మాస్} = 30.62 \text{ లీ. అట్మాస్} . \times \frac{24.21 \text{ కెలోరీలు}}{1 \text{ లీ. అట్మాస్}} = 740.8 \text{ కెలోరీలు.}$$

ఈ విధంగా ఈ ప్రక్రియలో చేసిన పని కేవలం ఉష్ణోగ్రత మీదనే ఆధారపడుతుందే కాని, ఇక దేనిమీదా కాదని మనకి తెలుస్తుంది.

B R A O U

సమస్య – 3 : పై ప్రక్రియలో అంతరశక్తిలో మార్పును లెక్క కట్టండి.

ఈ ప్రక్రియలో ఒక మోల్ నీరు దాని భాష్పీభవన స్థానం వద్ద ఆవిరిగా మార్పు చెందటంలో అవసరమైన ఉష్ణం మోల్ ఒకటికి భాష్పీభవన గుప్తోష్ణం. ఒక గ్రామ్ నీటికి భాష్పీభవన గుప్తోష్ణం 540 కెలోరీలకి సమానం. కనక దాని మోలార్ గుప్తోష్ణం = 18.2 × 540 = 9730 కెలోరీ/మోల్.

చేసిన పని 740.8 కెలోరీలని చూపబడింది.

$\therefore$ $\Delta E = Q - W = 9730 - 740.8 = 8989.2$ కెలోరీలు.

సమస్య – 4 : 0^0C, 4 అట్మాస్ఫియర్ల పీడనం వద్ద రెండు లీటర్ల ఆదర్శ వాయువును, వాయువు పీడనం కూడా 1 అట్మాస్ఫియర్ ఉండేవరకు 1 అట్మాస్ఫియర్ స్థిర పీడనానికి వ్యతిరేకంగా సమోష్ణకంగా వ్యాకోచం చెందించబడింది. ఈ ప్రక్రియకు W, ΔE, ΔH, Qల విలువలేమిటి ?

అది ఒక సమోష్ణక ప్రక్రియ కనక $\Delta E = 0$ కనక $Q = W$

W = బాహ్య పీడనం × ఘన పరిమాణంలో మార్పు

4 అట్మాస్ఫియర్ల పీడనం వద్ద ప్రారంభ ఘనపరిమాణం 2 లీటర్లు.

అంతిమ ఘనపరిమాణం $P_1 V_1 = P_2 V_2$ నుంచి లభిస్తుంది.

4 అట్మాస్ × 2 లీటర్లు = 1 అట్మాస్ × V_2 లీటర్లు

V_2 = 8 లీటర్లు.

$W = 1 \times (8 - 2) = 6$ లీటర్. అట్మాస్ $= 6 \times 24.21 = 145.26$ కెలోరీలు

$\Delta H = \Delta E + \Delta (PV)$ స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద PV = స్థిరాంకం

$\Delta (PV) = 0$ $\Delta E = 0$. కనక $\Delta H = 0 + 0 = 0$.

1.13 ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో చేసిన గరిష్ట పని

ఘన పరిమాణంలో అనంతసూక్ష్మ పెరుగుదలకు dv, వాయువు చేసిన పని $P_{ex}\,dv$, ఇక్కడ వాయువు వ్యాకోచం చెందడంలో ఎదురయ్యే బాహ్యపీడనం ఘనపరిమాణంలో V_1 నుంచి V_2 కి జరిగే నిశ్చిత మార్పుకు, పై పదాన్ని ఈ రెండు పరిమితుల మధ్య సమాకలనం చేయడం వల్ల చేసిన పని లభిస్తుంది.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex}\, dv .$$

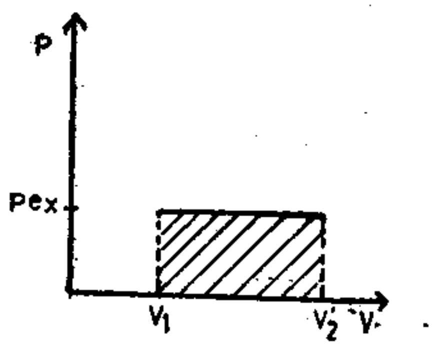
వ్యాకోచం జరిగినంతసేపూ బాహ్యపీడనం స్థిరంగా ఉంటే P_{ex} ని సమాకలనం నుంచి తీసివేయవచ్చు. లేకపోతే దాన్ని వాయువు ఘనపరిమాణం యొక్క ప్రమేయంగా వ్యక్తం చేయాలి.

ఈ విధంగా స్థిర పీడనానికి,

$$W = P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dv = P_{ex} \left(V_2 - V_1 \right)$$

BRAOU

కింది పటంలో పూర్ణసంఖ్య విలువ గీతలు గీసిన ప్రాంతం నుంచి వస్తుంది.



పటం 1.5. గరిష్ట పని విలువ

ఘన పరిమాణంలో ఇచ్చిన ఒక మార్పుకు పని, వ్యతిరేక పీడనం మీద ఆధారపడుతుంది. పీడనం ఎక్కువయిన కొద్దీ ఘనపరిమాణంలో అదే మార్పుకు, చేసినపని ఎక్కువగా ఉంటుంది. ఒక వాయువు నిర్వాతం చేయబడిన పాత్రలోకి వ్యాకోచం చెంది నప్పుడు వ్యతిరేక పీడనం $P_{ex} = 0$. కనక వ్యాకోచంలో వ్యతిరేకతను ఎదుర్కోని వాయువు ఏమీ పనిచేయదు. వ్యతిరేక పీడనాన్ని సున్నా నుంచి పెంచిన కొద్దీ అంతకంతకు ఎక్కువ పని చేయవలసి ఉంటుంది. ఎందుకంటే పీడనం వాయువు పీడనాన్ని సమీపిస్తుంది. ఈ పీడనం సమీపించగానే దాని ఘనపరిమాణంలో ఏమీ మార్పు జరగడానికి వీలులేదు. ఎందుకంటే (వాయువు యొక్క) చాలక పీడనం వ్యతిరేక పీడనానికి సమానమవుతుంది. వ్యతిరేక పీడనంలో ఇంకా పెరుగుదల జరిగితే వాయువు ఘనపరిమాణంలో సంకోచం చెందుతుంది. పని వాయువు చేత చేయబడడం కాక దాని మీద చేయబడుతుంది. అసలు వ్యాకోచం జరగాలంటే వాయువు చాలక బలం కన్న వ్యతిరేక బలం తక్కువగా ఉండడం అవసరం. పైన చెప్పిన దానివి బట్టి, వాయువు పీడనానికి, వ్యతిరేక పీడనానికి వ్యత్యాసం సాధ్యమైనంత తక్కువగా ఉంటే గరిష్ట పని లభిస్తుందని విశదమవుతుంది.

$P_{ex} = (P - dp)$ అయి ఉండాలి. ఇక్కడ P = వాయుపీడనం అప్పుడు వాయువు ఘనపరిమాణం అనంతసూక్ష్మ మొత్తం dv పెరుగుతుంది. ఫలితంగా $W = (P - dp)\,dv = P\,dv$. ఎందుకంటే రెండు అనంత సూక్ష్మ పరిమాణాల లబ్దం dp, dv విస్మరించదగినంత తక్కువ.

ఇచ్చిన వ్యాకోచంలో గరిష్ట పనిని పొందడానికి, వ్యాకోచం యొక్క ప్రతి దశ వద్ద బాహ్య పీడనాన్ని వాయుపీడనం నుంచి అనంత సూక్ష్మ మొత్తం వ్యత్యాసం ఉండేట్లుగా సర్దుబాటు చేయాలి. అటువంటి వ్యాకోచాన్ని ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచం (Reversible expanstion) అంటారు. ఎందుకంటే ఏ దశ వద్దనైనా వ్యతిరేక పీడనాన్ని కొద్దిగా మాత్రమే మార్చి వ్యాకోచాన్ని ఉత్క్రమణం చేయవచ్చు. చాలక బలాలు వ్యతిరేక బలాల నుంచి అనంతసూక్ష్మంగా మాత్రమే భేదించే ప్రక్రియను ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియ అంటారు. ప్రతి దశ సమతాస్థితి నుంచి అనంతసూక్ష్మంగానే దూరంగా ఉంటుంది. దానిని ఏ వైపు నుంచైనా అనంతసూక్ష్మ మార్పుతో, పూర్వస్థితికి తీసుకురావచ్చు. నిజమైన ప్రక్రియలలో అటువంటి పరిస్థితి ఎన్నటికీ ప్రాప్తించదు. ఎందుకంటే భాగాలు పూర్తిగా ఘర్షణ లేని యంత్రం ఉండడం అసాధ్యం. అందువల్ల వ్యతిరేకబలం చాలక బలాల నుంచి అనంతసూక్ష్మంగా మాత్రమే భేదించేటట్లుగా సర్దుబాటు చెయ్యడం ఎన్నటికీ సాధ్యంకాదు. ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో గరిష్ట పనిని ఆచరణలో పొందడం సాధ్యం కాకపోయినా దాని విలువ కనుక్కోవడానికి సిద్ధాంతాత్మకంగా చాలా ప్రాముఖ్యముంది.

ఘనపరిమాణంలో అనంతసూక్ష్మ మార్పులకు లభించే గరిష్ట పని Pdv అని మనం తెలుసుకున్నాం. ఇక్కడ P = వాయువు పీడనం. ఘనపరిమాణం V_1 నుంచి V_2 కి ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో చేసిన పని అనంత అంచెల Pdv మొత్తం వల్ల వస్తుంది. ఈ మొత్తం ఇంటెగ్రల్ $\int_{V_1}^{V_2} P\,dv$ చేత వస్తుంది.

B R A O U

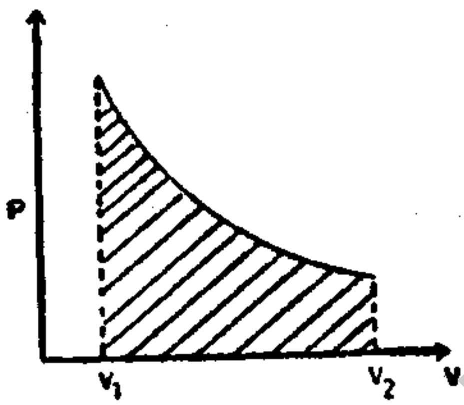
P = వాయుపీడనం. ఇది అవిచ్ఛిన్నంగా మారుతుంది కనక దీనిని ఘనపరిమాణం యొక్క ప్రమేయంగా వ్యక్తం చేస్తారు. ఆదర్శ వాయువుకు $P = \frac{nRT}{V}$.

కనక $W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv$. సమోష్ణ ప్రక్రియకు T ఒక స్థిరాంకం

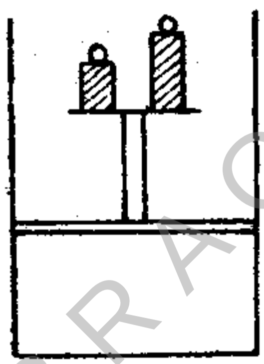
$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dv = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

సామాన్య సంవర్గమానంలో W గరిష్ఠ = $2.303 \; nRT \log \frac{V_2}{V_1}$

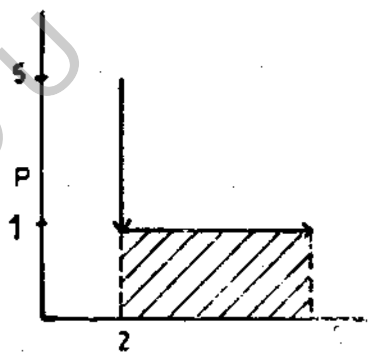
పీడనానికి, ఘనపరిమాణానికి వక్రం గీసినప్పుడు వక్రం కింది వైశాల్యం $\int_{V_1}^{V_2} (P\,dv)$ ఇంటిగ్రల్ విలువనిస్తుంది. P = వాయువు పీడనమే కనక వక్రం బాయిల్ నియమం ప్రకారం (పటం చూడండి) హైపర్‌బోలా అవుతుంది.



పటం 1.6
P-V వక్రం – హైపర్‌బోలా



పటం 1.7 అనుకొన్న
పీడనం వద్ద మున్న వాయువు



పటం 1.8 స్థిరపీడనంవద్ద
ఘనపరిమాణంలో మార్పు

B R A O U

సహజ ప్రక్రియలలో వ్యతిరేక బలాలు చాలక బలాలతో పోలిస్తే తక్కువగా ఉంటాయి. అవి అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలు. ఎందుకంటే వ్యతిరేక దిశలో అనంత సూక్ష్మ మార్పుల వల్ల సమతాస్థితిని తిరిగి పొందడం సాధ్యం కాదు. అటువంటి ప్రక్రియలో గరిష్ఠ పని ఎప్పుడూ లభించదు. ఒక వాయువు అనుత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో చేసిన పని ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో దానికి ఎలా భిన్నమైనదో చూద్దాం. ఘనపరిమాణంలో ఒక విశిష్టమార్పు - (ఒక మోల్ వాయువు 2 లీటర్ల నుంచి 10 లీటర్లకి అనుకోండి) - విషయం తీసుకుందాం.

2 లీటర్ల వాయువు మొదట్లో అట్మాస్ఫియర్ పీడనం కింద ఉందనుకోండి. దీనిని పటం1.7లో చూపినట్లుగా ముసలకం మీద తగిన బరువులను ఉంచి ఏర్పాటు చేయవచ్చు. ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచానికి సంబంధించిన ఒక ఉదాహరణలో, బరువులు ఒక అంచెలో తీసేయండి. వాయు పీడనం ఒక్కసారిగా 1 అట్మాస్ఫియర్‌కి పడిపోతుంది. వాయువు దాని పీడనం ఒక అట్మాస్ఫియర్‌కి సమానం. ఘనపరిమాణం 10 లీటర్‌లు ఉండే వరకు వ్యాకోచిస్తుంది. ఈ మార్పులు 1.8 పటంలో సూచించబడ్డాయి.

$P \times \Delta V = 1 \times (10 - 2) = 8$ లీటర్ అట్మాస్ఫియర్‌లు = 8×24.21 = 193.68 కెలరీలు. ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో వాయువు వ్యాకోచం చెందేప్పుడు ఎదురయ్యే పీడనం అనంతంగా నెమ్మదిగా 5 అట్మాస్ఫియర్‌ల నుంచి 1 అట్మాస్ఫియర్‌కి మారుతుంది. అదే సమయంలో ఘన పరిమాణం 2 లీటర్ల నుంచి 10 లీటర్లకు మారుతుంది. గరిష్ఠ పని లభిస్తుంది (పటం 1.8).

ఇది ఈ సమీకరణం నుంచి వస్తుంది ; $W_{\text{గరిష్ఠ}} = 2.303\, nRT \log \frac{V_2}{V_1}$.

25^0 C వద్ద ఘనపరిమాణం $= 2.303 \times 1 \times 1.987 \quad T_1 \log \frac{10}{2}$

$= 2.303 \times 1.987 \times 298 \times 0.6990 = 953.2$ కెలోరీలు.

ఇది అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో చేసినపని కన్న చాలా ఎక్కువ. ఇది ఒక సమోష్ణ ప్రక్రియ కనక

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \qquad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}.$$

$$W_{\text{గరిష్ఠ}} = 2.303 \; nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

1.14 ఆదర్శ వాయువులో స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలు

స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలో $Q = 0$ కనక

$W = -\Delta E$

$\Delta E = nC_v \Delta T$, $W = P_{cx} \Delta V$ (ఒక వాయువుకు అనుకొనే పని ఇదొక్కటే) విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే మనకి

$P_{cx} \Delta V = -n C_v \Delta T$ వస్తుంది.

అనంతసూక్ష్మ మార్పుకు

$P_{cx}\, dV = -n C_v \; dT$

వాయువు ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచానికి $P_{cx} = P$. ఇక్కడ $P =$ వాయువు పీడనం అప్పుడు

$PdV = -n C_v \; dT$ ఆదర్శవాయువుకు $P = \frac{nRT}{V}$

$\therefore \; \frac{nRT}{V} dV = -Cv.dT$

పునరమరిక చేస్తే $\frac{R}{V} \cdot \frac{1}{V} dV = -\frac{1}{T} dT.$

BRAOU

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1 \quad \text{ఇక్కడ} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$\frac{R}{C_v}$ కు ఇది ప్రతిక్షేపిస్తే,

$$(\gamma - 1)\ \frac{1}{V}\ dV = -\frac{1}{T}\ dT$$

ఉష్ణోగ్రత T_1 వద్ద V_1, ఉష్ణోగ్రత T_2 వద్ద V_2 అవధుల మధ్య సమాకలనం చేస్తే

$$(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT$$

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = - \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_1}{T_2}$$

రెండు వైపులా ప్రతి సంవర్గమానాలు తీసుకుంటే

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

పై సమీకరణం స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో ఉష్ణోగ్రత మార్పుకు ఘనపరిమాణ మార్పుకు ఉండే సంబంధాన్ని సూచిస్తుంది.

ఆదర్శ వాయువుకు మనకు ఇంకో జట్టు సంబంధాలు ఉంటాయి

$$P_1 V_1 = n RT_1$$
$$P_2 V_2 = n RT_2$$

దీనినుంచి $\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$ వస్తుంది. దీన్ని ప్రతిక్షేపిస్తే

మనకి $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$

లేదా $P_2 V_2 . V_2^{\gamma-1} = P_1 V_1 . V_1^{\gamma-1}$

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} \qquad (16)$$

సాధారణంగా PV^{γ} = స్థిరాంకం.

B R A O U

అంటే $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$

ఈ పీడన మార్పును, అదే ఘనపరిమాణ మార్పుకు V_1 నుంచి V_2 కి, సమోష్ణ వ్యాకోచంలోని దానితో పోల్చటం ఆసక్తికరంగా ఉంటుంది. సమోష్ణ వ్యాకోచానికి, ఉష్ణోగ్రత స్థిరం కనక $P_1 V_1 = P_2 V_2$ అనే సంబంధం వర్తిస్తుంది కనక

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

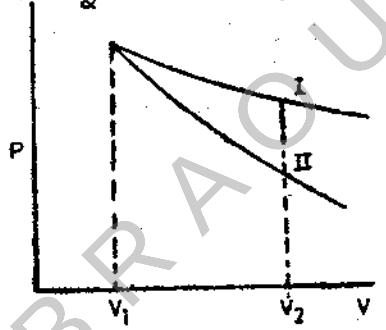
$\gamma > 1$ కనక, వ్యాకోచంలో $V_2 > V_1$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma < \frac{V_1}{V_2} \quad \left(\text{ఉదాహరణకు } \left(\frac{2}{3}\right)^2 < \frac{2}{3}\right)$$

కాబట్టి $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ స్థిరోష్ణక, $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ సమోష్ణ కన్నా తక్కువ.

రెండు వ్యాకోచాలలో ప్రారంభ వ్యాకోచం ఒకటే అయితే
(P అంతిమ) స్థిరోష్ణక > (P అంతిమ) సమోష్ణ

అంటే అదే ఘనపరిమాణ మార్పుకు, పటంలో చూపినట్లుగా స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో, సమోష్ణ వ్యాకోచంలో కన్నా పీడనంలో ఎక్కువ తగ్గుదల ఉంటుందన్నమాట. (పటం 1.9)



పటం 1.9 I. సమోష్ణక, II. స్థిరోష్ణక వ్యాకోచాలలో పీడనం మార్పు

BRAOU

స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో ఎక్కువ తగ్గుదలకు కారణం ఉష్ణోగ్రతలో కూడా క్షీణత ఉండడమే.

సమస్య:- 5 : 0.5 మోల్ ఏక పరమాణుక వాయువును $\left(C_v = \frac{3}{2} R\right)$ ఒక లీటరు ఘనపరిమాణం గల పాత్రలో 10 అట్మాస్ఫియర్‌ల పీడనం కింద ఉంచడమైంది. స్థిరోష్ణక పరిస్థితులలో దానిని ఒక అట్మాస్ఫియర్ పీడనం చేరే వరకు ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచింప చేయడం జరిగింది. అంతిమ ఘనపరిమాణం, ఉష్ణోగ్రతలు ఏవి ఈ వ్యాకోచంలో చేసిన పని ఏమిటి ?

స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో

$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}$, $\gamma = \frac{5}{3}$ ఏక పరమాణుక వాయువుకు.

$10 \times (1)\frac{5}{3} = 1 \times (V_2)\frac{5}{3}$; $(V_2)\frac{3}{5} = 10$ లేదా $V_2 = (10)\frac{5}{3} = 3.98$ లీ.

అంతిమ పీడనం $P_2 = 1$ అట్మా. అంతిమ ఘనపరిమాణం $V_2 = 3.98$ లీ.

అంతిమ ఉష్ణోగ్రత $T_2 = \frac{P_2 V_2}{n\ R}$

$$= \frac{1 \text{ అట్మాస్.} \times 3.98 \text{ లీ.}}{0.5 \text{ మోల్} \times 0.0821 \text{ లీ.అట్మాస్.డిగ్రీ}^{-1}.\text{మోల్}^{-1}} = 96.95\ K$$

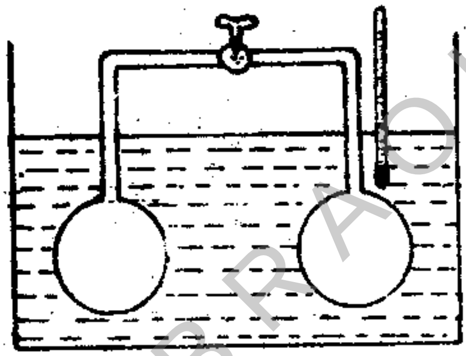
ప్రారంభ ఉష్ణోగ్రత $T_1 = \frac{P_1 V_1}{n\ R} = \frac{10 \times 1}{0.5 \times 0.0821} = 243.6$ డిగ్రీ K

చేసిన పని $= -\Delta E = -n C_v \Delta T = -0.5 \times 3\ (96.95 - 243.6) = 219.96$ కెలోరీలు.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ అనగా నేమి ?

1.15 ఆదర్శ వాయువుకి ఉష్ణగతిక ప్రమాణం

ఆదర్శ వాయువుకి స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద దాని ఘనపరిమాణం మారినప్పుడు అంతరశక్తి మారదు. ఇది జౌల్ చేసిన ఒక ప్రయోగం ఫలితంగా రూఢీ అయింది (పటం 1.10 చూడండి).



BRAOU

పటం 1.10 జౌల్ ప్రయోగం.

రెండు కాపర్ గోళాలు ఒక కవాటమున్న నాళంతో కలపబడ్డాయి. వాటిలో ఒక దానిలో పీడనం కింద ఒక వాయువు ఉంది. రెండోది నిర్వాతం చేయబడింది. ఈ ప్రయోగంలో కవాటాన్ని తెరిచి, వాయువును స్వేచ్ఛగా ఒక పాత్రనుంచి ఇంకోదానికి వ్యాకోచించనిచ్చి, ఉష్ణ సమతాస్థితికి చేరుకున్నాక చుట్టూ ఉన్న నీటి ఉష్ణోగ్రతను కొలుస్తారు. ఉష్ణోగ్రతలో ఏమీ మార్పు కనబడలేదు. అంటే పాత్రలకు, నీటికి మధ్య ఉష్ణ వినిమయం జరగలేదు. అంటే $Q = 0$. వాయువు శూన్యంలోకి వ్యాకోచించేటప్పుడు ఏమీ పనిచేయలేదు కనక, $W = 0$. అప్పుడు మొదటి నియమం ప్రకారం, $Q = \Delta E + W$, ΔE కూడా సున్న కావాలి. అంటే స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఒక వాయువు అంతరశక్తి ఘనపరిమాణం మీద ఆధారపడదు.

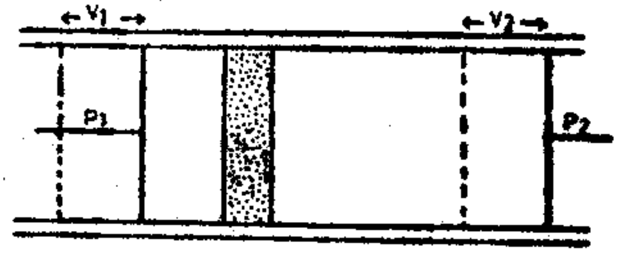
దీనిని ఈ విధంగా రాయవచ్చు. $\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = 0$.

అనేక సామాన్య వాయువులకు దీన్ని జౌల్ సరి చూసాడు.

ఈ ప్రయోగం చాలా మోటుగా ఉండడంవల్ల ఉష్ణోగ్రతలో కొద్దిపాటి మార్పులను గుర్తించడం సాధ్యం కాదు. జౌల్, థామ్సన్‌లు చేసిన ఇంకా సునిశితమైన ప్రయోగాలు ఉష్ణోగ్రతలో మార్పుందని తెలిపాయి. అయితే చాలా తక్కువ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద, వాయువులు ఆదర్శ వాయు ప్రవర్తనను సమీపించినప్పుడు ఉష్ణోగ్రత మార్పు ప్రాముఖ్యంలేనిదని నిరూపించబడింది. వాయువు $PV = nRT$ సమీకరణాన్ని అనుసరించే పరిస్థితులలో $\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = 0$ సమీకరణం కూడా అనువర్తనీయమే. కనక మనం ఆదర్శవాయువును, అంతరశక్తి కేవలం ఉష్ణోగ్రత ప్రమేయమై, ఘనపరిమాణం మీద ఆధారపడని వాయువుగా నిర్వచించవచ్చు.

1.16 జౌల్–థామ్సన్ ప్రయోగం, వాస్తవ వాయువుల ప్రవర్తన

వాయువు వ్యాకోచంలోని ఉష్ణోగ్రత మార్పును నిర్ణయించి, ఆదర్శ ప్రవర్తన నుంచి విచలనాన్ని పరిమాణాత్మకంగా కొలిచేందుకు జౌల్, థామ్సన్‌లు ఒక ప్రయోగాన్ని రూపొందించారు.



పటం 1.11 జౌల్-థామ్సన్ పోరస్‌ప్లగ్ ప్రయోగం.

ఈ పరికరంలో ఒక నాళం ఉంటుంది. దీనిలో ఉన్న పోరస్ ప్లగ్ వాయువును P_1, P_2 అనే విభిన్న పీడనాలున్న రెండు ప్రాంతాలుగా విభజిస్తుంది. ఈ పీడనాలను రెండు కదిలే ముసలకాలతో స్థిరంగా ఉంచుతారు. నాళం, పోరస్‌ప్లగ్, ముసలకాలు పరిపూర్ణ ఉష్ణ నిరోధక పదార్థంతో చేయడం వల్ల నాళంలోని ఏ ప్రక్రియనైనా స్థిరోష్ణకంగా పరిగణించవచ్చు. P_1 పీడనం వద్ద, వాయువు ఘనపరిమాణం V_1 ని నెమ్మదిగా అవరోధం ద్వారా ముసలకం చేత నెట్టబడుతుంది. అది పోరస్ అవరోధం ద్వారా పోతుండగా, వాయువు స్థిర పీడనం P_2కి వ్యతిరేకంగా వ్యాకోచం చెంది, క్రమంగా ఘనపరిమాణం V_2 ని నింపుతుంది (పటం చూడండి).

వాయువు మీద చేసిన పని $= P_1 V_1$, వాయువు చేసిన పని $= P_2 V_2$,
వాయువు చేసిన నికరపని $= P_2 V_2 - P_1 V_1$.

ఈ ప్రక్రియ స్థిరోష్ణం కనక $Q = 0$

$\Delta E = -W = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) \neq 0$ వాస్తవ వాయువులకు

$E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$

$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$

$H_2 = H_1$ ఎన్‌థాల్పి నిర్వచనం ప్రకారం.

$$\Delta H = 0 \tag{17}$$

ఈ స్వేచ్ఛావ్యాకోచంలో వాయువు అంతర్గతోష్ణం స్థిరంగా ఉంటుంది.

BRAOU

వాస్తవ వాయువులకు ΔE వ్యాకోచంలో సున్నా కాదు. దీనికి ప్రతీకరణ చేయడానికి ఉష్ణోగ్రత మారాలి. పోరస్ ప్లగ్‌కు రెండు వైపుల ఉంచిన ఉష్ణోగ్రత మాపకాలు $T_2 - T_1$ వ్యత్యాసాన్ని చూపాయి.

మామూలు ఉష్ణోగ్రత , పీడనం వద్ద హైడ్రోజన్, హీలియం తప్ప అన్ని వాయువులు అటువంటి స్వేచ్ఛా వ్యాకోచంలో శీతలీకరణ ప్రభావం చూపుతాయని కనుక్కొన్నారు.

పోరస్ ప్లగ్ ద్వారా ఒక వాయువు స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో ఉష్ణోగ్రతలో ఈ మార్పును జౌల్-థామ్సన్ ఫలితం అంటారు.

ఉష్ణోగ్రతలో మార్పు $T_2 - T_1$ పీడనంలో మార్పు $P_2 - P_1$ మీద ఆధారపడుతుంది. $\left(\frac{dT}{dP}\right)_H$ నిష్పత్తిని జౌల్-థామ్సన్ గుణకం అంటారు. ఇది ఆదర్శ ప్రవర్తన నుంచి విచలనానికి ఒక కొలమానం. దీనికి μ అనే సంకేతం ఇచ్చారు. దీని విలువను ΔT నిర్ణయించి తెలుసుకోవచ్చు. ΔP యొక్క ఒక శ్రేణి విలువలకు - అంటే $P_2 - P_1$, $T_2 - T_1$ నిర్ణయించి, $\frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}$ యొక్క అవధి విలువను, $P_2 - P_1$ సున్నాను సమీపించగా,తెలుసుకోవాలి.

$\frac{\Delta T}{\Delta P}$ అనే పదంలో ΔP ఎప్పుడూ ఋణాత్మకం. ఎందుకంటే ఒక వాయువు వ్యాకోచంలో $P_2 < P_1$. μ ధనాత్మకమయితే, అప్పుడు ΔT ఋణాత్మకమవుతుంది. వ్యాకోచం జరిగినప్పుడు శీతలీకరణం ఉండాలి. μ ఋణాత్మకమయితే, అప్పుడు ΔT ధనాత్మకం కావాలి. ఫలితంగా వ్యాకోచం చెందినప్పుడు వాయువు వేడెక్కుతుంది. జౌల్-థామ్సన్ వ్యాకోచంలో వేడెక్కడం గాని, చల్లబడటం గాని లేకుండా $\mu = 0$ అయినప్పుడు ఉండే ఉష్ణోగ్రతను వాయువు యొక్క విలోమ ఉష్ణోగ్రత అంటారు.

అత్యధిక వాయువులకు మామూలు ఉష్ణోగ్రతలే వాటి విలోమ ఉష్ణోగ్రతల కన్న తక్కువగా ఉంటాయి. కనక జౌల్ - థామ్సన్ వ్యాకోచం ఫలితంగా అవి చల్లబడతాయి. హైడ్రోజన్, హీలియంల విలోమ ఉష్ణోగ్రతలు మామూలు ఉష్ణోగ్రతల కన్న చాలా తక్కువగా ఉంటాయి. కనక అవి వ్యాకోచం చెందినప్పుడు వేడెక్కుతాయి. అయితే వాటి విలోమ ఉష్ణోగ్రతల కన్న తక్కువ ఉష్ణోగ్రతలకు వాటిని చల్లబరిస్తే అవి కూడా అటువంటి వ్యాకోచంలో చల్లబడతాయి.

జౌల్-థామ్సన్ ఫలితంలో ఈ శీతలీకరణాన్ని వాయువుల ద్రవీకరణంలో ఉపయోగిస్తారు. స్వేచ్ఛా వ్యాకోచంలో చల్లబడిన వాయువును వ్యాకోచానికి ముందు వాయువును చల్లబరచడానికి ఉపయోగిస్తారు. ఈ ప్రక్రియను అనేక సార్లు పునరావృతం చేయడం వల్ల చివరికి వాయువు వ్యాకోచం చెందినప్పుడు ద్రవీభవనం చెందుతుంది.

1.17 సారాంశం

ఈ భాగంలో ఉష్ణగతిక శాస్త్ర సున్నా మరియు ప్రథమ నియమాలు చర్చించబడినవి. ప్రథమ నియమం ప్రకారంగా శక్తిని సృష్టించలేము మరియు నాశనం చేయలేము. ఈ నియమాన్నే శక్తి నిత్యత్వ నియమమంటారు. E ఒక స్థితి ప్రమేయం కాని Q మరియు W కావు.

ప్రథమ నియమాన్ని అనువర్తించి సమోష్ణక మరియు స్థిరోష్ణక పరిస్థితులలో వాయువుల పరిశీలక ధర్మాల మధ్య గల సంబంధాలు ఉత్పాదింపబడినవి. వాయువుల ఉష్ణధారణలు ఉష్ణగతిక సమీకరణాలలో తెలుపబడినవి. ఉష్ణగతిక శాస్త్రం ప్రకారంగా స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఘనపరిమాణ మార్పుతో వాయువు అంతరశక్తి మారకపోవుటయే ఒక ఆదర్శ వాయువు లక్షణము. ఈ భాగంలో జౌల్-థామ్సన్ ఫలితాన్ని అనువర్తించి నిజవాయువుల ప్రవర్తన అధ్యయనం చేయబడినది.

1.18 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. $Q = \Delta E + P\Delta V$ అనే సమీకరణం ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమాన్ని సూచిస్తుంది. కింది పరిస్థితులలో దాని రూపం ఎలా ఉంటుంది :
   a) స్థిర ఘనపరిమాణం b) స్థిరపీడనం c) సమోష్ణ పరిస్థితులు d) స్థిరోష్ణక పరిస్థితులు.
2. ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియ అనే పదాన్ని నిర్వచించండి. ఒక ఉదాహరణ ఇవ్వండి. (వాయువుల వ్యాకోచం కాకుండా).
3. వాయువు సమోష్ణ ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో చేసిన పనికి సమీకరణాన్ని ఉత్పన్నం చేయండి.
4. స్థిరోష్ణక సంపీడనంలో వాయువు ఎందుకు వేడెక్కుతుందో, స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో ఎందుకు చల్లబడుతుందో వివరించండి.
5. ఆదర్శ వాయువుకు ఉష్ణగతిక ప్రమాణాన్ని ఇవ్వండి.

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమాన్ని వ్యక్తం చేయడానికి వివిధ రూపాలనివ్వండి. వాటి ప్రాముఖ్యాన్ని వివరించండి. కేంద్రక విచ్ఛిత్తిలో శక్తి నిర్గమనం మొదటి నియమాన్ని అతిక్రమించడమని భావిస్తారా ?
2. జౌల్-థామ్సన్ ఫలితానికి ప్రయోగం వర్ణించండి. కొన్ని వాయువులు జౌల్-థామ్సన్ వ్యాకోచంలో ఎందుకు వేడెక్కుతాయి? జౌల్-థామ్సన్ ఫలితంలో శీతలీకరణ ఏ విధంగా వాయువుల ద్రవీకరణలో ఉపయోగపడుతుందో వివరించండి.

III. కింది సమస్యలను సాధించండి.

1. 2 అట్మాస్ఫియర్‌ల స్థిరపీడనానికి వ్యతిరేకంగా ఒక వాయువు వ్యాకోచం చెందడంలో దాని ఘనపరిమాణం 5 లీ. పెరుగుతుంది. ఈ ప్రక్రియలో చేసిన పనిని కింది ప్రమాణాలలో లెక్కకట్టండి. i) లీటర్ అట్మాస్ఫియర్‌లు, ii) ఎర్గ్‌లు, iii) కెలోరీలు.

2. ఒక మోల్ జింక్‌ను సజల HClలో $25^{o}C$ వద్ద కరిగించినప్పుడు విడుదలయిన హైడ్రోజన్ వాయువు దానిపై నున్న పీడనాన్ని హెచ్చు చేస్తుంది. ఈ ప్రక్రియలో చేసిన పనిని లెక్క కట్టండి.

3. 5 గ్రా. ఆర్గాన్‌ను $0^{o}C$ నుంచి $25^{o}C$ కు వేడి చేయడానికి స్థిర ఘనపరిమాణం, స్థిర పీడనం వద్ద అవసరమైన ఉష్ణాన్ని కనుక్కోండి. (ఏకపరమాణుక వాయువు మోలార్ ఉష్ణధారణ C_V = 3 కెలోరీ/మోల్/డిగ్రీ).

4. ఒక ఆదర్శ వాయువు 1 మోల్ (C_V = 5 కేలరీ మోల్ $^{-1}$ డిగ్రీ $^{-1}$) S.T.P. వద్ద దాని ప్రారంభ ఉష్ణోగ్రతకు రెట్టింపు వరకు వేడిచేయబడింది. ఈ ప్రక్రియలో $\Delta E, \Delta H$ లెక్క కట్టండి.

5. ఆదర్శ వాయువు 1 మోల్ స్థిర ఉష్ణోగ్రత $0^{o}C$ వద్ద 2 అట్మాస్ఫియర్‌ల నుంచి 1 అట్మాస్ఫియర్ పీడనానికి ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. ఈ మార్పులో ΔE, W, Qలు లెక్కకట్టండి.

6. 2 మోల్‌ల CO_2 ను 20. లీ. ఘనపరిమాణం నుంచి 1.0 లీ. ఘనపరిమాణానికి సంపీడనం చేయడానికి $25^{o}C$ వద్ద చేయవలసిన కనిష్ఠ పనిని లెక్కకట్టండి.
   (సూచన : కనిష్ఠ పని సమోష్ణ ఉత్క్రమణీయ సంపీడనంలో చేయబడుతుంది.)

BRAOU

7. ఉష్ణమాపీయ సమోష్ణ వ్యాకోచంలో ఒక మోల్ ఆదర్శ వాయువు దాని ఘనపరిమాణాన్ని V నుంచి $10V_1$కి పెంచుకుని 5000 కెలోరీల పని చేస్తుంది. ప్రారంభ పీడనం 50 అట్మాస్ఫియర్ అయితే V_1 ను లెక్క కట్టండి.

8. ఒక మోల్ CH_4, 200°C వద్ద, 10 అట్మాస్ఫియర్ పీడనం వద్ద స్థిరోష్ణకంగా, ఉష్ణమాపీయంగా దాని ఉష్ణోగ్రత 0°C అయ్యే వరకు వ్యాకోచం చెందింది. ఈ ఉష్ణోగ్రత అవధిలో మిథేన్‌కు C_v సగటు విలువ 7.5 కెలో. మోల్$^{-1}$, డిగ్రీ$^{-1}$ అనుకుంటే, మిథేన్ చేసిన పనిని, దాని అంతిమ పీడనాన్ని లెక్క కట్టండి.

9. ఒక మోల్ ఆదర్శ ఏక పరమాణుక వాయువు ప్రారంభ పీడనం 2 అట్మాస్ఫియర్ల వద్ద, 25°C వద్ద ఘనపరిమాణం కింద వాటి వద్ద రెట్టింపయింది: a) సమోష్ణ వ్యాకోచం b) స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం. రెండూ ఉష్ణమాపీయమయితే అంతిమ పీడనం, Q, W, ΔE ప్రతి సందర్భంలోను లెక్కకట్టండి.

1.19 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఒక వాయు వ్యవస్థపై చేసిన ఏ మార్పునైనా సమోష్ణ ప్రక్రియ అంటారు. ఇక్కడ Q = W.

2. ఒక వాయు వ్యవస్థపై తెచ్చిన మార్పుకు కేవలం వాయువు అంతరశక్తే వినియోగింపబడినచో, ఆ మార్పును స్థిరోష్ణ ప్రక్రియ అంటారు. ఇక్కడ Q = 0. ఉష్ణం వ్యవస్థ నుండి బయటికి వెళ్లదు మరియు బయట నుండి వ్యవస్థలోనికి ప్రవేశించదు.

రచయిత : శ్రీ జె. జోగారావు.
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

B R A O U

భాగం – 2 : ఉష్ణ రసాయన శాస్త్రం

విషయ క్రమం

2.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
2.2 పరిచయం
2.3 ఉష్ణమోచక మరియు ఉష్ణ గ్రాహక చర్యలు
2.4 ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలు
2.5 హెస్ స్థిర ఉష్ణ సంకలన నియమం
2.6 చర్యల ఉష్ణాలను పరోక్షంగా లెక్కకట్టడం
2.7 సంఘటనోష్ణం
2.8 దహనోష్ణం
2.9 ద్రావణోష్ణం
2.10 తటస్థీకరణోష్ణం
2.11 ఉష్ణోగ్రతతో చర్యోష్ణంలో మార్పు - కిర్కాఫ్ సమీకరణం
2.12 బంధశక్తుల నుండి చర్యోష్ణాలను లెక్కకట్టడం
2.13 సారాంశం
2.14 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
2.15 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

2.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో మీరు రసాయన చర్యలతో బాటు జరిగే ఉష్ణ మార్పులు, అటువంటి మార్పులకు శక్తి నిత్యత్వ నియమాన్ని అనువర్తింపచేయడం గురించి నేర్చుకుంటారు.

ఉష్ణ రసాయన శాస్త్ర వివిధ అంశాలు చదివి అవగాహన చేసుకొనిన తదుపరి మీరు తెలుసుకొనవలసిన విషయాలు,

- ఉష్ణమోచక మరియు ఉష్ణగ్రాహక చర్యలను గుర్తించాలి.
- ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలను ఉపయోగించగలగాలి.
- హెస్ నియమాన్ని అనువర్తించి చర్యోష్ణాలను, సంఘటనోష్ణాలను మరియు దహనోష్ణాలను గణించగలగాలి.
- ద్రావణోష్ణాలను మరియు తటస్థీకరణోష్ణాలను లెక్కగట్టాలి.
- వివిధ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద చర్యోష్ణాలను గణించాలి.
- బంధ శక్తుల ఆధారంగా చర్యోష్ణాలను లెక్కగట్ట గలగాలి.

2.2 పరిచయం

ఉష్ణాన్ని వెలువరించే చర్యలనేకం; కట్టె, బొగ్గు, కిరోసిన్‌లను కాల్చడం, నీటిమీద క్షార లోహాల చర్య ఆమ్లాల, క్షారాల మధ్య చర్య. వేరొక పక్క వాటికి ఉష్ణం అవిచ్ఛిన్నంగా సరఫరా చేసినప్పుడే జరిగే చర్యలు కూడా ఉన్నాయి. నైట్రోజన్, ఆక్సిజన్ నుంచి నైట్రిక్ ఆక్సైడ్ ఏర్పడడం, కార్బన్, సల్ఫర్‌ల నుంచి కార్బన్ డై సల్ఫైడ్ ఏర్పడటం. ఈ చర్యలు విద్యుత్ కొలిమిలో మాత్రమే జరుగుతాయి. అటువంటి ఉష్ణమార్పులు శక్తి నిత్యత్వ సూత్రాన్ని దాని శక్తి సమానంగా వుండాలి. వేర్వేరు పదార్థాలకు వేర్వేరు శక్తి మొత్తాలుంటాయి. క్రియాజనకాల శక్తి అంశం ఉత్పన్నాల శక్తి అంశానికి సమానంగా ఉండడం అసంభావ్యం. శక్తిలో ఈ వ్యత్యాసం రసాయన చర్యతో బాటు వుండే ఉష్ణ మార్పుగా వివరిస్తారు.

BRAOU

2.3 ఉష్ణమోచక, ఉష్ణగ్రాహక చర్యలు

కింది రకం సాధారణ చర్యను తీసుకోండి.

$A + B = C + D$.

ఈ సంయోగాల అంతర శక్తులు వరుసగా E_A, E_B, E_C, E_D అనుకోండి. అప్పుడు $E_A + E_B > E_C + E_D$ అయితే, ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమాన్ని సంతృప్తి పరచడానికి ఉత్పన్నాలతో పాటు కొంతశక్తి విడుదల అవాలి. అప్పుడు $E_A + E_B = E_C + E_D + Q$. ఇక్కడ Q చర్యలో విడుదలయిన ఉష్ణం, పై సమీకరణం నుంచి మనం కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$\left(E_C + E_D\right) - \left(E_A + E_B\right) = -Q$ లేదా $\Delta E = -Q$. ΔE = చర్యలో అంతర శక్తిలో మార్పు (ఉత్పన్నాల అంతర శక్తి – క్రియాజనకాల అంతర శక్తి). Qకి రుణాత్మక సంకేతం, చర్యలో అంతరశక్తి తగ్గుతుందని సూచిస్తుంది. మనం చర్యను ఈ విధంగా కూడా రాయవచ్చు. $A + B = C + D + Q$.

ఉష్ణ నిర్గమనంతో బాటు జరిగే అటువంటి చర్యను ఉష్ణమోచక చర్య అంటారు. అటువంటి చర్యకు ఉదాహరణ కాపర్ సల్ఫైడ్ దాని మూలకాల నుంచి ఏర్పడటం.

$Cu + S = CuS + 11{,}600$ కాలరీలు.

కాపర్ సల్ఫైడ్ దాని మూలకాల నుంచి ఏర్పడటంలో 11,600 కాలరీల ఉష్ణం విడుదలవుతుందని పై చర్య పేర్కొంటుంది. ఈ చర్య శక్తి సంబంధాన్ని ఈ విధంగా రాయవచ్చు.

$E_{Cu} + E_S = E_{CuS} + 11{,}600$ కాలరీలు.

కాపర్ సల్ఫైడ్ అంతరశక్తి, కాపర్ సల్ఫర్‌ల అంతరశక్తిని కలిపిన దాని కన్న తక్కువ. ఈ వ్యత్యాసం చర్య ఉష్ణంగా కనిపిస్తుంది.

$E_{CuS} - \left(E_{Cu} + E_S\right) = 11{,}600$ కాలరీలు.

$\Delta E = -11{,}600$ కాలరీలు.

సాంప్రదాయం ప్రకారం చర్య ఉష్ణాన్ని చర్య నుంచి వేరుగా చూపుతారు.

$Cu + S = CuS$; $\Delta E = -11{,}600$ కాలరీలు.

ఉష్ణమోచక చర్యలు చాలా సామాన్యం. కొన్ని ఉదాహరణలు :

$C + O_2 = CO_2$; $\Delta E = -94{,}050$ కాలరీలు

$K + \frac{1}{2} Cl_2 = KCl$; $\Delta E = -93{,}500$ కాలరీలు

$CaCl_2 + 5H_2O = CaCl_2\ 6H_2O$; $\Delta E = -22{,}500$ కాలరీలు

పై చర్యలన్నింటిలోను, ఉత్పన్నాల అంతర శక్తి క్రియాజనకాల దాని కన్న తక్కువ. ఉత్పన్నాల అంతరశక్తి, క్రియాజనకాల అంతరశక్తి కన్న ఎక్కువయిన చర్యలను ఇప్పుడు తీసుకుందాం.

B R A O U

ముందు చెప్పించిన సాధారణ చర్యలో $E_D + E_C > E_A + E_B$ అయితే అప్పుడు చర్య జరగడానికి ఉష్ణం అవిచ్ఛిన్నంగా సరఫరా చేయాలి. ఈ విధంగా కింది సమీకరణం ప్రకారం శక్తి సంతులనం లభిస్తుంది.

$$E_A + E_B + Q = E_C + E_D$$

అప్పుడు $(E_C + E_D) - (E_A + E_B) = Q$ లేదా $\Delta E = Q$

ఈ చర్యలో చర్య ఉష్ణం Q ధనాత్మకం. ఎందుకంటే ΔE ధనాత్మకం. ఉత్పన్నాల అంతరశక్తి కన్న క్రియాజనకాల అంతరశక్తి తక్కువ. చర్య కుడివైపు పోడానికి ఉష్ణాన్ని అవిచ్ఛిన్నంగా సరఫరా చెయ్యాలి. ఉష్ణ శోషణతో చర్య జరుగుతుందని అంటాం. ఉష్ణ శోషణతో జరిగే చర్యలను ఉష్ణగ్రాహక చర్యలు అంటారు. కార్బన్ సల్ఫైడ్ దాని మూలకాల నుంచి ఏర్పడడం ఒక మంచి ఉదాహరణ. దానిని కింది విధంగా రాస్తారు.

$$C + 2S + 30{,}600 \text{ కాలరీలు} = CS_2$$

ఈ చర్యలో కాలరీలు $Ecs_2 - (Ec + 2Es) = 30{,}600$ కాలరీలు

$\Delta E = 30{,}600$ కాలరీలు

కనక కార్బన్ డై సల్ఫైడ్ ఏర్పడే చర్యను ఈ విధంగా రాస్తాం.

$C + 2S = CS_2$; $\Delta E = 30{,}600$ కాలరీలు. ఉష్ణ గ్రాహక చర్యలకు ఇంకో రెండు ఉదాహరణలు :

$N_2 + O_2 = 2NO$; $\Delta E = 43{,}200$ కాలరీలు.

$2C + H_2 = C_2H_2$; $\Delta E = 54{,}190$ కాలరీలు.

2.4 ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలు

రసాయన చర్యలతో బాటు జరిగే ఉష్ణ మార్పును కూడా చూపే సమీకరణాలను ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలు అంటారు. ప్రతి విషయంలోను పూర్తిగా ఉండాలంటే చర్యలో పాల్గొనే పదార్థాల స్థితిని కూడా అవి సూచించాలి. అవి ఘన, ద్రవ, లేదా వాయువుల ఘన పదార్థాలు అయితే, రూపాంతర మార్పులేవైనా ఉంటే అవి కూడా చూపాలి. కొలతలు తీసుకున్న ఉష్ణోగ్రతను కూడా సమీకరణం సూచించాలి. ఈ విధంగా కాపర్ సల్ఫైడ్ ఏర్పడే చర్యను ఈ విధంగా రాస్తారు.

Cu (ఘన) + S (రాంబిక్) = CuS (ఘన) ; $\Delta E_{298K} = -11{,}600$ కాలరీలు

కార్బన్ డయాక్సైడ్ ఏర్పడడాన్ని ఇలా సూచిస్తారు.

C (గ్రాఫైట్) + O_2 (వాయువు) = CO_2 (వాయువు) ; $\Delta E\ 298K = 94{,}050$ కాలరీలు

(g) సంకేతం వాయు రూపంలో వున్న పదార్థాలను, (l), (s) సంకేతాలు వరుసగా ద్రవాలను, ఘనపదార్థాలను సూచించడానికి రాస్తారు. సాధారణంగా పదార్థం స్థితిని గురించి సందిగ్ధత లేకపోతే సంకేతాన్ని వదిలిపెట్టవచ్చు. క్రియాజనకాలను తీసుకున్న ఉష్ణోగ్రతను, ఉత్పన్నాలు లభించిన ఉష్ణోగ్రతను, ఉష్ణోగ్రత సూచిస్తుంది.

ఒక చర్యలో శోషించబడిన ఉష్ణం మొత్తం లేదా విడుదలయిన ఉష్ణం మొత్తం ప్రయోగం జరిపిన పరిస్థితి మీద ఆధారపడుతుంది. మూసిన పాత్రలో స్థిరఘనపరిమాణ పరిస్థితిలోను, తెరచి ఉన్న పాత్రలో వాతావరణ స్థిర పీడనానికి గురి అయేటట్లు యివి వుంటాయి.

BRAOU

స్థిరఘనపరిమాణం వద్ద శోషించబడిన లేదా విడుదల చేయబడిన ఉష్ణం ΔEకి సమానమని, స్థిరపీడనం వద్ద ΔHకి సమానమని మనం కిందటి భాగంలో తెలుసుకున్నాం. కాబట్టి ΔE స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద చర్య ఉష్ణాన్ని, ΔH స్థిర పీడనం వద్ద చర్య ఉష్ణాన్ని సూచిస్తాయి. ఈ రెండింటి సంబంధాన్ని మొదటి నియమం నుంచి లభించిన సమీకరణం సూచిస్తుంది.

ఇక్కడ ΔV ఉత్పన్నాల ఘనపరిమాణానికి, క్రియాజనకాల ఘనపరిమాణానికి మధ్య వ్యత్యాసాన్ని సూచిస్తుంది. అయితే చర్యలో ఘన పదార్థాలు, ద్రవాలు మాత్రమే పాల్గొంటే చర్య ఫలితంగా వాటి ఘనపరిమాణంలో మార్పు విస్మరణీయంగా ఉంటుంది. కనక ΔE, ΔH దాదాపు సమానంగా ఉంటాయి. అలా కాకుండా చర్యలో వాయురూప పదార్థాలు చర్యాజనకాలుగా గాని, ఉత్పన్నాలుగా గాని పాల్గొంటే ఘనపరిమాణం మార్పు ప్రముఖంగా ఉంటుంది. అటువంటి ఉదాహరణలో మనం ఘనపదార్థాలు, ద్రవాలలో ఉత్పత్తి అయ్యే ఘనపరిమాణం మార్పును మనం నిర్లక్ష్యం చేయవచ్చు. ఉదాహరణకు కింది చర్యలో

$$Zn + H_2SO_4\ (l) = Zn\,SO_4\ (\text{జల}) + H_2$$

ఉత్పత్తి అయిన హైడ్రోజన్ వాయువుతో పోలిస్తే, ఉపయోగించబడిన H_2SO_4 లేదా కరిగిన జింక్ ఘనపరిమాణం నిర్లక్ష్యం చేయదగినదిగా ఉంటుంది. కనక పై చర్య ΔV, వాయురూప ఉత్పన్నాల ఘనపరిమాణం – వాయురూప చర్యా జనకాల ఘనపరిమాణం మాత్రమే సూచిస్తుంది.

$$\Delta V = V_p(g) - V_r(g)$$

వాయు రూప చర్యాజనకాలు, ఉత్పన్నాలకు మనం స్థితి సమీకరణాన్ని కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$PV(\text{ఉ}) = n(\text{ఉ})\,RT,\quad PV(\text{క్రి}) = n(\text{క్రి})\,RT$$

ఇక్కడ n(ఉ), n(క్రి)లు వరుసగా వాయురూప ఉత్పన్నాల, వాయురూప క్రియాజనకాల మోల్‌ల సంఖ్యలు.

కాబట్టి $P\Delta V = P(V_p - V_r) = (n_p - n_r)RT = \Delta n\,RT$.

కాబట్టి మనకి $\Delta H = \Delta E + \Delta n\,RT$ వస్తుంది.

ఇది స్థిరపీడనం వద్ద చర్య ఉష్ణానికి, స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద చర్య ఉష్ణానికి మధ్య గల సంబంధాన్నిస్తుంది. Δnని ఉన్న రసాయన సమీకరణం నుంచి సులువుగా తెలుసుకోవచ్చు.

ఉదాహరణలు :

(i) $C(g) + 2H_2(g) = CH_4(g)$

$\Delta n = 1 - 2 = -1$

(ii) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O\ (l)$

$\Delta n = 1 - 3 = -2$

అన్ని చర్యల ఉష్ణాలను స్థిర పీడనానికి చెందింప చేయడం ఆచారం.

B R A O U

ఉదాహరణ, 25^oC $\Delta E = 16,548$ కాలరీలయితే, $H_2S(g) + I_2(s) = 2HI(g) + S$ (రాంబిక్) అనే చర్యకు స్థిరపీడనం వద్ద చర్య ఉష్ణాన్ని లెక్క కట్టండి.

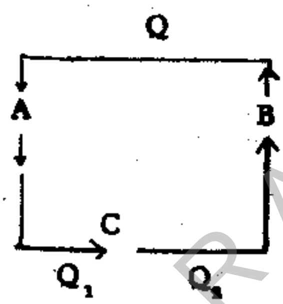
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT$$

$\Delta E = 16,548$ కాలరీలు; $\Delta n = 2 - 1 = 1; T = 298\ K$ ప్రతిక్షేపిస్తే

$\Delta H = 16,548 + 1 \times 1.987 \times 298 = 17,140$ కాలరీలు

2.5 హెస్ స్థిర ఉష్ణ సంకలన నియమం

పదార్థాల అంతరశక్తి E, ఎన్‌థాల్పీలు H స్థితి ప్రమేయాలు. అంటే వ్యవస్థలో ఏ మార్పుకైనా ΔE, ΔHలు వ్యవస్థ ప్రారంభ, అంతిమ స్థితుల మీద ఆధారపడాలి కాని, ఈ మార్పు ఏ విధంగా వచ్చిందనే దాని మీద కాదు. ఇవి ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం నిర్ధారణలు. $\Delta E, \Delta H$లు స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద కాని, స్థిర పీడనం వద్ద గాని కొలిచిన చర్య ఉష్ణాలు కనక ఒక చర్య యొక్క ఉష్ణం కూడా ప్రారంభ స్థితి (క్రియాజనకాలు), అంతిమ స్థితి (ఉత్పన్నాలు) మీద ఆధారపడాలి కాని అది జరిపిన విధానం మీద కాదు. దీనిలో ఉన్న సత్యాన్ని మొదటి నుంచి గుర్తించడం జరిగింది. హెస్ తను జరిపిన అనేక ప్రయోగాల ఫలితంగా తను కనుక్కొన్న విషయాలను ఒక నియమం రూపంలో పేర్కొన్నాడు. దీనినే హెస్ స్థిర ఉష్ణ సంకలన నియమం (Hess Law of constant heat summation) అంటున్నారు. దీనిని కింది విధంగా నిర్వచించవచ్చు : ఇచ్చిన చర్యలో విడుదలయిన లేదా శోషించబడిన ఉష్ణం ఎప్పుడూ స్థిరంగాను, అది జరిపిన మార్గం మీద అంటే ఒక అంచెలోనా అనేక అంచెలలోనా అనే దాని మీద ఆధారపడకుండాను ఉండాలి.



B R A O U

ఈ నియమం శక్తి నిత్యత్వ నియమం నుంచి ప్రత్యక్షంగా అనుసరిస్తుందని సులువుగా గ్రహించవచ్చు. చర్యాజనకం Aను Bగా రెండు మార్గాలలో మార్చవచ్చుననుకోండి.

i) నూటిగా ఒక అంచెలో అప్పుడు Q కాలరీల ఉష్ణం విడుదలవుతుంది.

ii) మధ్యస్థం C ద్వారా రెండు అంచెలలో. అప్పుడు $Q_1 + Q_2$ కాలరీల ఉష్ణం కింద చూపిన విధంగా విడుదలవుతాయి.

హెస్ నియమం ప్రకారం $Q = Q_1 + Q_2$ కావాలి. అలాకాకపోతే ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం అతిక్రమించబడుతుంది. ఎందుకంటే $Q > Q_1 + Q_2$ అనుకోండి. అప్పుడు Aను Bగా మార్గం I ద్వారా మార్చవచ్చు. అప్పుడు Q కాలరీల ఉష్ణం విడుదలవుతుంది. Bని Aగా మార్గం II ద్వారా మార్చవచ్చు. విలోమ చర్య ఉష్ణగ్రాహక చర్య. దీనికి $Q_1 + Q_2$ ఉష్ణం శోషించవలసిన అవసరం ఉంటుంది. మార్గం Iలో Q కాలరీల ఉష్ణం విడుదలవుతుంది కనక, $Q > Q_1 + Q_2$. కనక విలోమ చర్యకు Qలో కొంత భాగమే కావాలి. కనక చర్యల చక్రంలో నికరంగా $Q - (Q_1 + Q_2)$ కాలరీలు ఆదా అవుతుంది. ఈ చక్రాన్ని అవిచ్ఛిన్నంగా పునరావృతం చేసి ఎక్కువ మొత్తంలో ఉష్ణాన్ని ఉత్పత్తి చేయవచ్చు. ప్రతి చక్రం చివర క్రియా

జనకం ఉత్పత్తి అవుతుంది కనుక, ఇది శూన్యం నుంచి శక్తిని ఉత్పత్తి చేసినట్లవుతుంది. ఇది శక్తి నిత్యత్వ నియమానికి విరుద్ధం. ఈ నియమం ప్రకారం శక్తిని సృష్టించలేం. నాశనం చేయలేం. $Q < Q_1 + Q_2$ అనుకున్నా ఇదే నిర్ధారణకు రావచ్చు కాబట్టి $Q = Q_1 + Q_2$.

2.6 చర్యల ఉష్ణాలను పరోక్షంగా లెక్కకట్టడం

హెస్ నియమానికి ఒక ప్రత్యక్ష పర్యవసానంగా ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలను బీజగణిత సమీకరణాల వలెనే కలపడం, తీసివేయడం చేయవచ్చు. దీనిని ఉపయోగించుకొని, ఎన్‌థాల్పి మార్పులు తెలిసిన చర్యల ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలను కలిపి, ఎన్‌థాల్పి మార్పును ప్రయోగాత్మకంగా నిర్ణయించడం సాధ్యం కాని చర్యకు కావలసిన ఉష్ణ రసాయన సమీకరణను ఇవ్వవచ్చు. చర్య పూర్తయ్యే వరకు జరగక పోవడం వల్లగాని, చర్య నుంచి ఒకటి కన్న ఎక్కువ ఉత్పన్నాలు ఏర్పడటం వల్లగాని ఉష్ణ మార్పును నిర్ణయించడం సాధ్యంకాని చర్యలనేకమున్నాయి. అటువంటి చర్యలకు హెస్ నియమాన్ని అనువర్తింపచేసి ΔH విలువలు పొందవచ్చు.

ఉదాహరణకి కింది చర్య ఎన్‌థాల్పి మార్పు ప్రయోగాత్మకంగా నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు.

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO$$

ఎందుకంటే చర్య కార్బన్ మోనాక్సైడ్ ఏర్పడటంతో ఆగదు. ఆక్సిజన్ అదనంగా ఉంటే CO_2 కూడా ఏర్పడవచ్చు. $C + O_2 = CO_2$.

అయితే కార్బన్, కార్బన్ మోనాక్సైడ్‌లను ఆక్సిజన్‌లో వేరు వేరుగా దహనం చేసి ఈ చర్యలలో విడుదలయిన ఉష్ణాన్ని నిర్ణయించవచ్చు (దహనోష్ణం కింద చూడండి).

అవసరమైన ఉష్ణగతిక సమీకరణలు :

$$C + O_2 = CO_2 ; \quad \Delta H = -94{,}050 \text{ కాలరీలు}$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 ; \quad \Delta H = -67{,}900 \text{ కాలరీలు}$$

B R A O U

రెండో సమీకరణను మొదటి దాని నుంచి తీసివేసి, పునరమరిక చేస్తే మనకి $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ వస్తుంది. ఈ చర్య ΔH ని, మొదటి దాని ΔH నుంచి తీసి వేస్తే వస్తుంది.

$$-94{,}050 - (-67{,}900) = -26{,}150 \text{ కాలరీలు}$$

కనక మనం ఈ విధంగా రాయవచ్చు $C + \frac{1}{2} O_2 = CO ; \quad \Delta H = -26{,}150$ కాలరీలు

ఉదాహరణ ii) రెండో ఉదాహరణ కార్బన్ మోనాక్సైడ్‌కి, నీటి ఆవిరికి మధ్య చర్య. ఈ చర్య ఉష్ణ మార్పును ప్రయోగాత్మకంగా

$$CO + H_2O\,(g) \rightarrow CO_2 + H_2$$

నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు. ఎందుకంటే అది పూర్తయ్యేవరకు జరగదు. నాలుగు వాయువులతో కూడిన సమతా స్థితి మిశ్రమం మాత్రమే లభిస్తుంది. ఈ చర్య ΔH కింది ఉష్ణగతిక చర్య నుంచి లభిస్తుంది.

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 \; ; \quad \Delta H = -67{,}000$$ కాలరీలు

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(g) \; ; \quad \Delta H = -57{,}800$$ కాలరీలు

రెండో సమీకరణను కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$H_2O(g) = H_2 + \frac{1}{2} O_2 \; ; \quad \Delta H = +57{,}800$$ కాలరీలు

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 \; ; \quad \Delta H = -67{,}900$$ కాలరీలు

మొదటి సమీకరణం దీనికి కలిపితే మనకి

$$CO + H_2O(g) = CO_2 + H_2 \; ; \quad \Delta H = -10{,}100$$ కాలరీలు

తరవాత ఇంకా కొన్ని ఉదాహరణలు ఇచ్చాం.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : చర్యోష్ణమనగా నేమి ?

2.7 సంఘటనోష్ణం

చర్యలతో పాటు జరిగే ఉష్ణమార్పులకు చర్య రకాన్ని బట్టి వేర్వేరు పేర్లు పెడతారు.

ఒక మోల్ సంయోగ పదార్థం దాని మూలకాలనుంచి ఏర్పడడంలో శోషించిన లేదా విడుదల చేసిన మొత్తాన్ని ఆ సంయోగం యొక్క 'సంఘటనోష్ణం' అంటారు.

C (గ్రాఫైట్) $+ O_2 = CO_2 \; ; \quad \Delta H = -94{,}050$ కాలరీలు
C (గ్రాఫైట్) $+ 2H_2 = CH_4 \; ; \quad \Delta H = -17{,}890$ కాలరీలు

BRAOU

ఈ చర్యలలో ఉష్ణ మార్పులు ఆయా చర్యలలో ఏర్పడిన సంయోగాల సంఘటనోష్ణాలు.

అయితే కింది ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలను తీసుకోండి.

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O(l) \; ; \quad \Delta H = -136{,}600$$ కాలరీలు

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \; ; \quad \Delta H = -44{,}120$$ కాలరీలు

ఈ సమీకరణాలలో ΔH విలువలు సంఘటనోష్ణాలనివ్వవు. ఎందుకంటే ప్రతి ఉదాహరణలోను రెండు మోల్ల సంయోగం ఏర్పడుతుంది. సరైన సమీకరణాలు ఇలా ఉంటాయి.

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(l) \; ; \quad \Delta H = -68{,}300$$ కాలరీలు

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = HCl \; ; \quad \Delta H = -22{,}060$$ కాలరీలు

మూలకాలు, సంయోగాలు వాటి ప్రమాణ స్థితులలో ఉంటే సంఘటనోష్ణాలను ప్రమాణ సంఘటనోష్ణం అంటారు. ఒక పదార్థం ప్రమాణ స్థితి అంటే ఆ ఉష్ణోగ్రత వద్ద (సాధారణంగా 25°C వద్ద) దాని అత్యంత స్థిరమైన రూపం అని అర్థం. ఉదాహరణకు, 25°C వద్ద ద్రవపాదరసం, ఘన అయోడిన్, రాంబిక్ సల్ఫర్ ఆ మూలకాలకు ప్రమాణ స్థితులు. ప్రమాణ సంఘటనోష్ణాలను 25°C కు వర్తింపచేసి $\Delta H^o f$ గా వ్యక్తం చేస్తారు.

కొన్ని సంయోగాల ప్రమాణ సంఘటనోష్ణాలను కింద ఇచ్చాం. వాటి సమీకరణాలను రాయడానికి ప్రయత్నించండి.

సంయోగం	$\Delta H^o f$ కాలరీలు
నైట్రిక్ ఆక్సైడ్ (NO)	21,600
అమోనియా (NH_3)	– 11,040
హైడ్రోజన్ ఫ్లోరైడ్ (HF)	– 64,200
హైడ్రోజన్ అయోడైడ్ (HI)	8,660
మిథేన్ (CH_4)	– 17,890
ఇథేన్ (C_2H_6)	– 20,230
ఇథిలీన్ (C_2H_4)	12,500
ఎసిటిలీన్ (C_2H_2)	54,190
బెంజీన్ (C_2H_6) (l)	19,820
ఇథైల్ ఆల్కహాల్ (C_2H_5OH) (l)	– 66,300

పై పట్టిక నుంచి రెండు రకాల సంయోగాలను గుర్తించవచ్చు. ధన ΔH విలువలున్నవి: ఇవి ఏర్పడడంలో ఉష్ణం శోషించబడుతుంది. వీటిని ఉష్ణ గ్రాహక సంయోగాలు అంటారు. ఋణ ΔH విలువలున్నవి: ఇవి ఏర్పడడంలో ఉష్ణం విడుదలవుతుంది. వీటిని ఉష్ణమోచక సంయోగాలు అంటారు. ఉష్ణమోచక సంయోగాల ఎన్‌థాల్పీలు అవి ఏర్పడిన మూలకాల కన్న తక్కువ. అలాగే ఉష్ణగ్రాహక సంయోగాల ఎన్‌థాల్పీలు వాటి అనుఘటక మూలకాల ఎన్‌థాల్పీల కన్న ఎక్కువ. ఈ విధంగా మనం CH_4 (ΔH = – 17,900 కాలరీలు) ఇథిలీన్ C_2H_4 ΔH = 12,500 కాలరీలు తీసుకుంటే ఎన్‌థాల్పి మానంలో మిథేన్, మూలకాల కన్న తక్కువ స్థాయిలో ఉంటుందని, కాగా ఇథిలీన్ వాటి పైన ఉంటుందని మనం గమనిస్తాం. కార్బన్, హైడ్రోజన్‌ల ఎన్‌థాల్పీలు వాటి పరమ ఎన్‌థాల్పీలవుతాయి. అన్ని మూలకాల ఎన్‌థాల్పీలను వాటి ప్రమాణ స్థితిలో సున్నగా భావించడం సౌకర్యంగా ఉంటుందని తెలిసింది. ఈ ఆచారం సహాయంతో, ప్రమాణ సంఘటన ఎన్‌థాల్పీలను ఉపయోగించి, ఏ చర్యకైనా ని ΔH^o లెక్కకట్టవచ్చు. ఇది కింది సంబంధం నుంచి వస్తుంది.

$\Sigma \Delta H^o f$ (ఉత్పన్నాలు) – $\Sigma \Delta H^o f$ (క్రియాజనకాలు)

కింది చర్యకు తీసుకోండి.

$$4 NH_3 + 5 O_2 = 4 NO + 6 H_2O (g)$$

ఈ చర్యకు ΔH^o కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$6 \times \Delta H^o f\ (H_2O) + 4\ \Delta H^o f\ (NO) - 4\ \Delta H^o f\ (NH_3) - 5\ \Delta H^o f\ (O_2)$$

$$6 \times (-57{,}800) + 4(+21{,}600) - (4 \times 11{,}040) - 5 \times 0$$

$= -216{,}240$ కాలరీలు .

2.8 దహనోష్ణం

ఒక సంయోగం యొక్క దహనోష్ణం (Heat of Combustion) అంటే ఒక మోల్ సంయోగాన్ని ఆక్సిజన్‌లో పూర్తిగా మండించినప్పుడు వెలువడే ఉష్ణం మొత్తం. అటువంటి విలువలు ఇంధనాలకు, ఆహారాలకు ముఖ్యం. ఎందుకంటే వాటినుంచి లభించే శక్తికి దహనోష్ణ విలువలు ఒక కొలమానంగా ఉంటాయి. ఇంధనాలు, ఆహారాలు విషయంలో వాటిని కాలోరిఫిక్ (Calorific Values) అంటారు.

కార్బన్, హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్ మాత్రమే ఉన్న కర్బన సంయోగాలు పూర్తి దహనం జరిగిన తరవాత కార్బన్ డయాక్సైడ్, నీరుగా ఆక్సీకరణ చెందుతాయి. అందువల్ల దహన చర్యలకు సమీకరణాలను రాయడం సులువవుతుంది. ఉదాహరణకు, ఒక మోల్ సుక్రోస్ (కేన్ చక్కెర) ఆక్సిజన్‌లో పూర్తిగా దహనమయినప్పుడు 1348900 కాలరీల ఉష్ణం విడుదలవుతుంది. ఉత్పన్నాలు CO_2, H_2O కనక ఉన్న రసాయన సమీకరణాన్ని సులువుగా సంతులనం చేయవచ్చు.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 11\ O_2 = 12\ CO_2 + 11\ H_2O \quad \Delta H = -1348.9$$ కిలో కాలరీలు

దహనోష్ణాలు చాలా ఎక్కువ కనక వాటిని కిలో కాలరీలలో వ్యక్తం చేస్తారు. (1 కిలో కాలరీ = 1000 కాలరీలు).

మరికొన్ని దహన చర్యలు :

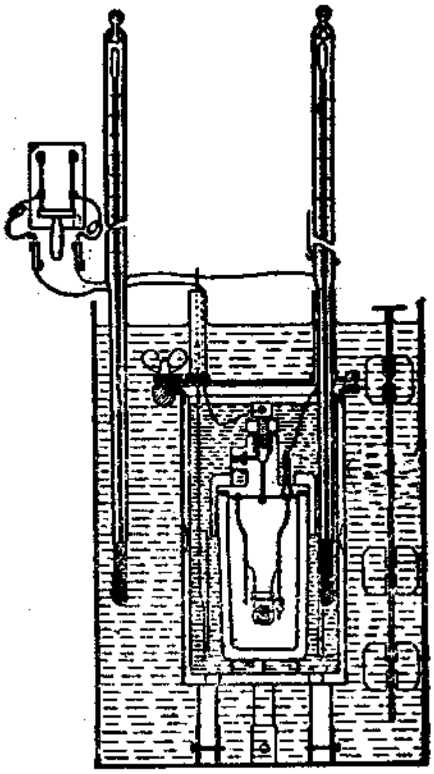
$$C_2H_5OH\ (l) + 3\ O_2 = 2\ CO_2 + 3\ H_2O\ (l); \quad \Delta H = -326.7$$ కిలో కాలరీలు

$$C_6H_6\ (l) + 7\tfrac{1}{2}\ O_2 = 6\ CO_2 + 3\ H_2O\ (l); \quad \Delta H = -780.98$$ కిలో కాలరీలు

దహనోష్ణాన్ని నిర్ణయించడం

పదార్థం పూర్తిగా దహనమయ్యేట్లు చూడడానికి దానిని మూసిన పాత్రలో ఎక్కువ ఆక్సిజన్‌లో దహనం చేస్తారు. ఘనపరిమాణం స్థిరంగా ఉంటుంది కనక దహనంతో పాటు పీడనం బాగా పెరుగుతుంది. పీడనంలో ఈ ఎక్కువ పెరుగుదల చాలా కొద్ది కాల వ్యవధిలోనే జరుగుతుంది. దీనిని తట్టుకోడానికి పాత్ర చాలా బలంగా నిర్మించబడి ఉండాలి. దహన చర్యలను జరిపే పాత్రను బాంబ్ (Bomb) అంటారు. వాటి గోడలు మందంగా ఉంటాయి. వాటిని తుప్పు నిరోధక ఉక్కుతో చేస్తారు.

బాంబ్‌కు గట్టిగా బిగిసే స్క్రూ మూత ఉంటుంది. దీనికి ఆక్సిజన్‌ను పానిచ్చేందుకు ఒక కవాటం ఉంటుంది. మూతకు రెండు లోహ ఆధారాలు కలుపుతారు. వాటిలో ఒక దానిలో ఒక వలయం ఉంటుంది. దీనిలోకి ఒక చిన్న స్టెయిన్‌లెస్ స్టీల్ క్రూసిబుల్‌ను ఉంచవచ్చు. ఆధారాలకు ఒక సన్నని తీగెను కడతారు. అది క్రూసిబుల్‌లోని ప్రతిచయనంలో మునుగుతుంది.



పటం 2.1 బాంబ్ కెలోరి మీటర్

తెలిసిన బరువు గల ప్రతిచయనం క్రూసిబుల్‌లో ఉంచి, ఇనపతీగె దానిలో మునిగేట్లు సర్దుబాటు చేస్తారు. స్క్రూ మూతను గట్టిగా బిగించి, 20-25 అట్మా. పీడనం వరకు ఆక్సిజన్‌ను బాంబులో ప్రవేశపెడతారు. తెలిసిన బరువు గల నీరున్న కెలోరిమీటర్‌లో బాంబును ఉంచుతారు. ఈ మొత్తం అమరికను బాంబు కెలోరి మీటర్ అంటారు. సన్నని ఇనుపతీగె ద్వారా విద్యుత్ ప్రవాహాన్ని పంపి ప్రతిచయనం జ్వలనం చేస్తారు. దహనం జరుగుతుంది. విడుదలయిన ఉష్ణం బాంబు చుట్టూ ఉన్న నీటి ఉష్ణోగ్రత పెరిగేట్లు చేస్తుంది. ఉష్ణోగ్రతలో ఈ పెరుగుదలను $t_2 - t_1$, జాగ్రత్తగా కొలుస్తారు. తీసుకున్న నీటిబరువు W అయితే నీరు తీసుకున్న ఉష్ణం $W(t_2 - t_1)$ కాలరీలు (నీటి విశిష్టోష్ణం ఒకటనుకుంటే). బాంబు ద్రవ్యరాశి m_1 అయితే, ద్రవ్యం విశిష్టోష్ణం s_1 అయితే, బాంబు తీసుకున్న ఉష్ణం $m_1 s_1 (t_2 - t_1)$. అదేవిధంగా కెలోరిమీటర్ కూడా వేడెక్కుతుంది. దాని చేత శోషించ బడిన ఉష్ణం $m_2 s_2 (t_2 - t_1)$. ఇక్కడ m_2, s_2లు వరుసగా కెలోరిమీటర్ బరువు, విశిష్టోష్ణం. ఈ విధంగా w గ్రా. పదార్థం కాల్చినప్పుడు విడుదలయిన ఉష్ణం బాంబు, నీరు, కెలోరిమీటర్‌ల ఉష్ణోగ్రత పెరిగేట్లు చేస్తుంది.

కాబట్టి w గ్రా. పదార్థానికి దహనోష్ణం.

$$W(t_2 - t_1) + m_1 s_1 (t_2 - t_1) + m_2 s_2 (t_2 - t_1) = \left(w + m_1 s_1 + m_2 s_2\right)(t_2 - t_1)$$

దీనిని $C(t_2 - t_1)$ గా రాయవచ్చు. ఇక్కడ C ఒక స్థిరాంకం. ఇది కెలోరిమీటర్ నీరు, బాంబుల ఉష్ణధారణకు సమానం. m_1, m_2, s_1, s_2 పరిమాణాలన్నీ వేరుగా నిర్ణయించవచ్చు. ప్రయోగాలలో తెలిసిన దహనోష్ణమున్న ఒక సంయోగాన్ని ఉపయోగించి Cని నిర్ణయిస్తారు. సామాన్యంగా ఉపయోగించే పదార్థాలు బెంజోయిక్ ఆమ్లం, నాఫ్తలీన్, దహనోష్ణాలను మోల్ ఒకటికి చొప్పున వ్యక్తం చేస్తారు.

ఉదాహరణ 1 : బెంజోయిక్ ఆమ్లం (C_6H_8COOH) మోలార్ దహనం దహనోష్ణం 771.2 కిలో కాలరీలు, 0.61గ్రా. బెంజోయిక్ ఆమ్లం బాంబు కెలోరి మీటర్‌లో పూర్తిగా చేసినప్పుడు ఉష్ణోగ్రతలో 1.95^0 పెరుగుదల కనపర్చింది. కెలోరి మీటర్ మొత్తం ఉష్ణధారణ ఎంత?

ఒక మోల్ (అంటే 122 గ్రా.) బెంజోయిక్ ఆమ్లం పూర్తి దహనం తరవాత ఉత్పత్తి చేసినది 771,200 కాలరీలు.

$$\text{అంటే 1.0 గ్రా ఉత్పత్తి చేసినది } 771,200 \times \frac{0.61}{122} = 3856 \text{ కాలరీలు}$$

ఈ ఉష్ణం కెలోరి మీటర్, దానిలోని అంశాల ఉష్ణోగ్రతను 1.95^0 పెంచుతుంది. కాబట్టి $C \times 1.95 = 3856$ కాలరీలు, ఇక్కడ C = కెలోరి మీటర్ మొత్తం ఉష్ణధారణ.

$$\therefore C = \frac{3856}{1.95} = 1972 \text{ కాలరీలు.}$$

ఉదాహరణ 2 : ఒక కర్బన సంయోగం 0.45 గ్రా. సంచయనం పై ఉదాహరణలోని కెలోరిమీటర్‌లో కాల్చినప్పుడు ఉష్ణోగ్రత 2.19^{0}C పెరిగేటట్లు చేస్తుంది. ఆ సంయోగం గ్రామ్ ఒకటికి కాలరీలలో దహనోష్ణం ఎంత ?

కెలోరిమీటర్ ఉష్ణధారణ = 1972 కాలరీలు. 0.45 g. సంయోగాన్ని కాల్చినప్పుడు విడుదలయిన ఉష్ణం = 1972 × 2.19 = 4318 కాలరీలు.

గ్రామ్ ఒకటికి దహనోష్ణం = 4318 / 0.45 = 9595.5 కాలరీలు.

లోగడ సూచించినట్లు దహనోష్ణ విలువలు ఇంధనాలకు, ఆహారాలకు ఉపయుక్తంగా ఉంటాయి. వీటి నుంచి లభించగల శక్తికి అవి ఒక కొలమానం. కొన్ని కర్బన సంయోగాల దహనోష్ణాలను పట్టికలో ఇచ్చాం.

దహనోష్ణాలు ఇంకోవిధంగా కూడా ప్రాముఖ్యం గలవి. కర్బన సంయోగాల సంఘటనోష్ణాలను నిర్ణయించడానికి కూడా వాటిని ఉపయోగించవచ్చు. ఏ కర్బన సంయోగానికైనా సంఘటనోష్ణాన్ని ప్రయోగశాలలో నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు. కాని దహనోష్ణాన్ని సులువుగా నిర్ణయించవచ్చు.

కార్బన్, హైడ్రోజన్‌ల దహనోష్ణాలతో బాటు ఈ విలువను దాని సంఘటనోష్ణాన్ని మదింపు చేయడానికి ఉపయోగించవచ్చు.

కొన్ని కర్బన సంయోగాల దహనోష్ణాలు

సంయోగం	సంకేతం	దహనోష్ణం (కిలో కాలరీలు / మోల్)
మిథేన్ (g)	CH_4	212.8
ఇథేన్ (g)	C_2H_6	372.8
ప్రొపేన్ (g)	C_3H_8	530.6
n- బ్యూటేన్ (g)	C_4H_{10}	687.7
ఇథిలీన్ (g)	C_2H_4	337.2
ఎసిటిలీన్ (g)	C_2H_2	310.6
బెంజీన్ (l)	C_6H_6	781.0
బెంజీన్ (g)	C_6H_6	787.2
మిథనాల్ (l)	CH_3OH	173.6
ఇథనాల్ (l)	C_2H_5OH	326.7
ఎసిటోన్ (l)	CH_3COCH_3	426.8
ఎసిటిక్ ఆమ్లం (l)	CH_3COOH	209.4
గ్లూకోస్ (s)	$C_6H_{12}O_6$	6730
సుక్రోస్ (s)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1348.9
నాఫ్తలీన్ (s)	$C_{10}H_8$	1228
బెంజోయిక్ ఆమ్లం (s)	C_6H_5COOH	771.4

BRAOU

ఉదాహరణకు ఇథైల్ ఆల్కహాల్ సంఘటనోష్ణం నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు. ఎందుకంటే

C (గ్రాఫైట్) $+ \frac{1}{2}O_2 + 3H_2 = C_2H_5OH$ (l) చర్యను ప్రయోగాత్మకంగా సాధించడం సాధ్యం కాదు. అయితే దాని దహనోష్ణం - 326.7 కిలో కాలరీలని తెలుసు. దీని గ్రాఫైట్ దహనోష్ణం (-94.05 కిలో కాలరీలు). హైడ్రోజన్ దహనోష్ణం (-68.3 కిలో కాలరీల) తో కలిపితే కింది ఉష్ణ రసాయన సమీకరణాలు వస్తాయి.

(i) $C_2H_5OH(l) + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O(l)$; $\Delta H = -326.7$ కిలో కాలరీలు.

(ii) C (గ్రాఫైట్) $+ O_2 = CO_2$; $\Delta H = -94.05$ కిలో కాలరీలు.

(iii) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(l)$; $\Delta H = -68.3$ కిలో కాలరీలు

దాని మూలకాల నుంచి ఇథైల్ ఆల్కహాల్ ఏర్పడడానికి దారితీసే చర్య రాయడానికి ఈ సమీకరణాలను సర్దుబాటు చేయాలి.

(i) ని తిప్పిరాస్తే $2CO_2 + 3H_2O(l) = C_2H_5OH(l) + 3O_2$; $\Delta H = +326.7$ కిలో కాలరీలు.

(ii) ను 2 చేత గుణిస్తే $2C$ (గ్రాఫైట్) $+ 2O_2 = 2CO_2$; $\Delta H = -94.05 \times 2$ కిలో కాలరీలు

(iii) ను 3 తో గుణిస్తే $3H_2(g) + \frac{3}{2}O_2 = 3H_2O(l)$; $\Delta H = -68.3 \times 3$ కిలో కాలరీలు.

మూడింటిని కలిపితే C (గ్రా) $+ \frac{1}{2}O_2 + 3H_2 = C_2H_5OH(l)$; $\Delta H = -66.3$ కిలో కాలరీలు.

C_2H_5OH ఏర్పడటానికి ఉష్ణ రసాయన సమీకరణం లభిస్తుంది.

ఉదాహరణ-3 : కింది దహనోష్ణాలిస్తే

n- బ్యూటేన్ $\Delta H = -687.9$ కిలో కాలరీలు
C (గ్రా) $\Delta H = -94.05$ కిలో కాలరీలు
H_2 $\Delta H = -68.3$ కిలో కాలరీలు

25^0C వద్ద n- బ్యూటేన్ సంఘటనోష్ణం లెక్క కట్టండి. ముందు సంతులిత ఉష్ణ రసాయన సమీకరణం రాయాలి.

(i) $C_4H_{10}(g) + 6\frac{1}{2}O_2 = 4CO_2 + 5H_2O(l)$; $\Delta H_1 = -687.9$ కిలో కాలరీలు

(ii) C (గ్రా) $+ O_2 = CO_2$; $\Delta H_2 = -94.05$ కిలో కాలరీలు

(iii) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$; $\Delta H_3 = -68.3$ కిలో కాలరీలు

బ్యూటేన్ ఏర్పడటానికి సంబంధించిన ఉష్ణ రసాయన సమీకరణ రావడానికి పై మూడు సమీకరణాలను తగిన విధంగా సర్దుబాటు చేసి కలపాలి.

$4C$ (గ్రా) $+ 5H_2 = C_4H_{10}(g)$; $\Delta H = ?$

BRAOU

ఇది కింది విధంగా చెయ్యాలి.

సమీకరణ (i)ని తిప్పి రాయండి.

$4CO_2 + 5H_2O(l) = C_4H_{10}(g) + 6\frac{1}{2}O_2$ $\Delta H_1 = -687.9$ కిలో కాలరీలు

(ii) ను 4 తో గుణించండి $4C$ (గ్రా) $+ 4O_2 = 4CO_2$; $\Delta H_2 = -94.05$ కిలో కాలరీలు

(iii) ను 5 తో గుణించండి $5H_2 + \frac{5}{2}O_2 = 5H_2O$; $\Delta H_3 = -68.3$ కిలో కాలరీలు

సూక్ష్మీకరించి కలపండి. $4C$ (గ్రా) $+ 4H_2 = C_4H_{10}$ $\Delta H = 29.8$ కిలో కాలరీలు

2.9 ద్రావణోష్ణం

ఒక ద్రావణం ఏర్పడటంతో బాటు ఉష్ణ మార్పు కూడా జరుగుతుందని తెలుసు. అంటే ఉష్ణం శోషించబడుతుంది లేదా విడుదలవుతుంది. ఈ విధంగా సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ లేదా సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం వంటి సంయోగాలు నీటిలో కరిగించినప్పుడు ఫలితంగా ఏర్పడే ద్రావణం వెచ్చబడుతుంది. అంటే ఉష్ణం విడుదలవుతుంది. అమోనియం క్లోరైడ్ లేదా అమోనియం నైట్రేట్ నీటిలో కరిగించినప్పుడు వచ్చే ద్రావణం చల్లబడుతుంది. మళ్ళీ ద్రావణం గది ఉష్ణోగ్రతకు రావడానికి అది ఉష్ణాన్ని శోషించాలి. ఒక మోల్ ద్రావితాన్ని ద్రావణిలో కరిగించినప్పుడు ఉత్పత్తి అయిన ఉష్ణ మార్పును ద్రావణోష్ణం అంటారు. ఇది స్థిరంగా ఉండకుండా ద్రావణి పరిమాణంతో బాటు మారుతుంది. ఒక మోల్ ద్రావితం ఒక నిశ్చిత పరిమాణం గల ద్రావణిలో కరిగించినప్పుడు కలిగే మొత్తం ఉష్ణ మార్పును సమగ్ర ద్రావణోష్ణం అంటారు.

విభిన్న మోలారిటీలు గల వివిధ H_2SO_4 ద్రావణాలకు సమగ్ర ద్రావణోష్ణాలను కింద ఇచ్చాం.

నీటిలో మోల్ లు / H_2SO_4 6   10   25   200   α

$\Delta H / m$ - 14.7 - 16.2 - 17.5 - 18.13 - 23.0 కిలో కాలరీలు మోల్$^{-1}$. ఉష్ణ మార్పులను అనంత విలీనానికి బహిర్వేశం చేస్తే (Extrapolate) మనకి సమగ్ర విలీనోష్ణం వస్తుంది. ఈ విధంగా ఒక మోల్ H_2SO_4 ను చాలా మొత్తం నీటిలో కరిగించినప్పుడు మొత్తం విడుదలయిన ఉష్ణం 23 కిలో కాలరీలు. ఈ ద్రావణానికి ఇంకా నీరు చేర్చినా ఉష్ణమార్పేమీ ఉండదు. దీనిని H_2SO_4 సజల ద్రావణం అంటారు. దీనిని H_2SO_4 (సజల) అని రాస్తారు.

BRAOU

$H_2SO_4(l)$ + నీరు = H_2SO_4 (సజల) $\Delta H = -23.0$ కిలో కాలరీలు. రెండు లవణాల సజల ద్రావణాలను కలిపినప్పుడు చర్య ఏమీ జరగకపోతే ఉష్ణ మార్పేమి ఉండదు. సోడియం క్లోరైడ్ విలీన ద్రావణాన్ని పొటాషియం నైట్రేట్ విలీన ద్రావణంతో కలిపినప్పుడు ఉష్ణమార్పేమి కనపడదు.

KNO_3 (సజల) + $NaCl$ (సజల) = KCl (సజల) + $NaNO_3$ (సజల) $\Delta H = 0$

ఎందుకంటే ఏర్పడే ద్రావణంలో అవే అయాన్‌లుంటాయి. చర్యేమి జరగలేదు.

K^+ (సజల) + NO_3 (సజల) + Na^+ (సజల) + Cl^- (సజల) =

K^+ (సజల) + Cl^- (సజల) + Na^+ (సజల) + NO_3^- (సజల) $\Delta H = 0$

రసాయన చర్య జరిగితే చర్యోష్ణం సున్నా కాదు.

$NaCl$ (సజల) + $AgNO_3$ (సజల) = $AgCl$ (అవక్షేపం) + $NaNO_3$ (సజల)

Na^+ (సజల) + Cl^- (సజల) + Ag^+ (సజల) + NO_3^- (సజల) =

$AgCl$ (s) + Na^+ (సజల) + NO_3^- (సజల) $\Delta H \neq 0$

నికర చర్య : Ag^+ (సజల) + Cl^- (సజల) = $AgCl$ (ఘన)

2.10 ఆమ్లాల, క్షారాల తటస్థీకరణోష్ణం

ఒక ఆమ్లాన్ని ఒక క్షారంతో తటస్థీకరిస్తే ద్రావణంలో ఒక ముఖ్యమైన ఉష్ణ మార్పు జరుగుతుంది. ఒక ఆమ్లం విలీన ద్రావణాన్ని ఒక క్షారం విలీన ద్రావణానికి కలిపితే ఉష్ణం విడుదలవుతుంది. ఈ చర్య ఉత్పన్నాలు లవణం, నీరు. ఏర్పడిన నీరు మోల్ ఒకటికి విడుదలైన ఉష్ణాన్ని తటస్థీకరణోష్ణం అంటారు. బలమైన ఆమ్లాల (HCl లేదా HNO_3) విలీన ద్రావణాలను బలమైన క్షారాల ($NaOH$ లేదా KOH) విలీన ద్రావణాలతో తటస్థీకరిస్తే ఒక మోల్ నీటికి విడుదలయిన ఉష్ణం దాదాపు ఒకటే. ఇది కింది ఉదాహరణలలో చూడవచ్చు.

KOH (సజల) + HCl (సజల) = KCl (సజల) + H_2O (l) ΔH = - 13,695 కాలరీలు

KOH (సజల) + HNO_3 (సజల) = KNO_3 (సజల) + H_2 (l) ΔH = - 13,870 కేలరీలు

$NaOH$ (సజల) + HCl (సజల) = $NaCl$ (సజల) + H_2O (l) ΔH = - 13,608 కాలరీలు

$LiOH$ (సజల) + HCl (సజల) = $LiCl$ (సజల) + H_2O (l) ΔH = - 13,700 కాలరీలు

తటస్థీకరణోష్ణం విలువలో ఈ స్థిరత్వం అయనీకరణ సిద్ధాంతంతో సులువుగా వివరించవచ్చు. బలమైన ఆమ్లాలు, బలమైన క్షారాలు, వాటి లవణాలు విలీన ద్రావణాలలో పూర్తిగా అయనీకరణ చెందుతాయి. కనక సోడియం అయాన్‌లు, పొటాషియం అయాన్‌లు, క్లోరైడ్ అయాన్‌లు, నైట్రేట్ అయాన్‌లు చర్యలో మార్పు చెందకుండా ఉండిపోతాయి.

B R A O U

ఉదాహరణకి $NaOH$ (సజల)తో HCl (సజల) తటస్థీకరణకు అయానిక సమీకరణను కింది విధంగా రాయవచ్చు.

Na^+ (సజల) + OH^- (సజల) + H^+ (సజల) + Cl^- (సజల) = Na^+ (సజల) + Cl^- (సజల) + H_2O (l)

ఈ చర్యలో Na^+, Cl^- మార్పు చెందకుండా ఉండిపోతాయి. జరుగుతున్న ఒకే ఒక చర్య కింది విధంగా ఉంటుంది.

OH^- (సజల) + H^+ (సజల) = H_2O (l); ΔH = - 13,680 కాలరీలు

ఈ విధంగా విలీన ద్రావణంలో ఏ బలమైన క్షారం చేతనైనా ఏ బలమైన ఆమ్లమైనా తటస్థీకరణం చెందడం హైడ్రోజన్, హైడ్రాక్సిల్ అయాన్‌లు కలిసి, నీరు ఏర్పడడం వల్ల జరుగుతుందని తెలుస్తున్నది. కనక తటస్థీకరణోష్ణం విలువ స్థిరంగా ఉంటుంది. ΔH = -13.7 కాలరీలు.

అయితే తటస్థీకరణోష్ణం స్థిరత్వం, చర్యలో ఒక బలహీన ఆమ్లం లేదా ఒక బలహీన క్షారం, (కింది ఉదాహరణలలో వలె) పాల్గొంటే, కనిపించదు.

$$NaOH(\text{సజల}) + CH_3COOH(\text{సజల}) = CH_3COONa(\text{సజల}) + H_2O(l)$$

$$\Delta H = -13{,}300 \text{ కాలరీలు}$$

$$NaOH(\text{సజల}) + HCl(\text{సజల}) = NaCl(\text{సజల}) + H_2O(l) \quad \Delta H = 2{,}900 \text{ కాలరీలు}$$

$$NH_3 + H_2O + HCl(\text{సజల}) = NH_4Cl(\text{సజల}) + H_2O(l) \quad \Delta H = -12{,}400 \text{ కాలరీలు}$$

అంటే ఈ చర్యలలో హైడ్రోజన్, హైడ్రాక్సిల్ అయాన్ల మధ్య సంయోగం పూర్తిగా జరగదని దీని అర్థం. ఎందుకంటే బలహీన ఆమ్లం గాని క్షారంగాని ద్రావణంలో చాలా కొద్దిగానే వియోజనం చెందుతుంది. ఎసిటిక్ ఆమ్ల ద్రావణంలో చాలా తక్కువ హైడ్రోజన్ అయాన్‌లుంటాయి. బలహీన ఆమ్లాలు, బలహీన క్షారాలు పాత్ర వహించే తటస్థీకరణ తటస్థ అణువులతో జరుగుతుందని ఊహించవచ్చు.

$$CH_3COOH(\text{సజల}) + OH^-(\text{సజల}) + \rightleftharpoons CH_3COO^-(\text{సజల}) + H_2O$$

$$NH_3(\text{సజల}) + HCl(\text{సజల}) \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

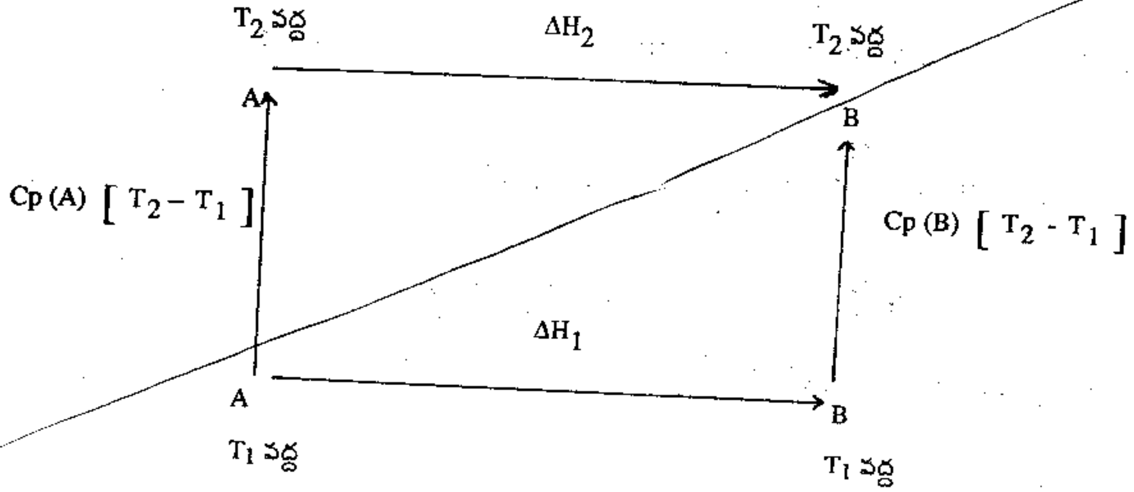
ఈ చర్యలు పూర్తయ్యే వరకు జరగవు. కనక విడుదలయిన ఉష్ణం తక్కువగా ఉంటుంది.

2.11 ఉష్ణోగ్రతతో బాటు చర్యోష్ణంలో మార్పు – కిర్హాఫ్ సమీకరణం

BRAOU

చర్యోష్ణం చర్య జరిపే ఉష్ణోగ్రత మీద ఆధారపడుతుంది. అంటే అది ఉష్ణోగ్రతతో బాటు మారుతుంది. ఎందుకంటే చర్యాజనకాల, ఉత్పన్నాల ఉష్ణధారణలు ఒకటి కాదు. అయితే హెస్ నియమం అనువర్తింపచేయడానికి అన్ని ΔH విలువలను ఒకే ఉష్ణోగ్రతకు వర్తింపచేయడం అవసరం. అందువల్ల చర్యోష్ణ ఉష్ణోగ్రతతో బాటు ఎలా మారుతుందో మనకి తెలియాలి. అటువంటి సంబంధాన్ని మొదట కిర్హాఫ్ సాధించాడు. ఇది ఒక చక్రీయ మార్పు నుంచి అవగాహన చేసుకోవచ్చు.

చర్యా జనకాలను సంకేతం Aతోను, ఉత్పన్నాలను Bతోను సూచిద్దాం. ఉష్ణోగ్రత T_1 వద్ద $A \rightarrow B$ చర్యకు ΔH విలువ తెలుసుకుందాం. దాని విలువ T_2 వద్ద కనుక్కోవాలనుకోండి. T_1 ఉష్ణోగ్రత వద్ద చర్యాజనకాలతో మొదలు పెట్టి, వాటిని ఉష్ణోగ్రత T_2 వద్ద ఉత్పన్నాలుగా మారుస్తాం. పటంలో చూపినట్లుగా దీనిని రెండు మార్గాలలో సాధించవచ్చు.



మార్గం I : చర్యను T_1 వద్ద జరిపిస్తారు. అప్పుడు ఉష్ణ మార్పు ΔH_1. ఉష్ణోగ్రత T_1 వద్ద ఉత్పన్నాలు B, T_2 కి వేడిచేయబడినప్పుడు శోషించిన ఉష్ణం $Cp(B)\left[T_2 - T_1\right]$. ఇక్కడ Cp (B) ఉత్పన్నాల మొత్తం ఉష్ణ ధారణ.

మార్గం II: చర్యా జనకాలను T_1 నుంచి T_2కి వేడిచేసినప్పుడు శోషించిన ఉష్ణం $Cp(A)\left[T_2 - T_1\right]$. తరువాత A-B చర్యను T_2 వద్ద జరగనిస్తారు. అప్పుడు T_2 వద్ద ఉత్పన్నాలు B లభిస్తాయి. ఈ చర్యలో ఉష్ణ మార్పు ΔH_2. రెండు మార్గాలలోను చర్యాజనకాలు A, ఉష్ణోగ్రత T_1 వద్ద బయలుదేరి, ఉష్ణోగ్రత T_2 వద్ద ఉత్పన్నాలు Bగా మారాయి. కనక రెండు మార్గాలలోను మొత్తం ఉష్ణ మార్పు సమానంగా ఉండాలి. అంటే $\Delta H_1 + Cp(B)\left[T_2 - T_1\right] = Cp(A)\left[T_2 - T_1\right] + \Delta H_2$. దీనినుంచి కింది సంబంధం లభిస్తుంది.

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = Cp(B).Cp(A) = \Delta Cp$$

ఇక్కడ $\Delta Cp = \Sigma Cp$ (ఉత్పన్నాలు) $- \Sigma Cp$ (చర్యా జనకాలు)

ఈ సమీకరణను కిర్హాఫ్ సమీకరణం అంటారు.

ఈ సంబంధాన్ని ఇంకో ప్రత్యక్ష పద్ధతి ద్వారా కూడా సాధించవచ్చు.

$A \rightarrow B$ చర్యకు $\Delta H = H_B - H_A$ ఎందుకంటే H_B = ఉత్పన్నాల మొత్తం ఎన్థాల్పి. H_A = చర్యా జనకాల మొత్తం ఎన్థాల్పి.

$$\Delta H = H_B - H_A$$

వ్యుత్కలనం చేస్తే $\dfrac{d(\Delta H)}{dT} = \dfrac{dH_B}{dT} - \dfrac{dH_A}{dT}$

నిర్వచనం ప్రకారం $\dfrac{dH_B}{dT} = Cp(B)$

కనక $\dfrac{d(\Delta H)}{dT} = Cp(B) - Cp(A)$; $d(\Delta H) = Cp(B)\,dT - Cp(A)\,dT$

T_1, T_2 అవధులకు మధ్య సమాకలనం చేస్తే, ΔH విలువలు $\Delta H_1, \Delta H_2$ అయినప్పుడు

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\,\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p(B)\,dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p(A)\,dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = Cp(B)\left[T_2 - T_1\right] - Cp(A)\left[T_2 - T_1\right]$$

దీని నుంచి ఇంతకు ముందు సమీకరణమే వస్తుంది.

B R A O U

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = Cp(B) - Cp(A)$$

సమాకలనంలో Cp విలువలు ఉష్ణోగ్రతతో పాటు మారవని అనుకోవడం జరిగింది.

ఉదాహరణ – 1 :

$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(g)$; ΔH_{298K} = : 57.8 కిలో కాలరీలు అనే చర్యకు 373 K వద్ద ΔH విలువను లెక్కకట్టండి. $Cp(H_2), Cp(O_2)$ = 6.5 కాలరీలు $H_2O(g)$ కి Cp = 7.5 కాలరీలు డిగ్రీ$^{-1}$ మోల్$^{-1}$

కిర్షాఫ్ సమీకరణము ఉపయోగించుకుందాం.

$$\frac{\Delta H(373) - \Delta H(298)}{373 - 298} = \left[Cp\left(H_2O\right)(g) - Cp\left(H_2\right) + \frac{1}{2}\, Cp\left(O_2\right)\right]$$

$$= 7.5 - \left(6.5 + \frac{1}{2} \times 6.5\right) = -2.25$$

$$\Delta H(373) = \Delta H(298) + 75 \times \Delta Cp$$

$$= -57{,}800 + (-2.25) \times 7.5 = -57{,}968$$ కాలరీలు.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఉష్ణోగ్రతా మార్పుతో చర్యోష్ణము ఎందుకు మారుతుంది?

2.12 బంధశక్తుల నుంచి చర్యోష్ణాలను లెక్కకట్టడం

ఈ ఆఖరి పరిచ్ఛేదంలో, చర్యోష్ణాలను లెక్కకట్టడానికి ఒక ఉజ్జాయింపు పద్ధతిని చర్చిద్దాం. అవసరమైన ఉష్ణ రసాయన చర్యలు అందుబాటులో లేకపోవడం వల్ల హెస్ నియమాన్ని అనువర్తింప చేయడం సాధ్యం కానప్పుడు ఇది అవసరమవుతుంది. ఒక బంధాన్ని భేదించి, పరమాణువులను వేరు చేయడానికి కావలసిన శక్తి బంధ శక్తి.

ఉదాహరణకి A - B = A (g) + B (g) అనే చర్య ΔH, A - B బంధం శక్తి అవుతుంది.

N_2, NO, HCl, O_2 వంటి ద్విపరమాణుక అణువులకు ఈ పరిమాణం కేవలం అణువుల వియోజన శక్తి అవుతుంది. ఇది ప్రయోగాల నుంచి లభిస్తుంది. అయితే C—H, N—H, O—H మొ. రకం బంధాలకు సగటు విలువలు మాత్రమే పొందడం సాధ్యమవుతుంది. ఉదాహరణకి, C—Hకి బంధ శక్తిని నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు. కాని $CH_4(g) = C(g) + 4H(g)$ అనే చర్యను తీసుకోండి.

ఈ చర్యలో 4C—H బంధాలు విచ్ఛిన్నం చేయడం జరుగుతుంది. కనక ఈ చర్య ΔHలో నాలుగో వంతు ఒక C—H బంధం బంధ శక్తినిస్తుందని అనుకోవచ్చు. అయితే ఇది సగటు విలువను మాత్రమే ఇస్తుంది. ఎందుకంటే ఒక్కొక్క H పరమాణువును తొలగించడంతో, మిగిలిన C—H బంధాలు బలహీనమవుతాయి. కనక

మిథేన్‌లోని మొదటి C—H బంధాన్ని ఛేదించడానికి ΔH అత్యధికం, ఆఖరి హైడ్రోజన్ పరమాణువును తొలగించడానికి ΔH అత్యల్పంగా ఉంటుంది.

$$CH_4 = C(g) + 4H(g)$$

పై చర్యకు ఎన్‌థాల్పి మార్పు కింది విధంగా లభిస్తుంది. మొదట మిథేన్ సంఘటనోష్ణాన్ని మిథేన్, హైడ్రోజన్, కార్బన్‌ల దహనానికి సంబంధించిన ఉష్ణ రసాయన సమీకరణం నుంచి లెక్కకట్టాలి.

C (గ్రా) + $2H_2$ = CH_4 (వా) $\Delta H = -17.89$ కిలో కాలరీలు

ఈ సమీకరణాన్ని మరో రెండు సమీకరణాలతో కలపాలి.

CH_4 (వా) = C (గ్రా) + $2H_2$ (వా) $\Delta H = 17.89$ కిలో కాలరీలు

$2H_2 = 4H$ $\Delta H = 208.36$ కిలో కాలరీలు

గ్రాఫైట్ ఉత్పతనం C (గ్రా) = C (వా) $\Delta H = 171.7$ కిలో కాలరీలు

కలిపితే CH_4 (వా) = C (వా) + $4H$ (వా) $\Delta H = 397.95$ కిలో కాలరీలు

ఇది 4C—H బంధాలు ఛేదించడానికి కావలసిన శక్తి. కనక C—H కి బంధశక్తి ఈ విలువలో నాలుగో వంతు అంటే 99.49 కిలో కాలరీలు మోల్$^{-1}$

ఈ విధంగా అనేక బంధాలకు బంధశక్తుల విలువలు లభించాయి. వీటిలో కొన్ని పట్టికలో ఇచ్చాం. అత్యధిక సంఖ్యాకమైన సంయోగాలకు అనువర్తనీయంగా ఉండే విధంగా పట్టికలోని విలువలను సర్దుబాటు చేయడమైంది.

బంధశక్తులు కిలో కాలరీలు మోల్ $^{-1}$

H—H	H—F	H—Cl	Cl—Cl	N = N	N—H	O—H
104	135	102	57	225	92	109

C—C	C = C	C ≡ C	C—H	C—O	C = O	C—Cl
80	145	198	98	79	173	76

ఈ విలువలను ఉపయోగించి ఈ బంధాలతో కూడిన అనేక చర్యలకు ఎన్‌థాల్పి మార్పును లెక్కకట్టవచ్చు. రసాయన చర్యలో బంధాలు ఛేదింపబడడంలో శక్తి శోషించబడుతుంది. కొత్త బంధం ఏర్పడినప్పుడు శక్తి విడుదలవుతుంది. చర్యలో నికర ఉష్ణమార్పు వీటి బీజ గణిత మొత్తం. అయితే ఈ బంధ శక్తి పద్ధతిని వాయురూప చర్యలకు మాత్రమే, సమయోజనీయ బంధాలతో సంబంధించినప్పుడే అనువర్తింప చేయవచ్చునని గుర్తుంచుకోవాలి.

B R A O U

ఉదాహరణ – 1; ఇచ్చిన బంధ శక్తుల విలువలను ఉపయోగించి కింది చర్యకు ΔH ని లెక్కకట్టండి.

$$CH_4\,(\text{వా}) + Cl_2\,(\text{వా}) \rightarrow CH_3Cl\,(\text{వా}) + HCl\,(\text{వా})$$

ఈ చర్యలో ఒక C—H బంధం, ఒక Cl—Cl బంధం ఛేదించబడ్డాయి. ఒక C—Cl బంధం, ఒక H—Cl ఏర్పడ్డాయి.

బంధాలు ఛేదించడానికి కావలసిన శక్తి = 98 + 57 = 155 కిలో కాలరీలు. మోల్ $^{-1}$

బంధాలు ఏర్పడడంలో విడుదలయిన శక్తి = 76 + 102 = 178 కిలో కాలరీలు.మోల్ $^{-1}$

విడుదలయిన నికర శక్తి = 178 – 155 = 23 కిలో కాలరీలు.మోల్ $^{-1}$

కాబట్టి ΔH = – 23 కిలో కాలరీలు

ఉదాహరణ – 2 : ఇథేన్ సంఘటనోష్ణం ΔH_f = –20.23 కిలో కాలరీలు C—C బంధశక్తి లెక్కకట్టండి.

$H_3C—CH_3 \rightarrow 2C\,(\text{గ్రా}) + 3H_2$ ΔH = + 20.23 కిలో కాలరీలు

దీనిని కింది (i), (ii) సమీకరణాలతో కలిపి సమీకరణం (iii)ను రాబట్టవచ్చును.

(i) $2C\,(\text{గ్రా}) \rightarrow C_2\,(\text{వా})$ $\Delta H = 2 \times 171.7 = 343.4$ కిలో కాలరీ

(ii) $3H_2\,(\text{వా}) \rightarrow 6H\,(\text{వా})$ $\Delta H = 3 \times 104.18 = 312.54$ కిలో కాలరీలు

(iii) $H_3C—CH_3 \rightarrow 2C\,(\text{వా}) + 6H\,(\text{వా})$ $\Delta H = 676.17$ కిలో కాలరీలు

ఇది 6 C—H బంధాలను ఒక C—C బంధాన్ని ఛేదించడానికి కావలసిన శక్తి. 6C—H బంధాలను ఛేదించడానికి కావలసిన శక్తి 6 × 98 = 588 కిలో కాలరీలు. కనక ఒక C—C బంధం ఛేదించడానికి కావలసిన శక్తి 676.17 – 588 = 88 కిలో కాలరీలు మోల్ $^{-1}$ అవుతుంది.

BRAOU

2.13 సారాంశం

సాధారణంగా రసాయన చర్యలలో ఉష్ణమార్పులు జరుగుతాయి. వాటిలో కొన్ని ఉష్ణమోచక చర్యలు మరికొన్ని ఉష్ణ గ్రాహక చర్యలు. చర్యోష్ణము ఆ చర్యను కొనసాగించిన మార్గంపై గాని, చర్య ఒకే అంచెలో కొనసాగిందా లేక అనేక అంచెలలో కొనసాగిందా అను అంశాలపై గాని ఆధారపడకుండా స్థిరంగా ఉంటుంది. ఈ భాగంలో ఉష్ణ రసాయన అంశాలైన సంఘటనోష్ణము, దహనోష్ణము, ద్రావణోష్ణము మరియు తటస్థీకరణోష్ణాలు సంగ్రహంగా పరిచయం చేయబడినవి. ఉష్ణోగ్రత మార్పుతో చర్యోష్ణము మారుతుంది. సమయోజనీయ పదార్థాల చర్యలు క్రియాజనకాల బంధ విచ్ఛిత్తి జరిగి క్రొత్త బంధాలు ఏర్పడడం ద్వారా కొనసాగుతాయి. కావున బంధ శక్తుల ఆధారంగా చర్యోష్ణాన్ని గణించవచ్చు.

2.14 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వానిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద చర్యోష్ణానికి, స్థిరపీడనం వద్ద దానికి మధ్య సంబంధాన్ని సాధించండి.

2. గ్రాఫైట్ డయమండ్‌గా మారే చర్య పరివర్తనోష్ణాన్ని లెక్క కట్టడానికి ఒక పద్ధతిని సూచించండి.
   C (గ్రాఫైట్) $\rightarrow$ C (డయమండ్) $\Delta H = ?$

3. ఒక బలహీన ఆమ్లాన్ని బలమైన క్షారంతో తటస్థీకరణ చెందించినప్పుడు విడుదలయ్యే ఉష్ణం, బలమైన ఆమ్లాన్ని బలమైన క్షారంతో తటస్థీకరించినప్పటి దానికన్న ఎందుకు తక్కువగా ఉంటుందో వివరించండి

4. కిర్షాఫ్ సమీకరణాన్ని వ్యుత్పన్నం చేయండి.

II. కింది వానిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. హెస్ స్థిర ఉష్ణ సంకలన నియమాన్ని పేర్కొని, వివరించండి. అది ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమంతో ఎలా ఏకీభవిస్తుందో చూపండి. ఈ నియమానికి రెండు అనువర్తనాలను పేర్కొనండి.

2. ఒక సంయోగం దహనోష్ణం అంటే ఏమిటి? దహనోష్ణాలు ఎలా లభిస్తాయో ఆ పద్ధతిని వివరించండి. ఆహారాలకు, ఇంధనాలకు వాటి ప్రాముఖ్యం ఏమిటి? కర్బన సంయోగాల సంఘటనోష్ణాన్ని నిర్ణయించడానికి ఈ విలువలను ఎలా ఉపయోగించవచ్చునో చూపండి.

III. కింది సమస్యలను సాధించండి.

1. ఎసిటిక్ ఆమ్లానికి, ఇథైల్ ఆల్కహాల్‌కి మధ్య చర్యకి 25°C వద్ద ΔH విలువ 12.9 కిలో కాలరీలు. అదే ఉష్ణోగ్రత వద్ద ΔE విలువను లెక్కకట్టండి.

   CH_3COOH (ద్ర) + C_2H_5OH (ద్ర) = $CH_3COOC_2H_5$ (ద్ర) + H_2O (వా)

2. ఇథేన్ దహనచర్యను కింద ఇచ్చాం.
   C_2H_6 (వా) + $3\frac{1}{2}\ O_2$ (వా) = $2CO_2$ (వా) + $3H_2O$ (ద్ర), 25°C వద్ద ఈ చర్య $\Delta H = 372.8$ కిలో కాలరీలయితే ΔE విలువను లెక్క కట్టండి.

3. ఎసిటిక్ ఆమ్లం దహనానికి సంతులిత సమీకరణాన్ని రాయండి. 25°C వద్ద ఈ చర్యకు ΔH విలువ -207.9 కిలో కాలరీలు.మోల్$^{-1}$ అయితే సంయోగం సంఘటనోష్ణం విలువను లెక్కకట్టండి.
   ΔH (CO_2 ఏర్పడటం) = 94.03 కిలో కాలరీలు
   ΔH H_2O (ద్ర) (ఏర్పడటం) = - 68.3 కిలో కాలరీలు.

4. C_2H_5OH (ద్ర) సంఘటనోష్ణం – 66 కిలో కాలరీలు మోల్$^{-1}$ సదృశ సంయోగం $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$(వా) దహనోష్ణం -348 కిలో కాలరీలు మోల్$^{-1}$. H_2O (ద్ర) సంఘటనోష్ణం 68 కిలో కాలరీలు మోల్$^{-1}$

B R A O U

కార్బన్ CO_2 (g)గా దహనోష్ణం -94 కిలో కాలరీలు మోల్$^{-1}$ ఇస్తే (దత్తాంశాలన్నీ 25°C వద్ద) సదృశీకరణ చర్యకు ΔH = 22 కిలో కాలరీలు. ΔH 98 K ని లెక్క కట్టండి.

C_2H_5OH (ద) = CH_3-O-CH_3 (వా)

5. 120°C వద్ద నీటి బాష్పీభవనోష్ణాన్ని లెక్క కట్టండి. H_2O (ద) ఉష్ణధారణను 1 కాలో గ్రా.$^{-1}$డిగ్రీ$^{-1}$ గా తీసుకోవచ్చు. నీటి ఆవిరికి Cp = 0.45 కాలరీలు 100°C వద్ద బాష్పీభవనోష్ణం గ్రాము ఒకటికి 536 కాలరీలు.

6. $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ ΔH (298) = - 67.6 కిలో కాలరీల చర్యకు 323 K వద్ద దాని విలువను కనుక్కోండి.
ఈ ఉష్ణోగ్రతావధిలో Cp సగటు విలువలు CO = 6.92; O_2 = 7.148; CO_2 = 9.5 కాలరీలు.

7. ఈ భాగంలో ఇచ్చిన బంధ విలువ దత్తాంశాల నుంచి, ప్రొపేన్‌కి $\Delta H^{o}f$ ను నిగమనం చేయండి.

8. ఈ భాగంలో ఇచ్చిన దత్తాంశాలను ఉపయోగించి, అన్ని చర్యా జనకాలు, ఉత్పన్నాలు వాయుస్థితిలో ఉన్నాయనుకుని కింది చర్యకు చర్యోష్ణం లెక్కకట్టండి.

$$C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$$

2.15 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఒక చర్యలోని క్రియాజనకాలు సమీకరణం తెలిపినట్లుగా పూర్తిగా క్రియాజన్యాలలోనికి మారినప్పుడు గ్రహించబడు లేక వెలువడు ఉష్ణపరిమాణాన్నే చర్యోష్ణమంటారు.

2. క్రియాజనకాల మరియు క్రియాజన్యాల ఉష్ణధారణలు వేరువేరుగా ఉన్నందువల్ల ఉష్ణోగ్రత మార్పుతో చర్యోష్ణము మారుతుంది.

రచయిత : శ్రీ జె. జోగారావు.
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి.

BRAOU

భాగం – 3 : ఉష్ణగతిక శాస్త్ర రెండవ నియమం

విషయక్రమం

3.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
3.2 పరిచయం
3.3 అయత్నకృత ప్రక్రియలు
3.4 ఉష్ణాన్ని పనిగా మార్పుట
3.5 ఎన్ట్రోపీ
3.6 కార్నాట్ చక్రం
3.7 ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయంగా ఎన్ట్రోపీ
3.8 ఎన్ట్రోపీ, రెండవ నియమం
3.9 ఎన్ట్రోపీ అణువ్యాఖ్యానం
3.10 స్వేచ్ఛాశక్తి, స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు
3.11 సమతాస్థితికి అయత్నకృత మార్పుకు ప్రమాణంగా ΔG
3.12 రసాయన చర్యల స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు
3.13 సారాంశం
3.14 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
3.15 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

3.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ఈ భాగంలో మీరు ఉష్ణగతిక శాస్త్ర రెండో నియమం, దాని అవసరం, ఉపయుక్తత, ఎన్ట్రోపీ,స్వేచ్ఛా శక్తి ప్రమేయాలు వీటి ప్రాముఖ్యం నేర్చుకుంటారు.

ఈ భాగం పూర్తిగా చదివిన తదుపరి మీరు గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు ।

- మొదటి నియమం పరిమితి ఇచ్చిన ఒక ప్రక్రియ యాదృచ్ఛికంగా జరుగుతుందా లేదా అని ప్రాగుక్తం చేయలేకపోవడం.
- యాదృచ్ఛిక ప్రక్రియలు సమతాస్థితిని చేరుకునే దిశలో జరుగుతాయి. యాదృచ్ఛిక ప్రక్రియలు అనుత్క్రమణీయాలు. పనివ్యయం చేయకుండా అవి వ్యతిరేక దిశలో జరగలేవు.
- తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద కొంత ఉష్ణాన్ని వదిలి పెట్టకుండా ఉష్ణాన్ని పూర్తిగా పనిగా మార్చడం సాధ్యం కాదు.
- ఎన్ట్రోపీ (S), $dS = \frac{q}{T}$ ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు $dS > \frac{q}{T}$ అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు అనే సంబంధాల వల్ల నిర్వచించబడుతుంది.
- వియుక్త వ్యవస్థకు $\Delta S = 0$ సమతాస్థితిని, $\Delta S < 0$ స్వచ్ఛంద ప్రక్రియను సూచిస్తాయి.
- ΔG (స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు) ΔH, ΔSల ధర్మాలను $\Delta G = \Delta H. T\Delta S$ అనే సమీకరణం ద్వారా సంయోగం చేస్తుంది. ΔG ఋణాత్మకమైతేనే చర్య స్వచ్ఛందమవుతుంది.

3.2 పరిచయం

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం వివిధ శక్తి రూపాల తుల్యత వివరణ. ఏ ప్రక్రియలోనైనా ఒక రకం శక్తి అదృశ్యమయినప్పుడు, ఇంకోరకం శక్తి సమాన మొత్తంలో కనిపిస్తుందని అది చెబుతుంది. కాని ఆ ప్రక్రియను గూర్చి యితర సమాచారాన్నివ్వదు. ఆ ప్రక్రియ సాధ్యమోకాదో అది చెప్పలేదు. ఉదాహరణకి సమోష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న ఒక లోహ కడ్డీ దానంతటదే ఒక కొనవద్ద వేడిగాను, రెండో కొనవద్ద చల్లగాను, అవగలదా అని అది చెప్పలేదు. ఒక కొన పొందిన ఉష్ణం రెండో కొనవద్ద పోయిన ఉష్ణానికి సమానమయినంత కాలం ఆ ప్రక్రియ ఏ విధంగాను

BRAOU

మొదటి నియమాన్ని అతిక్రమించదు. అయితే, మన అనుభవాన్ని బట్టి అటువంటి ప్రక్రియ ఎప్పుడూ గమనించడం జరగదని మనకి తెలుసు. ఉష్ణం దానంతటదే (అయత్నకృతంగా) అధిక ఉష్ణోగ్రత ప్రాంతం నుంచి, తక్కువ ఉష్ణోగ్రత ప్రాంతానికి ప్రవహిస్తుంది. మనం మన అనుభవాన్ని బట్టి ఇంకా అనేక ఇతర ప్రక్రియల గతిని కూడా ఊహించగలం. ఒక వాయువు అధిక పీడన ప్రాంతం అల్పపీడన ప్రాంతానికి ఎప్పుడూ ప్రవహిస్తుంది. ద్రావితం గాఢ ద్రావణం నుంచి బలహీన ద్రావణంలోకి విస్తరణ చెందుతుంది. ఇవి అయత్నకృత ప్రక్రియలు. నీరు కొండ నుంచి కిందికి పారడం, కర్బన పదార్థం కుళ్ళడం, అయస్కాంతాలు వాటి అయస్కాంతత్వాన్ని కోల్పోవటం (డీమాగ్నటైజ్ కావడం), రేడియో ధార్మిక మూలకాల విచ్ఛిన్నం మొదలైన ప్రక్రియల వంటి సహజ ప్రక్రియలన్నీ అయత్నకృతాలే (అంటే వాటంతట జరిగే ప్రక్రియలే).

3.3 అయత్నకృత ప్రక్రియలు

ఈ అయత్నకృత ప్రక్రియల స్వభావాన్ని గమనించడం వల్ల మనం కొన్ని సాధారణీకరణాలను చేయవచ్చు. ఇవే ఉష్ణ గతిక శాస్త్ర రెండో నియమం నిర్వచనాలు అయ్యాయి. (i) అయత్నకృత ప్రక్రియలన్నీ అవి అంతిమ (విరామ) స్థితిని పొందే దిశలో మార్పు చెందుతాయి. దీనిని మనం సమతాస్థితి అనవచ్చు. వేర్వేరు ఉష్ణోగ్రతల వద్ద ఉన్న రెండు లోహపు దిమ్మలను సంపర్కంలోకి తీసుకువస్తే సమ ఉష్ణోగ్రత సమీపించే వరకు ఉష్ణం అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న దిమ్మనుంచి తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న దిమ్మకు ప్రవహిస్తుంది. దీనిని ఉష్ణ సమతాస్థితి పొందడం అంటాం. అసమాన గాఢతలు గల రెండు ద్రావణాలను జాగ్రత్తగా దగ్గరకు తీసుకువస్తే ద్రావితం, గాఢ ద్రావణం నుంచి, విలీన ద్రావణంలోకి అంతటా గాఢత ఒకటయ్యే వరకు విస్తరణ చెందుతుంది. ఇది విస్తరణ సమతాస్థితి. అదేవిధంగా అధిక పీడనం వద్ద ఉన్న ఒక వాయువును తక్కువ పీడనం వద్ద ఉన్న దాని నుంచి ఒక విభాజకం చేత వేరుచేయబడిందనుకుందాం. విభాజకాన్ని తొలగిస్తే ఎక్కువ పీడనం కింద ఉన్న వాయువు తక్కువ పీడనం కిందనున్న వాయువులోకి పీడనం అంతటా ఒకటయ్యేవరకు విస్తరణ చెందుతుంది. దీనిని యాంత్రిక సమతాస్థితి అంటారు. ఈ పరిశీలనను కింది విధంగా సంక్షిప్త పరచవచ్చు. ప్రతి వ్యవస్థ దానిని దానికి వదలి పెడితే సమతాస్థితి అనే అంతిమ విరామస్థితిని సమీపించే విధంగా నెమ్మదిగా గాని, త్వరితంగా గాని మార్పు చెందుతుంది. ఇది ఉష్ణ గతిక శాస్త్ర రెండో నియమానికి మూలంగా పరిగణించవచ్చు.

(ii) అన్ని అయత్నకృత ప్రక్రియలకు సామాన్యమైనది ఒకటుంది. అవి ఏక దిశాత్మకమైనవి. అవి సమతాస్థితి వచ్చే దిశలో జరుగుతాయి. బాహ్య సహాయం లేకుండా అవి సమతాస్థితికి వ్యతిరేక దిశలో జరగవు. నీటిని ఎత్తుకి తీసుకు వెళ్ళడానికి పని అవసరం. నిర్వాతం చేసిన పాత్రలోకి అయత్నకృతంగా వ్యాకోచం చెందిన వాయువును రెండో పాత్రలో ఒక ముసలకాన్ని ప్రవేశపెట్టి, వాయువును సంపీడనం చేస్తే అంటే పనిచేయడం వల్ల వెనుకకు పంపించవచ్చు. తక్కువ ఉష్ణోగ్రత నుంచి ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రత ప్రాంతానికి ఉష్ణ బదిలీని రిఫ్రిజిరేటర్‌లో జరిపిస్తారు. కాని ఈ ప్రక్రియతో బాటు కొంత పనిని జరపవలసి ఉంటుంది. ఈ పరిశీలనను ఉష్ణ గతిక శాస్త్ర రెండో నియమం ప్రవచనంగా సంక్షిప్త పరచవచ్చు.

BRAOU

1. అయత్నకృత ఉష్ణ ప్రసారం (ప్రవాహం) ఎప్పుడూ ఏక దిశాత్మకం అంటే అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న వస్తువు నుంచి తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న దానికి ఉష్ణం ప్రసారం జరుగుతుంది.

2. స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న ఒక వస్తువు నుంచి అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఉన్న ఇంకో దానికి ఉష్ణాన్ని చక్రీయ ప్రక్రియ ద్వారా అందివ్వ గల యంత్రాన్ని (యంత్రం మీద బయటి కారకం ఏదో ఒకటి పనిచేస్తే గాని) నిర్మించటం అసాధ్యం.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : అయత్నకృత ప్రక్రియలు (Spontaneous Processes) అనగా నేమి?

3.4 ఉష్ణాన్ని పనిగా మార్చడం

మొదటి నియమానికి ఇంకో పరిమితి కూడా ఉంది. ఇదే రెండో నియమానికి ఇంకో అదనపు నిర్వచనానికి దారి తీస్తుంది. ఉష్ణం పూర్తిగా పనిగా మార్చబడుతుందని మొదటి నియమం చెబుతుంది. గాని, ఈ పరివర్తనను

ఏ పరిస్థితులలో సాధించగలమో అది చెప్పదు. అన్ని ఇతర శక్తి రూపాలను పూర్తిగాఉష్ణంగా మార్చవచ్చు గాని, పనిగా మార్చబడటానికి పరిమితులున్న ఒకే ఒక శక్తి రూపం ఉష్ణం. ఎందుకంటే ఉష్ణాన్ని పనిచేసే ఒక పదార్థం ద్వారా మాత్రమే పనిగా మార్చడం సాధ్యమవుతుంది. ఉదాహరణకి, ఒక స్థూపంలో ముసలకం చేత ఆవృతం చేయబడిన వాయువు స్థూపాన్ని ఉష్ణాశయంలో ఉంచితే వాయువు ఉష్ణాన్ని శోషించి ముసలకానికి వ్యతిరేకంగా వ్యాకోచం చెంది, పనిచేయవచ్చు. సమోష్ణంగా ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందడం వల్ల శోషించిన ఉష్ణం పూర్తిగా పనిగా మార్చవచ్చు. ఉష్ణాన్ని పనిగా పూర్తిగా మార్చడం సాధించినప్పటికీ దాని ఫలితంగా పనిచేసే పదార్థం (వాయువు) స్థితి మారింది. ఇప్పుడది వ్యాకోచించిన స్థితిలో ఉంది. వాయువును దాని మొదటి స్థితికి తీసుకురావడానికి దాన్ని సంపీడనం చేయాలి. అంటే పని చెయ్యాలి. అప్పుడు ఉష్ణం వెలువడుతుంది. ఉష్ణం నుంచి పని అవిచ్ఛిన్నంగా లభించాలంటే, వాయువును ప్రతి వ్యాకోచం అనంతరం దాని మొదటి స్థితికి తిరిగి తీసుకు రావాలి - పనిచేసే పదార్థం చక్రీయంగా పని చేయాలి. వ్యాకోచించిన వాయువును దాని ప్రారంభ స్థితికి సమోష్ణ ఉత్క్రమణీయ సంపీడనం వల్ల తీసుకువస్తే, వాయువు మీద చేసిన పని, విడుదలైన ఉష్ణం, వ్యాకోచంలో వాయువు చేసిన పనికి, శోషించిన ఉష్ణానికి సర్వసమంగా ఉంటాయి. చక్రం అంతంలో శోషించిన ఉష్ణం, చేసిన పని ఏమీ ఉండవు. వ్యాకోచంలో చేసిన పనిలో కొంత ఉంచుకోవాలంటే కొంత ఉష్ణాన్ని తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద వదిలి వేయాలి. ఈ పరిమితిని ఉష్ణగతిక శాస్త్ర పాఠ్యాంతరంగా చెబుతారు.

ఉష్ణాన్ని సమోష్ణ చక్రీయ ప్రక్రియ సహాయంతో పనిగా మార్చడం సాధ్యం కాదు.

3.5 ఎన్‌ట్రోపి

పైన పేర్కొన్న రెండో నియమం నిర్వచనాల వంటివి రసాయన శాస్త్రంలో సమస్యలను పరిష్కరించడానికి వీలుగా ఉండవు. కావలసిందేమిటంటే ఒక ప్రత్యేక రసాయన చర్య అయత్నకృతంగా జరగగలదా అనేది నిర్ణయించడానికి ఒక ప్రమాణం. రెండో నియమం కింది అభిలక్షణాలున్న ఒక ప్రమేయాన్ని సమకూర్చాలి.

(1) అది ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రమేయం అయిఉండాలి (Thermodynamic function of state).
(2) అది అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో నిశ్చితి విధానంలో (ఉదాహరణకు పెరుగుదల) మార్పు చెందాలి.
(3) ఒక సారి సమతాస్థితికి చేరిన తరవాత అది మారకూడదు.

ఈ అవసరాలను సంతృప్తి పరిచే ఒక ప్రమేయాన్ని (Function), రూపొందించడం జరిగింది. దానిని ఎన్‌ట్రోపి (Entropy) అంటారు. దాని సంకేతం S. ఒక అనంత సూక్ష్మ మార్పుకు అది శోషించిన ఉష్ణాన్ని ఉష్ణోగ్రతతో భాగిస్తే వస్తుంది.

$$dS = \frac{q}{T}$$ (ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు)

ఆ ప్రక్రియ అయత్నకృతంగా జరిగితే, dS విలువ శోషించిన ఉష్ణాన్ని (q) ఉష్ణోగ్రత (T)తో భాగించిన దాని కన్న ఎక్కువ ఉండాలి.

$$dS > \frac{q}{T}$$ (అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు)

అయాదృచ్ఛిక ప్రక్రియలకు ఎన్‌ట్రోపి మార్పు శోషించిన ఉష్ణాన్ని (q) ఉష్ణోగ్రతతో (T) భాగించిన దాని కన్న తక్కువ. $dS < \frac{q}{T}$ (అయాదృచ్ఛిక ప్రక్రియకు).

అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు ఎన్‌ట్రోపి మార్పును అదే ప్రక్రియను (అదే ప్రారంభ స్థితి నుంచి అదే అంతిమ స్థితికి) ఉత్క్రమణీయంగా జరిపి, శోషించిన ఉష్ణాన్ని కనుక్కోవడం వల్ల నిర్ణయించవచ్చు. కనక ఏ మార్పుకైనా $dS > q$ (ఉత్క్రమ) / T వల్ల వస్తుంది. ఇక్కడ q (ఉత్క్రమ) = ప్రక్రియ ఉత్క్రమణీయంగా జరిగి ఉంటే శోషించిన ఉష్ణం.

BRAOU

ఒక నియత మార్పుకు ప్రక్రియను అనేక అంచెలుగా విభజిస్తారు. అప్పుడు మొత్తం ఎన్‌ట్రోపీ మార్పు, వేర్వేరు అంచెలలోని ఎన్‌ట్రోపీ మార్పుల మొత్తం అవుతుంది.

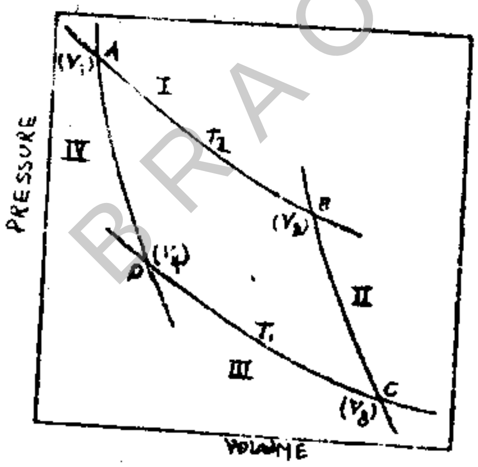
$$\Delta S = \Sigma \frac{q(\text{ఉత్క్రమ})}{T}$$

ఈ ప్రమేయం గురించి ఇంకా చర్చించే ముందు, మొదట ఎన్‌ట్రోపీ ఒక ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయమని రూఢీ చేయాలి. కార్నాట్ చక్రం అనే దాని ద్వారా దీనిని రూఢి చేయవచ్చు.

3.6 కార్నాట్ చక్రం

చర్యల నుంచి గరిష్ఠ పనిని పొందడానికి కార్నాట్ ఒక చక్రీయ చర్యను రూపొందించాడు. కార్నాట్ చక్రం అనే ఈ చర్యలో పని చేసే ఒక పదార్థం అనేక మార్పుల శ్రేణి ద్వారా చక్రీయంగా పోయి, దాని ప్రారంభ స్థితికి తిరిగి తీసుకు రాబడుతుంది. ఏ పదార్థాన్నైనా పనిచేసే పదార్థంగా (Working Substance) ఉపయోగించ వచ్చునన్నప్పటికీ, మనం ఒక స్థూపంలో ఆవృతం చేయబడిన వాయువును ఎంచుకుందాం. నాలుగు దశలు : 1) సమోష్ణ వ్యాకోచం, 2) స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం, 3) సమోష్ణ సంపీడనం, 4) స్థిరోష్ణక సంపీడనం. శోషించిన ఉష్ణం, పూర్తిగా పనిగా మార్చబడడం సాధ్యం కాదు కనక, అందులో కొంత భాగం తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద తిరస్కరించబడాలి. అందువల్ల రెండు ఉష్ణ ఆశయాలను ఏర్పాటు చేయాలి. ఒకటి అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద (T_2), వున్న ఆశయం దీనిని మూలం (Source) అంటారు. ఇంకోటి తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద (T_1) వున్న ఆశయం, దీనిని సింక్ (Sink) అంటారు. ఈ ఆశయాలలో స్థిర ఉష్ణోగ్రతలుంటాయి. వీటిలో సమోష్ణ ప్రక్రియలను జరపవచ్చు. స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలకు ఉష్ణ నిరోధక, కంచుకాలను (Jackets) స్థూపానికి ఏర్పాటు చేస్తారు.

చర్యల చక్రాన్ని పీడన-ఘనపరిమాణం (పటం 3.1) పటం ద్వారా సూచిస్తారు.



BRAOU

పటం 3.1 కార్నాట్ చక్రం

దశ I : పీడనం P_1 వద్ద, ఘన పరిమాణం V_1 (బిందువు A) ను ఆక్రమించే ఒక మోల్ వాయువున్న స్థూపాన్ని ఉష్ణోగ్రత T_2 వద్ద స్థిర ఉష్ణోగ్రత తాప పాత్రలో ఉంచుతారు. వాయువును ఉత్క్రమణీయంగా, దాని అంతిమ ఘనపరిమాణం V_2 (బిందువు B) అయ్యే వరకు, వ్యాకోచం చెందనిస్తారు. ఈ సమోష్ణ ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో వాయువు Q_2 ఉష్ణ మొత్తాన్ని శోషిస్తుంది. ఇది చేసిన పనికి సమానం.

$$Q_2 = W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ఈ మార్గం పటంలో A, B చేత సూచించబడుతుంది.

దశ II: స్థూపాన్ని ఆశయం నుంచి తొలగించి, అవాహక కంచుకంలో ఉంచుతారు. వాయువు ఘనపరిమాణం V_3 కి పెరిగే వరకు (బిందువు C) అని ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందడానికి వీలుగా ముసలకం మీది పీడనాన్ని సర్దుబాటు చేస్తారు. ఈ స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో ఉష్ణోగ్రత T_2 నుంచి T_1కి పడిపోతుంది. వాయువు చేసిన పని W_2 కింది సమీకరణం వల్ల వస్తుంది. పటంలో యిది BC స్థిరోష్ణ రేఖ.

$$W_2 = -\Delta E = -C_v\left(T_1 - T_2\right)$$

దశ III: అవాహక కంచుకాన్ని తొలగించి, స్థూపాన్ని ఇప్పుడు వేరే ఆశయంలో తక్కువ ఉష్ణోగ్రత T_1 వద్ద ఉంచుతారు. ఘన పరిమాణం V_4 (బిందువు D)కి తగ్గేవరకు వాయువును ఉత్క్రమణీయంగా సంపీడ్యం చేస్తారు. ఈ సమోష్ణ పీడనంలో పని W_3 వాయువు మీద చేయబడి, తుల్య మొత్తం ఉష్ణం Q_1 విడుదల చేయబడుతుంది.

$$Q_1 = W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

పటంలో ఇది CD సమోష్ణ రేఖ.

దశ IV: చివరగా అంతిమ దశలో, స్థూపాన్ని అవాహక కంచుకంలో ఉంచి, అంతిమ దశను చేరే వరకు ఉత్క్రమణీయంగా సంపీడ్యం చేస్తారు. నిజానికి దశ IIIలోని అంతిమ ఘనపరిమాణం V_4 (బిందువు D) అది స్థిరోష్ణక శాఖ మీద పడేట్లుగా సర్దుబాటు చేస్తారు. స్థిరోష్ణక సంపీడనంలో ఉష్ణోగ్రత T_1 నుంచి T_2కి పెరుగుతుంది. ఈ సంపీడనంలో చేసిన పని W_4 కింది సమీకరణం వల్ల వస్తుంది. పటంలో DA దీన్ని సూచిస్తుంది.

$$W_4 = -\Delta E = -C_v\left(T_2 - T_1\right)$$

పూర్తి చక్రంలో చేసిన మొత్తం పని W.

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - C_v\left(T_1 - T_2\right) + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} - C_v\left(T_2 - T_1\right)$$

రెండవ, నాలుగవ పదాలు రద్దయిపోయి, చేసిన నికర పని

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$ గా వస్తుంది.

ఏ స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ ఘనపరిమాణ మార్పుకయినా కింది సంబంధం వర్తిస్తుంది. (భాగం - 1 చూడండి).

$$\left(\frac{V \text{ అంతిమ}}{V \text{ ప్రారంభ}}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{T \text{ ప్రారంభ}}{T \text{ అంతిమ}}\right)$$

దశలు II, IIIలలోని రెండు స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలకు మనం కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}\ ; \quad \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

BRAOU

వీటినుంచి మనకి కింది సమీకరణాలు వస్తాయి.

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{లేదా} \quad \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

చేసిన నికర పనికి సమీకరణలో ఈ సంబంధాన్ని ప్రతిక్షేపిస్తే మనకి కింది సమీకరణం వస్తుంది.

$$W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{V_2}{V_1} \left(T_2 - T_1\right)$$

ఇది మొదటి దశలో శోషించిన ఉష్ణం నుంచి లభించిన నికర పనిని సూచిస్తుంది.

$$\text{శోషించిన ఉష్ణం} \quad Q_2 = W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

కాబట్టి కార్నాట్ చక్రం సామర్థ్యం

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{R \ln \frac{V_2}{V_1} \left(T_2 - T_1\right)}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ఈ విధంగా మనకి ఒక ముఖ్యమైన ఫలితం వస్తుంది. కార్నాట్ చక్రంకి అనుగుణంగా పనిచేస్తున్న ఉష్ణయంత్రం (ఉష్ణాన్ని పనిగా మార్చే యాంత్రికం) సామర్థ్యం అది పనిచేస్తున్న ఉష్ణోగ్రతల మీదనే ఆధారపడుతుంది. అది పనిచేసే పదార్థం స్వభావం మీద ఆధారపడదు. ఇది సాధ్యమైన గరిష్ఠ సామర్థ్యం. ఎందుకంటే ప్రతిదశ ఉత్క్రమణీయంగా జరపబడింది. మూలం యొక్క ఇచ్చిన ఒక ఉష్ణోగ్రత T_2కి సింక్ ఉష్ణోగ్రత (T_1) వీలైనంత తక్కువగా ఉంచడం వల్ల సామర్థ్యాన్ని పెంచవచ్చు. $T_1 = 0$ అయితే అప్పుడు $\frac{W}{Q} = \frac{T_2}{T_2} = 1$. అంటే చర్య చక్రంలో ఉష్ణాన్ని పూర్తిగా పనిగా మార్చవచ్చు. రెండో నియమం ప్రకారం ఉష్ణాన్ని చక్రీయ ప్రక్రియలో పూర్తిగా పనిగా మార్చడం సాధ్యం కాదు. కనక పరమ శూన్య ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఆశయం ఉండదనే నిర్ధారణకు వస్తాం. రెండో నియమంలో పనిలేకుండా కూడా పరమ శూన్యాన్ని చేరుకోవడం సాధ్య కాదని నిరూపించవచ్చు.

3.7 ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయంగా ఎన్ట్రోపి

కార్నాట్ చక్రం పనిచేసే పదార్థం (వాయువు) దాని ప్రారంభస్థితికి తిరిగి తీసుకు రాబడుతుంది. ఈ కారణంగా దాని అంతరశక్తిలో (E) నికరమార్పు (ΔE) సున్న. దీనికి మొదటి నియమాన్ని వర్తిస్తే

$$\Delta E = Q\,(\text{మొత్తం}) - W\,(\text{మొత్తం}) = 0$$

$$\therefore \; W\,(\text{మొత్తం}) = Q\,(\text{మొత్తం}) = Q_1 + Q_2$$

$$\text{కాని} \quad \frac{W\,\text{మొత్తం}}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\therefore \quad \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

దీనినుంచి కింది సమీకరణాలు వస్తాయి.

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad \text{లేదా} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

ఈ విధంగా కార్నాట్ చక్రంలో $\frac{Q}{T}$ పదాల మొత్తం సున్న అని మనకి తెలుస్తుంది. ఇక్కడ Q = ఉష్ణోగ్రత T వద్ద శోషించిన ఉష్ణం. ఇది ఏ చక్రీయ ప్రక్రియకైనా వర్తించాలి. ఎందుకంటే అటువంటి ఏ ప్రక్రియనయినా దాని ద్వారా పోయే సమోష్ణ రేఖలను, స్థిరోష్ణ రేఖలను గీసి అనేక కార్నాట్ చక్రాలుగా విభజించవచ్చు. అప్పుడు $\Sigma \frac{Q}{T} = 0.$ ప్రతి అంచెలోని ఉష్ణ మార్పుల మొత్తం, ప్రతి పదాన్ని సరి అయిన ఉష్ణోగ్రతలో భాగిస్తే, సున్న అవుతుంది. అంచెల సంఖ్య చాలా ఎక్కువయితే సంకలనం స్థానంలో సమాకలనం చేయవచ్చు. అప్పుడు

$\int \frac{q}{T} = 0$. q = ప్రతి చిన్న అంచెలోను ఉత్క్రమణీయంగా శోషించిన ఉష్ణం. ప్రతి అంచె ఉత్క్రమణీయంగా జరుపబడింది. కనక q = q (ఉత్క్రమ).

$$dS = \int \frac{q\ \text{ఉత్క్రమ}}{T} \quad \text{(నిర్వచన ప్రకారం)}$$

$$\text{అందువల్ల} \int \frac{q\ \text{ఉత్క్రమ}}{T} = \oint dS = 0$$

ఈ సమీకరణం అర్థం కింది విధంగా ఉంటుంది. ఒక పదార్థాన్ని అనేక ప్రక్రియలకు గురి చేసి చివరికి మొదటి స్థితికి (చక్రీయ ప్రక్రియ) తీసుకువచ్చినప్పుడు, ఎన్‌ట్రోపీలో నికర మార్పు సున్న.

ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయం సంతృప్తి చేయవలసిన షరతు ఖచ్చితంగా అదే. చక్రీయ ప్రక్రియలో ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయం విలువలో మార్పు ఉండదు. ఒక వ్యవస్థ అంతరశక్తి విషయంలో దీన్ని గమనించడమైనది. (భాగం 1లో అంతరశక్తి కింద చూడండి). కాబట్టి ఎన్‌ట్రోపీ కూడా ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయమే. దీనికి మనం కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = S_2 - S_1$$

3.8 ఎన్‌ట్రోపీ, రెండవ నియమం

ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో ఎన్‌ట్రోపీ మార్పు dSను $\frac{q}{T}$కి సమానమని, అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు $dS > \frac{q}{T}$ కి సమానమని నిర్వచించాం. ఎన్‌ట్రోపీ స్థితి ప్రమేయం కనక మనం ఈ షరతులను $\Delta S = \frac{Q}{T}$, $\Delta S > \frac{Q}{T}$ గా రాయవచ్చు.

BRAOU

ఉష్ణీయంగా వియుక్త వ్యవస్థలో జరిగే మార్పులను తీసుకోండి. ఇవి స్థిరోష్ణక మార్పులు. ఉష్ణం వ్యవస్థలో ప్రవేశించలేదు. దానిని వదలలేదు. $Q = 0$ కనక ఉత్క్రమణీయతకు షరతు $T \Delta S = 0$; T ఎప్పుడూ సున్న కావడానికి వీలులేదు కనక, ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలకు వియుక్త వ్యవస్థలలో $\Delta S = 0$. అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలకు ఈ షరతు ఇలా అవుతుంది $\Delta S > 0$

ఈ ఫలితాల నుంచి మనం రెండు నిర్ధారణలు చేయవచ్చు. (1) ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో ప్రతి దశ ఒక సమతా స్థితి దశ కావడం వల్ల, ఉత్క్రమణీయతకు షరతు, సమతా స్థితికి కూడా షరతవుతుంది. కనక సమతా స్థితికి $\Delta S = 0$. సహజంగా జరిగే ప్రక్రియలన్నీ అనుత్క్రమణీయమైనవే. ప్రకృతిలో జరిగే ఏ ప్రక్రియ అయినా ఎన్‌ట్రోపీలో పెరుగుదలతో కూడి ఉంటుంది. కనక విశ్వం ఎన్‌ట్రోపీ (వియుక్త వ్యవస్థ) స్థిరంగా పెరుగుతూ ఉంటుంది.

ఇది క్లాసియస్ రెండవ నియమాన్ని, ఎన్‌ట్రోపీ పరంగా నిర్వచించడానికి దారితీసింది. ఈ నిర్వచనం, దానితో బాటు మొదటి నియమానిక అతని నిర్వచనం కింద ఇవ్వబడ్డాయి.

(i) విశ్వం శక్తి స్థిరంగా ఉంటుంది.

(ii) విశ్వం ఎన్‌ట్రోపీ గరిష్ఠం వైపు పోయే ప్రవృత్తి చూపుతుంది. రెండో నిర్వచనం అర్థం ఎన్‌ట్రోపీ అణువ్యాఖ్యానం పరంగా ఇంకా బాగా అవగాహన చేసుకోవచ్చు.

3.9 ఎన్‌ట్రోపీ అణు వ్యాఖ్యానం

ఉష్ణగతిక శాస్త్రం ద్రవ్యం యొక్క గమనించడానికి వీలయిన లేదా స్థూల ధర్మాలకు సంబంధించినది. దానికి ద్రవ్యం నిర్మాణంతో సంబంధం లేదు. దానిని ఏర్పరిచే అణువులు, పరమాణువులు లేదా ఈ కణాల నిర్మాణంతో పని లేదు. అయితే ఉష్ణగతిక ధర్మాలను గురించి, వాటి అణువుల ధర్మాలతో సహసంబంధితం చేయదలిస్తే మనకి ఇంకా మంచి అవగాహన లభిస్తుంది. అటువంటి అధ్యయనం సాంఖ్యక ఉష్ణగతిక శాస్త్రంలో (Statistical thermodynamics) చేస్తారు. అక్కడ వాయువు అంతర శక్తిని అనుఘటక అణువుల గతిజ, శక్మ శక్తులకు సంబంధించి ఉంటుంది. వాటి నుంచి లెక్కకట్టవచ్చు. అయితే ఎన్‌ట్రోపీ ఏ అణు ధర్మానికీ సంబంధించినది కాదు. అది ఒక సాంఖ్యక ధర్మం – అణువుల సముదాయం ధర్మం. దానిని ఒక వ్యవస్థలోని యాదృచ్ఛికతకు కొలమానంగా భావిస్తారు. యాదృచ్ఛికత అంటే వ్యవస్థ యొక్క దృశ్య ధర్మాలలో ఏ మార్పూ లేకుండా అణువులు తమను తాము ఎన్ని విధాలుగా అమర్చుకోగలవో ఆ సంఖ్య అని అర్థం. సంభావ్య అమరికల సంఖ్య అవి చలించడానికి అందుబాటులో ఉన్న స్థానాల సంఖ్య మీద ఆధారపడుతుంది. ద్రవంలో యాదృచ్ఛికత ఘనపదార్థంలో కన్న ఎక్కువ. ఎందుకంటే ద్రవంలో అణువులకు చలించడానికి ఎక్కువ స్వేచ్ఛ ఉంటుంది. వాయువులో యాదృచ్ఛికత ఇంకా ఎక్కువ. ఎందుకంటే ప్రముఖమైన ఆకర్షణ బలాలు ఏవి లేకపోవడం వల్ల అణువులు పాత్రలో ఏ స్థానాన్నైనా ఆక్రమించగలవు. ఈ విధంగా యాదృచ్ఛికత వ్యవస్థలోని క్రమ రాహిత్యం (Disorder) అవుతుంది. ఎందుకంటే అణువులు ఆక్రమించగల స్థానాల సంఖ్య ఎక్కువయిన కొద్దీ క్రమరాహిత్యం ఎక్కువవుతుంది. ఎన్‌ట్రోపీ ఈ క్రమరాహిత్యానికి ఒక కొలమానం. క్రమబద్ధమైన ఘన స్థితి నుంచి అధికంగా క్రమరహితమైన వాయుస్థితికి పోవడంలో ఎన్‌ట్రోపీ ఎక్కువ కావాలి.

ఈ వ్యాఖ్యానం ఆధారంగా, ఏ ఆయత్నకృత ప్రక్రియ అయినా ఎన్‌ట్రోపీలో పెరుగుదలతో కూడి ఉంటుందని చూపించడం సులువు. అధిక పీడన (తక్కువ ఘనపరిమాణం) ప్రాంతం నుంచి తక్కువ పీడన (ఎక్కువ ఘనపరిమాణం) ప్రాంతానికి ఒక వాయువు ఆయత్నకృత వ్యాకోచాన్ని తీసుకోండి. ఎక్కువ ఘనపరిమాణంలో ప్రతి అణువుకు అందుబాటులో ఉన్న స్థానాల సంఖ్య తక్కువ ఘనపరిమాణంలో కన్న ఎక్కువ. కనక యాదృచ్ఛికత పెరిగింది. అదే విధంగా ఎన్‌ట్రోపీ కూడా అదే విధంగా ఒక గాఢ ద్రావణం నుంచి బలహీన ద్రావణంలోకి ఒక ద్రావితం విస్తరణ చెందడంలో అణువులు ఎక్కువ యాదృచ్ఛిక వితరణ వైపు చలిస్తాయి. వేడి వస్తువు నుంచి చల్లని దానికి ఆయత్నకృత ఉష్ణ ప్రవాహంలో అణువుల మధ్య ఎక్కువ యాదృచ్ఛిక ఉష్ణ వితరణ ఉంటుంది. ఈ విధంగా సహజ ప్రక్రియలన్నింటిలో ద్రవాల బాష్పీభవనమైనా కర్బన

BRAOU

పదార్థం ఆక్సీకరణ (చిన్న అణువులనివ్వడానికి) అయినా వ్యవస్థలు ఎక్కువ క్రమరహిత స్థితి (ఎక్కువ ఎన్‌ట్రోపి) వైపు చలిస్తాయి.

3.10 స్వేచ్ఛా శక్తి , స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు

సమతాస్థితికి $\Delta S = 0$, ఆయత్నకృత ప్రక్రియకు $\Delta S < 0$ అనే షరతులు వియుక్త వ్యవస్థలకు వర్తిస్తాయి. అస్థిరోష్ణక వ్యవస్థలకు ఈ షరతులు వ్యవస్థలు మరియు పరిసరాలకు వర్తిస్తాయి.

ΔS వ్యవస్థ + ΔS పరిసరాలు = 0 ; ΔS వ్యవస్థ + ΔS పరి > 0

వ్యవస్థ ఒక్క దానికే అనువర్తనీయమైన ప్రమాణం ఒకటి మనకు కావాలి. ఇది ఇంకో ఉష్ణ గతిక శాస్త్ర ధర్మం చేత సమకూర్చబడింది. దీనిని గిబ్స్ ప్రవేశ పెట్టాడు. ఇది స్వేచ్ఛా శక్తి. దీని సంకేతం G. స్వేచ్ఛా శక్తిని కింది సమీకరణంతో నిర్వచిస్తారు.

$$G = H - TS$$

ఎన్‌థాల్పీ, ఎన్‌ట్రోపీలు స్థితి ప్రమేయాలు కనక, స్వేచ్ఛాశక్తి కూడా స్థితి ప్రమేయమే. $H = E + PV$ అనే సంబంధాన్ని ప్రవేశ పెడితే,

$$G = E + PV - TS.$$

(1) నుంచి (2) కి స్థితి మార్పుకి స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు కింది సమీకరణం నుంచి వస్తుంది.

$$G_2 - G_1 = E_2 - E_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 - \left(T_2 S_2 - T_1 S_1\right)$$

స్థిర ఉష్ణోగ్రత, పీడనాల వద్ద ఈ సమీకరణం కింది విధంగా అవుతుంది.

$$G_2 - G_1 = E_2 - E_1 + P\left(V_2 - V_1\right) - T\left(S_2 - S_1\right)$$

లేదా $\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$

ఇప్పుడు మొదటి నియమం నుంచి $\Delta E = Q - W$.

$= Q$ ఉత్క్రమ $- W$ గరిష్ఠ (ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు)

$\Delta S = \frac{Q \text{ ఉత్క్రమ}}{T}$, Q ఉత్క్రమ $= T\Delta S$ $\therefore \Delta E = T\Delta S - W$ గరిష్ఠ

కనక $\Delta G = T\Delta S - W$ గరిష్ఠ $+ P\Delta V - T\Delta S$

$= -W$ గరిష్ఠ $+ P\Delta V$

దీన్ని మనం కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$-\Delta G = W$ గరిష్ఠ $- P\Delta V$

B R A O U

ఈ సమీకరణం శక్తి మార్పును అర్థం చేసుకునేందుకు తోడ్పడుతుంది. ఉష్ణోగ్రత, పీడనాలు స్థిరంగా ఉన్నప్పుడు స్వేచ్ఛా శక్తిలో తగ్గుదల, పరిసరాన్ని స్థానభ్రంశం చెందించటంలో చేసిన పని (పీడనం ఘనపరిమాణం పని) కాకుండా ఈ ప్రక్రియలో చేసిన గరిష్ట పనికి సమానం. దీన్ని నికర గరిష్ట పని లేదా నికర ఉపయుక్త పని అంటారు. రసాయన చర్యకు ఇది దాని నుంచి లభించగల విద్యుత్ పని కావచ్చు. ఉదాహరణకు కాపర్ సల్ఫేట్ ద్రావణానికి జింక్ కలిపినప్పుడు కాపర్ అవక్షేపిత మవుతుంది, ఉష్ణం విడుదలవుతుంది. కాని పని ఏమీ జరగదు. కాని అదే చర్యను గాల్వనిక్ ఘటంలో జరిపితే ఉపయుక్తమైన విద్యుత్ పని లభించగలదు.

3.11 సమతాస్థితికి, అయత్నకృత మార్పుకు ప్రమాణంగా ΔG

మనం కింది సమీకరణంతో మొదలు పెడదాం.

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

అవకలనం చేస్తే మనకి కిందిది వస్తుంది.

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$dE = q - W = q - PdV$ (పీడన-ఘన పరిమాణ-పని మాత్రమే పాల్గొంటే).
ప్రతిక్షేపిస్తే,

$dG = q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$ స్థిర ఉష్ణోగ్రత, పీడనాల వద్ద dP, dTలు ఒక్కొక్కటి సున్నకి సమానం. అప్పుడు

$$dG = q - TdS.$$

$dS = \dfrac{q\,(\text{ఉత్క్రమ})}{T}$ లేదా $TdS = q\,(\text{ఉత్క్రమ})$.

ఇక్కడ q ఉత్క్రమ = ప్రక్రియను ఉత్క్రమణీయంగా జరిపితే శోషించే ఉష్ణం.

q ఉత్క్రమ = ప్రక్రియ ఉత్క్రమణీయంగా జరిగి ఉంటే శోషించే ఉష్ణం.

కనక $dG = q - q$ ఉత్క్రమ

ఇక్కడ q = అసలు ప్రక్రిలో శోషించిన ఉష్ణం.

ఉత్క్రమణీయ చర్యకు $q = q$ (ఉత్క్రమ), $\therefore dG = 0$.

అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియ $q < q$ (ఉత్క్రమ), $\therefore dG < 0$.

అయత్నకృత ప్రక్రియలన్నీ అనుత్క్రమణీయమైనవి కనక, అయత్నకృత ప్రక్రియలో స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు తగ్గాలి. సహజ ప్రక్రియలన్నీ స్వేచ్ఛా శక్తి తగ్గే దిశలో జరుగుతాయని మనం చెప్పవచ్చు. స్వేచ్ఛా శక్తి కనిష్టాన్ని చేరినప్పుడు ఇంక మారే ప్రవృత్తి ఉండదు. వ్యవస్థ సమతాస్థితి వద్ద ఉంటుంది. $dG = 0$. G స్థితి ప్రమేయం కనక మనం dG కి బదులు ΔG ఉంచి కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$\Delta G = 0$ సమతాస్థితికి

$\Delta G < 0$ అయత్నకృత మార్పుకు.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : అయత్నకృత ప్రక్రియలకు మరియు స్వేచ్ఛాశక్తికి మధ్య గల సంబంధమేమి ?

3.12 రసాయన చర్యల స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు

స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు సమీకరణాన్ని ఇలా రాస్తారు.

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

రసాయన చర్యకు ΔH చర్యోష్ణం. ఉష్ణమోచక చర్యలకు అది ఋణాత్మకం. ఉష్ణగ్రాహక చర్యలకు అది ధనాత్మకం. ΔG, ΔSలు ఉత్పన్నాల, చర్యా జనకాల విలువలలో వ్యత్యాసాలు. చర్య అయత్నకృతంగా జరగడానికి చర్య ΔG ఋణాత్మకం కావాలి. ఇది మూడు పరిస్థితులలో సాధ్యమవుతుంది.

ΔH ఋణాత్మకం	ΔS ధనాత్మకం
ΔH ఋణాత్మకం	ΔS ఋణాత్మకం కాని $T\Delta S < \Delta H$
ΔH ధనాత్మకం	ΔS ధనాత్మకం కాని $T\Delta S > \Delta H$

అణువు అణువుకు ఎన్ట్రోపీ విలువలు ప్రముఖంగా మారవు. అందువల్ల ΔS విలువలు సాధారణంగా తక్కువగా ఉంటాయి. కనక మామూలు ఉష్ణోగ్రతల వద్ద $T\Delta S$ విలువలు ΔH విలువల కన్నా ఎక్కువగా ఉంటాయని ఎన్నటికీ ఎదురు చూడకూడదు. అందువల్ల మామూలు ఉష్ణోగ్రతల వద్ద అత్యధిక సంఖ్యాక చర్యలకు ΔH సంకేతం ఒక్కటే చర్య దిశను నిర్ణయిస్తుంది. అంటే చర్య ఉష్ణమోచకమయితే అది సాధ్యమవుతుంది. ఋణ ΔG విలువలలో ఉంటే ఉష్ణమోచక చర్యలకు ఉదాహరణలు చాలా ఉన్నాయి.

$H_2 + 1/2\,O_2 = H_2O$ (ద్ర) $\Delta H = -68.3$ కాలరీలు. $\Delta G = -56.7$ కిలో కాలరీలు.

$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$
(వా) (వా) (వా) (వా)

$\Delta H = -41.2$ కిలో కాలరీలు. $\Delta G = -61.2$ కిలో కాలరీలు.

మామూలు ఉష్ణోగ్రతల వద్ద ఉష్ణగ్రాహక చర్యలు అనుకూలించవు. కాని అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద ఉత్పన్నం $T\Delta S$, ΔH కన్న ఎక్కువగా ఉండి ΔG ని ఋణాత్మకం చేస్తుంది. ఉదాహరణకు కింది చర్యకు

$CaCO_3$ (ఘ) $\rightarrow$ CaO (ఘ) + CO (వా) ; $\Delta H = 42.5$ కిలో కాలరీలు; $\Delta S = 38.36$ కాలరీలు $= 0.034$ కిలో కాలరీలు. గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద $T\Delta S = 298 \times 0.03841 = 11.4$ కిలో కాలరీలు. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 42.5 - 11.4 = 31.1$ కిలో కాలరీలు చర్య జరగలేదు. కాని అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద $T\Delta S$ విలువలు 42.5 కన్న ఎక్కువ ఉండవచ్చు. ఉదాహరణకు, 1200 K వద్ద $T\Delta S = 1200 \times 0.0384 = 46.1$ కిలో కాలరీలు. $\Delta G = 42.5 - 46.1 = -3.5$ కిలో కాలరీలు. ఈ చర్య అయత్నకృతంగా జరగవచ్చు. అయినప్పటికీ గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద ΔG ఋణాత్మకమైన ఉష్ణగ్రాహక చర్యలకు కొన్ని ఉదాహరణలున్నాయి. అవి అయత్నకృతంగా జరగవచ్చు.

$CH_3OH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_2O$
(ద్ర) (వా) (వా) (వా)

$\Delta H = 3.5$ కిలో కాలరీలు $\Delta G = -4.3$ కిలో కాలరీలు

B R A O U

కాబట్టి చర్య దిశను ప్రాగుక్తం చేయడానికి మనం వెతుకుతున్న ప్రమాణం స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు. అది మంచి ప్రమాణం. ఎందుకంటే చర్య జరుపుతున్న అణువులు చూపే రెండు పోటీ ప్రవృత్తులను అది లెక్కలోకి తీసుకుంటుంది.

i) స్థిర ఉత్పన్నాలను ఏర్పరిచే ప్రవృత్తి. చర్య జరుపుతున్న అణువులలోని పరమాణువులు అవి స్థిర సంబంధాలను ఏర్పరిచే విన్యాసాన్ని ఎంచుకొంటాయి. ఉష్ణం విడుదలయే లేదా ఎన్‌థాల్పి తగ్గే దిశలో చర్య జరగడం ఇందుకు అవసరం.

ii) ఎక్కువ యాదృచ్ఛికత ఉన్న ఉత్పన్నాలను ఏర్పరిచే ప్రవృత్తి. ఎన్‌ట్రోపీ పెరిగే దిశలో చర్య జరగడం ఇందుకు అవసరం. ఒక్కొక్కప్పుడు ఈ రెండు ప్రవృత్తులకూ కింది చర్యలో వలె చర్య వ్యతిరేక దిశలలో జరగడం అవసరం కావచ్చు.

$$H_2 \rightleftharpoons 2H$$

అణు హైడ్రోజన్ ఎక్కువ స్థిరమైనది. అందువల్ల స్థిరత్వం ఆధారంగా తిరోగామి చర్య అనుకూలించాలి. పరమాణు హైడ్రోజన్ ఇంకా ఎక్కువ యాదృచ్ఛిక శక్తిని సూచిస్తుంది. ఎన్‌ట్రోపీ మార్పు ఒక్కటే తీసుకుంటే దీనికే అనుకూలత ఉండాలి.

అసలైన చర్య ప్రవృత్తి ఈ రెండు ప్రవృత్తులకూ మధ్య సంతులనం. ఇది స్వేచ్ఛా శక్తి ద్వారా సాధ్యమవుతుంది. స్వేచ్ఛాశక్తి తగ్గే దిశలో చర్య జరుగుతుంది.

అయితే ఉష్ణగతిక శాస్త్రం ఒక చర్య సాధ్యమా కాదా అని తెలుసుకొనడానికి మనకి కేవలం దీపికగా ఉంటుంది. అది ఏ రేటు వద్ద జరుగుతుందో అనే దాన్ని గురించి అది చెప్పలేదు. ఇది ఇతర అంశాల మీద ఆధారపడుతుంది. ఉదాహరణకి కింది ఉదాహరణకి

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$$

ΔG ఋణాత్మకం. అంటే చర్య జరగవచ్చునని సూచిస్తుంది. గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద అది జరిగే రేటు కొలవడానికి వీలులేనంత తక్కువ. మనం హైడ్రోజన్ ఆక్సిజన్‌ల మిశ్రమాన్ని తీసుకోవచ్చు. కాని మనకి ఒక చుక్క నీరు కనబడడానికి యుగాలు పడుతుంది. సూక్ష్మంగా విభాజితమయిన ప్లాటినమ్ వంటి ఉత్ప్రేరకం ఉంటే చర్య త్వరగా జరిగేట్లు చేస్తుంది.

BRAOU

3.13 సారాంశం

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర మొదటి నియమం ప్రక్రియలు స్వచ్ఛందంగా జరుగుతాయా లేదా ప్రాగుక్తం చేయలేదు. కావున ఎంట్రోపీ మరియు స్వేచ్ఛాశక్తి అనబడే ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రమేయాలు ప్రతిపాదింపబడినవి. స్వచ్ఛందంగా తమంత తామే కొనసాగు ప్రక్రియలను అయత్నకృత ప్రక్రియలంటారు. వివిధ రూపాలలో నున్న శక్తి పూర్తిగా ఉష్ణంలోనికి మారుతుంది గాని, ఉష్ణాన్ని సంపూర్ణంగా ఇతర శక్తులలోనికి మార్చడానికి అనేక అడ్డంకులున్నాయి.

కార్నాట్ చక్రంలో ఒక వ్యవస్థను చక్రీయ ప్రక్రియలకు లోను చేయగా గరిష్ఠ పని లభ్యమవుతుంది. ఎంట్రోపీ ఒక వ్యవస్థలోని క్రమరాహిత్యానికి కొలమానం. అయత్నకృత ప్రక్రియలలో స్వేచ్ఛాశక్తి తగ్గుతుంది.

3.14 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1) కింది జంటలలో దేనిలో ఎన్‌ట్రోపీ వ్యత్యాసం కనిష్ఠంగా ఉంటుందని ఎదురు చూస్తారు?
i) ఘన అయోడిన్ భాష్పం, ii) ఘన గాజు, కరిగిన గాజు, iii) మంచు, నీరు.

2) స్వేచ్ఛాశక్తి ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో తగ్గుతుందని చూపండి.

3) ఎటువంటి పరిస్థితులలో ఒక ఉష్ణగ్రాహక చర్య అయత్నకృతంగా జరగగలదు?

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1) ఉష్ణగతిక శాస్త్ర రెండో నియమం వివిధ ప్రవచనాలనివ్వండి. ప్రతి ఒక్కి దానిని వివరించండి.

2) ఉష్ణయంత్రం గరిష్ఠ సామర్థ్యానికి ఒక సమీకరణను వ్యుత్పన్నం చేయండి.

III. కింది సమస్యలను సాధించండి.

1) ఒక ఉష్ణయంత్రం 120°C - 30°C ఉష్ణోగ్రతల మధ్య పని చేస్తుంది. ఈ యంత్రం గరిష్ఠ సామర్థ్యాన్ని కనుక్కోండి.

2) ఒక ఆవిరి యంత్రం 140°C, 40°C మధ్య పని చేస్తుంది. 250 కాలరీల పని లభించాలంటే వేడి ఆశయం నుంచి తీయవలసిన కనిష్ఠ ఉష్ణ మొత్తం ఎంత?

3) ఒక రిఫ్రిజిరేటర్ ఉష్ణాన్ని 0°C (రిఫ్రిజిరేటర్ లోపల) నుంచి 25°C కి (గది) బదిలీ చేస్తుంది. 1 కిలో గ్రామ్ నీటి ఘనీభవింప చేయడానికి చేయవలసిన పని ఎంత?

(సూచన: తీసి వేయవలసిన ఉష్ణం = 1000 గ్రా. × 80 కాలొరీ గ్రా.$^{-1}$

B R A O U

3.15 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. మానవ ప్రమేయం లేకుండా స్వచ్ఛందంగా తమంతతామే కొనసాగే ప్రక్రియలను అయత్నకృత ప్రక్రియలంటారు. ఉదా: ఎక్కువ పీడన ప్రాంతం నుండి తక్కువ పీడన ప్రాంతానికి వాయు వ్యాపకం.

2. ఏ ప్రక్రియలైతే స్వేచ్ఛాశక్తి తగ్గింపుతో కొనసాగుతాయో, అవియే అయత్నకృత ప్రక్రియలు.

రచన : శ్రీ జె. శోగారావు
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

ఖండం – 2 : విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రం

ఈ అధ్యాయం ద్రవ్యరాశిపై విద్యుత్తు అంతః చర్యను తెలియపరుస్తుంది. తద్వారా విద్యుత్ శక్తి, రసాయన శక్తిలోనికి మారుతుంది. పదార్థాలు కూడా రసాయన చర్యలకు లోనై విద్యుత్తును ఉత్పత్తి చేస్తాయి. ఇందులో రసాయన శక్తి విద్యుత్ శక్తిలోనికి మారుతుంది. తాము ఎట్టి మార్పుకు లోను కాకుండా విద్యుత్తును తమ గుండా ప్రసారం చేసే పదార్థాలను ఎలక్ట్రానిక్ విద్యుద్వాహకాలంటారు (లోహాలు). రసాయన చర్యలకు లోనై విద్యుత్తును ప్రసరించు పదార్థాలను విద్యుద్విశ్లేషక విద్యుద్వాహకాలంటారు. ఈ పదార్థాలనే విద్యుద్విశ్లేష్యాలంటారు. అయాన్‌లు విద్యుద్వారాలకు పయనించడం ద్వారా అవి విద్యుత్తును ప్రసారం చేస్తాయి. కావున అయాన్‌ల చలనం వీలైన ద్రవస్థితిలో లేక ద్రావణ స్థితిలోనే విద్యుత్తును తమగుండా ప్రసారం చేస్తాయి.

భాగం – 4 : విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత

విషయక్రమం

4.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
4.2 పరిచయం
4.3 విద్యుద్విశ్లేషక వహనం
4.4 విద్యుద్విశ్లేషణ
4.5 ఫారడే విద్యుద్విశ్లేషణ నియమాలు
4.6 విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత
4.7 విద్యుద్విశ్లేషక వాహకతను కొలవడం
4.8 ఘట స్థిరాంకం (l /a)
4.9 గాఢతలో తుల్య వాహకత మార్పు
4.10 కోల్‌రాష్ నియమం - అయాన్‌ల స్వతంత్ర అభిగమన నియమం
4.11 సారాంశం
4.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
4.13 అవగాహన ప్రశ్నల మాదిరి సమాధానాలు

4.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

విద్యుద్విశ్లేషణ ద్రావణాల విద్యుత్ ధర్మాలను చర్చించడం. అటువంటి ద్రావణాల ద్వారా ప్రవహించే విద్యుత్‌కు అప్పుడు జరిగే రసాయన చర్యకు మధ్య గల సంబంధాన్ని విశదీకరించబడింది.

ఈ భాగంను చదివి అవగాహన చేసుకొని గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు :

- విద్యుద్విశ్లేషణ, ఫారడే నియమాలు
- నిరోధకత, విశిష్ట నిరోధకత మరియు ఘటస్థిరాంకాల మధ్య గల సంబంధం.
- నిరోధకతను కొలిచే ప్రయోగ వివరణ
- గాఢతతో బాటు తుల్య వాహకత మార్పును వివరించుట.
- కోల్‌రాష్ నియమం ప్రకారం బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల అనంత విలీన తుల్య వాహకతను లెక్క కట్టడం.

BRAOU

4.2 పరిచయం

విద్యుత్ వాహకాలు అంటే ఏమిటి? వాటిలో ఎన్ని రకాలున్నాయి? విద్యుద్విశ్లేషక వాహకాలను విద్యుద్విశ్లేష్యాలు అంటారు. ఫారడే నియమాలు విద్యుద్విశ్లేషణ పరిమాణాత్మక అంశాలకు వర్తిస్తాయి. గాఢతతో బాటు తుల్యవాహకత మారే తీరు ప్రబల విద్యుద్విశ్లేషాలను బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల నుంచి విభేదన పరుస్తుంది.

4.3 విద్యుద్విశ్లేషక వహనం

ఒక వాహకం ద్వారా విద్యుత్ ప్రవహించడం వాహకం స్వభావం మీద ఆధారపడుతుంది. అన్ని వాహకాంలోను ఇది ఒకటి కాదు. కొన్ని ఉదాహరణలలో ఎలక్ట్రాన్‌లు అధిక రుణ శక్మం నుంచి తక్కువ శక్మానికి ప్రవహించడంతో బాటు ఎలక్ట్రాన్‌లు వాహకాం ద్వారా ప్రత్యక్షంగా అభిగమనం జరుగుతుంది. అటువంటి రకం వాహకాలను ఎలక్ట్రానిక్ వాహకాలు (electronic conductors) అంటారు. వేరొక ప్రక్క కొన్ని ఇతర ఉదాహరణలలో విద్యుత్ ప్రవహించడం వల్ల అయాన్‌లు అభిగమనం చెందడం, దీని ద్వారా ద్రవ్యం కూడా బదిలీ అవడం జరుగుతుంది. అటువంటి రకం వాహకాలను విద్యుద్విశ్లేషక వాహకాలు లేదా విద్యుద్విశ్లేష్యాలు (electrolysis) అంటారు. మొదటి రకానికి ఉదాహరణలు లోహాలు, కరిగిన లోహాలు, ఘన స్థితిలో వున్న కొన్ని లవణాలు

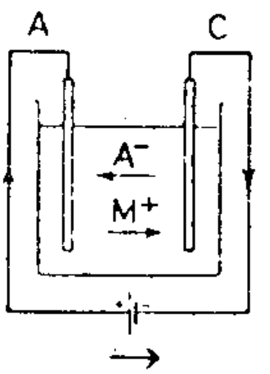
(క్యుప్రిక్ సల్ఫైడ్, కాడ్మియం సల్ఫైడ్). ఆమ్లాల, క్షారాల లవణాల ద్రావణాలు, కరిగించిన లవణాలు రెండో రకానికి ఉదాహరణలు. విద్యుద్విశ్లేషక వాహకాలలో విద్యుత్ ప్రవాహంతో బాటు ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద రసాయన మార్పులు జరుగుతాయి. ఈ మార్పులు విద్యుద్విశ్లేషణ చెందుతున్న పదార్థాల రసాయన ధర్మాలు, ఎలక్ట్రోడ్‌ల, స్వభావం మీద ఆధారపడతాయి.

4.4 విద్యుద్విశ్లేషణ

విద్యుద్విశ్లేషక వాహకం ద్వారా ఒక విద్యుత్ ప్రవాహాన్ని పంపినప్పుడు పదార్థ రవాణా జరుగుతుంది. దీన్ని ఒక ఉదాహరణతో చూపవచ్చు. ఒక E.M.F. మూలం - (అంటే బ్యాటరీ)కి తగిలించిన రెండు ప్లాటినం తీగలను ఆమ్ల విలీన ద్రావణంలో వుంచితే ప్లాటినం తీగల వద్ద హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్ బుడగలు విడుదలవుతాయి. దీనికి బదులుగా ప్లాటినం తీగలను కాపర్ లేదా సిల్వర్ లవణ ద్రావణంలో ఉంచితే తీగలలో ఒక దాని వద్ద హైడ్రోజన్‌కి బదులుగా అనురూప లోహం (కాపర్ లేదా సిల్వర్) నిక్షిప్తం అవుతుంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని విద్యుద్విశ్లేషణ (electrolysis) అంటారు. దీన్ని మొదట ఎమ్. ఫారడే (1832-33) అధ్యయనం చేసాడు. ఫారడే ఉపయోగించిన పదజాలం ప్రకారం ప్లాటినం తీగలను ఎలోక్ట్రోడ్‌లు (electrodes) అంటారు. ఈ ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద విద్యుద్విశ్లేషక ద్రావణంలోకి విద్యుత్ వస్తుందా లేదా బయటికి పోతుందా అనే దాన్ని బట్టి వీటిని ఏనోడ్ (A) కాథోడ్ (C) అంటారు. ఆచారం ప్రకారం బాటరీ ధన ధృవానికి తగిలించినది ఏనోడ్, రుణ ధృవానికి తగిలించినది కాథోడ్. విద్యుద్విశ్లేషణలో హైడ్రోజన్ వాయువు లేదా లోహం కేథోడ్ వద్ద లభిస్తుంది. ఆక్సిజన్ వాయువు ఏనోడ్ వద్ద లభిస్తుంది. అయితే ఎలక్ట్రోడ్, పదార్థంతో రసాయన చర్య జరపకూడదు. విద్యుద్విశ్లేష్యం ద్వారా విద్యుత్ ప్రవహించడంతో బాటు ఆవేశిత కణాల (అయాన్‌లు) చలనం కూడా జరుగుతుందని ఫారడె అనుకున్నాడు. వీటిని అయాన్‌లు అన్నారు. ధనావేశం ఉండి, కేథోడ్ వైపు చలిస్తున్న కణాలను కాటయాన్‌లని, (M^+) రుణావేశముండి, వ్యతిరేక దిశలో ఏనోడ్ వైపు చలిస్తున్న వాటిని యానయాన్‌లని (A^-) అంటారు. ఎలక్ట్రోడ్‌లను చేరిన తరవాత అయాన్‌ల ఆవేశాలు తటస్థీకరించబడతాయని, అవి మామూలు పరమాణువులు లేదా అణువులుగా నిక్షిప్తమవుతాయని భావించారు.

4.5 ఫారడే విద్యుద్విశ్లేషణ నియమాలు

విద్యుద్విశ్లేషక వాహకం ద్వారా విద్యుత్ ప్రవహించే ప్రక్రియ, దానితో బాటు జరిగే రసాయన, అభిగమన మార్పులు కలిపి విద్యుద్విశ్లేషణ అంటారు. విద్యుద్విశ్లేషణ చర్యా విధానాన్ని కింది విధంగా వర్ణించవచ్చు :



పటం 4.1 విద్యుత్, ఎలక్ట్రాన్‌ల ప్రవాహం

a) ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద జరిగే రసాయన మార్పుల ద్వారా ఎలక్ట్రాన్‌లు ద్రావణంలోకి ప్రవేశిస్తాయి. లేదా వదలి పెడతాయి. (b) ఎలక్ట్రాన్‌లు ద్రావణం ద్వారా అయాన్‌ల అభిగమనం వల్ల పోతాయి. ద్రావణం ద్వారా పోయి, దానిని వదిలే ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య దానిని ప్రవేశించే వాటి సంఖ్యకు సమానంగా వుంటుంది. ఈ విషయాలను పరిగణనలోకి తీసుకొని ఫారడే విద్యుద్విశ్లేషణ నియమాలను నిర్వచించాడు. ఇవి విద్యుద్విశ్లేష్యం ద్వారా పోయే విద్యుత్ పరిమాణానికి ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద జరిగే రసాయన మార్పు మొత్తానికి మధ్య పరిమాణాత్మక సంబంధాలను తెలుపుతాయి.

i) ఒక విద్యుత్ ప్రవాహం ఉత్పత్తి చేసే రసాయన చర్య మొత్తం అంటే నిక్షిప్తమైన లేదా కరిగిన ఏ పదార్థం మొత్తమైనా ప్రవహించే విద్యుత్ పరిమాణానికి అనుపాతంలో ఉంటుంది.

ii) ఒకే పరిమాణం గల విద్యుత్ చేత నిక్షిప్తం చేయబడిన లేదా కరిగించబడిన వేర్వేరు పదార్థాల మొత్తాలు వాటి రసాయన తుల్య భారాలకు అనుపాతంలో ఉంటాయి.

BRAOU

ఇచ్చిన ఒక ద్రావణం ద్వారా విభిన్న బలాలు గల ప్రవాహాలను విభిన్న కాలాల పాటు పోనిచ్చి కేథోడ్ వద్ద నిక్షిప్తమైన లేదా ఏనోడ్ నుంచి కరిగిన పదార్థం మొత్తాన్ని నిర్ణయించి మొదటి నియమాన్ని పరిచూస్తారు. ప్రవాహబలం (i) దానిని పోనిచ్చిన కాలం (t) యొక్క లబ్దానికి (it) విద్యుత్ పరిమాణం (I) సమానం.

అదే ప్రవాహాన్ని (current) ద్రావణాల పరంపర ద్వారా నిర్దిష్ట కాలం వరకు పోనిచ్చి రెండో నియమాన్ని పరిచూస్తారు. కేథోడ్‌ల దగ్గర నిక్షిప్తమైన లేదా ఏనోడ్‌ల నుంచి కరిగిన రసాయన పదార్థ మొత్తాలు వాటి వాటి తుల్య భారాలకు అనుపాతంలో ఉంటాయి.

4.6 విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత

విద్యుద్విశ్లేష్యాలవహనం చర్యా విధానాన్ని మనం ఇప్పుడు చర్చిద్దాం.

విద్యుద్విశ్లేషణ సూత్రాన్ని వివరించడానికి టి.వాన్ గ్రోథస్ మొదటి ప్రయత్నం చేసాడు. ధనభాగాలు ఋణ ఎలక్ట్రోడ్ వైపు, ఋణ భాగాలు ధన ఎలక్ట్రోడ్ వైపు చూపేటట్లుగా అణువులు విద్యుత్ ప్రవాహం చేత ఒక ప్రత్యేక విధంగా దిగ్విన్యాసం చెందించబడి గొలుసులుగా ఏర్పడతాయని అతడు సూచించాడు. ఎలక్ట్రోడ్‌లు గొలుసుల కొనలను ఆకర్షిస్తాయి. ఆ విధంగా అవి ఋణ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద కొన అణువు యొక్క ధనాత్మక కొనను, ధన ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద రెండో కొన అణువు యొక్క ఋణాత్మక కొనను విడుదల చేస్తాయి. గొలుసు పొడవంతా అణువుల పునర్దిగ్విన్యాసం తరవాత జరుగుతుంది. ఇంకోసారి యిదే ప్రక్రియ జరుగుతుంది. ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద ఆయా జాతులు విడుదల చేయబడతాయి. ఈ సిద్ధాంతానికి వ్యతిరేకంగా ఆక్షేపణలు లేవదీశారు. ఎందుకంటే విద్యుద్విశ్లేణకు తక్కువ విద్యుత్‌బలం మాత్రమే సరిపోతుంది. కాగా ఒక అణువును దాని అనుఘటక భాగాలుగా ఛేదించడానికి ఎక్కువ శక్తి లేదా ఎక్కువ విద్యుత్ ప్రవాహాలు అవసరమవుతాయి. ఈ అభ్యంతరాన్ని అధిగమించడానికి ఆర్. క్లాసియస్, అణువు యొక్క ధన, ఋణ భాగాలు గట్టిగా పట్టుకొని ఉండవని, కొద్దిసేపు అవి ఒకదాని నుంచి మరొకటి వేరు కాగలవని సూచించాడు. ఈ ఆవేశిత కణాలు (అయాన్‌లు) అవి స్వేచ్ఛగా ఉండే తక్కువ కాల వ్యవధులలోనే విద్యుత్‌ను భరిస్తాయని అనుకుంటారు. ఈ అయాన్‌లను ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద తొలగించినప్పుడు శక్తివంతమైన అణుకంపనాలు లేదా అణు అభిఘాతాల వద్ద కొత్త అయాన్‌లు లభిస్తాయి. ఏ క్షణం వద్దనైనా అణువులు చాలా తక్కువ సంఖ్యలో మాత్రమే అయాన్‌లుగా విడువబడతాయని క్లాసియస్ అనుకొన్నాడు.

విదుద్విశ్లేష ద్రావణాలకు ద్రవాభిసరణ ధర్మాలలో పెద్ద విచలనాలను వాంట్ హాఫ్ గమనించాడు. ఇది ఎస్. ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషణ వియోజన సిద్ధాంతాన్ని ప్రతిపాదించడానికి దారితీసింది. ఒక ఆమ్లం, క్షారం లేదా లవణం నీటిలో కరిగించినప్పుడు దాంట్లో చాలా భాగం అయత్నకృతంగా ధన, ఋణ అయాన్‌లుగా వియోజనం చెందుతుందని అతను ఊహనం చేసాడు.

అంటే $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$

ఈ అయాన్‌లు స్వతంత్రంగా చలించగలవు. అనువర్తిత విద్యుత్‌క్షేత్రం వల్ల అవి వ్యతిరేక గుర్తు గల ఎలక్ట్రోడ్‌లకు పంపబడతాయి. అయాన్‌లుగా వియోజనం చెందే అణువుల సంఖ్య గాఢతతో బాటు మారుతుందని విశ్వసిస్తారు. వియోజన స్థాయి (అయాన్‌లుగా విడువబడిన మొత్తం అణువులలో భాగం) అనంత విలీనత వద్ద ఒకటిని సమీపిస్తుందని భావిస్తారు. మరీ ఎక్కువ విలీన ద్రావణాలలో దాదాపు మొత్తం ఆమ్లం, క్షారం లేదా లవణం అయాన్‌లుగా వియోజనం చెందుతుంది.

లోహ వాహకాల వలెనే విద్యుద్విశ్లేషక ద్రావణాలు కూడా (కొన్ని పరిస్థితులలో తప్ప) ఓమ్ నియమాన్ని పాటిస్తాయి. R నిరోధకత గల వాహకానికి E శక్మ వ్యత్యాసాన్ని అనువర్తింపచేస్తే, ఓమ్ నియమం ప్రకారం ప్రవహించే విద్యుత్ (i)

$$i = \frac{E}{R}$$

పై సమీకరణం నుంచి, ఇచ్చిన వాహకం ద్వారా ప్రవహించే విద్యుత్, స్థిర విద్యుచ్ఛాలక బలం (EMF) ప్రభావంలో, నిరోధానికి (R) విలోమానుపాతంలో ఉంటుంది. (1/R) పరిమాణం వాహక శక్తికి కొలమానం. దాన్ని వాహకత అంటారు. ఇది విలోమ ఓమ్ (ohm.) అంటే ఓమ్ $^{-1}$లో వ్యక్తం చేస్తారు. ఒక్కొక్కప్పుడు దీన్ని 'మోస్' అంటారు. (mhos). ఏ వాహకం నిరోధమయినా దాని పొడవు (l సెంమీ.)కు అనులోమం గాను, దాని వైశాల్యానికి ('a' చ.సెం.మీ.) విలోమంగాను మారుతుంది. అంటే

$$R = \rho \frac{l}{a} \qquad (2)$$

ఇక్కడ ρ ఒక స్థిరాంకం. దీనిని వహనం చేసే పదార్థం విశిష్టనిరోధం అంటారు. అందువల్ల విశిష్ట నిరోధాన్ని 1 సెం.మీ. పొడవు, 1 చ.సెం.మీ. అడ్డుకోత వైశాల్యం గల ఒక నమూనా యొక్క నిరోధం (ఓమ్‌లలో) అని నిర్వచించవచ్చు. ఇచ్చిన పదార్థం యొక్క విశిష్ట వాహకతను (దీన్ని kగా పేర్కొంటారు). విశిష్ట నిరోధానికి విలోమంగా నిర్వచిస్తారు.

అంటే $\frac{1}{\rho}$ ఓమ్స్$^{-1}$ సెం.మీ.$^{-1}$. కనక సమీకరణ (2)ను కింది విధంగా రాస్తారు.

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{a} \qquad (3)$$

$$k = \frac{l}{a.R} \qquad (4)$$

ద్రావణం వాహకతను cతో సూచిస్తే, అప్పుడు

$$c = \frac{1}{R} = \frac{k.a}{l} \text{ ఓమ్స్.}^{-1} \qquad (5)$$

ఏ ఒక్క గాఢత వద్దనైనా ఒక విద్యుద్విశ్లేష్యం యొక్క 1 గ్రా. తుల్యాంకం చేత ఉత్పత్తి చేయబడిన అన్ని అయాన్‌ల వాహక శక్తిని మూల్యాంకనం చేయడానికి ఈ విధంగా ఊహించాలి. రెండు పెద్ద సమాంతర ఫలకాలను 1 సెం.మీ. దూరంలో ఉంచి, గ్రామ్ తుల్యాంకం గల విద్యుద్విశ్లేష్యమున్న ద్రావణం మొత్తం వాటి మధ్య ఉంచాలి. ఫలితంగా వచ్చే వ్యవస్థలో విద్యుద్విశ్లేష్యక యొక్క వాహకతను ఇచ్చిన గాఢత వద్ద తుల్యాంక వాహకత (Λ) అంటారు. 1 గ్రామ్. తుల్యాంక విద్యుద్విశ్లేష్యాన్ని V c.c. ద్రావణంలో కరిగించామనుకోండి. అప్పుడు ద్రావణం 1 సెం.మీ. ఎడంగా ఉంచిన ఎలక్ట్రోడ్‌ల V చ.సెం.మీ. వైశాల్యాన్ని ఆక్రమిస్తుంది. సమీకరణం (5) నుంచి కిందిది వస్తుంది.

$$\Lambda = \frac{k \times V}{1} \qquad a = V; \quad l = 1$$

$$\text{లేదా} \quad \Lambda = \frac{k \times 1000}{c} \qquad (6)$$

ఇక్కడ c = తుల్యాంకాలలో ద్రావణం గాఢత లీ$^{-1}$. కాబట్టి తుల్యాంక వాహకతను (Λ), విశిష్ట వాహకత (k), ఒక తుల్యాంకం విద్యుద్విశ్లేష్యమున్న ఘనపరిమాణం (V) c.c.లో – ఈ రెండింటి లబ్ధంగా (k) నిర్వచిస్తారు. వాహకత అధ్యయనాలలో అప్పుడప్పుడు మోలార్ వాహకత (μ)ను వినియోగిస్తారు. దీన్ని విశిష్ట వాహకత, విద్యుద్విశ్లేష్యం 1 గ్రా. మోల్ ఉన్న ఘనపరిమాణం (V) c.c.లలో – ఈ రెండింటి లబ్ధంగా నిర్వచిస్తారు. ఏక సంయోజక విద్యుద్విశ్లేష్యాలకు Λ, μ లు సర్వసమంగా ఉంటాయి. ఎందుకంటే మోల్, తుల్యాంక భారం సమానం.

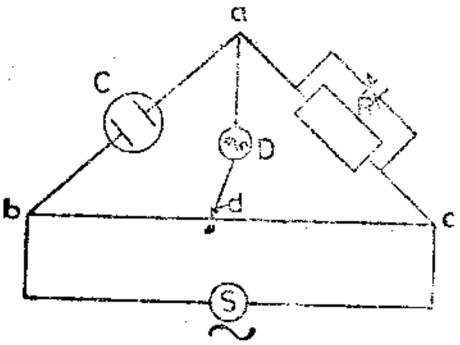
BRAOU

అవగాహన ప్రశ్న – 1: విద్యుద్విశ్లేష్యాలు అనగా నేమి ?

4.7 విద్యుద్విశ్లేషక వాహకతను కొలవడం

తుల్యాంక వాహకతను లెక్క కట్టడానికి, మనం సమీకరణం (6)ను ఉపయోగించాలి. ఈ సమీకరణంలో విశిష్ట వాహకత (k) పాత్ర వహిస్తుంది కనక, దాన్ని నిర్ణయించడం అవసరం. ద్రావణం యొక్క ప్రతి ఒక్క గాఢతకు, విశిష్ట వాహకతను నిర్ణయించడం అవసరం. విశిష్ట వాహకతను నిర్ణయించడానికి నిరోధం R, ఘటక స్థిరాంకాల (నిష్పత్తి) (l/a) లను కొలవాలి.

వీట్‌స్టన్ బ్రిడ్జిని (Wheatstone Bridge) సాధారణంగా ఉపయోగించి ద్రావణం నిరోధాన్ని కొలుస్తారు. అయితే ఈ నిర్ణయంలో D.C. మూలాన్ని (D.C.Source) ఉపయోగిస్తే తీవ్రమైన దోషాలు తలెత్తవచ్చు. ఎందుకంటే ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద వాయువులు విడుదల కావడం వల్ల ద్రావణం నిరోధం పెరుగుతుంది. దీనిని ధృవణం (Polarisation) అంటారు. ఇది విద్యుత్ ప్రవాహాన్ని వ్యతిరేకిస్తుంది. ధృవణం రావడాన్ని అధిగమించడానికి A.C. మూలాన్ని (A.C.Source) ఉపయోగిస్తారు. ఇది ప్రవాహాన్ని సెకండ్ ఒకటికి సుమారు వెయ్యిసార్లు ఉత్క్రమణం చేస్తుంది. దీని ఫలితంగా ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద చర్యల ఖచ్చితమైన ఉత్క్రమణం వద్ద ధృవణం తొలగి పోతుంది. ఈ నిర్ణయంలో సంతులన బిందువును (Null Point)గా గాల్వనా మీటర్‌కు బదులుగా హెడ్‌ఫోన్‌లు (Head Phones) ఉపయోగించి గుర్తిస్తారు. ఈ పరికరం అమరికను పటం 4.2లో చూడవచ్చు.



పటం 4.2. నిరోధాన్ని లేదా వాహకతను కొలవడం.

C = విద్యుద్విశ్లేష్యమున్న ఘటం; R = ప్రమాణ నిరోధం (నిరోధపు పెట్టె); S = ఏకాంతర ప్రవాహక A C మూలం; D = నల్ డిటెక్టర్ (హెడ్‌ఫోన్‌లు). bd, dc = భుజాలు. d = హెడ్‌ఫోన్‌లలో కనిష్ఠ ధ్వనిని తెలిపే సంతులన బిందువు. బ్రిడ్జ్ భుజాలలో నిరోధాలు కింది సమీకరణంలో చూపిన సంబంధం కలిగి ఉంటాయి.

$$\frac{C}{R} = \frac{bd}{dc} \qquad (7)$$

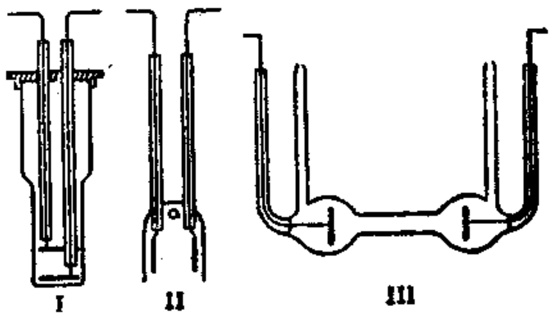
మొదట్లో ఏకాంతర ప్రవాహ మూలంగా కోల్‌రాష్ ప్రేరణ వేష్టనాన్ని (Induction Coil) ఉపయోగించాడు. కాని ఇటీవలి కాలంలో ఇతర ఏకాంతర ప్రవాహ మూలాలను సిఫార్సు చేస్తున్నారు. వాటిలో ఒకటి ఎలక్ట్రాన్ నాళ ఆసిలేటర్.

వాహకత ఘటాలు

విద్యుద్విశ్లేష్య ద్రావణాల నిరోధాన్ని కొలవడానికి వివిధరకాల ఘటాలను ఉపయోగిస్తారు. ధృవణం ప్రభావాన్ని తగ్గించడానికి వాటికి మామూలుగా నలుపుతో పూత పూసిన మందమైన ప్లాటినం ఎలక్ట్రోడ్‌లు ఉంటాయి.

వివిధ రకాల ఘటాలను పటం 4.3లో చూడవచ్చు. కొలత తీసుకొనేటప్పుడు ఎలక్ట్రోడ్‌ల జ్యామితిలో తేడా లేకుండా ఉండడం కోసం ఎలక్ట్రోడ్‌లను గట్టిగా బిగించాలి.

BRAOU



పటం 4.3 వాహకత ఘటాల రకాలు

అన్ని వాహకత కొలతలలోను వాహకత జలం లేదా కండక్టివిటీ జలం అనే ప్రత్యేకంగా పరిశుద్ధమైన నీటిని ఉపయోగించాలి. పూర్తి గాజు పరికరంలో క్షార $KMnO_4$ ఉన్న స్వేదన జలాన్ని పునరావృత స్వేదనం చేస్తే ఈ నీరు లభిస్తుంది. ఈ విధంగా లభించిన నీటిని బాగా ఆవిరి పట్టిన మూతలున్న సీసాలలో నిలవచేస్తారు. వాహకత జలం విశిష్ట వాహకత సుమారు 0.8×10^{-6} ఓమ్స్$^{-1}$ సెం.మీ.$^{-1}$ ఉంటుంది.

4.8 ఘట స్థిరాంకం $\left(\frac{l}{a}\right)$

సమీకరణం (4) ప్రకారం విద్యుద్విశ్లేష్య ద్రావణం విశిష్ట వాహకత (k) కింది సమీకరణం వల్ల వస్తుంది.

$$k = \frac{l}{a} \times \frac{1}{R}$$

కొలిచిన నిరోధం (R) నుంచి విశిష్ట వాహకతను లెక్క కట్టడానికి ఈ నిర్ణయంలో ఉపయోగించిన ప్రత్యేక ఘటానికి $\frac{l}{a}$ విలువ తెలుసుకోవడం అవసరమని ఈ సమీకరణం నుంచి తెలుస్తుంది. ఇచ్చిన ఏ ఘటానికైనా 'l', 'a' లు స్థిరాంకాలు. $\frac{l}{a}$ పరిమాణాన్ని ఘట స్థిరాంకం అంటారు. l = వాహకత ఘటంలో రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌ల మధ్య దూరం. a = ప్రతి ఎలక్ట్రోడ్ యొక్క అడ్డుకోత వైశాల్యం. ఘట స్థిరాంకం విలువ లభించడానికి, 'l', 'a' లు వేరు వేరుగా నిర్ణయించవలసిన అవసరం లేదు. దానికి బదులుగా ఘటంలో తెలిసిన విశిష్ట వాహకత గల ద్రావణాన్ని తీసుకుని, దాని నిరోధాన్ని (R) కొలుస్తారు. తెలిసిన విశిష్ట వాహకత (k), కొలిచిన నిరోధాన్ని (R) నుంచి ఘట స్థిరాంకం $\left(\frac{l}{a}\right)$ సమీకరణం (4) ద్వారా లెక్కకడతారు. ఇందుకోసం, వివిధ గాఢతలు గల పొటాషియం క్లోరైడ్ ద్రావణాలను ఉపయోగిస్తారు. ఎందుకంటే తెలిసిన వాటి విశిష్ట వాహకతలను చాలా కచ్చితంగా నిర్ణయించి భద్రపరచడం జరిగింది. విశిష్ట వాహకత (k_0) గల ఇచ్చిన పొటాషియం క్లోరైడ్ ద్రావణాన్ని ప్రయోగాత్మక ఘటంలో ఉంచి, దాని నిరోధం (R_0) కొలుస్తారు. అప్పుడు ఘట స్థిరాంకం $\left(\frac{l}{a}\right) = k_0 R_0$ కి సమానం. అదే ఘటంలో ఏదైనా ఇతర ద్రావణం నిరోధం R అయితే దాని విశిష్ట వాహకత k_1.

$$k_0 = k_0 R_0 \frac{1}{R}$$

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఘట స్థిరాంకమనగా నేమి ?

BRAOU

4.9 గాఢతతో బాటు విద్యుద్విశ్లేష్యం తుల్యవాహకత మార్పు

అనేక విద్యుద్విశ్లేష్యాల విశిష్టవాహకత ద్రావణం గాఢత పెరగడంతో హెచ్చుతుందని కనుక్కొన్నారు. కాగా కొన్ని ద్రావణాలలో విశిష్ట వాహకతలో పెరుగుదల క్రమంగా జరుగుతుంది. వాహకతను ద్రావణం ప్రమాణ ఘన పరిమాణంలోని అయాన్‌ల సంఖ్యలో పెరుగుదలతో సంబంధితం చేయవచ్చు. కొన్ని ఉదాహరణలలో అయాన్‌ల సంఖ్యలో పెరుగుదల గాఢతకు అనుపాతంలో ఉంటుంది. కాని కొన్ని ఉదాహరణలలో పాక్షిక అయనీకరణ వల్ల అలా ఉండదు.

సమీకరణం (6)ను ఉపయోగించి వివిధ గాఢతలు గల ద్రావణాల తుల్యవాహకత (Λ)ను లెక్కకట్టడం వల్ల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ప్రవర్తనను గురించి మంచి అవగాహన లభించింది. (పట్టిక 4.1లో వివిధ విద్యుద్విశ్లేష్యాల తుల్యవాహకతలను 25°C వద్ద ఇవ్వడమైంది.)

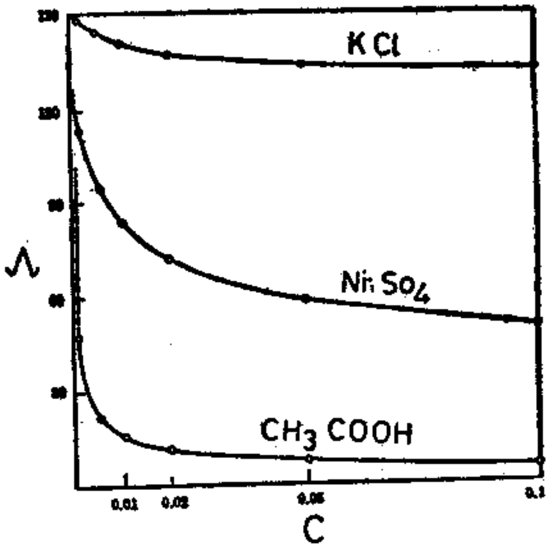
పట్టిక 4.1 తుల్య వాహకత (25°C) ఓమ్స్$^{-1}$ సెం.మీ.$^{-2}$ లలో.

గాఢత (N)	HCl	NaOH	KCl	$NiSO_4$	CH_3COOH
0.0005	422.7	246	147.8	118.7	
0.001	421.4	245	146.9	113.1	48.63
0.005	415.8	240	143.3	93.2	22.80
0.01	412.0	237	141.3	82.7	16.20
0.02	407.2	233	138.3	72.3	11.57
0.05	399.1	227	133.4	59.2	7.36
0.10	391.3	221	129.0	50.8	5.20

గాఢత పెరగడంతో తుల్యవాహకత తగ్గుతుందని ఈ పట్టిక నుంచి తెలుస్తుంది. HCl (ప్రబల ఆమ్లం) NaOH (ప్రబల క్షారం) KCl (లవణం) విషయంలో తుల్యవాహకతలో మార్పు మరీ ఎక్కువ కాదని గమనించవచ్చు. CH_3COOH (బలహీన ఆమ్లం) విషయంలో గాఢత పెరగడంతో తుల్యవాహకత త్వరగా పడిపోతుంది. అంతేకాకుండా లీటర్ ఒకటికి 0.1 గ్రా. తుల్యాంకం వద్ద వాహకత విలువలు చాలా తక్కువగా ఉన్నాయి. మొదటి రకం - అంటే ప్రబల ఆమ్లాలు, క్షారాలు చాలా లవణాలు - వీటిని ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు (Strong electrolytes) అంటారు. రెండో రకం ప్రధానంగా కర్బన ఆమ్లాలు, క్షారాలు - వీటిని బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాలు (Weak electrolytes) అంటారు. ఈ రెండు రకాలను వేరు పరుస్తూ వీటి మధ్య సునిశితమైన గీత గీయడం కూడా కష్టమే. ఎందుకంటే చాలా పదార్థాలు మధ్యస్థ ప్రవర్తన చూపుతాయి. ఉదాహరణకు, నికెల్ సల్ఫేట్ NiSO,

ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల తుల్యవాహకతలు గాఢత తగ్గడంతో ఒక అవధి విలువను సమీపిస్తాయి. ఈ అవధి విలువను అనంత విలీనత వద్ద తుల్యవాహకత అంటారు. దీనిని Λ_0 తో సూచిస్తారు. దీనిని బహిర్వేశన పద్ధతిలో (extrapolation method) నిర్ణయిస్తారు.

BRAOU



పటం 4.4 : గాఢతతో తుల్యవాహకత మార్పు

విలీన ద్రావణాలలో ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల Λ గాఢత యొక్క వర్గమూలంతో రేఖీయంగా మారుతుందని కోల్‌రాష్ చూపాడు. దానిని కింది సమీకరణంతో సూచించవచ్చు.

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c} \qquad (8)$$

ఇక్కడ b ఒక స్థిరాంకం. ఈ సమీకరణం మాన్యతను పరీక్షించడానికి, Λ, $\sqrt{c}$ లకు మధ్య వక్రాలు గీస్తారు. HCl, KCl వంటి ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో సరళ రేఖాకార వక్రాలు వస్తాయి. ఈ సరళ రేఖాకార వక్రాలనుంచి, వక్రాం రేఖీయ భాగాన్ని $\sqrt{c} = 0$ వరకు బహిర్వేశం చేసి Λ_0 పొందవచ్చు. రేఖీయ భాగం అంతఃఖండనం (intercept) Λ_0 కి సమానమవుతుంది. ఇంకో ప్రత్యామ్నాయ పద్ధతిలో రేఖీయ భాగం వాలును (slope) లెక్కకట్టి సమీకరణం (8)తో, Λ_0 విలువను కనుక్కొంటారు. అన్ని ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలోను ఈ పద్ధతిని అనుసరించవచ్చు.

అదే సమయంలో బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో Λ_0 విలువ కనుక్కోవడానికి ఈ పద్ధతిని ఉపయోగించడానికి వీలులేదు. ఎందుకంటే వీటి $\Lambda - \sqrt{c}$ వక్రాలు విలీన ద్రావణాలలో కూడా సరళ రేఖీయతను సమీపించవచ్చు. గాఢత తగ్గడంతో అవి Λలో త్వరితమైన పెరుగుదల ప్రదర్శిస్తాయి.

4.10 కోల్‌రాష్ నియమం – అయాన్‌ల స్వతంత్ర అభిగమన నియమం

బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల Λ_0 విలువ కనుక్కోవడానికి ఒక ప్రత్యామ్నాయ పద్ధతి అవసరం. ఎందుకంటే అది సమీకరణం (8)తో లభించదు. బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల Λ_0ను కోల్‌రాష్ అయాన్‌ల స్వతంత్ర అభిగమన నియమాన్ని ఉపయోగించి పొందవచ్చు.

BRAOU

పట్టిక 4.2 అనంత విలీనత వద్ద 25°C వద్ద తుల్యవాహకతలు (Λ_0)

విద్యుద్విశ్లేష్యం	Λ_0	వ్యత్యాసం	విద్యుద్విశ్లేష్యం	Λ_0	వ్యత్యాసం
KCl	149.8		HCl	426.2	
LiCl	115.0	34.9	HNO_3	421.3	4.9
KNO_3	145.0		KCl	149.9	
$LiNO_3$	110.1	34.9	KNO_3	145.0	4.9
KOH	271.5		LiCl	115.0	
LiOH	236.7	34.8	$LiNO_3$	110.1	4.9

పట్టిక 4.2లో ఇచ్చిన విద్యుద్విశ్లేష్యాల జంటల Λ_0 విలువల నుంచి పొటాషియం, లిథియం లవణాల మధ్య ఉమ్మడి అయాన్ స్వభావం ఏదైనా, ఈ లవణాల మధ్య వ్యత్యాసం అంతేనని, అది 34.9 కి సమానమని గమనించవచ్చు. పట్టికలో ఇచ్చిన ఉమ్మడి కాటయాన్, విభిన్న ఆనయాన్‌ల విషయంలో ఒకే మాదిరి వ్యత్యాసం (4.9) కనిపిస్తుంది. ఈ పరిశీలన నుంచి ఎఫ్.డబ్ల్యు.కోల్‌రాష్ కింది ప్రతిపాదన చేసాడు. రెండో అయాన్ స్వభావం ఏదైనప్పటికీ విద్యుద్విశ్లేష్యం మొత్తం వాహకాలకు ప్రతి అయాన్ ఒక నిశ్చిత మొత్తాన్ని సమకూరుస్తుంది. దీనిని కోల్‌రాష్ అయాన్‌ల స్వతంత్ర అభిగమన నియమం అంటారు. పరస్పర అయానిక చర్యలేనప్పుడు అనంత విలీనత వద్ద మాత్రమే ఇది కచ్చితంగా వర్తిస్తుంది. ఈ నియమాన్ని గణితపరంగా కింది విధంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు.

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (9)$$

ఇక్కడ λ_+ , λ_- లను వరుసగా కాటయాన్, ఆనయాన్‌ల అనంత విలీనత వద్ద అయాన్ వాహకతలు అంటారు. మొత్తం తుల్య వాహకతను అయాన్‌లలో ప్రతి ఒక్కటి, రెండో దానితో సంబంధం లేకుండా, సమకూర్చే వాహకతలే అవి.

అయాన్ వాహకతలను పొందడానికి ట్రాన్స్‌పోర్టు సంఖ్య (t) అనే అయాన్‌ల ఇంకో ధర్మాన్ని తీసుకుందాం. ఒక అయాన్ ట్రాన్స్‌పోర్టు సంఖ్యను అయాన్ వహించే మొత్తం ప్రవాహంలో భాగంగా నిర్వచిస్తారు. కాబట్టి ఈ సంఖ్య మొత్తం వాహకతలో అయాన్ వల్ల కలిగే భాగాన్ని కూడా సూచిస్తుంది. పర్యవసానంగా $\lambda_+ + \lambda_-$ లు కింది విధంగా Λ_0 కి సంబంధించి ఉంటాయి.

$$\lambda_+ = t^o + \Lambda_0$$

$$\lambda_- = t^o - \Lambda_0$$

t^o+, t^o- లు బహిర్వేశన పద్ధతిలో అనంత విలీన వద్ద లభించిన ట్రాన్స్‌పోర్టు సంఖ్యలు. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ట్రాన్‌పోర్టు సంఖ్యల విలువలనుంచి అయానిక వాహకతలను లెక్కకట్టడం ఈ సమీకరణం వల్ల మనకి సాధ్యమవుతుంది. అయానిక వాహకతలను లెక్కకట్టడాన్ని కింది ఉదాహరణతో వివరించవచ్చు. హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లానికి 25°C వద్ద Λ_0 426.16 అయితే హైడ్రోజన్ అయాన్ ట్రాన్‌పోర్టు సంఖ్య (t_+) 0.829 అయితే, మనం λ_{H+} , λ_{u-} లను కింది విధంగా లెక్కకట్టవచ్చు.

$$\lambda_{H+} = t_{H+} \Lambda_o = 0.821 \times 426.16 = 349.9$$

$$\lambda_{u+} = t_{Cl-} \Lambda_o = 0.179 \times 426.16 = 76.3$$

అదే విధంగా ఇతర అయాన్‌ల అయానిక వాహకతలను లెక్కకట్టవచ్చు.

BRAOU

అనేక అయాన్‌లకు అనంత విలీనత వద్ద అయానిక వాహకతలు అందుబాటులో ఉన్నాయి. కనక, సమీకరణం (9) ఉపయోగించి బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యం యొక్క తుల్యవాహకతను అనంత విలీనత వద్ద లెక్క కట్టడం సాధ్యమవుతుంది.

బలహీన ఆమ్లం యొక్క తుల్యవాహకతను అనంత విలీనత వద్ద ఇంకో విధంగా కూడా పొందవచ్చు. ఎసిటిక్ ఆమ్లానికి Λ_0ని లెక్క కట్టాలంటే మనం చేయవలసిందేమిటంటే; హైడ్రో క్లోరిక్ ఆమ్లానికి, సోడియం ఎసిటేట్‌కి, సోడియం క్లోరైడ్‌కి బహిర్వేశన పద్ధతిలో Λ_0 ని నిర్ణయించడం. ఈ మూడూ ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు కనక ఇది సాధ్యమవుతుంది. ఈ విధంగా Λ_0 (HCl), Λ_0 (NaOAc)లను కలిపి, ఈ మొత్తం నుంచి Λ_0 (NaCl)ను తీసివేస్తే Λ_0 ఎసిటిక్ ఆమ్లానికి లభిస్తుంది. ఈ విధంగా

$$\Lambda_0 (HCl) + \Lambda_0 (NaOAc) - \Lambda_0 (NaCl) = \lambda H^+ + \lambda Cl^- + \lambda Na^+ + \lambda AcO^- - \lambda Na^+ - \lambda Cl^-$$
$$= \lambda H^+ + \lambda AcO^-$$
$$= \Lambda_0 (HOAc)$$

ఉదాహరణలు :

1. పొటాషియం క్లోరైడ్ డెసి నార్మల్ ద్రావణం విశిష్ట వాహకత 18^oC వద్ద 0.0112 ఓమ్$^{-1}$ సెం.మీ.$^{-1}$ ఈ ద్రావణమున్న ఘటం నిరోధం 55 ఓమ్‌లని కనుక్కోవడం జరిగింది. ఘట స్థిరాంకం ఎంత ?

ద్రావణం నిరోధం = 55 ఓమ్‌లు.

KCl ద్రావణం విశిష్ట వాహకత (k) = 0.0112 ఓమ్$^{-1}$. సెం.మీ.$^{-1}$

$k = \frac{l}{a} \cdot \frac{1}{R}$. ఇక్కడ $\frac{l}{a}$ = ఘట స్థిరాంకం.

ఇప్పుడు ఇచ్చిన k, R విలువలను ప్రతిక్షేపిస్తే మనకి

$0.0112 = \frac{l}{a \times 55}$ వస్తుంది.

$\frac{l}{a}$ (ఘట స్థిరాంకం) = $0.0112 \times 55 = 0.616$

2. ఒక విద్యుద్విశ్లేష్యం యొక్క 0.01N ద్రావణం నిరోధం 25^oC వద్ద 210 ఓమ్‌లని తెలిసింది. ఆ ద్రావణం యొక్క తుల్య వాహకతను 25^oC వద్ద లెక్క కట్టండి? ఘట స్థిరాంకం = 0.88.

ద్రావణం నిరోధం = 210 ఓమ్‌లు.
ఘట స్థిరాంకం = 0.88

విశిష్ట వాహకత $k = \frac{l}{aR}$. ఇక్కడ $\frac{l}{a}$ = ఘటస్థిరాంకం = 0.88.

R = 210. $\therefore$ ద్రావణం విశిష్ట వాహకత $\frac{0.88}{210} = 4.19 \times 10^{-3}$

ద్రావణం బలం = 0.01 N.

BRAOU

1 గ్రా. తుల్యాంకం విద్యుద్విశ్లేష్యం ఉన్న ద్రావణం ఘనపరిమాణం = 100,00 c.c.

($\frac{1}{100}$ గ్రా. తుల్యాంకం 1000 c.c.లో ఉంది కనుక, 1 గ్రా. తుల్యాంకమున్న ఘనపరిమాణం 100 × 1000 = 100,000) తుల్యాంక వాహకత = k x V (V = 1 గ్రా. తుల్యాంకమున్న ఘనపరిమాణం c.c.లలో ; k = విశిష్ట వాహకత)

తుల్యాంకవాహకత $\Lambda = 4.19 \times 10^{-3} \times 100,000 = 419$ ఓమ్$^{-1}$.సెం.మీ.^{2}.

3. సోడియం ఎసిటేట్, హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లం, సోడియం క్లోరైడ్‌ల తుల్యాంక వాహకతలు అనంత విలీనత వద్ద 25^oC వరసగా 91.0, 426.16, 126.45 ఓమ్$^{-1}$ సెం.మీ^{2}. ఎసిటిక్ ఆమ్లం తుల్యాంక వాహకతను అనం విలీనత వద్ద లెక్క కట్టండి.

$$\Lambda_0 CH_3COOH = \Lambda_0 CH_3COONa + \Lambda_0 HCl - \Lambda_0 NaCl$$

$$= 91.0 + 426.16 - 126.45 = 390.71 \text{ ఓమ్}^{-1} \text{ సెం.మీ}^2.$$

4.11 సారాంశం

విద్యుత్తు మరియు ద్రవ్యరాశి అంతః చర్యల అధ్యయనమే విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రం. ఫారడే నియమాలు ప్రసారం చేసిన విద్యుత్తు పరిమాణం మరియు నిక్షిప్తమైన పదార్థాల భారాల మధ్య గల పరిమాణాత్మక సంబంధాన్ని తెలుపుతాయి. ఈ భాగంలో విద్యుద్విశ్లేషక విఘటన సిద్ధాంతం మరియు విద్యుద్విశ్లేషణ వివరించబడినవి. విద్యుత్తును తమగుండా ప్రసరింపనిస్తూ రసాయన చర్యలకు లోనగు పదార్థాలనే విద్యుద్విశ్లేష్యాలంటారు. నీటిలో సాపేక్షంగా ఎక్కువగా విఘటనపొందు పదార్థాలను బలమైన విద్యుద్విశ్లేష్యాలని, తక్కువగా విఘటనపొందు పదార్థాలను బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాలని అంటారు.

సజలీకరణతో అన్ని రకాల ఎలక్ట్రోలైట్‌ల విశిష్ట వాహకతలు తగ్గుతాయి. తుల్యవాహకతలు పెరుగుతాయి. బలమైన ఎలక్ట్రోలైట్‌ల అనంత విలీన తుల్య వాహకతలను కోల్‌రాష్ నియమ అనువర్తన ద్వారా గణించవచ్చు.

4.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ఒక్కొక్క దానికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1) ఫారడె విద్యుద్విశ్లేషణ నియమాన్ని పేర్కొనండి?
2) కోల్‌రాష్ అయాన్‌ల చలన శీలత నియమాన్ని పేర్కొని, వివరించండి?
3) తుల్యాంక వాహకత, విశిష్ట వాహకత, ద్రావణం గాఢతల మధ్య సంబంధాన్ని వ్యుత్పన్నం చెయ్యండి.
4) వాహకతను ఘటం స్థిరాంకాన్ని ఎలా నిర్ణయిస్తారు ?
5) కోల్‌రాష్ నియమం అనువర్తనాలను చర్చించండి.

II. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1) వాహకత, విశిష్ట వాహకత, ఘటస్థిరాంకం, తుల్యాంక వాహకత, మోలార్ వాహకత అనే పదాలను వివరించండి. వాటి మధ్య పరస్ప సంబంధాలను వ్యుత్పన్నం చేయండి.
2) విద్యుద్విశ్లేష్యం యొక్క తుల్యాంక వాహకతను ప్రయోగశాలలో ఎలా నిర్ణయిస్తారో చేయండి.
3) గాఢతతో తుల్యాంక వాహకత మార్పును చర్చించండి.

Dr. BRAOU LIBRARY
Acc. No: T-3414
Class No: 540 RAS

4.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఏ పదార్థాలైతే ద్రవస్థితిలోగాని, జల ద్రావణ స్థితిలో గాని విద్యుత్తును తమ గుండా ప్రసరింపనిస్తాయో వాటినే విద్యుద్విశ్లేష్యాలు అంటారు.

2. ఒక విద్యుత్ ఘట విద్యుద్వారాల మధ్యదూరము (l) మరియు అడ్డుకోత వైశాల్యం (a) మధ్య గల నిష్పత్తినే ఆ ఘట స్థిరాంకమంటారు.

రచయిత : డా॥ కె. లక్ష్మీనారాయణ.

అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

BRAOU

భాగం – 5 : గాల్వానిక్ ఘటాలు, విద్యుచ్ఛాలక బలం

విషయక్రమం

5.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
5.2 పరిచయం
5.3 గాల్వానిక్ లేదా వోల్టాయిక్ ఘటాలు
5.4 ఉత్క్రమణీయ, అనుత్క్రమణీయ ఘటాలు
5.5 ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లు
5.6 విద్యుచ్ఛాలక బలం, దాన్ని కొలవడం
5.7 ప్రమాణ ఘటం
5.8 స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు – విద్యుత్ శక్తి
5.9 ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్
5.10 ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్
5.11 ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ యొక్క గుర్తు ఆచారం
5.12 ద్వితీయ ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్‌లు
5.13 సారాంశం
5.14 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
5.15 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

5.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

గాల్వానిక్ ఘటాలలో ఎలా రసాయన శక్తి విద్యుచ్ఛక్తిగా మార్చబడుతుందో తెలుసుకోవడం. విద్యుచ్ఛాలక బలం, రసాయనచర్య విస్తృతి, ఉష్ణ గతిక ప్రమేయాల మధ్య సంబంధాన్ని వ్యుత్పన్నం చేయడం.

B R A O U

ఈ భాగంను చదివి అవగాహన చేసుకొని గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు :

- గాల్వానిక్ లేక వోల్టాయిక్ ఘటాలను గుర్తించి, విద్యుద్విశ్లేష్య ద్రావణంలో ముంచిన రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌లు వాటిలో ఉంటాయని తెలుసుకోవాలి. ఘట చర్య ఆధారంగా ఘటాలను ఉత్క్రమణీయ, అనుత్క్రమణీయ అని వర్గీకరిస్తారు.
- ఘటాల విద్యుచ్ఛాలక బలాన్ని వివరించి దాని కొలవడం (పొగెన్‌డార్ఫ్ ప్రతికరణ పద్ధతి)
- విద్యుచ్ఛక్తి రసాయన చర్య స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పుల మధ్య సంబంధం.
- ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌ల చిహ్నం సాంప్రదాయం
- ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్, గౌణ ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్‌లు – కెలోమెల్, సిల్వర్-సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలెక్ట్రోడ్‌ల వర్ణన.

5.2 పరిచయం

విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రంలో విద్యుత్ రసాయన మార్పులతో సంబంధమున్న రెండు పరిస్థితులు మనకెదురవుతాయి.

i) ఒక పరిస్థితిలో EMF అనువర్తనం వల్ల (విద్యుత్ ప్రవహించటం) రసాయన మార్పులు జరుగుతాయి. అనువర్తిత వోల్టేజ్ వల్ల రసాయన మార్పు జరిగే అటువంటి ప్రక్రియను విద్యుద్విశ్లేషణ (electrolysis) అంటారు.

ii) రసాయన మార్పులు విద్యుత్ శక్తిని ఉత్పత్తి చేయడంలో తోడ్పడే పరిస్థితులు, అటువంటి మార్పులు రసాయన ఘటాలలో (Chemical Cells) జరుగుతాయి.

ఈ రెండు పరిస్థితులలో దేనికైనా రెండు లోహపు కడ్డీలు ముంచిన కనీసం ఒక విద్యుద్విశ్లేష్య ద్రావణం కావాలి. అటువంటి అమరికను ఘటం (Cell) అంటారు. ఘటాలు రెండు రకాలు : (a) ప్రాథమిక ఘటాలు (Primary Cells), (b) ద్వితీయ ఘటాలు (Secondary Cells).

(a) **ప్రాథమిక ఘటాలు :** ఒక రసాయన చర్య వల్ల ప్రత్యక్షంగా విద్యుత్ శక్తిని ఉత్పత్తిచేసే ఘటాలు. వోల్టాయిక్, గాల్వనిక్ ఘటాలను ప్రాథమిక ఘటాలుగా పరిగణిస్తారు.

(b) **ద్వితీయ ఘటాలు :** వాని ద్వారా అంతకుముందు బాహ్య EMF మూలం సహాయంతో విద్యుత్ ప్రవాహం పంపి విద్యుత్ శక్తిని (ప్రవాహం) ఉత్పాదించే ఘటం. మొదటి ప్రక్రియలో (ఆవేశ ప్రక్రియ) విద్యుత్ శక్తి తిరిగి రసాయన శక్తిగా మార్చబడుతుంది. ఈ రసాయన శక్తి రెండో ప్రక్రియలో (ఉత్సర్గప్రక్రియ) విద్యుత్ శక్తిగా మార్చబడుతుంది. ఈ విధంగా రెండో ప్రక్రియలో అది విద్యుత్ ప్రవాహ మూలంగా పని చేస్తుంది. అన్ని లెడ్ ఎక్యుమిలేటర్లు, బ్యాటరీలు ద్వితీయ ఘటాలకు ఉదాహరణలు.

5.3 గాల్వానిక్ లేదా వోల్టాయిక్ ఘటాలు (ప్రాథమిక ఘటాలు)

గాల్వానిక్ లేదా వోల్టాయిక్ ఘటంలో ప్రధానంగా రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌లుంటాయి. వీటిని ఒక వాహక పదార్థంతో కలిపితే (ఉదాహరణకు లోహపు తీగతో) విద్యుత్ ప్రవాహం దాని ద్వారా ప్రవహిస్తుంది. ఒక్కొక్క ఎలక్ట్రోడ్‌లో సాధారణంగా ఒక ఎలక్ట్రానిక్ వాహకం (లోహపు కడ్డీ), ఒక విద్యుద్విశ్లేష్య వాహకం (రసాయన పదార్థం) ఒక దానితో ఒకటి సంపర్కం కలిగి ఉంటాయి. లోహానికి, ద్రావణానికి మధ్య వేర్పాటు ఉపరితలం వద్ద ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ ఏర్పడుతుంది. ఘటంలో ఏ ఇతర పొటెన్షియల్ లేక పోతే ఘటం విద్యుచ్చాలక బలం (EMF) రెండు ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌ల (బీజీయ) మొత్తానికి సమానంగా తీసుకుంటారు. వోల్టాయిక్ ఘటం పనిచేసేటప్పుడు ప్రతి ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద ఒక రసాయన చర్య జరుగుతుంది. ఈ చర్య యొక్క స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు ఘటం విద్యుత్ శక్తిని సమకూరుస్తుంది. ఘటంలో జరిగే ప్రక్రియలన్నిటినీ మనం పరిగణలోకి తీసుకుంటే సాధారణంగా మొత్తం మీద ఒక నికర రసాయన చర్య (Net Chemical Rection) ఉంటుంది. అటువంటి ఘటాన్ని రసాయన ఘటం అంటారు. ఇతర రకాల ఘటాలలో ఒక ఎలెక్ట్రోడ్ వద్ద జరిగే చర్య రెండో దాని వద్ద ఖచ్చితంగా ఉత్క్రమణం చెందించబడుతుంది. కాని రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద ఇందుకు సంబంధించిన ఏదో ఒక చర్యాజనకం గాఢతలో వ్యత్యాసం వుంటుంది. ఈ కారణంగా స్వేచ్ఛాశక్తిలో నికరమార్పు వుంటుంది. అటువంటి రకం ఘటాలను గాఢత ఘటాలు (Concentration Cells) అంటారు. ఈ ఉదాహరణలలో, అధిక గాఢత నుంచి అల్ప గాఢతకు పదార్థం బదిలీ కావడంలో కలిగే స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు విద్యుత్ శక్తి ఉత్పాదనకు కారణం అవుతుంది.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : గాల్వానిక్ మరియు విద్యుద్విశ్లేషక ఘటాల మధ్య గల తేడా ఏమి ?

5.4 ఉత్క్రమణీయ, అనుత్క్రమణీయ ఘటాలు

ఘటాలను i) ఉత్క్రమణీయ (Reversible), ii) అనుత్క్రమణీయ (Irreversible) ఘటాలు అని వర్గీకరించవచ్చు. రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌లను ఒక వాహకంతో కలిపితే గాని నికర విద్యుత్ ప్రవాహం లేని ఘటాలు మొదటి రకానికి చెందుతాయి. వీటిని ఉత్క్రమణీయ ఘటాలు అంటారు. అటువంటి ఘటాలలో రసాయన చర్యలు ఎంతవరకు జరుగుతాయనే విషయం ఫారడే నియమాల ప్రకారం వుంటుంది. అంటే రసాయన చర్య పరిమాణం, ప్రవహిస్తున్న విద్యుత్ పరిమాణానికి అనుపాతంలో ఉంటుంది. ఘటంలో నికర విద్యుత్ ప్రవహించనప్పటికీ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద రసాయన చర్య జరిగితే అటువంటి రకం ఘటాన్ని అనుత్క్రమణీయ ఘటం అంటారు. ఈ రెండు రకాల ఘటాలకు ఉదాహరణలు కింద ఇవ్వబడ్డాయి.

డేనియల్ ఘటమనే మొదటి రకం ఘటంలో జింక్ సల్ఫేట్ ద్రావణంలో ముంచిన జింక్ ఎలక్ట్రోడ్, కాపర్ సల్ఫేట్ ద్రావణంలో ముంచిన కాపర్ ఎలక్ట్రోడ్ ఉంటాయి. ఈ రెండు ద్రావణాలు సాధారణంగా ఒక సరంధ్ర విభాజకం చేత వేరు చేయబడతాయి. ఎలక్ట్రోడ్‌లను కలిపి, విద్యుత్‌ను ప్రవహించ చేసే వరకు లోహాలలో ఏ ఒక్కటి చర్యకు గురికాబడదు. ఈ ఘటం ఉత్క్రమణీయ ఘటానికి ఉదాహరణ.

BRAOU

రెండో రకం ఘటంలో జింక్, కాపర్ ఎలక్ట్రోడ్‌లు సజల సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో ముంచబడతాయి. విద్యుత్ ప్రవహించక పోయినా జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ ఆమ్లంతో అయత్నకృతంగా చర్య జరుపుతుంది. అయత్నకృత చర్య జరిగే ఇటువంటి రకం ఘటాలు అనుత్క్రమణీయ ఘటాలకు ఉదాహరణలు.

గాల్వానిక్ ఘటం రసాయన ఉత్పత్తి చేసే విద్యుత్ శక్తిని ఘటంలో జరిగే ప్రక్రియకు సంబంధితం చేయడం అవసరం. ఘటం ఉష్ణ గతిక శాస్త్ర రీత్యా ఉత్క్రమణీయంగా ప్రవర్తించినప్పుడు మాత్రమే ఇది సాధ్యమవుతుంది. ఉత్క్రమణీయ ఘటం కింది షరతులను సంతృప్తి పరచాలి.

i) ఘటం EMFకి ఖచ్చితంగా పరిమాణంలో సమానమైన వోల్టేజి (EMF) గల బాహ్య మూలానికి ఘటం కలపబడితే ఘటంలో రసాయన లేదా ఏ ఇతర మార్పు జరగకూడదు.

ii) బాహ్యమూలం EMFని కొద్దిగా తగ్గిస్తే విద్యుత్, ఘటం నుంచి మూలంలోకి ప్రవహించాలి. విద్యుత్తు పరిమాణానికి అనుపాతంలో ఉన్న రసాయన లేదా ఇతర మార్పు జరగాలి.

iii) బాహ్య మూలం EMFను కొద్దిగా పెంచితే, విద్యుత్తు బాహ్య మూలం నుంచి ఘటంలోకి [(ii)లో గమనించిన దానికి వ్యతిరేక దిశలో] ప్రవహించాలి. ఘటంలో జరిగే ప్రక్రియ [(ii)లో గమనించిన దానికి] వ్యతిరేకంగా ఉండాలి.

పైన పేర్కొన్న డేనియల్ ఘటం ఈ షరతులను సంతృప్తి పరుస్తుంది. కనక అది ఉత్క్రమణీయ ఘటం. వ్యవస్థ ఎప్పుడూ దాదాపు సమతా స్థితి వద్ద ఉండేటట్లుగా ప్రవహించే విద్యుత్ ప్రవాహాలు అనంత సూక్ష్మంగా లేదా అతి తక్కువగా ఉన్నప్పుడు మాత్రమే గాల్వానిక్ ఘటాలు ఉత్క్రమణీయంగా ప్రవర్తిస్తాయి అని గమనించాలి.

5.5 ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లు

ఉత్క్రమణీయ ఘటం యొక్క ఎలక్ట్రోడ్‌లను ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లు అంటారు. మూడు ముఖ్య రకాల ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లున్నాయి :

i) మొదటి రకం ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లో ఒక లోహం గాని అలోహం గాని దాని అయాన్‌లు కల ద్రావణంతో సంపర్కంలో ఉంటుంది. జింక్ అయాన్‌ల సంపర్కంలో జింక్, కాపర్ అయాన్‌ల సంపర్కంతో కాపర్, హైడ్రోజన్ అయాన్‌లతో సంపర్కంలో హైడ్రోజన్ వాయువు, హైడ్రాక్సిల్ అయాన్‌లతో సంపర్కంలో ఆక్సిజన్ వాయువు, క్లోరైడ్ అయాన్‌లతో సంపర్కంలో క్లోరిన్ వాయువు కొన్ని ఉదాహరణలు. అలోహ, వాయువు ఎలక్ట్రోడ్‌ల విషయంలో విద్యుత్ స్పర్శలకు ప్లాటినం గాని రసాయన చర్యకు లోబడని ఏ ఇతర లోహం గాని సాధారణంగా ఉపయోగిస్తారు. ఈ ఉదాహరణలలో లోహం త్వరగా వాయువులతో సమతాస్థితిలోకి వస్తుంది.

మొదటి రకం ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లలో జరిగే చర్యలను కింది విధంగా రాయవచ్చు. ఎలక్ట్రోడ్ పదార్థం లోహం (M) అయితే చర్యను కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$M \rightleftharpoons M^+ + e$$

ఇక్కడ M^+ లోహం యొక్క అనురూప అయాన్‌ను, e ఎలక్ట్రాన్‌ను సూచిస్తాయి. అలోహ ఎలక్ట్రోడ్‌ల విషయంలో చర్యను కింది ఉదాహరణలతో సూచించవచ్చు.

$$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2\,\bar{O}H$$

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$$

హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ విషయంలో చర్య లోహ అయాన్ ఎలక్ట్రోడ్‌ను పోలి ఉంటుంది. ఎందుకంటే హైడ్రోజన్ ధన అయాన్‌ను ఇస్తుంది. అంటే,

$$\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$$

ii) రెండో రకం ఎలక్ట్రోడ్‌లలో ఒక లోహం, ఈ లోహం యొక్క తక్కువగా ద్రావణీయమైన లవణం, అదే లవణం యొక్క ఆనయాన్ కల ద్రావణీయ లవణం ద్రావణంతో సంపర్కంలో ఉంటాయి. ఈ రకానికి ఒక ఉదాహరణ, సిల్వర్ - సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలక్ట్రోడ్, ఇది KCl, HCl వంటి ద్రావణీయ క్లోరైడ్ ద్రావణంతో సంపర్కంలో ఉంటుంది. ఎలక్ట్రోడ్ చర్యను కింది విధంగా రాయవచ్చు :

$$AgCl (s) + (e) \rightleftharpoons Ag (s) + Cl^-$$

పై చర్య క్లోరిన్ వాయువు ఎలెక్ట్రోడ్ చర్యకు దాదాపు తుల్యమైనది.

$$\frac{1}{2} Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^-$$

కాని సిల్వర్ క్లోరైడ్‌ను క్లోరిన్ యొక్క మూలంగా భావించవచ్చు.

నిజానికి సిల్వర్ సిల్వర్–క్లోరైడ్ ఎలక్ట్రోడ్ ఉష్ణగతికంగా క్లోరిన్ ఎలక్ట్రోడ్‌కి తుల్యంగా ఉంటుంది. అయితే ప్రయోగ ఉష్ణోగ్రత వద్ద సిల్వర్, క్లోరిన్‌లుగా సిల్వర్ క్లోరైడ్ వియోజనం చెందే పీడనానికి తుల్యమైన పీడనం వద్ద క్లోరిన్ ఉండాలి. రెండో రకం ఎలక్ట్రోడ్‌లకు ఇతర ఉదాహరణలు :

i) Hg, Hg_2Cl_2 (s), KCl ద్రావణం

ii) Ag, AgBr (s), HBr ద్రావణం.

ఈ రకం ఎలక్ట్రోడ్‌లు విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రంలో చాలా విలువైనవి. ఎందుకంటే క్లోరైడ్, బ్రోమైడ్, సల్ఫేట్, ఆక్సలేట్ వంటి యానయాన్‌ల విషయంలో ఉత్క్రమణీయమైన ఎలక్ట్రోడ్‌లను సులువుగా ఏర్పాటు చేయడానికి అవి వీలు కల్పిస్తాయి.

iii) మూడో రకం ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లో రసాయన చర్యకు లోబడని లోహం ఎలక్ట్రోడ్‌గా ఉంటుంది. ప్లాటినం లేదా గోల్డ్ యిటువంటి లోహాలకు ఉదాహరణలు. అవి ఆక్సీకరణ-క్షయకరణ వ్యవస్థకు చెందిన ఆక్సీకరణ, క్షయకరణ చెందిన అయాన్‌లు లేదా అణువులు ఉన్న ద్రావణంలో మునిగి ఉంటాయి.

Sn^{4+}, Sn^{2+}

Fe^{3+}, Fe^{2+}

$Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$

రసాయన చర్యకు లోబడని లోహం ఎలక్ట్రోడ్ వాహకంగా పని చేస్తుంది. ఆక్సీకరణ, క్షయకరణ చెందిన స్థితులు ఎప్పుడూ అయానికం కానక్కర లేదు. ఉదాహరణకు, హైడ్రోజన్ అయాన్‌ల సమక్షంలో క్వినోన్ (Quinone) ఆక్సీకరణ చెందిన రూపం కాగా హైడ్రోక్వినోన్ (Hydroquinone)ను క్షయకరణ చెందిన రూపం అవుతుంది. ఇది కూడా మూడో రకం ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది. ఈ ఎలక్ట్రోడ్‌లను ఆక్సీకరణ-క్షయకరణ ఎలక్ట్రోడ్‌లు అంటారు. ఈ ఎలక్ట్రోడ్‌లను కింది విధంగా సూచిస్తారు.

B R A O U

a) $Pt / Sn^{4+}, Sn^{2+}$

b) $Pt / Fe^{3+}, Fe^{2+}$

చర్యలు కింది విధంగా ఇస్తారు.

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

ఎలక్ట్రోడ్ ఉత్క్రమణీయంగా ప్రవర్తించడం కోసం, వ్యవస్థలో ఆక్సీకరణ, క్షయకరణం చెందిన స్థితులు రెండూ ఉండడం అవసరం.

ఉత్క్రమణీయ ఎలెక్ట్రోడ్‌లో ఎప్పుడూ ఆక్సీకరణ, క్షయకరణ స్థితులు ఉంటాయి కనక, (ఇక్కడ ఆక్సీకరణం చెందిన, క్షయకరణం చెందిన అనే పదాలు అత్యంత విస్తృతార్థంలో వాడడం జరిగింది) ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద జరిగే చర్యలన్నిటినీ, అత్యంత సాధారణ అర్థంలో ఆక్సీకరణ క్షయకరణ చర్యగా పరిగణించవచ్చు. కనక ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద చర్యను సాధారణ రూపంలో రాయవచ్చు.

క్షయకరణం చెందిన రూపం $\rightleftharpoons$ ఆక్సీకరణం చెందిన రూపం + ne.

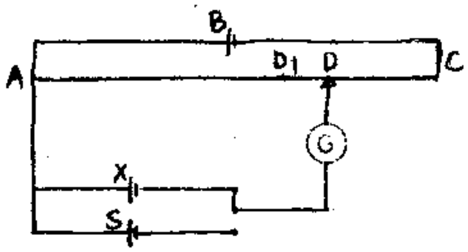
ఇక్కడ, n = ఆక్సీకరణం చెందిన, క్షయకరణం చెందిన రూపాల మధ్య ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యలో వ్యత్యాసం.

5.6 విద్యుచ్ఛాలక బలం (EMF), దాన్ని కొలవడం

రెండు బిందువులకు మధ్య పొటెన్షియల్ వ్యత్యాసం ఉంటే గాని విద్యుత్తు ఒక బిందువు నుంచి ఇంకోదానికి ప్రవహించలేదు. కనక గాల్వానిక్ ఘటంలో ఒక ఎలక్ట్రోడ్ నుంచి ఇంకోదానికి విద్యుత్ ప్రవాహం ఆ రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌లకు భిన్న పొటెన్షియల్‌లు ఉన్నాయని సూచిస్తుంది. ఒక ఎలక్ట్రోడ్ నుంచి ఇంకోదానికి విద్యుత్ ప్రవాహాన్ని కలిగించే వ్యత్యాసాన్ని విద్యుచ్ఛాలక బలం (EMF) అంటారు. లోగడ చెప్పినట్లుగా ఒక ఘటం EMF రెండు ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ బీజీయ మొత్తానికి (algebraic sum) సమానం. అయితే ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌ను లెక్కలోకి తీసుకోవాలి.

ఘటం అంత్యములను వోల్టామీటర్‌కు కలపడం వల్ల ఘటంEMF ప్రత్యక్షంగా లభించదు. ఎందుకంటే అటువంటి కొంత సమయంలో కొంత విద్యుత్తు ఘటం నుంచి వోల్ట్ మీటర్ చే లాగబడుతుంది. ఈ కారణంగా ఘటంలో కొంత వరకు రసాయన చర్య జరుగుతుంది. దీని వల్ల విద్యుద్విశ్లేష్యాల గాఢతలో మార్పు జరుగుతుంది. దీని వల్ల పొటెన్షియల్‌లో కూడా మార్పు వస్తుంది. విద్యుత్ ప్రవహించడంతో EMFలో కొంత భాగం ఘటం అంతర నిరోధాన్ని అధిగమించడానికి వినియోగించబడుతుంది. ఈ రెండు కారణాల వల్ల వోల్ట్ మీటర్ సూచించిన వోల్టేజ్, ఘటం EMFని సరిగ్గా సూచించదు.

ఈ సమస్యను అధిగమించడానికి పొగెన్‌డార్ఫ్ ప్రతికరణ పద్ధతిని (Poggendorff Compensation Method) ఉపయోగిస్తారు. ఈ పద్ధతిలో ఘటం EMFను 'విస్తృత వలయం' పరిస్థితులలో అంటే ఘటం విద్యుత్‌ను ఉత్పత్తి చేయని పరిస్థితులలో కొలుస్తారు. లోగడ పేర్కొన్నట్టు ఘటం అనంత సూక్ష్మంగా తక్కువ విద్యుత్తును ఉత్పత్తి చేస్తున్నప్పుడు మాత్రమే ఘటం ఉత్క్రమణీయంగా ప్రవర్తిస్తుంది. కనక ఉత్క్రమణీయ ఘటం EMF నిర్ణయించడానికి విస్తృత వలయం పద్ధతి ఉపయోగం ఆదర్శవంతమైంది.



పటం 5.1 EMFను కొలవడం.

గాల్వానిక్ ఘటాల EMFను కొలవడానికి ఉపయోగించే పరికరాన్ని పొటెన్షియో మీటర్ అంటారు. ప్రయోగం ఏర్పాటు పటం 5.1లో ఇవ్వబడింది. దానిలో ఒక సంచాయక ఘటం (Storage Battery)'B' ఉంటుంది. దీని EMF స్థిరంగా ఉంటుంది. ఇది, కొలవవలసిన ఘటం EMF కన్నా చాలా ఎక్కువ ఉంటుంది.

దీనిని అధిక నిరోధకమున్న (తీగె) వాహకం AC యొక్క కొనలకు కలుపుతారు. EMF కొలవబడుతున్న ఘటం X, గాల్వానామీటర్ G ద్వారా జారే జాకీ Dకి కలపబడుతుంది. దీన్ని AC వెంబడి కదల్చవచ్చు. గాల్వానామీటర్ ద్వారా విద్యుత్ ప్రవహించకుండా ఉండే స్థానాన్ని Dని గాల్వానా మీటర్ సహాయంతో కనుక్కుంటారు. అంటే గాల్వానామీటరు సూచిక కదలకూడదు. A, Dల మధ్య పొటెన్షియల్ భేదం X యొక్క EMF చేత ఖచ్చితంగా వ్యతికరణం చేయబడుతుంది. X యొక్క EMF అంటే Ex. ఘటం X స్థానంలో ఖచ్చితంగా తెలిసిన EMF (Es) కల ప్రమాణ ఘటం Sను ఉంచుతారు. సంతులన బిందువు (D_1) సమీపించే వరకు జారే జాకీను మళ్ళీ సర్దుబాటు చేస్తారు. A,Dల మధ్య పొటెన్షియల్ భేదం Esకి సమానం. వాహకం AB ఏక రూపకమని అనుకోవడం వల్ల, కింది సమీకరణలు రాయవచ్చు.

$$\frac{Ex}{Es} = \frac{AD}{AD_1} \quad \ldots \quad \ldots \quad (1)$$

$$\therefore \; Ex = Es \times \frac{AD}{AD_1} \quad (2)$$

Es, AD, AD_1 విలువలు తెలుసు కాబట్టి తెలియని Ex విలువను కనుక్కోవచ్చు.

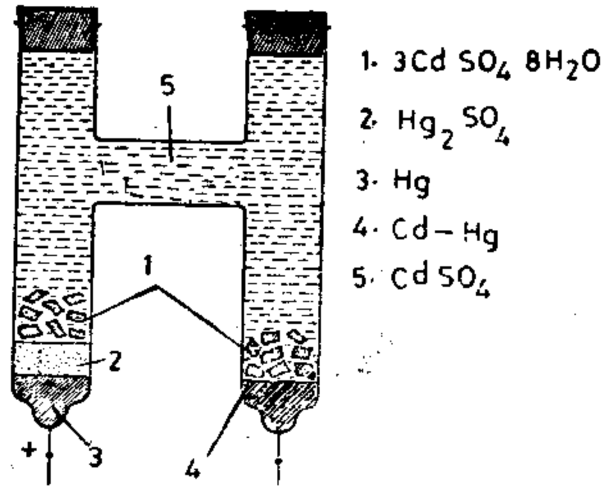
పొటెన్షియో మీటర్ అతి సరళ రూపంలో AC ఒక మీటరు పొడవు, ఘటం EMF 2 వోల్టులు ఉంటుంది. EMF విలువ కట్టడంలో అనురూప దోషం 0.001 వోల్ట్.

5.7 ప్రమాణ ఘటం

EMF కొలవడంలో ఖచ్చితత్వం, ఉపయోగించిన ప్రమాణ ఘటం (S) ఖచ్చితత్వం మీద ఆధార పడుతుంది. ఇందుకోసం ఇప్పుడు విస్తారంగా ఉపయోగిస్తున్న ప్రమాణ ఘటం వెస్టన్ ప్రమాణ ఘటం. ఈ ఘటం అభిలక్షణాలు : i) అధిక పునరుత్పాదకత స్వభావం, ii) ఎక్కువ కాలావధులలో దాని EMF స్థిరంగా ఉండటం, iii) తక్కువ ఉష్ణోగ్రత గుణకం కలిగి ఉండటం. ఉపయోగంలో ఉన్నప్పుడు EMF స్థిరత్వాన్ని నిలబెట్టుకోవడానికి, ఘటం నుంచి చాలా తక్కువ విద్యుత్తులను మాత్రమే తీస్తారు. నిజానికి పొటెన్షియో మీటర్‌ను సరిగా పని చేయిస్తే ఇలాగే చేయాలి. ఘటం యొక్క ఒక ఎలక్ట్రోడ్ సంతృప్త కాడ్మియం సల్ఫేట్ ద్రావణంలో ఉంచిన 12.5% కాడ్మియం అమాల్గమ్ ($3\,Cd\,SO_4 . 8H_2O$). రెండో ఎలక్ట్రోడ్ అదే కాడ్మియం సల్ఫేట్ ద్రావణంలో ఉంచిన మెర్క్యురీ, ఘన మెర్క్యురస్ సల్ఫేట్‌తో ఏర్పడుతుంది. ఘటాన్ని కింది విధంగా సూచిస్తారు.

12.5% Cd(Hg) / $3CdSO_4$ $8H_2O$, Hg_2SO_4 (s)/Hg సంతృప్త ద్రావణం సాధారణంగా వెస్టన్ కాడ్మియం ప్రమాణ ఘటాన్ని (Weston Cadmium Standard Cell) H-ఆకారపు గొట్టంతో పటం 5.2లో చూపినట్లుగా అమరుస్తారు.

B R A O U



పటం 5.2 వెస్టన్ కాడ్మియం ఘటం

కుడిచేతి వైపు భాగంలో కాడ్మియం అమాల్గం, ఎడమ వైపు భాగంలో మెర్క్యూరి ఉంటాయి. అమాల్గంను $3CdSO_4 . 8H_2O$ స్ఫటికాలు కప్పుతాయి. మెర్క్యూరీ-మెర్క్యూరస్ సల్ఫేట్, $3CdSO_4 . 8H_2O$ స్ఫటికాలతో-కప్పి ఉంటుంది. మొత్తం ఘటం సంతృప్త కాడ్మియం సల్ఫేట్ ద్రావణంతో నింపబడుతుంది. వెస్టన్ కాడ్మియం ఘటం EMF 20^oC వద్ద 1.018636 (అంతర్జాతీయ) వోల్ట్‌లు, దాని ఉష్ణోగ్రత గుణకం 4×10^{-5} వోల్ట్ ఉంటాయి. (ఉష్ణోగ్రతలో ప్రతి డిగ్రీ పెరుగుదలకు EMF లో ఈ మొత్తం తగ్గుతుంది). మామూలు ప్రయోజనాలకు అసంతృప్త వెస్టన్ ఘటాన్ని ఉపయోగిస్తారు. ఇందులో 4^oC వద్ద సంతృప్తమైన కాడ్మియం సల్ఫేట్ ద్రావణాన్ని ఉపయోగిస్తారు. మామూలు ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఈ ద్రావణం అసంతృప్తమవుతుంది. ఉష్ణోగ్రత గుణకం నిర్లక్ష్యం చేయదగినంత తక్కువ. కాని దాని EMF 1.0186 వోల్ట్‌కి సమానంగా తీసుకోవచ్చు.

5.8 స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు (ΔG) – విద్యుత్ శక్తి

BRAOU

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర రెండో నియమం ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలకు అనువర్తనీయం. ఇక్కడ అధ్యయనం ఉత్క్రమణీయ ఘటాలకు సంబంధించింది కనక, ఈ ఫలితాలకు ఉష్ణ గతిక శాస్త్రాన్ని వర్తింపచేయడం సాధ్యమవుతుంది. వోల్టాయిక్ ఘటం EMF, E వోల్ట్‌లు దానిలో జరిగే ప్రక్రియతో బాటు n ఫారడేలు (n F కూలుంబ్‌లు) (ఇక్కడ F = 96500 కూలుంబ్‌లను సూచిస్తుంది.) ప్రవహించడం జరిగితే ఘటంలోని వ్యవస్థ చేసిన పని nFE వోల్ట్ కూలుంబ్‌లు లేదా జౌల్స్ అవుతుంది. ఘటం ఉత్క్రమణీయమైనదైతే ఈ పని గరిష్ఠ పనిని సూచిస్తుంది. దీనిని ఘట చర్యతో పాటు జరిగే స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పుకు (ΔG) సమానంగా తీసుకోవచ్చు. కనక కింది సమీకరణం వస్తుంది.

$$\Delta G = -nFE \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

ఇక్కడ ΔG = పరిగణనలో ఉన్న ఘటంలో జరిగే ప్రక్రియకు స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు. **గిబ్స్-హెల్మ్ హోల్ట్జ్** సమీకరణం ప్రకారం

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \ldots \quad (4)$$

ఇక్కడ ΔH = చర్యకు ఉష్ణాంశం మార్పు సమీకరణంలో ΔGకి బదులుగా-nFEని ప్రవేశ పెడితే ఫలితం ।

$$-nFE = \Delta H - nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \ldots \quad (5)$$

$$\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad \ldots \quad (6)$$

$$= -nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right] \quad \ldots \quad (7)$$

ఉత్క్రమణీయ ఘటం యొక్క EMF, దాని ఉష్ణోగ్రత గుణకం (dE/dT) స్థిర పీడనం వద్ద తెలిస్తే ఘటంలో జరిగే చర్య ఉష్ణ మార్పు (ΔH) విలువను కనుక్కోవడం సాధ్యమని ఈ సమీకరణం నుంచి తెలుస్తుంది.

అంతే కాకుండా $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ఉష్ణ గతిక శాస్త్రం నుంచి) కనక E, dE ల పై కొలతలను ప్రక్రియ యొక్క ఎన్ట్రోపీ మార్పు ΔS ను లెక్క కట్టడానికి కూడా ఉపయోగించవచ్చు.

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad \ldots \quad \ldots \quad (8)$$ అని సూచించవచ్చు.

5.9 ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్

ఒక ఉత్క్రమణీయ ఘటంలో జరిగే చర్యను కింది సమీకరణం సూచిస్తుందనుకోండి.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

ఈ ప్రక్రియతో బాటు కలిగే స్వేచ్ఛాశక్తిలో మార్పును $-\Delta G$ వాన్ట్‌హాఫ్ చర్య సమోష్ణ రేఖ ఇస్తుంది.

$$-\Delta G = -\Delta G^0 + RT\,ln\,Qn \quad \ldots \quad \ldots \quad (9)$$

ఇక్కడ $-\Delta G^0$, అన్ని చర్యా జనకాలు, అన్ని ఉత్పన్నాలు ప్రమాణ స్థితులలో ఉన్నప్పుడు ప్రక్రియతో బాటు జరిగే స్వేచ్ఛాశక్తిలో తగ్గుదల. Qn = ఇచ్చిన ఏ దశ వద్దనైనా ఉత్పన్నాల, చర్యా జనకాల క్రియాశీలతల చర్యా కోషంట్ Qn విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$-\Delta G = -\Delta G^0 + RT\,ln\,\frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} \quad \ldots \quad \ldots \quad (10)$$

ఇక్కడ a_A, a_B, a_C, a_Dలు ఎక్టివిటీలు. ఘటం EMF, E వోల్ట్‌లు అయితే ఘట చర్యలో n ఫారడేలు అంటే nF కూలుంబ్‌లు ప్రవహిస్తే ఘటం చేసిన విద్యుత్ పని (electrical work) nFE వోల్ట్ కూలుంబ్‌లు లేదా జౌల్స్. ఈ విద్యుత్ శక్తి స్వేచ్ఛాశక్తిలో తగ్గుదలకు సమానమని తెలుసు. పై సమీకరణాన్ని కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$nFE = -\Delta G^0 - RT\,ln\,\frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} \quad \ldots \quad \ldots \quad (11)$$

$$nFE = -nFE^0 + RT\,ln\,\frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} \quad \ldots \quad \ldots \quad (12)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\,ln\,\frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} \quad \ldots \quad \ldots \quad (13)$$

B R A O U

ఇక్కడ E^0 = ఘటం EMF. ఇందులో ఘట చర్య యొక్క ప్రతి ఉత్పన్నం ప్రతి చర్య జనకం యొక్క ఎక్టివిటీ లేదా ఉజ్జాయింపుగా గాఢత ఒకటికి సమానంగా ఉంటుంది. E^0ని ఘటం ప్రమాణ EMF అంటారు. పై సమీకరణాన్ని నెర్నెస్ట్ సమీకరణం అంటారు. ఈ ఎక్టివిటీ పదాలకు బదులుగా గాఢత పదాలను ఉజ్జాయింపుగా వాడితే నెర్నెస్ట్ సమీకరణాన్ని కింది రూపంలో రాయవచ్చు. ఘట చర్యల చర్యాజనకాల, ఉత్పన్నాల గాఢతలు, E^0 తెలిసినప్పుడు EMF ను లెక్కకట్టడానికి ఈ సమీకరణం తోడ్పడుతుంది.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_C \times c_D}{c_A \times c_B} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

ఉత్క్రమణీయ ఘటాలు రెండు ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లతో ఏర్పడతాయని మనకి తెలుసు. మొత్తం ఘట చర్యను, ఘటం EMFను వాటి ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలుగా విడగొట్టవచ్చు. దీనిని కింది ఉదాహరణలతో వివరించవచ్చు.

H_2 / HCl, AgCl (s) / Ag   ఘట చర్య (Cell Reaction)

$$\frac{1}{2} H_2 + AgCl\,(s) \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + Ag\,(s)$$

ఒక ఫారడె విద్యుత్ ప్రవాహానికి నెర్నెస్ట్ సమీకరణం కింది రూపాన్ని తీసుకుంటుంది.

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} \times a_{Cl^-} \times a_{Ag}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}} \times a_{AgCl}} \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలను విడిగా కింది విధంగా రాయవచ్చు.

1) $\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$

2) $AgCl\,(s) + e \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

ఈ రెండు చర్యల ఆధారంగా సమీకరణం 15 ను కింది విధంగా విడగొట్టవచ్చు.

$$E = \left[E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right] + \left[E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}} \right] \quad \ldots \quad (16)$$

$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

$$E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}} \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

ఇక్కడ E_1, E_2 లు ఒంటరి ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌లు. హైడ్రోజన్ ప్రమాణ స్థితి (Standard state) అంటే ఒక అట్మాస్ఫియర్ పీడనం వద్ద వాయువు. సిల్వర్, సిల్వర్ క్లోరైడ్‌లు ఘన స్థితులు. కాబట్టి aH_2, aAg, a AgClల విలువలు ఒకటికి సమానం. కనక సమీకరణాలు 17, 18 కింది విధంగా రాస్తారు.

$$E_1 = E_{H_2/H^+} = E_1^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

$$E_2 = E_{Ag/AgCl} = E_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \ldots \ldots \quad (20)$$

BRAOU

ఇక్కడ E^0 పదాలు; $H_2/H^+ \cdot Ag/AgCl,Cl^-$ ఎలక్ట్రోడ్‌ల ప్రమాణ పొటెన్షియల్‌లు. కాబట్టి పరిగణనలో ఉన్న ఘటంలో ప్రతి ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ వ్యవస్థ ప్రమాణ పొటెన్షియల్ అటుంచి ఒక అయానిక రూపంలో ఉన్న దాని ఎక్టివిటీ మీద మాత్రమే ఆధారపడుతుందని తెలుస్తుంది.

ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌కు సాధారణ సమీకరణాన్ని రాబట్టడానికి ఎలక్ట్రోడ్ చర్యను కింది విధంగా రాయవలసి వుంటుంది.

క్షయకరణ చెందిన స్థితి $\rightleftharpoons$ ఆక్సీకరణ చెందిన స్థితి + ne. ఇక్కడ క్షయకరణ చెందిన స్థితికి, ఆక్సీకరణ స్థితికి మధ్య ఎలక్ట్రాన్‌ల వ్యత్యాసం 'n'. ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ కింది సమీకరణం నుంచి వస్తుంది.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{ఆక్సీకరణ చెందిన స్థితి}}{\text{క్షయకరణ చెందిన స్థితి}} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (21)$$

ఇక్కడ E^0 = ప్రమాణ పొటెన్షియల్

M^{z+} అయాన్‌లతో ఉత్క్రమణీయమైన, (వేలెన్సీ Z^+ అయిన లోహం M నుంచి) ఎలక్ట్రోడ్ ఏర్పడితే ఎలక్ట్రోడ్ చర్యను ఈ విధంగా రాస్తారు.

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + Ze$$

ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌కు సమీకరణం కింది విధంగా రాస్తారు.

$$E = E^0 - \frac{RT}{Z} + F \; l\,n \; \frac{a_{M^{Z+}}}{a_M} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (22)$$

ఇక్కడ a_M, $a_{M^{Z+}}$ వరుసగా ఘనలోహం, M^{z+} అయాన్‌ల ఎక్టివిటీలు M, M^{z+} ద్రావణంలో ఒక దానితో ఒకటి సమతాస్థితిలో ఉంటాయి. ఆచారం ప్రకారం, శుద్ధ లోహంతో ఏర్పడిన ఎలక్ట్రోడ్‌కి ప్రమాణ స్థితి (ప్రమాణ ఎక్టివిటీ)గా తీసుకుంటారు. కాబట్టి a_M బదులు "ఒకటి" ఉంచవచ్చు. అప్పుడు సమీకరణం (22) ని కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$E = E^0 - \frac{RT}{Z^+ \; F} \; l\,n \; aM^{z+} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (23)$$

అలాగే అలోహం Aతో కూడిన ఎలక్ట్రోడ్‌కి, దాని ఆనయాన్‌లు A^{z-}తో ఉత్క్రమణీయమైన దానికి, ఎలక్ట్రోడ్ చర్య కింది విధంగా రాస్తారు.

$$A^{z-} \rightleftharpoons A + Ze$$

ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌కు సమీకరణం

$$E = E^0 - \frac{RT}{Z^- \; F} \; l\,n \; \frac{a_A}{a_{A^{z-}}} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (24)$$

ఇదివరకటి వలెనే A యొక్క ఎక్టివిటీ "ఒకటి" గా తీసుకుంటారు. ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ సమీకరణం కింది విధంగా ఉంటుంది.

BRAOU

$$E = E^0 - \frac{RT}{Z^- F} \ln \frac{1}{a_{A^{z-}}}$$

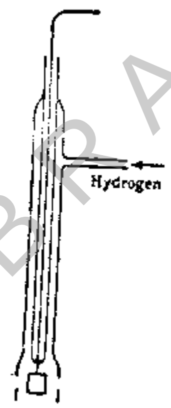
$$E = E^0 + \frac{RT}{Z^- F} \ln a_{A^{z-}} \quad \ldots \quad \ldots \quad (25)$$

ఈ విధంగా ఒక పదార్థం దాని అయాన్‌లతో సంపర్కంలో ఉన్నప్పుడు, ఎలెక్ట్రాన్‌లను కోల్పోవడం లేదా పొందడం ప్రవృత్తి పరిమాణాన్ని ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ అంటారు. ఎలెక్ట్రాన్‌లను కోల్పోయే ప్రవృత్తి అంటే ఆక్సీకరణ చెందే ప్రవృత్తి కనక, ఈ పొటెన్షియల్‌ను ఆక్సీకరణ పొటెన్షియల్ అంటారు. అలాగే ఎలెక్ట్రాన్‌లను పొందే ప్రవృత్తి అంటే క్షయకరణం చెందటం కనక, ఈ పొటెన్షియల్‌ను క్షయకరణ పొటెన్షియల్ అంటారు. క్షయకరణ పొటెన్షియల్ ఆక్సీకరణం పొటెన్షియల్‌కి ఉత్క్రమమని, ఆక్సీకరణ పొటెన్షియల్ క్షయకరణ పొటెన్షియల్ ఉత్క్రమమనీ గమనించాలి.

అవగాహన ప్రశ్న – 2: జింక్ లవణ ద్రావణం నుండి జింకును ఐరన్ ఎందుకు అవక్షేపపరచలేదు ?

5.10 ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్

ఒకే ఒక ఎలక్ట్రోడ్ యొక్క పొటెన్షియల్‌ను ప్రయోగాత్మకంగా నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు. రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌ల మధ్య పొటెన్షియల్ వ్యత్యాసం మాత్రమే, మనం కొలవగలం. రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌లను కలిపి పూర్తి ఘటం ఏర్పరచినప్పుడు ఒక ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ సున్న అని నిర్ణయిస్తే, ఇతర ఎలక్ట్రోడ్‌ల పొటెన్షియల్‌కు సంఖ్యాత్మక విలువలను కేటాయించడం సాధ్యమవుతుంది. ఈ ప్రకారం వాతావరణ పీడనం వద్ద (హైడ్రోజన్‌ను ప్రమాణ ఎక్టివిటీ వద్ద) హైడ్రోజన్ అయాన్‌ల ద్రావణం ద్వారా బుద్బుదీకరించిన (bubbled) ఉత్క్రమణీయ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ విలువను "సున్న" గా తీసుకున్నారు. ఈ ఎలక్ట్రోడ్‌ను **ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్** అంటారు. దీనిని కింది విధంగా సూచిస్తారు.



పటం 5.3 ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్

Pt, H_2 (1 అట్మా.) / $H^+ (a = 1)$

ఇక్కడ, Pt = విద్యుత్ సంపర్కం లభించడానికి ఉపయోగించిన ప్లాటినం, అన్ని ఇతర ఒంటరి ఎలక్ట్రోడ్‌ల పొటెన్షియల్‌ను సాధారణంగా ఈ హైడ్రోజన్ మానం మీద వ్యక్తం చేస్తారు.

ఉదాహరణకు జింక్ సల్ఫేట్ ద్రావణంలో వుంచిన జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ అంటే (Zn / Zn^{++}) కనుక్కోవాలంటే, దాన్ని ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌లతో కలిపి కింది విధంగా ఘటాన్ని నిర్మించాలి.

Zn / Zn^{++} ద్రావణం // $H^+ (a = 1)$ H_2 (1 అట్మా.) Pt.

ఈ ఘటం EMF, (పొటెన్షియో మీటర్‌తో నిర్ణయించినది) జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌కు సమానం. ఎందుకంటే ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ విలువ "సున్న". ఈ ఘటంలో, జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద ఆక్సీకరణం, హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌వద్ద క్షయకరణం, కింది సమీకరణాలు చూపిన విధంగా జరుగుతాయి.

$$Zn\,(s) \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$$

$$2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2\,(g)$$

ఘట నికర చర్య :

$$Zn\,(s) + 2H^{+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2\,(g)$$

5.11 ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ యొక్క "గుర్తు ఆచారం" (Sign Convention)

ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌కి కలిపినప్పుడు ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలో ఆక్సీకరణ చర్య పాత్ర వహిస్తే ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌కి ధన గుర్తు ఇస్తారు. పొటెన్షియల్‌ని స్వచ్ఛందంగా "సున్న"గా తీసుకున్న ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌కి కలిపినప్పుడు ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలో క్షయీకరణ చర్య పాత్ర వహిస్తే ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌కి ఋణ గుర్తు ఇస్తారు. దీనిని కింది ఉదాహరణలతో వివరించవచ్చు.

i) ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌కి కాపర్ ఎలక్ట్రోడ్ కలిపిన ప్పుడు కాపర్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద క్షయకరణం జరుగుతుంది. ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద జరిగే చర్యలను కింది విధంగా రాస్తారు.

హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద $H_2\,(g) \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e$ ఆక్సీకరణం

కాపర్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద $Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu$ క్షయకరణం

కనక పై సాంప్రదాయం ప్రకారం కాపర్ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ ఋణాత్మకంగా తీసుకుంటారు.

అయితే జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌కి కలిపితే జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద ఆక్సీకరణం జరుగుతుంది. ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద జరిగే చర్యలను కింది విధంగా రాస్తారు.

జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద $Zn\,(s) \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$

హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ వద్ద $2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2\,(g)$ (1 అట్మా.)

కాబట్టి జింక్ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ ధనాత్మకంగా తీసుకుంటారు.

ఏ పదార్థం (ఎలక్ట్రోడ్) ప్రమాణ పొటెన్షియల్ (E^o), అయినా ప్రమాణ ఎక్టివిటీ వద్ద ఉన్న ద్రావణంలో పదార్థం దాని అయాన్‌లతో సమాతాస్థితిలో ఉన్నప్పుడు ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ ఘటంలో ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలను ఆక్సీకరణ చర్యగా రాస్తారు. ఎక్కువ ధన పొటెన్షియల్ వున్న ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఎడమ చేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్‌గాను, తక్కువ ధన పొటెన్షియల్ ఉన్న ఎలక్ట్రోడ్‌ను కుడిచేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్‌గాను సూచిస్తారు. ఎడమ చేతివైపు ఎలక్ట్రోడ్ చర్య సమీకరణం నుంచి కుడిచేతివైపు ఎలక్ట్రోడ్ చర్యా సమీకరణం తీసేస్తే మొత్తం ఘటం చర్య యొక్క సమీకరణం లభిస్తుంది. అదే విధంగా ఘటం (E^o ఘటం) ప్రమాణ పొటెన్షియల్, ఎడమ చేతివైపు ఎలక్ట్రోడ్, కుడి చేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్‌ల ప్రమాణ ఆక్సీకరణ పొటెన్షియల్‌ల మధ్య వ్యత్యాసంగా ఇస్తారు.

$$Zn/Zn^{++} // Cu^{++} / Cu$$

$$E^o = E^o Zn / Zn^{++} - E^o Cu^{++} / Cu$$

B R A O U

5.12 ద్వితీయ ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్‌లు

లోగడ పేర్కొన్నట్లు ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఒంటరి ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌లను నిర్ణయించడానికి ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్‌గా వాడతారు. కాని హైడ్రోజన్ అయాన్‌ల ఎక్టివిటీను 'ఒకటి' వద్ద నిలబడేటట్లు చేయడంలోను, వాయుపీడనాన్ని "ఒక అట్మాస్ఫియర్" వద్ద స్థిరంగా ఉంచడంలోను ఉన్న ఇబ్బందుల వల్ల ఈ ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఏర్పాటు చేయడం ఎప్పుడూ వీలుగా ఉండదు. అంతేకాక హైడ్రోజన్ వాయువులో మలినాలుంటే హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ కూడా విషపూరితమవుతుంది. ఈ ఇబ్బందులను అతిక్రమించడానికి ద్వితీయ ప్రమాణ (Secondary Reference) ఎలక్ట్రోడ్‌లనే ఇతర ఎలక్ట్రోడ్‌లను ఉపయోగించారు. మామూలుగా ఉపయోగంలో ఉన్న అటువంటి రెండు ఎలక్ట్రోడ్‌లు : i) కాలోమెల్ ఎలక్ట్రోడ్; ii) సిల్వర్–సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలక్ట్రోడ్.

i) కాలోమెల్ (Calomel) ఎలక్ట్రోడ్

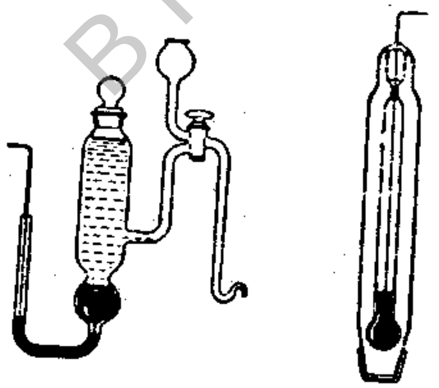
ఇది అత్యంత సామాన్యంగా ఉపయోగించే ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్. ఇది మెర్క్యురీ, ఘన మెర్క్యురస్ క్లోరైడ్, నిశ్చిత గాఢత గల పొటాషియం క్లోరైడ్ ద్రావణంతో ఏర్పడుతుంది. యిందులో జరిగే ఎలక్ట్రోడ్ చర్య (క్షయకరణ)ను కింది విధంగా రాయవచ్చును.

$$Hg_2Cl_2\,(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg\,(l)$$

$$Hg_2Cl_2\,(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

కాబట్టి ఈ ఎలక్ట్రోడ్‌ను క్లోరైడ్ అయాన్‌లతో ఉత్క్రమణం చెందగల ఎలక్ట్రోడ్‌గా పరిగణిస్తారు. కనక పొటెన్షియల్ క్లోరైడ్ అయాన్‌ల గాఢత మీద ఆధారపడుతుంది. కాబట్టి ఈ ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ పొటాషియం క్లోరైడ్ ద్రావణం గాఢతతో మారుతుంది. ఎలక్ట్రోడ్‌ను నిర్మించడంలో మూడు విభిన్న పొటాషియం క్లోరైడ్ గాఢతలను సాధారణంగా వినియోగిస్తారు. ఇవి : 0.1N, 1.0N, సంతృప్త ద్రావణం. ఈ మూడు కాలోమెల్ ఎలక్ట్రోడ్‌లకు హైడ్రోజన్ మానం మీద కింది ఆక్సీకరణ శక్మాలు లభిస్తాయి.



పటం 5.4 కాలోమెల్ ఎలక్ట్రోడ్

0.1 N KCl, Hg_2Cl_2 (s),	Hg	— 0.3338 V Vs SHE
0.1 N KCl, Hg_2Cl_2 (s),	Hg	— 0.2800 V Vs SHE
సంతృప్త KCl, Hg_2Cl_2 (s),	Hg	— 0.2415 V Vs SHE

ii) సిల్వర్–సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలక్ట్రోడ్

ఇటీవలి సంవత్సర కాలంలో సిల్వర్ - సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఖచ్చితమైన పరిశోధనలకు ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్‌గా విస్తారంగా ఉపయోగించారు. అది మామూలుగా కింది పద్ధతిలో లభిస్తుంది. చిన్న ప్లాటినం రేకు లేదా చిన్న ప్లాటినం చుట్టను, అర్జెంటోసైనైడ్ ద్రావణంలో వుంచి విద్యుద్విశ్లేషణ జరపడం ద్వారా దానిపై సిల్వర్‌తో పూత పూస్తారు. ఈ పూత పూసిన ప్లాటినంను ఏనోడ్‌గా ఉపయోగించి, క్లోరైడ్ ద్రావణంలో విద్యుద్విశ్లేషణ జరిపిస్తారు. అప్పుడు సిల్వర్ పూతను పాక్షికంగా సిల్వర్ క్లోరైడ్‌గా మారుస్తారు. ఈ విధంగా తయారు చేసిన ఎలక్ట్రోడ్‌ను ప్రమాణ ఏక్టివిటీ గల KCl లేదా HCl ద్రావణంలో ఉంచుతారు. ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఇలా సూచిస్తారు. (a = 1) Cl^-, Ag Cl (s), Ag. ఇది క్లోరైడ్ అయాన్ విషయంలో ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్. ఈ ఎలక్ట్రోడ్ ప్రమాణ ఆక్సీకరణ పొటెన్షియల్ హైడ్రోజన్ మానం - 0.2224 V.

సమస్యలు :

పటం 5.5 సిల్వర్ - సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలక్ట్రోడ్

1) డేనియల్ ఘటం $Zn / ZnSO_4 // CuSO_4 / Cu$కి ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలు, ఘట చర్య రాయండి.

జవాబు : ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్ద చర్యలు ఆక్సీకరణ చర్యలుగా పరిగణిద్దాం. సాంప్రదాయం ప్రకారం మనం ముందు ఎడమచేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్ చర్యను, తర్వాత కుడిచేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్ చర్యను రాద్దాం.

$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$ (i) ఎడమ చేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్ చర్య

$Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$ (ii) కుడిచేతి వైపు ఎలక్ట్రోడ్ చర్య

సాంప్రదాయం ప్రకారం (ii) ను (i) నుంచి తీసివేస్తే మొత్తం ఘటం చర్య లభిస్తుంది.

$Zn - Cu \rightleftharpoons Zn^{++} - Cu^{++}$

లేదా మొత్తం ఘట చర్య $Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$

2) కింది ఘటం ప్రమాణ EMFను లెక్క కట్టండి.

$Cd(s) / Cd^{++} // Cu^{++} / Cu(s)$

$E^0 Cd / Cd^{++} = +0.40$ V, $E^0 Cu^{++}/Cu = 0.34$ V

జవాబు : ఆమోదించిన ఆచారాల ప్రకారం ఘటం ప్రమాణ EMF రావడానికి కుడిచేతి ఎలక్ట్రోడ్ ప్రమాణ (ఆక్సీకరణ) పొటెన్షియల్‌ను ఎడం చేతి ఎలక్ట్రోడ్ ప్రమాణ (ఆక్సీకరణ) పొటెన్షియల్ నుంచి తీసివేయాలి.

E^0 ఘటం = E^0 ఎడమ చేతి ఎలక్ట్రోడ్ — E^0 కుడి చేతి ఎలక్ట్రోడ్

$E^0 = 0.40 - (-0.34)$

$= 0.74$ V

ఘట చర్య రాయడానికి, మనం ముందు ఎలక్ట్రోడ్ చర్యలను ఆక్సీకరణ చర్యలుగా రాయవలసి వుంటుంది,

కుడిచేయి ఎలక్ట్రోడ్ చర్య ఆక్సీకరణ $Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$ (i).

• ఎడం చేయి ఎలక్ట్రోడ్ చర్య (ఆక్సీకరణ) $Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$ (ii)

ఆచారం ప్రకారం (ii) నుంచి (i) తీసివేసి పునరమరిక చేస్తే మొత్తం ఘట చర్య వస్తుంది.

$Cd - Cu \rightleftharpoons Cd^{++} - Cu^{++}$

$Cu^{++} + Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + Cu$

B R A O U

3) ఘటంలో 25°C వద్ద జరిగే చర్యకు ప్రమాణ EMF, ప్రమాణ స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు, సమతాస్థితి స్థిరాంకం లెక్క కట్టండి.

$$\frac{1}{2}\ Cu\ (s) + \frac{1}{2}\ Cl_2\ (g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\ Cu^{++} + Cl^-$$

జవాబు : మొత్తం ఘట చర్యను రెండు అర్థ ఘట చర్యలుగా (రెండు ఆక్సీకరణ చర్యలుగా) విడగొట్టాలి.

ఘటం EMF ఎడమ చేతి, కుడి చేతి ఎలక్ట్రోడ్‌ల ప్రమాణ (ఆక్సీకరణ) పొటెన్షియల్‌లో వ్యత్యాసం అవుతుంది.

పట్టిక నుంచి తెలుసుకున్న ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌లు

$E^o_{Cl_2/Cl^-} = -1.36$ V, $E^o_{Cu^{++}/Cu} = -0.34$ V

$\therefore\ E^o = -0.34 - (-1.36) = 1.02$ V

$\therefore$ ఇచ్చిన చర్యకు $E^o = 1.02$ V.

ప్రమాణ స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పును సూచించు సమీకరణం

$$\Delta G^o = -nFE^o$$

చర్యలో పాల్గొనే ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య n, ప్రమాణ EMF F^o తెలిస్తే ΔG^o ను లెక్క కట్టవచ్చు. ఎందుకంటే F = 96,500 కులూంబ్‌లు. ఈ చర్యలో n = 1, E^o = 1.02 V.

కనక $\Delta G^o = -1 \times 96500 \times .02$

$\Delta G^o = -98430$ జౌల్స్

B R A O U

ప్రమాణ స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పుకు, సమతాస్థితి స్థిరాంకం 'K'కి మధ్య ఉండే ఉష్ణగతిక శాస్త్ర సంబంధాన్ని ఉపయోగించుకుని ఈ చర్యకు సమతాస్థితి స్థిరాంకాన్ని లెక్కకట్టాలి.

అంటే $-\Delta G^o = RT\,ln\,K$

మనకి ΔG^o విలువ వచ్చింది. కనక ఇప్పుడు ఈ చర్యకు Kను, కింది సమీకరణాన్ని ఉపయోగించి లెక్క కట్టడం సాధ్యమవుతుంది.

$$-\Delta G^o = RT\,ln\,K = nFE^o$$

$$ln\,K = \frac{nFE^o}{RT}$$

లేదా $\log K = \frac{nFE^o}{2.303\,RT}$

ఇందులో n = 1, F = 96500, E^o = 1.02, R = 8.314 జౌల్స్, T = 273 + 25 = 298°. పై సమీకరణంలో ఈ విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\log K = \frac{1 \times 96500 \times 1.02}{2.303 \times 8.314 \times 298} = 17.2507$$

$\therefore K = 1.781 \times 10^{17}$.

ఈ విధంగా ఇచ్చిన చర్యకు సమతాస్థితి స్థిరాంకం $= 1.781 \times 10^{17}$.

5.13 సారాంశం

గాల్వానిక్ ఘటం రసాయన శక్తిని విద్యుత్ శక్తిలోనికి మార్చే ఒక యాంత్రిక అమరిక. ఉత్క్రమణీయ మరియు అనుత్క్రమణీయ అను రెండు రకాలుగా ఘటాలు వర్గీకరింపబడినవి. ఒక ఘట విద్యుచ్ఛాలక బలాన్ని పొగెన్‌డార్ఫ్ ప్రతికరణ పద్ధతి ద్వారా కనుగొనవచ్చు. వెస్టన్ ఘటం స్థిర EMFను ఇచ్చే ఒక ప్రమాణ ఘటం. గుర్తును మార్చిన, ఆక్సీకరణ శక్మాలు క్షయకరణ శక్మాలవుతాయి. ఒక కొలమానాన్ని అభివృద్ధి పరచడానికి ప్రమాణ హైడ్రోజన్ ఎలక్ట్రోడ్ యొక్క శక్మాన్ని శూన్యంగా తీసుకొన్నారు. ఆనోడ్ ఎలక్ట్రోడ్ (ఎడమ దిక్కునది) యొక్క ఆక్సీకరణ శక్మము మరియు కాథోడ్ ఎలక్ట్రోడ్ (కుడి దిక్కునది) యొక్క క్షయకరణ శక్మాల మొత్తమే ఒక ఘట EMF.

5.14 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్ అర్థం వివరించండి.
2. ఉత్క్రమణీయ ఎలెక్ట్రోడ్‌లను ఎలా వర్గీకరిస్తారు?
3. ఎలెక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌ల గుర్తు సాంప్రదాయాలకు ఆధారపూరితమైన సూత్రాన్ని చర్చించండి.
4. ప్రమాణ ఘటం అర్థం, నిర్మాణం వివరించండి.
5. స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పుకు, గాల్వానిక్ ఘటం EMFకి మధ్య సంబంధం వ్యుత్పన్నం చేయండి.
6. హైడ్రోజన్ ఎలెక్ట్రోడ్, సిల్వర్-సిల్వర్ క్లోరైడ్ ఎలెక్ట్రోడ్‌లను వర్ణించండి.
7. డేనియల్ ఘటానికి ఘట చర్యను రాయండి.
8. కాలొమెల్ ఘట నిర్మాణం గురించి సంక్షిప్తంగా రాయండి.

II. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. ఉత్క్రమణీయ ఎలక్ట్రోడ్‌లు, ప్రమాణ ఎలక్ట్రోడ్‌లు, ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్‌ల గుర్తు సాంప్రదాయాలను గురించి రాయండి.
2. ఒక ఎలక్ట్రోడ్ యొక్క ఒంటరి ఎలక్ట్రోడ్ పొటెన్షియల్ ఎలా నిర్ణయిస్తారు?
3. ఘట చర్య సమతాస్థితి స్థిరాంకానికి, ఘటం EMFకి మధ్య సంబంధాన్ని వ్యుత్పన్నం చేయండి.

5.15 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. రసాయన శక్తిని విద్యుచ్ఛక్తిగా మార్చు యాంత్రిక అమరికయే గాల్వానిక్ ఘటం. విద్యుచ్ఛక్తిని రసాయన శక్తిగా మార్చునది విద్యుద్విశ్లేషక ఘటం.

2. జింక్ ఆక్సీకరణ శక్మము, ఇనుము ఆక్సీకరణ శక్మం కన్న ఎక్కువగా నుండుటయే కారణము.

రచన : డా॥ కె. లక్ష్మీనారాయణ
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్.శాస్త్రి

BRAOU

భాగం – 6 : విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత సిద్ధాంతాలు

విషయక్రమం

6.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
6.2 పరిచయం
6.3 ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషక వియోజన సిద్ధాంతం
6.4 ఆస్వాల్డ్ విలీనత నియమం
6.5 ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ప్రవర్తన
6.6 ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల సిద్ధాంతాలు
6.7 డిబై-హూకెల్-ఆన్ సాగర్ ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల సిద్ధాంతం
6.8 సారాంశం
6.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
6.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

6.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

వివిధ విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత సిద్ధాంతాలను చర్చించడం, ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల తుల్యాంక వాహకతకు ద్రావణం గాఢతకు గల సంబంధాన్ని తెలిపే సమీకరణాలను ఉత్పన్నం చేయడం.

ఈ భాగంను అధ్యయనం చేసి గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు :

- బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాలు ఒక మాదిరి (Moderate) గాఢతల వద్ద అసంపూర్ణంగా అయనీకరణ చెందుతాయని ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషక వియోజన సిద్ధాంతాన్ని విశదీకరించుట. విఘటననొందిన భాగాన్ని వియోజక అవధి అంటారు.
- బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల ద్రావణాలకు ఆర్హీనియస్ సిద్ధాంతాన్ని ద్రవ్యరాశి క్రియా యమాన్ని అనువర్తింప చేయడం ఫలితంగా ఆస్వాల్డ్ విలీనత నియమం వచ్చింది.
- ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు అసాధారణ వాహకత ప్రవర్తనను విశదీకరించుట. అవి ఒక మాదిరి గాఢతల వద్ద కూడా పూర్తిగా అయనీకరణ చెందినప్పటికి విలీనతతో, వాటి తుల్యాంక వాహకత పెరుగుతుంది.
- ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత ప్రవర్తనను డి బై, హూకెల్, ఆన్‌సాగర్ – వారి అంతర్ అయానిక "ఆకర్షణ సిద్ధాంతం"లో సంతృప్తికరంగా వివరించారు.

BRAOU

6.2 పరిచయం

విద్యుద్విశ్లేషక ద్రావణాల విద్యుద్విశ్లేషక వాహకతలో గాఢతతో పాటు కలిగే మార్పు ఆధారంగా విద్యుద్విశ్లేష్యాల ప్రవర్తన లభిస్తుంది. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు అనే కొన్ని విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో ఆస్వాల్డ్ విలీనత నియమం విఫలం కావడానికి కారణాలను ఈ ఫలితాలు తెలుపుతాయి. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ఆధునిక సిద్ధాంతాలను అభివృద్ధి చేయడానికి ఈ విషయాలు తోడ్పడ్డాయి.

6.3 ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషక వియోజన సిద్ధాంతం

విద్యుత్తు వాహకత ఆవేశిత కణాలుండడం వల్ల కలుగుతుంది. అంటే విద్యుద్విశ్లేష్యాల ద్రావణాలలో అయాన్‌లు ద్రావణం విద్యుత్తు వాహకతకు కారణం అవుతాయి. ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషక వియోజన సిద్ధాంతంలోని ముఖ్య ప్రతిపాదనను భాగం-4లో మనం గమనించాం. దాని పరిమితులను మనం ఇప్పుడు చర్చిద్దాం.

i. సజల ద్రావణంలో విద్యుద్విశ్లేష్యాలు ధన, రుణ అయాన్‌లుగా అయత్నకృతంగా వియోజనం చెందుతాయి. ఈ వియోజన దృగ్విషయాన్ని అయనీకరణ అంటారు.

ii. వియోజన స్థాయి లేదా అయనీకరణ స్థాయి (మొత్తం విద్యుద్విశ్లేష్యంలో వియోజనం చెందిన భాగంగా నిర్వచించబడింది). ఒక మాదిరి గాఢతల వద్ద కూడా చెప్పుకోదగినంతగా ఉంటుంది. అది ద్రావణం విలీనతతో బాటు పెరుగుతూ, చివరికి అనంత విలీనత వద్ద వియోజనం విలువ "ఒకటి"ని సమీపిస్తుంది.

iii. ఒక మాదిరి గాఢతల వద్ద వియోజనం ద్వారా ఏర్పడిన అయాన్‌లకు, అవియోజిత విద్యుద్విశ్లేష్యానికి మధ్య సమతాస్థితి ఉంటుంది.

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

ద్రావణంలో ధన, రుణ అయాన్‌ల సంఖ్య సమానంగా ఉంటుంది. కనుక, ద్రావణం విద్యుత్ రీత్యా తటస్థంగా ఉంటుంది. వియోజన స్థాయి ఆధారంగా ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేష్యాలను ప్రబల (Strong), బలహీన (Weak) అని వర్గీకరించాడు. ఒక మాదిరి గాఢత వద్ద కూడా వియోజన స్థాయి ఎక్కువగా ఉంటే విద్యుద్విశ్లేష్యాన్ని ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యం అంటారు. అదే పరిస్థితులలో వియోజన స్థాయి తక్కువయితే, దానిని బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యం అంటారు. ఆర్హీనియస్ సిద్ధాంతం కింది ప్రయోగాత్మకాంశాలను వివరిస్తుంది.

a) విద్యుద్విశ్లేషణలో ద్రావణంలో ఉన్న అయాన్‌లు విద్యుత్‌ను ఎలక్ట్రోడ్‌ల వద్దకు కొనిపోతాయి. విద్యుద్విశ్లేషణలో అయాన్‌లు వాటికి అనువైన ఎలక్ట్రోడ్‌లను చేర్చినప్పుడు వాటి ఆవేశాలను కోల్పోతాయి.

b) విద్యుద్విశ్లేష్యం యొక్క వియోజన స్థాయి విలీనతతో పాటు పెరుగుతుంది. అంటే అవియోజన విద్యుద్విశ్లేష్యానికి, దాని అయాన్‌లకు మధ్య కింది సమతాస్థితి వుంటుంది.

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$

విలీనతతో సమతాస్థితి అంతకంతకు ఎక్కువగా కుడివైపుకు మారుతుంది. విలీనతతో పాటు తుల్యాంక వాహకత ఎందుకు పెరుగుతుందో చివరికి అనంత విలీనత వద్ద ఎందుకు అవధి విలువను (Limiting value) చేరుతుందో ఇది వివరిస్తుంది. వియోజన స్థాయి ఒకటి అయితే విద్యుద్విశ్లేష్యం పూర్తిగా వియోజనం చెందినట్లుగా భావిస్తారు. అప్పుడు తుల్యాంక వాహకత విలువను Λ_0 సూచిస్తారు. ఏ ఇతర గాఢత వద్దనైనా తుల్యాంక వాహకత విలువ Λ^0 అయినప్పుడు, వియోజన స్థాయి (α) కింది సమీకరణంతో వస్తుంది.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{ఇచ్చిన గాఢత వద్ద తుల్యాంక వాహకత}}{\text{అనంత వాహకత వద్ద తుల్యాంక వాహకత}} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

c) సజల ద్రావణంలో విద్యుద్విశ్లేష్యాల అసాధారణ ప్రవర్తనకు ఒక సబబైన వివరణను మొదటి సారిగా ఈ ఆర్హీనియస్ సిద్ధాంతం అందించింది. కణాధార (కొలిగేటివ్) ధర్మాలను అధ్యయనం చేస్తుండగా విద్యుద్విశ్లేష్యాలు ద్రవాభిసరణ పీడనానికి, ఇతర కణాధార ధర్మాలను అసాధారణ విలువలనిస్తాయని **వాంట్‌హాఫ్** గమనించాడు. లెక్క కట్టిన అణుభారాలు ఎప్పుడూ సిద్ధాంతాత్మక విలువల కన్న ఎక్కువగా ఉండేవి. దీనిని సరిచేయడం కోసం **'వాంట్‌హాఫ్ కారకం'** 'i' ను ప్రవేశ పెట్టాడు. అది కింది సమానంతో వస్తుంది.

$$i = \frac{\text{ప్రయోగం ద్వారా వచ్చిన కొలిగేటివ్ ధర్మం}}{\text{లెక్కకట్టిన కొలిగేటివ్ ధర్మం}} \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

BRAOU

కొలిగేటివ్ ధర్మం కణాల సంఖ్య మీద ఆధారపడుతుంది కనుక (అణువులు లేదా అయాన్‌లు) కాటయాన్, యానయాన్‌గా వియోజనం చెందగల యుగ్మ విద్యుద్విశ్లేష్యం ఘనీభవన స్థానం తగ్గుదల లేదా బాష్పీభవన స్థానం పెరుగుదలను, ఒక అణువుకు సమీకరణం నుంచి లెక్కకట్టిన దానికి రెట్టింపు ఉత్పత్తి చేస్తుందని ఆర్హీనియస్ వాదించాడు. యుగ్మ విద్యుద్విశ్లేష్యాల 'i' కారకానికి లభించిన 2ను ఇది వివరిస్తుంది. విద్యుద్విశ్లేష్యం వియోజనం వల్ల ఉత్పత్తి అయిన అయాన్ సంఖ్య మీద ఆధారపడి "i" విలువ మారుతుంది. ఈ విధంగా $BaCl_2$, Na_2SO_4 వంటి విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో 3 అయాన్‌లు లభిస్తాయి ; 'i' కారకం అవధి విలువ 3 అవుతుంది.

d) అది అయానిక చర్యల భావనను వివరించింది. ఆల్కలిలోహ క్లోరైడ్ లేదా హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్ల ద్రావణాన్ని సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణంతో కలిపినప్పుడు సిల్వర్ క్లోరైడ్ తెల్లని అవక్షేపం వస్తుంది. అలా కాకుండా ఇథైల్ క్లోరైడ్ సిల్వర్ నైట్రేట్‌తో అటువంటి అవక్షేపాన్నివ్వదు.

నాలుగు సయనైడ్ అయాన్‌లు ఒక అణువు ఫెర్రస్ సయనైడ్‌తో కలపడం వల్ల ఫెర్రోసయనైడ్ అయాన్ ఏర్పడుతుంది. ఈ కారణంగా ఫెర్రో సయనైడ్ ద్రావణం ఫెర్రస్ అయాన్ లేదా సయనైడ్ అయాన్ చర్య నివ్వదు.

ఆల్కలిలోహ క్లోరైడ్ విషయంలో స్వేచ్ఛా క్లోరైడ్ అయాన్‌లు ఏర్పడటం, ఇథైల్ క్లోరైడ్ అయాన్‌లు లేకపోవడం, ఫెర్రోసయనైడ్ విషయంలో స్వేచ్ఛా ఫెర్రస్ లేదా సయనైడ్ అయాన్‌లు లేకపోవడం ఆధారంగా పై విషయాలను విశదీకరించవచ్చు.

e) ఉమ్మడి అయాన్ ఉన్న విద్యుద్విశ్లేష్యాల ద్రావణాలు ఒకే రకమైన రసాయన ధర్మాలు చూపుతాయని బాగా తెలిసిన విషయమే. ఉదాహరణకి, హైడ్రోజన్ అయాను వున్న ఆమ్ల ద్రావణాలు ఆమ్ల ధర్మాలు, హైడ్రాక్సిల్ అయాన్‌లున్న క్షారాల ద్రావణాలు క్షార ధర్మాలు చూపుతాయి. ఆర్హీనియస్ ఆమ్లం-క్షార భావనకు ఇదే ఆధారం. అలాగే ఉమ్మడి కాటయాన్‌లు గాని ఉమ్మడి ఆనయాన్‌లు గాని ఉన్న లవణాల ద్రావణాలు అవే కాటయాన్‌ల లేదా యానయాన్‌ల అవే ధర్మాలను చూపుతాయి.

f) ఆమ్లాల, క్షారాల తటస్థీకరణ ఉష్ణం

అన్ని ప్రబల ఆమ్లాల, ప్రబల క్షారాల తటస్థీకరణ ఉష్ణాలు సుమారు 13.7 కిలో కాలరీలు ఉంటాయి. కాబట్టి అన్ని ప్రబల ఆమ్లాలు, క్షారాలు అయాన్‌లుగా పూర్తి వియోజనం చెందుతాయని, ప్రబల ఆమ్లాన్ని ప్రబల క్షారంతో తటస్థీకరణలో అదే రసాయన చర్య- (అంటే హైడ్రోజన్ అయాన్, హైడ్రాక్సిల్ అయాన్ కలిసి అవియోజిత జలాన్ని ఏర్పరచటం) పాత్ర వహిస్తుందని నిర్ధారించబడింది. కాబట్టి విడుదలయిన ఉష్ణం ఒకటే. ఆమ్లం లేదా క్షారం వియోజనం పూర్తికాక పోతే అప్పుడు ఆమ్లాన్ని ప్రబల క్షారంతో తటస్థీకరణలో విడుదలయిన ఉష్ణం, లేదా క్షారం ప్రబల ఆమ్లంతో చర్య జరపడంలో విడుదలయిన ఉష్ణం, ప్రబల ఆమ్లం, ప్రబల క్షారం విషయంలో కన్న తక్కువగా ఉంటుంది.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : విఘటన అవధి మరియు తుల్యవాహకతల మధ్య గల సంబంధమేమిటి?

6.4 ఆస్వాల్డ్ విలీనత నియమం (Ostwald's Dilution Law)

అయానిక సమతాస్థితికి ద్రవ్యరాశి చర్య నియమాన్ని అనువర్తింప చేయడం కింది రెండో సంవత్సరం ఖండం 9, భాగం 30లో చదివిన దాన్ని పునశ్చరణ చేసుకుందాం.

విద్యుద్విశ్లేష్యం MAను తీసుకోండి. దీన్ని సజల ద్రావణంలో లీటర్ ఒకటికి C మోల్‌లు కరిగిస్తారు. దాని వియోజన స్థాయి 'α' అనుకోండి.

$$MA \rightarrow M^+ + A^-$$

$$C(1-\alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha \qquad (3)$$

అవియోజిత విద్యుద్విశ్లేష్యం సమతాస్థితి గాఢత C(1-α) అవుతుంది. అయాన్‌లు M^+, A^-ల గాఢత ఒక్కొక్కటి Cα కి సమానమవుతుంది. పై సమతాస్థితికి ద్రవ్యరాశి క్రియా నియమాన్ని అనువర్తింప చేస్తే మనకి

$$K = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)} \quad \ldots \quad \ldots \quad (4)$$

వస్తుంది. ఇక్కడ Kని వియోజన స్థిరాంకం అంటారు.

వాహకత పద్ధతితో $\frac{\Lambda_o}{\Lambda_0}$ ను αకు బదులుగా ఉంచి, ఆస్ట్వాల్డ్ విలీనత నియమాన్ని ప్రయోగాత్మకంగా రుజావు చేసారు. ఈ నియమం ఎసిటిక్ ఆమ్లం, వంటి బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో మాత్రమే వర్తిస్తుందని కనుక్కొన్నారు.

సోడియం క్లోరైడ్, హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లం లేదా సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ వంటి ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో ఈ నియమం వర్తించలేదు.

6.5 ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ప్రవర్తన (Behaviour of Strong Electrolytes)

ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు ఆస్ట్వాల్డ్ విలీనత నియమాన్ని పాటించవు. విలీనత పెరగడంతో K విలువ తగ్గుతుంది. ఘనీభవ స్థానం తగ్గుదల పద్ధతిలోను, వాహకత పద్ధతిలోను, లభించిన వియోజన స్థాయి విలువలు ఏక సంయోజక విద్యుద్విశ్లేష్యాలకు (NaCl, KCl) చాలా వరకు సమానంగా ఉన్నప్పటికీ, ద్వి-ద్విసంయోజక విద్యుద్విశ్లేష్యాలకు (ఉదా. BaCl, $MgSO_4$) అవి ఏ మాత్రం సమానంగా లేవు. KCl, NaOH వంటి ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు, కరిగిన స్థితిలో కూడ మంచి విద్యుద్వాహకాలని తెలిసింది. ఈ ఉదాహరణలలో అయనీకరణ కరిగిన స్థితిలో (నీరు లేకపోవడం) జరిగి ఉండవచ్చని అని సూచిస్తుంది. ఈ లవణాల స్ఫటికాల X - కిరణాల విశ్లేషణ వల్ల ఘనపదార్థాలలో అయాన్‌లు స్థిర విద్యుత్ ఆకర్షణ వల్ల దగ్గరగా పట్టి ఉంచబడతాయని తెలిసింది. ఘనాలను ద్రావణాలుగా మార్చినప్పుడు అయాన్‌లు విద్యుత్ వహనం జరపగలుగుతాయి. అలాగే ఘనాలను కరిగించినప్పుడు, అయాన్‌లు విద్యుత్ వహనం జరపడానికి స్వేచ్ఛ పొందుతాయి. ఈ ఉదాహరణలలో అవియోజిత విద్యుద్విశ్లేష్యం ఉండే అవకాశం లేదు. లోగడ పేర్కొన్నట్లు విలీనతతో బాటు తుల్యాంక వాహకత పెరగడం అయాన్‌ల సంఖ్యతో పెరుగుదల వల్లనని ఆర్హీనియస్ అనుకున్నాడు. పైన చూపినట్లు ఇది సరియైనది కాదు. ఎందుకంటే ఘనస్థితిలో కూడా ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు అయాన్‌ల రూపంలో ఉంటాయి.

B R A O U

6.6 ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల సిద్ధాంతాలు

ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ఈ అసంగత ప్రవర్తనను అంటే - అధిక గాఢతల వద్ద కూడా విద్యుద్విశ్లేష్యాలు పూర్తిగా అయనీకరణ చెందినప్పటికీ విలీనతతో బాటు తుల్యాంక వాహకతలో పెరుగుదల - వివరించడానికి వివిధ పరిశోధకులు వివిధ భావాలను వ్యక్తం చేసారు.

అయాన్‌ల సంఖ్య మార్పు చెందకుండా ఉంటుందని, వాహకతలో పెరుగుదల అయానిక ఎక్టివిటీలలో పెరుగుదల వల్లనని సదర్‌లాండ్ (1906) సూచించాడు. అయానిక ఎక్టివిటీలు పాక్షికంగా అయాన్‌ల మధ్య బలాలు బలహీనం కావడం వల్ల పెరుగుతాయి. ప్రతి అయాన్ చుట్టూ వ్యతిరేక గుర్తుగల అయాన్‌లు ఎక్కువ గాఢతలో ఉంటాయి. కాని జె.సి.ఘోష్ (1918) దీనిని పునరుజ్జీవింపచేసే వరకు, దీనిని ఇంకా అభివృద్ధి చేయలేదు. ఆయన ప్రకారం, విద్యుత్ ఆవేశాల ప్రభావం వల్ల అన్ని అయాన్‌లు చలించే స్వేచ్ఛ కలిగి ఉండవు. చలన శీల అయాన్‌లు మాత్రమే ద్రావణం వాహకతను ప్రభావితం చేస్తాయి. ఈ విధంగా విద్యుద్విశ్లేష్యంలోని ఎక్టివిటి చలన శీల అయాన్‌ల అనుపాతాన్ని α సూచిస్తుంది. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ప్రవర్తనను వివరించడానికి కింద ఇచ్చిన రూపంలో ఒక సమీకరణను ఆయన వ్యుత్పన్నం చేసాడు.

$$3\sqrt{V} \log \alpha = K \quad \ldots \quad \ldots \quad (5)$$

ఇది ఏక-ఏక సంయోజక విద్యుద్విశ్లేష్యాల చేత పాటించబడింది. అన్ని ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల ప్రవర్తనను వివరించడానికి ఈ ఘోష్ సిద్ధాంతం అంత ఉపయుక్తం కాదని తెలిసింది. ఈ సిద్ధాంతాన్ని తరవాత డిబై, హుకెల్ (1923), ఆ తరవాత ఆన్ సాగర్ (1926) అభివృద్ధి చేసారు.

6.7 డిబై, హుకెల్, ఆన్‌సాగర్ ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల సిద్ధాంతం లేదా అంతర్ అయాన్‌ల ఆకర్షణ సిద్ధాంతం

విద్యుద్విశ్లేష్యం ద్రావణం వాహకత రెండు కారకాల మీద ఆధారపడుతుంది. ఇవి : (i) అయాన్‌ల సంఖ్య, (ii) వాటి వేగాలు. తుల్యాంక వాహకతలో మార్పును సాధారణంగా విలీనం చేసిన మీదట అయాన్‌ల సంఖ్యలో వచ్చే మార్పుకు ఆపాదిస్తారు. అయాన్‌ల వేగం గాఢతతో పాటు చెప్పుకోదగినంతగా మారదని అంతర్లీనంగా ఈ ఊహనం భావం. ఇది బలహీన విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలోనే వాస్తవం. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో ఇది నిశ్చయంగా నిజం కాదు. **అయాన్ రవాణ సంఖ్య (Transport number)** గాఢతతో పాటు మారుతుందనే విషయం దీన్ని బలపరుస్తుంది. అంటే ఆయాన్‌ల వేగాలలో మార్పు ఉంటుందని దీని అంతర్లీన భావం. కాబట్టి ద్రావణం గాఢతల మీద అయాన్‌ల వేగాలు ఆధారపడడం పాక్షికంగానైనా తుల్యాంక వాహకతలో మార్పుకు బాధ్యత వహించాలని దాన్ని బట్టి అనుకోవాలి.

ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు, అన్ని గాఢతల వద్ద పూర్తిగా అయనీకరణ చెందుతాయని విస్తృతంగా భావించారు. లవణాల స్ఫటికాల X - కిరణ విశ్లేషణ దీనిని బలపరుస్తుంది. లవణాన్ని ద్రావణంలోకి తీసుకొచ్చినప్పుడు ఈ అయాన్‌లు చలించేందుకు, స్వేచ్ఛను పొందుతాయి.

కాబట్టి తుల్యాంక వాహకత మార్పు విలీనం చేసిన మీదట అయాన్‌ల సంఖ్యలో మార్పుకు ఆపాదించడానికి వీలులేదు. తుల్యాంక వాహకతలో తగ్గుదల గాఢత పెరగడంతో అయాన్ వేగం తగ్గడానికి ఆపాదించాలి. విద్యుద్విశ్లేషణ వాహకతకు అయాన్‌ల మధ్య ఆకర్షణ సిద్ధాంతానికి ఇదే ఆధారం. విలీన ద్రావణంలో అయాన్‌లు దూరంగా ఉంటాయని, వాటి వేగాల మీద ప్రభావం చూపవని ఈ సిద్ధాంతం ప్రతిపాదిస్తుంది. గాఢత పెంచడంలో అయాన్‌లు దగ్గరకు వస్తాయి. వ్యతిరేక ఆవేశం గల అయాన్‌ల మధ్య ఆకర్షణ వల్ల వేగాలు తగ్గుతాయి. దీని వల్ల తుల్యాంక వాహకత కూడా తగ్గుతుంది.

'అయాన్‌ల మధ్య ఆకర్షణ' సిద్ధాంతం యొక్క ఊహనల ఆధారంగా డిబై, హుకెల్, ఆన్‌సాగర్‌లు ఒక పరిమాణాత్మక సమీకరణాన్ని వ్యుత్పన్నం చేసారు. ధన, ఋణ అయాన్‌ల మధ్య స్థిర విద్యుత్ ఆకర్షణ ఫలితంగా ప్రతి అయాన్, వ్యతిరేక ఆవేశమున్న అయాన్‌ల సమూహంతో సహచర్యం చేస్తుందని ప్రాథమిక ఊహనం. దీని కారణంగా, ఒక ప్రత్యేక అయాన్ చుట్టూ అదే ఆవేశం గల అయాన్‌ల కన్న సగటున, వ్యతిరేక ఆవేశం గల అయాన్‌లు ఎక్కువగా ఉంటాయి. అంటే ప్రతి అయాన్ చుట్టూ సౌష్ఠవయుతమైన అయానిక వాతావరణం (Ioinic Atmosphere) ఉంటుందని భావించవచ్చు. దీని ఆవేశం పరిమాణం కేంద్ర అయాన్ ఆవేశం పరిమాణానికి సమానంగాను, వ్యతిరేకంగాను ఉంటుంది. విద్యుద్విశ్లేష్యం ద్రావణానికి E.M.Fను ప్రయోగించినప్పుడు, కేంద్ర అయాన్, అయానిక వాతావరణం వ్యతిరేక దిశలలో కదులుతాయి. దీని ఫలితంగా కేంద్ర అయాన్ దాని స్థానం నుంచి దూరంగా జరిగిన కొద్దీ దాని కొత్త ప్రదేశం వద్ద కేంద్ర అయాన్ చుట్టూ ఒక కొత్త అయానిక వాతావరణం ఏర్పడుతుందనీ పాత అయానిక వాతావరణం క్షీణించి పోతుందని అనుకోవచ్చు. ఈ ఏర్పడడం, క్షీణించడం ఏక కాలికంగా ఒకే రేటుతో జరిగితే వాతావరణం సౌష్ఠవంగా ఉంటుంది. అయితే అలా జరగక పోతే వాతావరణం అసౌష్ఠవంగా ఉంటుంది. అసౌష్ఠవ వాతావరణం ప్రభావం కారణంగా, కేంద్ర అయాన్ వేగం ఉండవలసిన దాని కన్న తక్కువగా ఉంటుంది. అయాన్ వేగం మీద ఈ ప్రభావాన్ని అసౌష్ఠవం (Asymmetric effect) ప్రభావం అంటారు.

అయాన్ వేగం తగ్గడానికి కారణభూతమైన ఇంకో అంశం-వ్యతిరేకంగా ఆవేశితమయిన అయానిక వాతావరణం (దానితో పాటుండే ద్రావణి లేదా నీటి అణువులతో సహా) కేంద్ర అయాన్ దిశకు వ్యతిరేక దిశలో కదలడమే. ద్రావణానికి EMFను అనువర్తిస్తే కేంద్ర అయాన్, అయానిక వాతావరణం వ్యతిరేక దిశంలో కదులుతాయి. దీనిని **ఎలెక్ట్రో ఫోరెటిక్ (Electro Phoretic)** ప్రభావం అంటారు. ఆ విధంగా విలీనతతో బాటు

BRAOU

తుల్యాంక వాహకత తగ్గడానికి కారణం అయాన్ వేగంలో మార్పేనని డిబై, హుకెల్‌లు నిర్ధారించారు. అయితే అయాన్‌ల సంఖ్యలో మార్పు ఉండదు. ఈ ఊహనం ఆధారంగా గాఢతతో బాటు తుల్యాంక వాహకత మార్పుకు డిబై, హుకెల్‌లు ఒక సమీకరణాన్ని వ్యుత్పన్నం చేసారు. దీనిని ఆన్‌సాగర్ కొంత మార్పు చేసాడు. ఏక-ఏక సంయోజిత విద్యుద్విశ్లేష్యానికి సమీకరణ అంతిమ రూపం కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82.4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \right] \Lambda_0 \sqrt{C} \quad \ldots \quad (6)$$

ఇక్కడ D = ద్రావణి డై ఎలెక్ట్రిక్ స్థిరాంకం; η = యానకం స్నిగ్ధత; T = పరమ ఉష్ణోగ్రత; C = లీటర్ ఒకటికి మోల్‌ల లేదా లీటర్ ఒకటికి గ్రామ్ తుల్యాంకంగా ద్రావణం గాఢత. సాధారణంగా డిబై, హుకెల్, ఆన్‌సాగర్ సమీకరణ లేదా కేవలం ఆన్‌సాగర్ సమీకరణ అనే పై సమీకరణం, విద్యుద్విశ్లేష్యం గాఢత పెరగడంతో తుల్యాంక వాహకత $\wedge$ అవధి విలువ $\wedge_0$ నుంచి పడిపోవడాన్ని వివరిస్తుంది. బ్రాకెట్‌లలో ఉన్న మొదటి పదం ఎలెక్ట్రో ఫోరెటిక్ ప్రభావానికి సంబంధించినది, రెండోది అసౌష్టవ ప్రభావానికి సూచిస్తుంది.

అవగాహన ప్రశ్న - 2 : పూర్తిగా అయనీకరణ చెందినప్పటికీ బలమైన ఎలక్ట్రోలైట్‌ల తుల్య వాహకతలు సజలీకరణతో ఎందుకు పెరుగుతాయి?

సమీకరణం బ్రాకెట్‌ల లోపల రెండు గుణకాలకు బదులుగా A, Bలు రాస్తే మనకి

$$\wedge = \wedge_0 - (A + B\wedge_0)\sqrt{C} \quad \ldots \quad \ldots \quad (7)$$ వస్తుంది.

ఇక్కడ ఇచ్చిన ద్రావణికి A, Bలు స్థిరాంకాలు. ఇవి ఉష్ణోగ్రత మీద మాత్రమే ఆధారపడతాయి. 25^oC వద్ద నీటికి A = 60.20; B = 0.229. కనక ప్రబల ఏక-ఏక సంయోజిత విద్యుద్విశ్లేష్యాల సజల ద్రావణాలకు సమీకరణం కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$\wedge = \wedge_0 - [\, 60.2 + 0.299 \;\; \wedge_0 \,] \sqrt{C} \quad \ldots \quad (8)$$

అంటే తుల్యాంక వాహకత $\wedge$ కు గాఢత వర్గమూలానికి ($\sqrt{C}$) మధ్య రేఖా పటం $(60.2 + 0.299 \wedge_0)$ వాలున్న సరళ రేఖను ఇవ్వాలి. ఏక-ఏక సంయోజిత విద్యుద్విశ్లేష్యాల విలీన ద్రావణాల విషయంలో ఇలాగే ఉంటుందని గమనించబడుతుంది.

6.8 సారాంశం

ఆర్హీనియస్ ఎలక్ట్రోలైట్ విఘటన సిద్ధాంతం బలహీన ఎలక్ట్రోలైడ్‌ల స్వభావాన్ని విశదీకరిస్తుంది. బలహీన ఎలక్ట్రోలైట్‌ల వియోజనకు ద్రవ్యరాశి క్రియా నియమం మరియు ఆర్హీనియస్ సిద్ధాంతాల ఏక కాల అనువర్తన ఫలితమే ఆస్వాల్డ్ సజలీకరణ నియమము.

బలమైన ఎలోక్ట్రోలైట్‌ల స్వభావాన్ని డిబై - హుకెల్ సిద్ధాంతం విశదీకరిస్తుంది.

6.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషక వియోజన సిద్ధాంతం గురించి రాయండి.
2. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత ప్రవర్తనలో గమనించిన అసంగతలు ఏమిటి ?
3. అయాన్‌ల మధ్య ఆకర్షణ సిద్ధాంతం మౌలిక సూత్రాలు రాయండి .

B R A O U

II. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల విషయంలో ఆర్హీనియస్ సిద్ధాంతం వైఫల్యానికి కారణాలను విమర్శనాత్మకంగా చర్చించండి.
2. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల డి బై - హుకెల్ సిద్ధాంతాన్ని చర్చించండి.

6.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఒక బలహీన ఎలక్ట్రోలైట్ వియోజన అవధి దాని Λv మరియు Λ_0 విలువల నిష్పత్తి. అనగా $\alpha = \frac{\Lambda v}{\Lambda_0}$.

2. బలమైన ఎలెక్ట్రోలైట్‌ల తుల్యవాహకతలు సజలీకరణతో పెరగడానికి కారణం, అంతర అయానిక ఆకర్షణలు తొలగి పోవడమే.

రచయిత : డా॥ కె. లక్ష్మీ నారాయణ.

అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

B R A O U

BRAOU

ఖండం – 3 : రసాయన గతిక శాస్త్రం

రసాయన గతిక శాస్త్రం చర్యల వేగాన్ని అధ్యయనం చేస్తుంది. చర్యల వేగాన్ని అధ్యయనం చేసి వాటి చర్యా విధానాలను కూడా ప్రతిపాదింపవీలవుతుంది.

కొన్ని రసాయన చర్యలు లిప్తపాటులో పూర్తిఁౌందుతాయి. అయానిక చర్యలు ఈ రకమైనవే. ఆ చర్యలు అత్యంత వేగంగా కొనసాగుతాయి. ఇనుము త్రుప్పు పట్టుట వంటి చర్యలు అతి నెమ్మదిగా కొనసాగుతాయి. పై రెండు రకాల చర్యల రేట్లను ప్రయోగాత్మకంగా కనుగొనుట కష్టము. కావున అట్టి చర్యలను రసాయన గతిక శాస్త్రం అధ్యయనం చేయదు. మాధ్యమిక వేగంతో కొనసాగే చర్యలను అధ్యయనం చేయవీలవుతుంది. ఉదా:- ఎస్టరిఫికేషన్. రసాయన చర్యల వేగాలను ప్రభావితం చేయు చర్యా పరిస్థితులను కూడా ఈ భాగంలో అధ్యయనం చేస్తాం.

BRAOU

BRAOU

భాగం – 7 : చర్యల క్రమాంకం, అణుత

విషయ క్రమం

7.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
7.2 పరిచయం
7.3 చర్యా రేటు
7.4 చర్యల వర్గీకరణ
7.5 ప్రథమ క్రమాంక చర్యలు
7.6 ప్రథమ క్రమాంక చర్యల ఉదాహరణలు
7.7 ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలు
7.8 ద్వితీయ క్రమాంక చర్యల ఉదాహరణలు
7.9 తృతీయ క్రమాంక చర్యలు
7.10 తృతీయ క్రమాంక చర్యల ఉదాహరణలు
7.11 చర్య క్రమాంకాన్ని నిర్ణయించడం
7.11.1 సమాకలన పద్ధతి
7.11.2 అర్ధ కాల పద్ధతి
7.11.3 వాంట్ హాఫ్ అవకలన పద్ధతి
7.11.4 ఆస్వాల్డ్ వియుక్త పద్ధతి
7.12 సారాంశం
7.13 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
7.14 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

7.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

(1) చర్యల 'విశిష్ట చర్యా రేటు', 'క్రమాంకం', 'అణుత' అనే పదాలను అర్థం చేసుకోవడం, (2) క్రమాంకం, అణుత మధ్య వ్యత్యాసాలను తెలుసుకోవడం, (3) మొదటి, రెండో, మూడో క్రమాంక చర్యల విశిష్ట చర్యారేట్లకు సమాసాలను వ్యుత్పన్నం చేయడం, (4) చర్యా క్రమాంకం నిర్ణయించడానికి అందుబాటులో ఉన్న పద్ధతులను చర్చించడం.

ఈ భాగాన్ని అధ్యయనం చేసి గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు :

* చర్యారేటు, విశిష్ట రేటు, క్రమాంకం, అణుత అనే పదాల వివరణ.
* మొదటి, రెండో, మూడో క్రమాంకం చర్యలకు రేటు సమీకరణాల వ్యుత్పన్నం మరియు సమస్యలను సాధించుట.
* చర్య క్రమాంకం నిర్ణయించడానికి అందుబాటులో ఉన్న పద్ధతుల వివరణ.

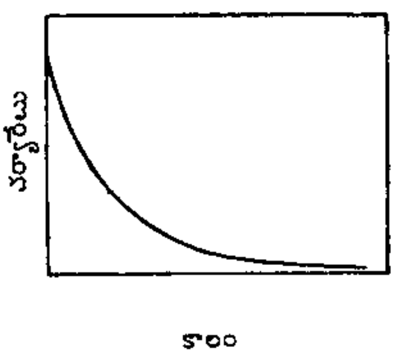
7.2 పరిచయం

రసాయన చర్యల అధ్యయనం రసాయన శాస్త్రవేత్తలకు ఎప్పుడూ ఆసక్తికరమైన సమస్యగానే ఉంటోంది. ఒక చర్యవేగం లేదా నిదానం తెలుసుకోవడం, చర్యరేటుకు, చర్యా జనకాల గాఢతకు మధ్య సంబంధం తెలుసుకోవడం, ఆసక్తికరంగా ఉంటుంది. రసాయన చర్యలన్నీ పరిస్థితులను బట్టి ఒక నిశ్చిత రేటు వద్ద జరుగుతాయి. ఈ పరిస్థితులలో అతి ముఖ్యమైనవి చర్యాజనకాల గాఢత, ఉష్ణోగ్రత, ఉత్ప్రేరకం ఉందా లేదా అనేది. కొన్ని చర్యలు అతి వేగంగా జరగడం వల్ల వాటిని లిప్తపాటులో జరిగినట్లుగా పరిగణించవచ్చు. ప్రబల ఆమ్లాన్ని ప్రబల క్షారం తటస్థీకరించడం అటువంటి చర్యలకు ఒక ఉదాహరణ. వేరొక ప్రక్క ఉత్ప్రేరకం లేకుండా మామూలు ఉష్ణోగ్రతల వద్ద హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్‌ల మధ్య చర్య చాలా తక్కువ రేటుతో జరుగుతుంది. సంవత్సరాలు గడిచినా గుర్తించదగిన మార్పేమీ కనపడదు. ఈ రెండు అతి పరిస్థితుల మధ్య

మూలక, కర్బన సంయోగాలు రెండూ పాత్ర వహించే- ప్రధానంగా రెండోది - ప్రయోగశాలలో సులువుగా అందుబాటులో ఉండే ఉష్ణోగ్రతల వద్ద కొలవడానికి వీలయిన వేగాలతో జరిగే ప్రక్రియలు చాలా వున్నాయి. అటువంటి చర్యల రేట్లు, ఈ రేట్ల మీద పరిస్థితుల ప్రభావం వీటి అధ్యయనమే రసాయన గతిక శాస్త్రం (Chemical Kinetics).

7.3 చర్యా రేటు

చర్యారేటు (Reaction Rate)ను దాని వేగమని కూడా అనవచ్చు. దీనిని చర్యాజనకం యొక్క లేదా చర్యా ఉత్పన్నం యొక్క గాఢత మార్పు పరంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు. దీనిని కాలంతో పాటు చర్యాజనకం గాఢత తగ్గుదల రేటుగా లేదా కాలంతో పాటు చర్యా ఉత్పన్నం యొక్క గాఢత పెరుగుదలగా వ్యక్తం చేస్తారు. ఈ విధంగా ఎంపిక చేసిన పదార్థం చర్యాజనకం అయి 't' వద్ద దాని గాఢత 'c' అయితే రేటు $-\frac{dc}{dt}$ అవుతుంది. ఎంపిక చేసిన పదార్థం ఉత్పన్నం అయి, కాలం 't' వద్ద దాని గాఢత 'x' అయితే, రేటు $\frac{dx}{dt}$ అవుతుంది. ఈ సూత్రీకరణ ప్రకారం రేటు ప్రమాణాలు గాఢతను కాలంతో విభజించినవిగా ఉండాలి. కాలం ఇంచుమించు తప్పని సరిగా సెకండ్లలోను, గాఢతలు తరచు లీటర్ ఒకటికి మోల్స్ లేదా ఘన సెంటీమీటర్ ఒకటికి మోల్స్‌గా ఇస్తారు. అటువంటి ఉదాహరణలో రేటుకి ప్రమాణాలు మోల్స్ లీటర్$^{-1}$ సెకండ్$^{-1}$ లేదా మోల్స్ సి.సి.$^{-1}$ సెకండు$^{-1}$ అవుతాయి. వాయు రూప చర్యలకు రేటును సెకండు ఒకటికి అట్మాస్ఫియర్‌లలో వ్యక్తం చేస్తారు. ఇక్కడ గాఢతకు బదులు పీడన ప్రమాణాలు ఉపయోగిస్తారు.



పటం 7.1 రేటు-కాలం వక్రం

రసాయన చర్యారేటు చర్యాజనకాల అణు గాఢతల మీద ఆధారపడుతుంది. కనుక చర్య జరుగుతుండగా ప్రక్రియ రేటు పడిపోవాలి. ఎందుకంటే చర్య జరిగే సమయంలో చర్యాజనకాలు వినియోగించబడతాయి. అంటే వాటి గాఢతలు తగ్గుతాయి. కనుక ఇంచుమించు పటం 7.1లో చూపిన విధంగా చర్యరేటు కాలంతో బాటు మారుతుంది. చర్యాజనకాలు వినియోగించబడుతుండగా ప్రక్రియ అంతకంతకు నెమ్మదవుతుంది. చర్య ఎప్పుడూ ఆగిపోదు. సిద్ధాంతపరంగా రేటు-కాలం వక్రం కాలం అక్షాన్ని సమీపిస్తున్నట్లు ఉంటుంది. కాని నిజానికి సమీపించదు. దీనినే ఎసింప్టోటిక్ (asymptotic)గా సమీపించడం అంటారు.

BRAOU

7.4 చర్యల వర్గీకరణ

చర్యలను 1) చర్య క్రమాంకపరంగాను, 2) చర్య అణుతాపరంగాను వర్గీకరిస్తారు.

చర్య క్రమాంకం (Order of a Reaction)

చర్యవేగం లేదా చర్య కైనెటిక్స్ (Reaction kinetics) ను నిర్ణయించే చర్యా జనకాల (పరమాణువులు లేదా అణువులు) గాఢతలకు, చర్యరేటుకు గల సంబంధాన్ని వ్యక్తం చేసే సమీకరణంలో చర్యాజనకాల గాఢతల ఘాతాల పదాల మొత్తం క్రమాంకంకు సమానంగా వుంటుంది. చర్య క్రమాంకం అనే పదాన్ని అర్థం చేసుకుందుకు కింది చర్యను ఉదాహరణలుగా తీసుకుందాం.

(i) A → ఉత్పన్నాలు రేటు = $k[A]$

(ii) 2 A → ఉత్పన్నాలు రేటు = $k[A]^2$

(iii) A + B → ఉత్పన్నాలు రేటు = $k[A][B]$

(iv) 2A + B → ఉత్పన్నాలు రేటు = $k[A]^2[B]$

లేదా సాధారణంగా

(v) a A + b B + ... → ఉత్పన్నాలు

రేటు = $k[A]^a[B]^b$

చర్య రేటు రసాయన మార్పు చెందుతున్న చర్యా జనకాల గాఢత మీద ఆధారపడుతుందని పై ఉదాహరణలని బట్టి తెలుస్తుంది. అందువల్ల చర్య రేటును వ్యక్తం చేయడానికి గాఢత పదాలను పెంచిన ఘాతాల మొత్తం (Sum of powers) చర్య క్రమాంకమని నిర్వచించవచ్చు.

ఈ విధంగా చర్య (i)కి క్రమాంకం 1; (ii), (iii)లకు క్రమాంకం 2; (iv)కి మాత్రం 2 + 1 = 3; సాధారణ చర్య (v)కి అది a + b + ...

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : క్రమాంకం అనగా నేమి ?

చర్య అణుత (Reaction molecularity)

రసాయన చర్యకు దారితీసే ప్రాథమిక అంచెలో పాత్ర వహించే పరమాణువుల లేదా అణువుల సంఖ్యకు, అణుత అని నిర్వచించవచ్చు. ఈ విధంగా చర్యలు (i-iv)ను ఏకాణుక, ద్విఅణుక, త్రయాణుక అని వర్గీకరించవచ్చు. ఇవి వరుసగా మొదటి, రెండవ, మూడవ క్రమాంక చర్యలను కూడా తెలుపుతాయి. చర్య క్రమాంకానికి, అణుతకు మధ్య సర్వసమానత్వం చాలా చర్యలలో గమనించినప్పటికీ ఇది అన్ని ఉదాహరణలలోను వర్తించడానికి వీలు లేదు. కింది చర్యలలో

$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$

$3KClO \rightarrow KClO_3 + 2KCl$

మొదటి చర్య మొదటి క్రమాంకానికి, రెండో చర్య మూడో క్రమాంకానికి చెందుతుందని ఎదురు చూడవచ్చు. నిజానికి రెండు చర్యలూ రెండో క్రమాంక చర్యలే. ఈ విధంగా చర్య క్రమాంకం చర్యలో పాల్గొనే అణువుల సంఖ్యకు భిన్నంగా ఉండవచ్చు. ఇదే విధంగా చర్య అణుతకు, చర్య క్రమాంకానికి కూడా మధ్య వ్యత్యాసం ఉండవచ్చు. మొదటి దాని ప్రకారం చర్యకు దారితీసే ప్రాథమిక అంచె (రేటు నిర్ణయించే అంచె)లోని పాత్ర వహించే ఒకటి, రెండు లేదా ఎక్కువ అణువులు బట్టి చర్యలు ఏకాణుక, ద్విఅణుక మొదలుగా ఉంటాయి. అలా కాకుండా చర్య క్రమాంకం, గమనించిన రేటు, చర్య జనకాల గాఢత మీద ఆధారపడటాన్ని ఉదహరిస్తుంది.

ఎస్టర్ + నీరు $\xrightarrow[\text{ఆమ్లం}]{}$ కర్బనామ్లం + ఆల్కహాల్

అనే చర్య మొదటి క్రమాంకానిది. కాని అది ఒక ద్వి అణుక చర్య. ఎందుకంటే చర్య జనకాలలో ఒకటి ఎక్కువ గాఢతలో ఉంది. పై ఉదాహరణలో జలవిశ్లేషణకు ఉత్ప్రేరకంగా చాలా విలీనమైన ఖనిజామ్ల ద్రావణాన్ని వాడడం వల్ల నీరు అదనంగా ఉంది. సున్న, భిన్నాలు క్రమాంకాలుగా గల చర్యలు కూడా ఉన్నాయి. ఉదాహరణకు ఎసిటాల్డిహైడ్ వాయురూప వియోగానికి చర్య క్రమాంకం 3 /2 అని కనుక్కొన్నారు. అలా కాకుండా అణుత ఎప్పుడూ పూర్ణాంకం; ఎప్పుడూ సున్న రాదు.

B R A O U

7.5 ప్రథమ క్రమాంక చర్యలు

మొదటి క్రమాంక చర్యలో రేటు ఒక క్రియా జనకం గాఢతకు అనులోమానుపాతంలో ఉంటుంది. మొదటి క్రమాంక చర్యను కింది విధంగా రాయవచ్చు.

A → ఉత్పన్నాలు

రేటును గణితపరంగా కింది సమీకరణంలో వ్యక్తం చేయవచ్చు.

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (1)$$

చర్య అంచెల క్రమంలో జరుగుతుంది. చర్యలో అతి నెమ్మదిగా జరిగే అంచెని రేటు నిర్ణయించే అంచె అంటారు. ఇక్కడ c = చర్య జరిపే పదార్థం గాఢత. ఏ క్షణం వద్దనైనా చర్య జనకం అదృశ్యమయ్యే రేటు ఆ క్షణం వద్ద దాని గాఢతకు అనుపాతంలో ఉంటుందని ఈ సమీకరణం చెబుతుంది. చర్య జరిపే పదార్థం ప్రారంభ గాఢత 'a', కాలం 't' తరవాత తగ్గుదల 'x' అయితే, కాలం 't' వద్ద మిగిలి ఉండే గాఢత (a-x) అవుతుంది. కాబట్టి చర్య వేగం రావాలంటే సమీకరణం (1)లో cకి బదులు (a-x) ప్రతిక్షేపించాలి.

$$V = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$$

లేదా ఉత్పన్నాల పరంగా రాస్తే

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (2)$$ అవుతుంది.

కాలంతో పాటు ఉత్పన్నం గాఢత పెరుగుదల కూడా $\frac{dx}{dt}$ రేటు పరిమాణాన్ని సూచిస్తుంది. పై సమీకరణాలలో అనుపాత స్థిరాంకం 'k'ని విశిష్ట చర్యరేటు (Specific reaction rate) లేదా వేగ స్థిరాంకం (rate constant) లేదా వేగ గుణకం (rate coefficient) అంటారు. k విలువ రావాలంటే సమీకరణం (2)ను పునరమరిక చేసి, సమాకలనం చేయాలి.

$$\frac{dx}{(a-x)} = k\,dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = \int k\,dt \qquad \ldots \qquad (3)$$

$$-\ln(a-x) = k + tc \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (4)$$

ఇక్కడ c = సమాకలన స్థిరాంకం విలువను రాబట్టడానికి, t = 0 అయినప్పుడు, x = 0 అనే షరతును ఉపయోగిస్తారు. సమీకరణం (4)లో t = 0 అయినప్పుడు x = 0 అని ప్రతిక్షేపిస్తే మనకి,

$$-\ln a = c \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (5)$$ వస్తుంది.

సమీకరణ (4)లో ఈ c విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a \qquad \ldots \qquad (6)$$

$$kt = \ln a - \ln(a-x)$$

B R A O U

$$kt = ln \frac{a}{(a-x)}$$

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{a}{(a-x)} \quad \ldots \quad (7)$$

సహజ సంవర్గమానం (ln)ను 10 ఆధారంగా గల సంవర్గమానంగా (log) మారిస్తే

$$k = \frac{2303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \quad \ldots \quad (8)$$

ఈ సమీకరణాన్ని మొదటి క్రమాంక చర్యకు రేటు సమీకరణం లేదా సమాసం అంటారు. చర్య జరుగుతున్న సమయంలో వివిధ కాలాలు 't' కి అనురూపమైన a, (a-x) విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే విశిష్ట చర్యారేటు (k) లభిస్తుంది. అదే సమీకరణాన్ని కింది రూపంలో రాయవచ్చు.

$$(a-x) = a e^{-kt} \text{ లేదా } C_t = C_0 e^{-kt} \quad \ldots \quad (9)$$

ఇక్కడ C_0 = చర్యాజనకం ప్రారంభ గాఢత, C_t = కాలం 't' తరవాత దీని గాఢత. 't' అనంతమయినప్పుడు చర్యాజనకం గాఢత ఘాతాంకంగా పడిపోతుందని, సిద్ధాంతపరంగా చర్య పూర్తవుతుందని (C_t= 0 అయితే) దీనిని బట్టి తెలుస్తుంది. ఈ ఆచరణలో సహేతుకమైన రేటు వద్ద, జరిగే చాలా చర్యలు కొద్ది కాలంలో మామూలు విశ్లేషణాత్మక గుర్తింపు పరిమితులలో దాదాపు పూర్తవుతాయి.

సమీకరణ (8)ని రేఖాపటం సహాయంతో కూడా పరీక్షించవచ్చు. పునరమరిక చేస్తే ఈ సమీకరణం కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$\log (a-x) = -k / 2.303 + t \log a \quad \ldots . \quad (10)$$

ఏ ఒక్క ప్రయోగానికైనా 'a' ఒక స్థిరాంకం కనక log (a-x)కి 't'కి మధ్య గీసిన రేఖాపటం సరళ రేఖ కావాలి. ద్వితీయ నిరూపకం log a, వాలు k/2.303 అవుతాయి. పర్యవసానంగా ప్రయోగ ఫలితాల నుంచి నిర్మించిన రేఖాపటం, రేఖాకారంగా ఉంటే ప్రథమ క్రమాంక చర్యగా తీసుకుంటారు. రేఖ వాలు నుంచి kను లెక్కకట్టవచ్చు.

$$k = -2.303 \text{ (వాలు)} \quad \ldots \quad (11)$$

చర్యా జనకంలో ఒక నిశ్చిత భాగం - సాధారణంగా సగం - వియోగం చెందడానికి కావలసినంత కాలం, వివిధ 'a' విలువలకు నిర్ణయించవచ్చు. చర్యాజనకంలో సగం వియోగం చెందినప్పుడు (x = a/2), a-x = a/2 అవుతుంది. ఇది జరగడానికి కావలసిన కాలం $t_{\frac{1}{2}}$ సమీకరణ (12)తో వస్తుంది.

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a/2} = \frac{2.303}{k} \log 2 = \frac{0.693}{k} \quad \ldots \quad (12)$$

ప్రథమ క్రమాంక చర్యలకు $t_{\frac{1}{2}}$ ప్రారంభ గాఢత మీద ఆధారపడదని దీని వల్ల తెలుస్తుంది. రేడియోధార్మిక క్షయం మూలకం ప్రథమ క్రమాంక ప్రక్రియకు ఒక ఉదాహరణ. ఎందుకంటే అటువంటి మూలకం అర్ధాయుకాల పరిమితి పదార్థం ప్రారంభ గాఢత మీద ఆధారపడదు.

7.6 ప్రథమ క్రమాంక చర్యల ఉదాహరణలు

ప్రథమ క్రమాంక వాయు చర్యలకు ఉదాహరణలు :

a) నైట్రోజన్ పెంటాక్సైడ్, నైట్రస్ ఆక్సైడ్, ఎసిటోన్, ఎజో సంయోగాలు, అమైన్ ల ఉష్ణ వియోగం.

b) d- పైనీన్, డై పెంటీన్‌గా సదృశీకరణం చెందడం. వాయురూప చర్యల గతి శాస్త్రాన్ని చర్యతో బాటు అణువుల సంఖ్యలో మార్పు జరిగే సందర్భంలో, తెలిసిన కాల అంతరాలలో వాయు పీడనం గమనిస్తే సులువుగా అధ్యయనం చేయవచ్చు. నైట్రోజన్ పెంటాక్సైడ్ వియోగం కింది సమీకరణంతో సూచించవచ్చు.

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$$

ఆక్సిజన్ పాక్షిక పీడనాన్ని క్రమబద్ధమైన కాల అంతరాలలో కొలవడం వల్ల పై చర్య ప్రథమ క్రమాంక సమీకరణాన్ని అనుసరిస్తుందని చూపబడింది.

గతిక శాస్త్ర పరంగా ప్రథమ క్రమాంకానికి చెందిన అనేక చర్యలు ద్రావణంలో జరిగేవి ఉన్నాయి. అవి: a) H_2O_2 వియోగం, b) N- క్లోరో ఎసిటానిలైడ్ p- క్లోరో ఎసిటానిలైడ్‌గా పరివర్తనం చెందడం, c) అమోనియం నైట్రేట్ వియోగం, d) బెంజీన్ డయజోనియం క్లోరైడ్ జలవిశ్లేషణ, e) ఆమ్ల సమక్షంలో ఎస్టర్ జలవిశ్లేషణ, f) ఆమ్ల సమక్షంలో సుక్రోస్ విలోమనం; అవి సాధారణంగా ద్వి అణుకాలమయినప్పటికీ, ప్రథమ క్రమాంక సమీకరణాలన్ని అనుసరిస్తాయి.

ఆమ్ల సమక్షంలో ఒక ఎస్టర్ (మిథైల్ ఎసిటేట్) జలవిశ్లేషణను తీసుకుందాం. ఈ చర్యను కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

BRAOU

గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఈ చర్య అధ్యయనం చేయడానికి వీలు కానంత నెమ్మదిగా జరుగుతుంది. కాబట్టి ఉత్ప్రేరకంగా పనిచేసే కొద్ది మొత్తం ఖనిజామ్ల సమక్షంలో దీని రేటుని కొలవవచ్చు. ఈ చర్య సమీకరణంలో అది కనిపించదు. జరిగినంతసేపూ దాని గాఢత మారకుండా ఉంటుంది. నీరు ఎక్కువగా అదనంగా ఉండడంవల్ల, దీని గాఢత కూడా దాదాపు స్థిరంగా ఉంటుంది. కనక ఈ చర్యగతిక రేటు (Kinetics) కేవలం ఎస్టర్ గాఢత చేత నిర్ణయించబడుతుంది. అందువల్ల ఈ ప్రక్రియ ప్రథమ క్రమాంకానికి చెందుతుంది. సమీకరణం (8) దీనికి వర్తించాలి. దీనిని ప్రయోగాత్మకంగా సరిచూడడం జరిగింది.

దీనిని సరిచూడడానికి చర్యామిశ్రమం భాగాలను అప్పుడప్పుడు బయటకు తీసి, క్షారంతో టైట్రేట్ చేసి ఎంత ఎస్టర్ జలవిశ్లేషణం చెందిందో అనుసరించవచ్చు. ఏ సమయం వద్దనైనా కావలసిన టైట్రంట్ (క్షారం) ఘనపరిమాణం ఉత్ప్రేరకంగా వాడిన ఖనిజామ్లం (ఇది చర్య అంతటా స్థిరంగా ఉంటుంది), జలవిశ్లేషణ చర్యలో ఉత్పత్తి అయిన ఎసిటిక్ ఆమ్లంల మొత్తానికి తుల్యంగా ఉంటుంది. చర్య ప్రారంభం వద్ద టైటర్ విలువ T_0 ఆమ్ల ఉత్ప్రేరం మొత్తానికి మాత్రమే తుల్యంగా ఉంటుంది. చర్య అంతం వద్ద టైటర్ విలువ T_α ఆమ్ల ఉత్ప్రేరకం; ఎస్టర్ పూర్తి జలవిశ్లేషణ ఫలితంగా ఏర్పడిన మొత్తం ఎసిటిక్ ఆమ్లం మొత్తానికి సమానం కనక $T_\alpha - T_0$ ప్రారంభ ఎస్టర్ గాఢత 'a'కి కొలమానం, అలాగే $T_\alpha - T_0$ కాలం 't' వద్ద జలవిశ్లేషణ చెందకుండా మిగిలిన ఎస్టర్ పరిమాణాన్ని (a-x) ఇస్తుంది. ఇక్కడ T_t = కాలం 't' వద్ద టైటర్ విలువ కాబట్టి ఈ ప్రథమ క్రమాంక ప్రక్రియకు

$$k = \frac{2.303}{t} \log a/(a-x)$$ ను

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{T_\alpha - T_o}{T_\alpha - T_t} \quad \ldots \quad (13)$$

గా రాయవచ్చు. సమీకరణం (13) నుంచి విశిష్ట రేటు (k) ను లెక్క కట్టవచ్చు.

7.7 ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలు

ఒక చర్య వేగం రెండు గాఢత పదాల మీద ఆధారపడినప్పుడు, ప్రక్రియ ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందుతుం దంటారు. అంటే రేటు సమీకరణంలో గాఢత ఘాతాల మొత్తం రెండు అవుతుంది. ద్వితీయ క్రమాంక చర్యను కింది విధంగా సూచించవచ్చు.

A + B → ఉత్పన్నాలు

ద్వితీయ క్రమాంక చర్యకు రెండు సందర్భాలుండవచ్చు. రెండు చర్యా జనకాలు వాటి గాఢతలు సమానంగా ఉండడం ఒకటి, రెండు చర్యా జనకాలు గాఢతలు భిన్నంగా ఉండడం రెండోది.

మొదటి ఉదాహరణ :

A + B → ఉత్పన్నాలు - ప్రారంభంలో
a a

2A → ఉత్పన్నాలు - ప్రారంభంలో
a

రెండు అణువులలో ఒక్కొక్కదాని ప్రారంభ గాఢతలు a. అవి, కాల అంతరం 't' తరవాత ప్రతి ఒక్క చర్యా జనకం వియోగం చెందిన మొత్తం 'x' అని అనుకోవచ్చు. అప్పుడు కాలం t తరవాత మిగిలిన మొత్తాలు (a-x)కి సమానమవుతాయి. చర్యరేటును కింది సమీకరణం సూచిస్తుంది.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k.dt \quad \ldots \quad \ldots \quad (14)$$

సమీకరణ (14)ను సమాకలనం చేస్తే

$$\frac{1}{a-x} = kt + C \quad \ldots \quad \ldots \quad (15)$$

ఇక్కడ C = సమాకలన స్థిరాంకం వస్తుంది. t = 0 అయినప్పుడు x = 0 అనే షరతు పెడితే C విలువ లభిస్తుంది.

$$\therefore \frac{1}{a} = C \quad \ldots \quad \ldots \quad (16)$$

అప్పుడు సమీకరణం (15)లో C విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

BRAOU

$$\frac{1}{(a-x)} = kt + \frac{1}{a}$$

$$kt = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = \frac{x}{(a-x)\,a}$$

$$k = \frac{1}{a\,t}\ \frac{x}{(a-x)} \quad \ldots \quad \ldots \quad (17)$$

రెండు చర్యాజనకాల గాఢతలు సమానమయినప్పుడు లేదా ఒకే చర్యాజనకం యొక్క రెండు అణువులు వియోగం చెందినప్పుడు ద్వితీయ క్రమాంక చర్యవేగ స్థిరాంకం k కి సమీకరణం 17 సూచిస్తుంది.

రెండో ఉదాహరణ :

A, B అణువుల ప్రారంభ గాఢతలు a, bలు. కాలం t వద్ద ప్రతి అణువు యొక్క మొత్తం x చర్య జరిపిందని అనుకోవచ్చు. కాలం t తరవాత A, Bల గాఢతలు (a-x), (b-x)లకు సమానమవుతాయి.

A + B → ఉత్పన్నాలు

a   b   o   . . .   ప్రారంభంలో

(a-x) (b-x)   x   . . .   కాలం తర్వాత

చర్యరేటు కింది సమీకరణం నుంచి వస్తుంది.

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x) \quad \ldots \quad (18)$$

లేదా $$\frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = k.dt$$

చల రాశుల వేర్పాటు తరవాత

$$\frac{1}{(a-b)}\left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)}\right] dx = k\,dt \quad \ldots \quad (19)$$

సమాకలనం చేస్తే

$$\frac{1}{(a-b)}\,[-ln\,(b-x) + ln\,(a-x)] = kt + C \quad \ldots \quad (20)$$

t = 0, x = 0 అయినప్పుడు

$$C = \frac{1}{a-b}\ ln\,\frac{a}{b} \quad \ldots \quad \ldots \quad (21)$$

(20)లో C విలువను పెడితే

$$\frac{1}{(a-b)}\left[ln\,\frac{(a-x)}{(b-x)}\right] = kt + \frac{1}{(a-b)}\ ln\,\frac{a}{b} \quad (22)$$

సహజ సంవర్గమానాలను, (ln) ఆధారం 10 సంవర్గమానాలకు (log)కి మార్చి పునరమరిక చేస్తే సమీకరణం (22) కింది రూపం పొందుతుంది. చర్యా జనకాల ప్రారంభ

$$k = \frac{2.303}{t\,(a-b)}\ \log\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} \quad \ldots \quad \ldots \quad (23)$$

గాఢతలు భిన్నంగా ఉన్న అన్ని ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలకు ఇదే సమీకరణం.

BRAOU

సమీకరణలు 17, 23 పరీక్షిస్తే ద్వితీయ క్రమాంక విశిష్ట చర్యారేటు విలువ ప్రథమ క్రమాంక చర్యవలె కాకుండా గాఢతలను వ్యక్తం చేయడానికి వినియోగించిన ప్రమాణాల మీద ఆధారపడుతుందని సూచిస్తుంది. లవంలో కన్న హారంలో ఎప్పుడూ ఒక గాఢత పదం ఎక్కువ ఉంటుందని గమనించవచ్చు. కాబట్టి విశిష్ట రేటును గాఢత$^{-1}$ కాలం$^{-1}$ ప్రమాణాలలో వ్యక్తం చేస్తారు. సామాన్య రూపం (మోల్ / లీటర్)$^{-1}$ సెకండ్$^{-1}$ లేదా లీటర్ మోల్$^{-1}$ సెకండ్$^{-1}$. గాఢత లీటర్ ఒకటికి మోల్స్‌లలోను, కాలం సెకండ్‌లలోను ఉంటాయి.

చర్యా జనకాల ప్రారంభ గాఢత ఒక నిశ్చిత భిన్నంతో తగ్గించడానికి పట్టిన కాలం సులువుగా లెక్కకట్టవచ్చు. సమీకరణం (17)లో గాఢతను దాని ప్రారంభ విలువలో సగానికి తగ్గించడానికి పట్టిన కాలం $t_{\frac{1}{2}}$, సమీకరణం (17)లో xకి బదులు $\frac{a}{2}$ ని ప్రతిక్షేపిస్తే వస్తుంది.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (24)$$

అందువల్ల కాలం ($t_{\frac{1}{2}}$) చర్యా జనకాల ప్రారంభ గాఢతకు విలోమ అనుపాతంలో ఉంటుంది. చర్యలో ఏ ఇతర భిన్నమైనా పూర్తికావడానికి అదే సంబంధం వర్తిస్తుంది. ప్రత్యేకించి ఒకే ఒక చర్య జరిపే పదార్థం పాత్ర వహించేటప్పుడు ప్రథమ క్రమాంక, ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలను వేరుగా గుర్తించడానికి సరళమైన విధానంలో సమీకరణా (12, 24)ల ు వల్ల సాధ్యమవుతుంది.

సాధారణంగా ఒక ప్రత్యేక చర్య ద్వితీయ క్రమాంక చర్యా కాదా అని చూపించడానికి సమీకరణాలు 17, 23, 24లు ఉపయోగిస్తారు. ఈ పద్ధతే కాకుండా ఒక ప్రత్యేక చర్య ద్వితీయ క్రమాంకమా కాదా నిర్ణయించడానికి రేఖాపటం విశ్లేషణను కూడా ఉపయోగించవచ్చు. ఇందుకు సమీకరణం (17)ను కింది రూపంలో రాస్తారు.

$$t = \frac{1}{k(a-x)} - \frac{1}{ka} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (25)$$

$\frac{1}{(a-x)}$ కి ఎదురుగా tని ఉంచి రేఖాపటం గీస్తే సరళరేఖా పటం వస్తుంది. వాలు $\frac{1}{k}$ ఉంటుంది.

7.8 ద్వితీయ క్రమాంక చర్యల ఉదాహరణలు

నిశ్చితంగా ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందిన వాయురూప చర్యలు ఎక్కువ లేవు. కాని కింది వాటిని పేర్కొనవచ్చు. (i) నైట్రోజన్ డై ఆక్సైడ్, క్లోరిన్ మోనాక్సైడ్, ఓజోన్‌ల ఉష్ణవియోగం, (ii) ఇథిలీన్, హైడ్రోజన్ సంయోగం, (iii) కొంత ఉష్ణోగ్రత, పీడనాల అవధి మేర ఎసిటాల్డిహైడ్ ఉష్ణ వియోగం. ఈ చర్యలు ద్వితీయ క్రమాంక రేటును అనుసరించినప్పటికీ పైన పేర్కొన్న ఉదాహరణలో చాలా వాటిలో కొన్ని క్లిష్ట పరిస్థితులున్నాయి.

అయితే, గతిజరీత్యా ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందిన ద్రావణంలో జరిగే ప్రక్రియలనేకం ఉన్నాయి. వీటిలో బాగా తెలిసిన వాటిలో ఒకటి ఎస్టర్ క్షార జలవిశ్లేషణ లేదా సపోనిఫికేషన్

ఎస్టర్ + క్షారం ⟶ ఆమ్లం + ఆల్కహాల్

ఈ చర్య ఆమ్లజల విశ్లేషణకు భిన్నమైనది. ఎందుకంటే ఇందులో చర్యాజనకాలలో ఏదీ కూడా అదనంగా ఉండనక్కరలేదు. చర్యా వ్యవస్థలో నిశ్చిత పరిమాణాలను అప్పుడప్పుడు తీసేసి అదనపు ప్రమాణ ఆమ్లంలోకి పోనిస్తే చర్య క్రమాంకాన్ని అనుసరించవచ్చు. తరవాత చర్య జరవని ఆమ్లాన్ని ప్రమాణ క్షారంతో టైట్రేట్ చేస్తారు. చర్యా మిశ్రమంలో మార్పు చెందని హైడ్రాక్సైడ్ గాఢతను ఈ టైటర్ విలువనుంచి నిర్ణయించవచ్చు.

ద్రావణంలో జరిగే ఇతర ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలు : టెర్షియరీ అమైన్‌లతో ఆల్కైల్ హాలైడ్‌ల పరస్పర చర్య, సోడియం ఫినాక్సైడ్‌తో ఆల్కైల్ అయొడైడ్‌ల పరస్పర చర్య.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఒక ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలో ఒక క్రియా జనకాన్ని ఎక్కువ పరిమాణంలో తీసుకొనిన ఎందువలన ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది ?

7.9 తృతీయ క్రమాంక చర్యలు

చర్యాజనకాల మూడు అణువుల గాఢత చేత రేటు నిర్ణయించబడే చర్యను తృతీయ క్రమాంక చర్యగా నిర్వచించవచ్చు. రేటు సమీకరణంలో చర్య జనకాల గాఢతల ఘాతాల మొత్తం 3 అయితే వాటిని తృతీయ క్రమాంక చర్యలు అంటారు. మూడు వేరు వేరు రకాల తృతీయ క్రమాంక చర్యలున్నాయి.

(i) మూడు చర్యాజనకాలు ఒకటే, వాటి ప్రారంభ గాఢతలు సమానం.

$3A \rightarrow$ ఉత్పన్నాలు

(ii) మూడు చర్యాజనకాలు వేరువేరుగా ఉంటాయి. వాటి గాఢతలు వేరుగా ఉంటాయి.

$A + B + C \rightarrow$ ఉత్పన్నాలు

(iii) రెండు చర్యాజనకాలు ఒకటే, వాటి గాఢతలు సమానం. మూడోది వేరుగా ఉంటుంది. దాని గాఢత కూడా వేరు.

$2A + B \rightarrow$ ఉత్పన్నాలు

మొదటిరకం అతి సరళమైంది. ఇందులో చర్యాజనకాలన్నీ ఒకటే. వాటి గాఢతలు సమానం.

$3A \rightarrow$ ఉత్పన్నాలు

A ప్రారంభగాఢత a మోల్స్. కాలం t వద్ద వియోగం చెందిన A మోల్స్ x అయితే, కాలం t తరవాత (a-x) మోల్స్ A ఉంటాయి. చర్యరేటు కింది సమీకరణం వల్ల వస్తుంది.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k\,dt \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (26)$$

సమాకలనం చేస్తే,

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + C \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (27)$$

ఇక్కడ C = సమాకలన స్థిరాంకం $t = 0$, $x = 0$ అయిన అప్పుడు

$$\frac{1}{2a^2} = C \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (28)$$

సమీకరణం (27)లో C విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే,

BRAOU

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}$$

$$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

$$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \quad \ldots \quad \ldots \quad (29)$$

7.10 తృతీయ క్రమాంక చర్యల ఉదాహరణలు

క్లోరిన్ లేదా బ్రోమిన్ లేదా ఆక్సిజన్ లేదా హైడ్రోజన్‌తో నైట్రిక్ ఆక్సైడ్ చర్య తృతీయ క్రమాంక చర్యకు ఉదాహరణ. రెండో చర్యాజనకం యొక్క ప్రతి అణువుతోను రెండు అణువుల నైట్రిక్ ఆక్సైడ్ చర్య జరుపుతాయి.

$$2\,NO + Br_2 \rightarrow 2\,NOBr$$

$$2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl \quad \ldots \quad \ldots \quad (30)$$

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2 \quad \ldots \quad \ldots \quad (31)$$

రెండు నైట్రిక్ ఆక్సైడ్ అణువులు మొదట ఒక సహచరిత అణువు $(NO)_2$ ను ఏర్పరుస్తాయని, ఇది రెండో చర్యాజనకంతో సంయోగం చెందుతుందని అనుకొన్నారు. అప్పుడు చర్య ద్వి అణుక ప్రక్రియ కావచ్చు. కాని గతిజ రీత్యా అది తృతీయ క్రమాంక చర్య.

తృతీయ క్రమాంకాలైన ద్రావణంలోని చర్యలు: నీటిలో ఫెర్రస్ సల్ఫేట్ ఆక్సీకరణ, సజల ద్రావణంలో అయోడైడ్, ఫెర్రిక్ అయాన్‌ల మధ్య చర్య.

7.11 చర్య క్రమాంకాన్ని నిర్ణయించడం

చర్య క్రమాంకాన్ని నిర్ణయించడానికి నాలుగు వేరు వేరు పద్ధతులు అందుబాటులో ఉన్నాయి.

1 సమాకలన పద్ధతి (Integration method)
2 అర్ధకాల పద్ధతి (Half time method)
3 వాంట్ హాఫ్ అవకలన పద్ధతి (Van't Hoff Differential method)
4 ఆస్వాల్డ్ వియుక్త పద్ధతి (Ostwald's Isolation method)

7.11.1 సమాకలన పద్ధతి

ఈ పద్ధతిలో చర్యాజనకాల గాఢతలు వివిధ రకాల అంతరాలతో నిర్ణయించి, ప్రథమ, ద్వితీయ, క్రమాంక చర్యల సమీకరణాలలో ఈ ఫలితాలను ప్రతిక్షేపించడం జరుగుతాయి. నిశ్చిత చర్య రేటుకు అత్యంత స్థిర విలువలను ఇచ్చే సమీకరణం చర్య క్రమాంకాన్ని సూచిస్తుంది

ఉదాహరణకి, ఒక ప్రయోగంలోని ఫలితాలు ద్వితీయ క్రమాంక రేటు సమాసాన్ని కాక ప్రథమ క్రమాంక రేటు సమీకరణాన్ని సంతృప్తి పరిస్తే క్రమాంకాన్ని ప్రథమ క్రమాంకంగా రాస్తారు.

7.11.2 అర్ధకాల పద్ధతి

చర్యాజనకాలన్నీ ఒకే ప్రారంభ గాఢత వద్ద ఉంటే, ప్రథమ క్రమాంక చర్యకు చర్యలో సగం పూర్తి కావడానికి పట్టేకాలం ప్రారంభ గాఢత మీద ఆధారపడదని లోగడ పేర్కొన్న రేటు సమాసాల వల్ల తెలుస్తుంది. ద్వితీయ క్రమాంక చర్య విషయంలో అది ప్రారంభ గాఢతకు విలోమ అనుపాతంలో ఉంటుంది. కాగా క్రియాజనకాలకు ఒకే ప్రారంభ గాఢత ఉంటే తృతీయ క్రమాంక చర్య విషయంలో అది ప్రారంభ గాఢత వర్గానికి విలోమ అనుపాతంలో ఉంటుంది. ఈ విషయాలను సాధారణీకరించి కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (32)$$

ఇక్కడ $t_{\frac{1}{2}}$ = సగం మార్పుకు పట్టేకాలం. 'a' = ప్రారంభ గాఢత; 'n' = చర్య క్రమాంకం. రెండు వేరు వేరు ప్రయోగాలలో ప్రారంభ గాఢతలు a_1 a_2 అయి, అనురూప అర్ధకాలాలు $t^1_{\frac{1}{2}}$, $t^2_{\frac{1}{2}}$ లు అయితే, వీటి మధ్య సంబంధం కింది విధంగా ఉంటుంది.

$$\frac{t^1_{1/2}}{t^2_{1/2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (33)$$

కాబట్టి, 'n' విలువను సూటిగా సమీకరణం (33) నుంచి కట్టవచ్చు.

7.11.3 వాంట్‌హోఫ్ అవకలన పద్ధతి

వాంట్ హోఫ్ సూచించిన ఈ పద్ధతి n^{th} క్రమాంక చర్యరేటు ప్రారంభ గాఢత n^{th} ఘాతానికి అనుపాతంలో ఉంటుందనే సత్యం మీద ఆధారపడింది.

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (34)$$

c = ప్రారంభ గాఢత; n = క్రమాంకం.
రెండు వేరు వేరు గాఢతలు c_1, c_2 లకు రేటు సమాసాలు ఇలా ఉంటాయి.

$$-\frac{dc_1}{dt} = kc_1^n, \qquad -\frac{dc_2}{dt} = kc_2^n \qquad \ldots \qquad (35)$$

$$-\frac{dc_1}{dt} \Big/ -\frac{dc_2}{dt} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (36)$$

సంవర్గమానాలు తీసుకుని, పునరమరిక చేస్తే.

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2} \qquad \ldots \qquad (37)$$

ప్రయోగాన్ని వేరు వేరు ప్రారంభ గాఢతలు c_1, c_2 లతో జరిపితే చర్య క్రమాంకం nను సమీకరణం (37) ఉపయోగించి లెక్కకట్టవచ్చు.

BRAOU

7.11.4 ఆస్వాల్డ్ వియుక్త పద్ధతి

చర్యలో రెండుగాని అంతకన్న ఎక్కువ గాని చర్యాజనకాలు పాత్ర వహిస్తే ఈ పద్ధతి ఉపయోగ పడుతుంది. ఒకటి తప్ప అన్ని చర్యాజనకాలు ఎక్కువగా తీసుకుని, క్రమాంకాన్ని లోగడ పేర్కొన్న ఏదో ఒక పద్ధతిలో నిర్ణయిస్తే, అలా నిర్ణయించిన క్రమాంకం అదనంగా తీసుకోని చర్యా జనకానికి అనురూపంగా ఉంటుందనే సూత్రం మీద ఈ పద్ధతి ఆధారపడుతుంది. మొదటిసారిగా ఈ పద్ధతిని డబ్ల్యు. ఆస్వాల్డ్ ఉపయోగించడం వల్ల దీనిని ఆస్వాల్డ్ వియుక్త పద్ధతి అంటారు. ఒక చర్యలో A, B, Cలు పాల్గొని, రేటు a మోల్స్ A చేత, b మోల్స్ B చేత, c మోల్స్ C చేత నియంత్రించబడితే మొత్తం క్రమాంకం a + b + c కి సమానం. ఒక ప్రయోగంలో B,Cల గాఢతలు అదనంగా ఉంటే పై పద్ధతులలో దేనితోనైనా నిర్ణయించిన క్రమాంకం 'a' Aకి సంబంధించి ఉంటుంది. అలాగే ఆ ప్రక్రియను C, Aలు అదనంగా తీసుకుని, A, Bలు అదనంగా తీసుకుని జరిపితే వరసగా క్రమాంకాలు 'b', 'c' లు లభిస్తాయి. ఈ క్రమాంకాలు వరసగా B, Cలకు అనురూపంగా ఉంటాయి. చర్య మొత్తం క్రమాంకం a + b + c అవుతుంది. రెండు క్రియాజనకాలకు సంబంధించిన చర్యలకు వియుక్త పద్ధతి సంతృప్తికరమైన ఫలితాన్ని ఇస్తుంది. కాని ఇతర ఉదాహరణలతో అది తప్పు దారి పట్టించే ఫలితాలనివ్వవచ్చు.

సమస్యలు

1) 0.05N HCl సమక్షంలో 25°C వద్ద కొంత మొత్తం మిథైల్ ఎసిటేట్‌ను జలవిశ్లేషణ చర్య జరపడమైంది. చర్య మిశ్రమం నుంచి 25 మి.లీ. భాగాలను తీసి NaOH ద్రావణంలో టైట్రేట్ చేసినప్పుడు కాలం 't' తరవాత తటస్థీకరణకు కావలసిన క్షారం ఘనపరిమాణం V కింది విధంగా ఉంది.

t (నిమిషాలు)	0	21	75	119	200
V (మి.లీ.)	24.4	25.8	29.3	31.7	47.2

చర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్య అని చూపండి.

జవాబు : ప్రథమ క్రమాంక సమీకరణ $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$ కింది రూపాన్ని తీసుకుంటుంది.

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\alpha - V_o}{V_\alpha - V_t}$$

ఇక్కడ

V_o = HCl తటస్థీకరణకు కావలసిన క్షారం ఘనపరిమాణం. V_α = మిథైల్ ఎసిటేట్ పూర్తి జలవిశ్లేషణ నుంచి లభించిన ఎసిటిక్ ఆమ్లం, మరియు HCl తటస్థీకరణకు కావలసిన క్షారం ఘనపరిమాణం.

V_t = కాలం t వద్ద మిథైల్ ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణ తరవాత లభించిన ఎసిటిక్ ఆమ్లం, మరియు HClల తటస్థీకరణకు కావసిన క్షారం ఘనపరిమాణం.

$$V_\alpha - V_o = 47.2 - 24.4 = 22.8$$

t = 21 వద్ద

$$k_1 = \frac{2.303}{21 \times 60} \log \frac{22.8}{21.4} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ సెకండ్}^{-1}$$

t = 75 వద్ద

$$k_1 = \frac{2.303}{75 \times 60} \log \frac{22.8}{17.9} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ సెకండ్}^{-1}$$

BRAOU

$t = 119$ వద్ద

$$k_1 = \frac{2.303}{119 \times 60} \log \frac{22.8}{15.5} = 5.6 \times 10^{-5} \text{ సెకండ్}^{-1}$$

వివిధ కాలాలకు k_1, విలువ ఒకటే కనక, మిథైల్ ఎసిటేట్ ఆమ్ల జలవిశ్లేషణ ప్రథమ క్రమాంక చర్య.

2) కింది దత్తాంశాల నుంచి హైడ్రోజన్ పెరాక్సైడ్ వియోగం ప్రథమ క్రమాంక చర్య అని చూడండి.

కాలం (నిమిషాలు)	0	10	20
y (మి.లీ.లలో)	22.81	13.8	8.28

y = ఒక నిశ్చిత హైడ్రోజన్ పెరాక్సైడ్ ఘనపరిమాణానికి కావలసిన ప్రమాణానికి పొటాషియం పర్మాంగనేట్ ఘనపరిమాణం మి.లీ.లలో

జవాబు : ప్రథమ క్రమాంకానికి $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$

$a = 22.8$

కాలం (t)	(a-x)	k
10	9.0	9.2×10^2 నిమిషం$^{-1}$
20	13.52	9.2×10^2 నిమిషం$^{-1}$

k దాదాపు ఒకటే కనక పై చర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్య.

3) ఒక గ్రామ్ మోల్ ఇథైల్ ఎసిటేట్ సమాన గాఢత గల NaOH చేత జలవిశ్లేషణ జరపబడింది. వివిధ కాల అంతరాల వద్ద క్షారాన్ని టైట్రేట్ చేయడానికి ఉపయోగించిన ఆమ్లం ఘనపరిమాణం;

t (నిమిషాలు)	0	4	6	10	15	20
ఉపయోగించిన ఆమ్లం ఘనపరిమాణం (మి.లీ.లలో)	8.04	5.30	4.58	3.50	2.74	2.20

ఈ చర్య ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందుతుందని చూపండి.

జవాబు : ఒకే ప్రారంభ గాఢతలు గల చర్యాజనకాలతో కూడిన చర్యకు ద్వితీయ క్రమాంక రేటు సమానం.

$$k = \frac{1}{at} \frac{x}{(a-x)}$$

ఇక్కడ $a = 8.04$, $x = a - (a-x)$

ఏ సమయం వద్దనైనా ఆమ్లం ఘనపరిమాణం (a-x)ని ఇస్తుంది.

కాలం	a-x	x	k
4	5.30	2.74	1.60×10^{-2}
6	4.58	3.46	1.62×10^{-2}
10	3.50	4.54	1.65×10^{-2}
15	2.74	5.30	1.61×10^{-2}
20	2.20	5.84	1.60×10^{-2}

k విలువ చాలా వరకు స్థిరంగా ఉంది. కనక చర్య ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందుతుంది.

B R A O U

4) హిన్‌షెల్‌వుడ్ ఎసిటాల్డిహైడ్ వియోగం 5.18°C వద్ద అధ్యయనం చేసాడు. కింది ఫలితాలు వచ్చాయి.

t (సెకండ్‌లు)	42	73	105	190	242
x (Hg మి.లి.)	34	54	74	114	134

ప్రారంభ పీడనం 363 మి.లి. Hg. అయితే చర్య ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందుతుందని చూపండి.

జవాబు : ప్రారంభ పీడనం P_i అయితే ఎసిటాల్డిహైడ్ వియోగాని P రేటు సమానం

$$k = \frac{1}{P_i t} \frac{x}{(P_i - x)}$$

ఇక్కడ P_i = 363 మి. మి.

t	x	k
42	34	6.79×10^{-6}
73	54	6.60×10^{-6}
105	74	6.71×10^{-6}
190	114	6.64×10^{-6}
242	134	6.66×10^{-6}

k విలువలలో స్థిరత్వం చర్య ద్వితీయ క్రమాంకానికి చెందుతుందని సూచిస్తుంది.

5) రేడియం విచ్ఛిన్నానికి అర్థ-ఆయుపు 1590 సం. రేటు స్థిరాంకాన్ని $సె^{-1}$ లో లెక్క కట్టండి. 80% రేడియం విచ్ఛిన్నం కావడానికి ఎన్ని సంవత్సరాలు పడుతుంది ?

జవాబు : $t_{\frac{1}{2}}$ = 1590 సం. = 5.014×10^{10} సె.

రేడియోధార్మిక విచ్ఛిన్నం ప్రథమ క్రమాంక రేటు నియమాన్ని అనుసరిస్తుంది. కనక $t_{\frac{1}{2}}$ కింది విధంగా వస్తుంది.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.69}{k}, \quad k = \frac{0.69}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.69}{5.014 \times 10^{10}} = 1.376 \times 10^{11} \text{ సెకండ్}^{-1}$$

ప్రథమ క్రమాంక రేటు స్థిరాంకం కింది సమీకరణంలో వస్తుంది.

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{c_o}{c_t}$$

(c_o) = లీటర్ ఒకటికి 100 మోల్స్ అనుకుంటే, 80% వియోగం తరవాత

(c_t) = లీటర్ ఒకటికి 20 మోల్స్ అవుతుంది. పై సమీకరణంలో c_o, c_t లను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$t = \frac{2.303}{0.69} \times 1590 \log \frac{100}{80} = 3661.8 \text{ సంవత్సరాలు}$$

కాబట్టి, $k = \frac{69}{1590}$

BRAOU

6) ఒక ప్రయోగంలో ఫాస్పీన్ కింది విధంగా వియోగం చెందింది. చర్య క్రమాంకం కనుక్కోండి.

ప్రారంభ పీడనం (మి.మీ.)	500	100	79	39
సగం మార్పుకు కాలం (సెక)	84	83.8	84	83.9

జవాబు : సగం మార్పుకు కాలం చాలా వరకు స్థిరమని, అది ప్రారంభ పీడనం మీద ఆధారపడదని దత్తాంశాల నుంచి తెలుస్తుంది. చర్య ప్రథమ క్రమాంకానికి చెందుతుంది.

7) వివిధ ప్రారంభ పీడనాల వద్ద (P) సగం మార్పుకు కాలం $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$ కింది విధంగా నమోదు చేసిన, చర్య క్రమాంకాన్ని కనుక్కోండి.

P (మి.మి.)	205	300	350	400	500
$t_{\frac{1}{2}}$ (నిమిషాలు)	136	112.5	97	85	68

జవాబు : $t_{\frac{1}{2}}$ ప్రారంభ పీడనం మీద ఆధారపడకుండా లేదు కనక చర్య ప్రథమ క్రమాంకం కాదు.

$P \times t_{\frac{1}{2}}$ విలువలు కింది విధంగా ఉన్నాయి.

	P	$t_{\frac{1}{2}}$	$P \times t_{\frac{1}{2}}$	
	205	136	34,000	
	300	112.5	33,700	
	350	97	33,750	
	400	85	34,000	
	500	68	34,000	

$P \times t_{\frac{1}{2}}$ స్థిరం కనక, చర్య ద్వితీయ క్రమాంకం.

BRAOU

7.12 సారాంశం

రసాయన గతిక శాస్త్రం చర్యల వేగాలను కనుగొని చర్యా విధానాలను ప్రతిపాదిస్తుంది. అంతేకాకుండా చర్యావేగాలను ప్రభావితం చేసే చర్యా పరిస్థితులను కూడా అధ్యయనం చేస్తుంది. ప్రమాణ కాలంలో చర్యనొందే క్రియాజనక పరిమాణాన్నే చర్య రేటు అంటారు. ప్రయోగాత్మకంగా నిర్ధారించిన రేటు సమీకరణంలో తెలిపిన క్రియాజనకాల గాఢతల ఘాతాల మొత్తమే ఆ చర్య క్రమాంకమవుతుంది. రసాయన చర్యకు దారి తీసే చర్య అంచెలో పాల్గొనే అణువుల సంఖ్యనే అణుత అంటారు.

ప్రథమ, ద్వితీయ మరియు తృతీయ క్రమాంక సమీకరణాలు ఉత్పాదింపబడినవి మరియు ఉదాహరణలు ఇవ్వబడినవి. ఒక రసాయన చర్య క్రమాంకాన్ని వేరు వేరు పద్ధతుల ద్వారా కనుగొనవచ్చు.

7.13 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ఒకొక్కక్క దానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. సమాన ప్రారంభ గాఢతలున్న ద్వితీయ క్రమాంక చర్య రేటు స్థిరాంకానికి సమాసాన్ని వ్యుత్పన్నం చెయ్యండి.
2. "క్రమాంకం""అణుత"అనే వాటి మధ్య తేడాలను రాయండి.
3. ప్రథమ, ద్వితీయ, తృతీయ క్రమాంక చర్యలకు ఒక్కొక్క దానికి ఒక ఉదాహరణ ఇవ్వండి.
4. చర్య క్రమాంకాన్ని నిర్ణయించడానికి అందుబాటులో ఉన్న చర్యలు, పద్ధతులు పేర్కొనండి. వాటి సూత్రాలను వివరించండి.

II. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం యివ్వండి.

1. చర్య 'రేటు' స్థిరాంకం, 'క్రమాంకం', 'అణుత' అనే పదాలను వివరించండి. ప్రథమ క్రమాంక చర్య క్రమాంకానికి సమానం వ్యుత్పన్నం చేయండి.
2. చర్య క్రమాంకాన్ని నిర్ణయించడానికి ఒక పద్ధతిని సవివరంగా చర్చించండి.
3. ప్రథమ, ద్వితీయ, తృతీయ క్రమాంక చర్యలకు ఉదాహరణలివ్వండి. ఈ చర్యల రేటు స్థిరాంకాలకు సమాసాలు రాయండి. పదాలను వివరించండి.

7.14 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ప్రయోగాత్మకంగా నిర్ధారించిన రేటు సమీకరణలో తెలిపిన పదార్థాల గాఢతల ఘాతాల మొత్తమే ఆ చర్య క్రమాంకమవుతుంది.

2. ఒక క్రియాజనకాన్ని ఎక్కువగా తీసుకొనిన ఆ పదార్థ గాఢతపై చర్యా వేగం ఆధారపడని కారణంగా ద్వితీయ క్రమాంక చర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

B R A O U

రచయిత : డా॥ కె. లక్ష్మీనారాయణ
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం – 8 : చర్య రేట్ల సిద్ధాంతాలు

విషయక్రమం

8.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
8.2 పరిచయం
8.3 చర్యరేటు మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం
8.4 ఆర్హీనియస్ సమీకరణం
8.5 అణు ఉత్తేజనం
8.6 చర్య రేట్ల సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతం
8.7 పరమ చర్య రేటు సిద్ధాంతం
8.8 సారాంశం
8.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
8.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

8.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

చర్య రేటు మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం చర్చించి, 'ఉత్తేజక శక్తి', అనే పదం అర్థం వివరించడం. 'చర్య రేట్ల సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతం', 'పరమరేటు సిద్ధాంతం' గురించి తెలపడం.

ఈ భాగంను అధ్యయనం చేసిన తదుపరి మీరు గమనించవలసిన విషయాలు :

- చర్య రేటు మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావాన్ని ఆర్హీనియస్ సమీకరణ పరంగా వివరణ,
- చర్య జనకాలకు (ప్రారంభస్థితి) ఉత్తేజిత స్థితి లేదా పరివర్తన స్థితి శక్తిలో వ్యత్యాసమే ఉత్తేజక శక్తి,
- సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతం ప్రకారం కొంత కనిష్ట మొత్తం శక్తి ఉన్న అణువులు మాత్రమే ఒకదానితో ఒకటి అభిఘాతం జరుపుతాయి. విశిష్ట చర్యరేటు అభిఘాత సంఖ్య, బోల్ట్జ్‌మన్ కారకాల లబ్ధానికి సమానం,
- పరమరేటు సిద్ధాంతం ప్రకారం అవసరమైన శక్తి ఉన్న రెండుగాని, ఇంకా ఎక్కువ గాని, చర్యాజనక అణువులు దగ్గరకు వచ్చి పరివర్తన స్థితి సంక్లిష్టాన్ని ఏర్పరుస్తాయి. తరవాత అది అనుకూల పరిస్థితులలో వియోగం చెంది ఉత్పన్నాలను ఇస్తుంది.

B R A O U

8.2 పరిచయం

ఉష్ణోగ్రతను పెంచిన అత్యధిక చర్యలలో చర్యావేగాలు పెరుగుతాయి. ఈ చర్యల వేగాలు ఎందువలన పెరుగుతాయో విశదీకరించడానికి ప్రయత్నం చేయబడినది. ఉష్ణోగ్రత హెచ్చింపు చర్యావేగాలపై రెండు విధాలుగా ప్రభావాన్ని చూపుతుంది. ఉష్ణోగ్రత హెచ్చింపు వల్ల అణుతాడనల పౌనఃపున్యము పెరగడమే కాక ఉత్తేజక శక్తిని కలిగియున్న చర్యనొందు అణువుల భాగాన్ని కూడా పెంచుతుంది. కావున చర్యావేగం పెరుగుతుంది

8.3 చర్యరేటు మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం

ఉష్ణోగ్రత పెరగడంతో చర్యరేటు ప్రముఖంగా పెరుగుతుంది. ఈ పెరుగుదలను సాధారణంగా విశిష్ట రేటు లేదా రేటు స్థిరాంకం (k) పరంగా వ్యక్తం చేస్తారు. సజాతీయ ప్రక్రియ రేటు స్థిరాంకం పెరుగుదల, ఉష్ణోగ్రతలో ప్రతి 10^o పెరుగుదలకురెండు రెట్లు లేదా మూడు రెట్లుంటుంది. దీనికి తెలిపిన ఒకే ఒక మినహాయింపు $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ అనే చర్య. ఇది కొద్దిపాటి ఋణ ఉష్ణోగ్రత ప్రభావాన్ని చూపుతుంది. ఉష్ణోగ్రతతో చర్య రేటులో పెరుగుదలను సాధారణంగా ఉష్ణోగ్రత గుణకం (Temperature Coefficient) గా సూచిస్తారు. $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2$ లేదా 3 ఇక్కడ $k_t = t^oC$ వద్ద విశిష్టరేటు. $k_{t+10} = 10^o$ ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద చర్య రేటు మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావాన్ని

ప్రాగుక్తం చేయడానికి ఇది ఒక ఉజ్జాయింపు పద్ధతి మాత్రమే. ఉష్ణోగ్రతలో 10^{o} పెరుగుదల వల్ల విశిష్ట రేటులో 200-300% పెరుగుదల ఆశ్చర్యకరమైనది. ఎందుకంటే చర్య జరిపే అణువుల మధ్య అభిఘాతాల సంఖ్యలో పెరుగుదల ఉష్ణోగ్రతలో అదే 10^{o} పెరుగుదల 2% మాత్రమే.

8.4 ఆర్హీనియస్ సమీకరణం

ఉష్ణోగ్రత యొక్క ఈ ప్రభావానికి బాగా సంతృప్తికరమైన వివరణను ఎస్. ఆర్హీనియస్ ఇచ్చాడు. అతడు తన వివరణకు వాంట్ హాఫ్ సమీకరణ (సమీకరణం-1) మీద ఆధారపడ్డాడు. ఈ సమీకరణం ఉష్ణోగ్రతతో సమతాస్థితి స్థిరాంకం (K_c) వైవిధ్యాన్ని వర్ణిస్తుంది.

$$\frac{d\,l\,nK_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \ldots \quad \ldots \quad (1)$$

$Kc = \frac{k_f}{k_b}$. k_f, k_b లు సమతాస్థితి ప్రక్రియల పురోగామి, తిరోగామి చర్యల విశిష్ట రేట్లు. కనుక

$$\frac{d\,l\,nk_f}{dT} - \frac{d\,l\,nk_b}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \ldots \quad (2)$$

సమీకరణం (2)ను రెండు సరళ సమీకరణాలుగా (3,4) విభజించవచ్చు.

$$\frac{d\,l\,nk_f}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + A \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

$$\frac{d\,l\,nk_b}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + A \quad \ldots \quad \ldots \quad (4)$$

ఇక్కడ, $E_1 - E_2 = \Delta E$. 'A' ఒక స్థిరాంకం. 'A' సున్న అనుకుంటే విశిష్ట రేటు యొక్క ఉష్ణోగ్రత వైవిధ్యాన్ని బాగా వ్యక్తం చేయవచ్చునని ప్రయోగాత్మకంగా కనుక్కొన్నారు. అందువల్ల సమీకరణలు (3), (4)లను కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$\frac{d\,l\,nk_f}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \ldots \quad \ldots \quad (5)$$

$$\frac{d\,l\,nk_b}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} \quad \ldots \quad \ldots \quad (6)$$

ఒక దిశలో మాత్రమే జరిగే చర్యలో మాత్రమే మనకి ఆసక్తి ఉంది కనక సమీకరణం (5) ఉష్ణోగ్రతతో విశిష్ట రేటు వైవిధ్యాన్ని వ్యక్తం చేస్తుందని భావించవచ్చు. సమాకలనం చేస్తే ఈ సమాసం కిందివి ఇస్తుంది.

$$l\,nk_f = -\frac{E_1}{RT} + \text{స్థిరాంకం}$$

లేదా $$\log k_f = -\frac{E}{2.303\,RT} + \text{స్థిరాంకం } C \quad \ldots \quad (7)$$

సమీకరణం (5) లేదా సమాకలిత రూపం (7)ను ఆర్హీనియస్ సమీకరణం అంటారు. ఈ సమీకరణంలో 'E' **ఉత్తేజ శక్తి** అంటారు.

ఆర్హీనియస్ సమీకరణం మాన్యతను పరీక్షించడానికి మనం సమీకరణం (7)ను తీసుకుందాం. సమీకరణం (7) ప్రకారం log k ను 1/Tకి ఎదురుగా గీసిన రేఖాపటం సరళ రేఖ కావాలి. దీని వాలు $-\frac{E}{2.303\,R}$, అంతఃఖండనం Cకి సమానమవుతుంది. సరళ రేఖ వాలునుంచి ఉత్తేజశక్తిని 'E'ని లెక్కకట్టడం సాధ్యమవుతుంది. అసంఖ్యాకమైన చర్యలలో ఈ సంబంధం వర్తిస్తుందని కనుక్కొన్నారు.

BRAOU

8.5 అణు ఉత్తేజనం

సమీకరణం (7)ను వివరించడానికి ప్రతి వ్యవస్థలోను సాధారణ అణువుల క్రియాశీల అణువుల మధ్య సమతాస్థితి ఉంటుందని, రెండోవి మాత్రమే రసాయన చర్యలో పాల్గొనగలదని ఆర్హీనియస్ ఒక సూచన చేసాడు. ఒక చర్యలో ఉష్ణం శోషించబడి, సాధారణ అణువుల క్రియాశీల అణువులుగా మార్పబడితే సమీకరణం (5)లోని 'E' క్రియాశీల, అణువుకు సాధారణ అణువుకు మధ్య శక్తి వ్యత్యాసాన్ని సూచిస్తుంది. ఉష్ణోగ్రత పెరగడంతో ఎక్కువ క్రియాశీల అణువులు ఏర్పడటంతో చర్య రేటు పెరగడాన్ని ఇది వివరిస్తుంది. ఉష్ణోగ్రత 10^o పెరిగితే అభిఘాతాల సంఖ్యను కొద్దిగా పెంచుతుంది. కాని క్రియాశీల అణువుల గాఢత రెట్టింపవుతుంది. క్రియాశీల అణువులలో ఈ పెరుగుదల ఫలితంగా చర్య రేటు బాగా పెరుగుతుంది.

సగటు కన్న ఎక్కువ శక్తి ఉన్న క్రియాంశాలు లేదా ఉత్తేజిత అణువులు మాత్రమే చర్యలో పాల్గొంటాయి. అనే అభిప్రాయాన్ని ఇది బలపరుస్తుంది. ఉత్తేజన ప్రక్రియలో అణువులు ఆర్జించే అదనపు శక్తిని ఉత్తేజన శక్తి అంటారు. ఉష్ణోగ్రత T వద్ద E (ఉత్తేజన శక్తి) కన్న ఎక్కువ శక్తి ఉండే మొత్తం అణువులలో భాగం బోల్ట్జ్‌మన్ కారకం $e^{-E/RT}$ వల్ల వస్తుందని సిద్ధాంత పరంగా చూపబడింది. పౌనఃపున్య కారకం అనే రెండు చర్యాజనక అణువుల మధ్య అభిఘాతాల మొత్తం పౌనఃపున్యాన్ని సూచిస్తే – వాటికి తగినంత శక్తి ఉన్నా లేకపోయినా – చర్యా రేటు A, $e^{-E/RT}$ ల మధ్య లబ్దం మీద ఆధారపడుతుంది. ఈ లబ్దాన్ని విశిష్ట చర్య రేటు kతో సమానమైనదిగా భావించవచ్చు. కాబట్టి కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$k = A e^{-E/RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (8)$$

సంవర్గమానాలు తీసుకుంటే,

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{స్థిరాంకం}$$

ఇక్కడ 'A'ని ఒక స్థిరాంకంగా తీసుకుంటారు. ఇది సమీకరణం (7)తో సర్వసమమైంది. కనుక అది ఉష్ణోగ్రతతో విశిష్ట రేటు ప్రయోగాత్మక వైవిధ్యాన్ని సూచిస్తుంది. కనక విశిష్ట రేటు సమీకరణం (8) చేత వ్యక్తం చేయబడుతుంది. ఒక చర్యలో చర్య జనకాలు సరాసరి పరిమాణాత్మక ఫలితాలుగా మారవని, ఉత్తేజితం కావడానికి – అంటే ఉత్తేజక శక్తి అవరోధాన్ని దాటడానికి – మొదట తగినంత శక్తిని ఆర్జించుకుంటాయని లోగడ పేర్కొన్న విషయాలు సూచిస్తాయి. అవసరమైన ఉత్తేజక శక్తి ఉన్న రెండు చర్యజనక అణువులు దగ్గిరకు వచ్చి ఒక నిశ్చిత రేటు వద్ద ఒక ఉత్తేజిత సంక్లిష్టాన్ని ఏర్పరచి, చర్య ఉత్పన్నాలనిస్తాయి.

ఇక సాధారణ చర్యను తీసుకోండి.

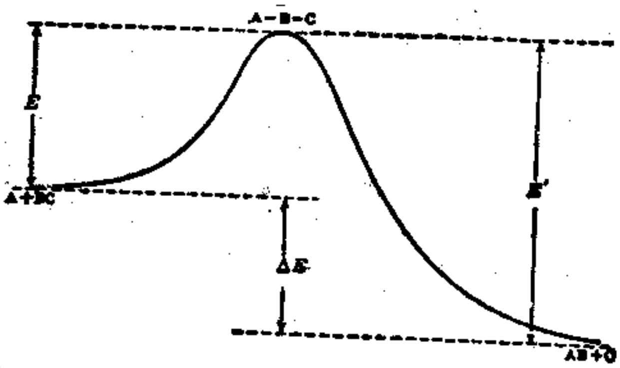
$$A + BC \rightleftharpoons AB + C$$

సంయోగం జరిగే ముందు చర్యజనక అణువులు ఒక ఉత్తేజిత సంక్లిష్టాన్ని ఏర్పరుస్తాయని అనుకుంటారు.

A + BC	⇌	A — B — C	→	AB + C
ప్రారంభ స్థితి		ఉత్తేజిత స్థితి		అంతిమ స్థితి

A, BCని సమీపిస్తుండగా వ్యవస్థ స్థితి శక్తి పెరుగుతుంది. ఉత్తేజిత సంక్లిష్టమనే (A - B - C) ఒక విన్యాసం చేరే వరకు ఇది కొనసాగుతుంది. A, B, C పరమాణువుల ఇచ్చిన ఒక విన్యాసానికి ఈ ఉత్తేజిత సంక్లిష్టం లేదా సంధిస్థితికి గరిష్ట స్థితిజశక్తి ఉంటుంది. A + BC దిశలో గాని AB + C దిశలో గాని ఈ రెండింటిలో ఏ వైపునా స్థితిజ శక్తి తగ్గుతుంది.

BRAOU



పటం 8.1 స్థితిజ శక్తి రేఖాపటం

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : ఉత్తేజక శక్తి అనగా నేమి ?

8.6 చర్య రేట్ల సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతం

చర్య రేట్ల సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతం (Simple Collision Theory) లో చర్య వ్యవస్థల అణు ప్రవర్తన పరంగా చర్యల గమనించిన కైనెటిక్స్‌ను వివరించడానికి ప్రయత్నాలు జరిగాయి. రెండు అణువుల మధ్య పరస్పర చర్య అణువులు ఒకదానితో ఒకటి అభిఘాతం జరిగినప్పుడే సంభవించగలదు. రసాయన మార్పు తీసుకురావడంలో అన్ని అభిఘాతాలు శక్తివంతమైనవి కావు. అదనంగా కొంత కనిష్ఠ మొత్తం శక్తి (E) ఉన్న రెండు అణువుల మధ్య అభిఘాతాలు ఫలవంతమై రసాయన చర్యను జరిపిస్తాయని అభిఘాత సిద్ధాంతం సూచిస్తుంది. అభిఘాత సిద్ధాంతం యొక్క మౌలిక భావన ఇదే.

B R A O U

ఒకే రకపు రెండు అణువుల మధ్య ఒక ద్వి అణుక చర్యను తీసుకోండి. బైనరి అభిఘాతాలలో పాత్ర వహించే ఒక మి.లీ. వాయువులో సెకండ్‌కి అణువుల సంఖ్య 'z' అనుకోండి. ప్రక్రియ ఉత్తేజన శక్తి 'E' అనుకోండి. అప్పుడు సెకండ్‌కి చర్య జరిపే అణువుల సంఖ్య $z.e^{-E/RT}$ / మి.లీ. / సెకండ్ అవుతుంది.

$$\frac{dx}{dt} = ze^{-E/RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (9)$$

చర్యలో ఒకే రకపు రెండు అణువులు పాత్ర వహిస్తాయి. కనక చర్య వేగం, గాఢతల మధ్య సంబంధం

$$\frac{dx}{dt} = kn^2 \quad \ldots \quad \ldots \quad (10)$$

ఇక్కడ k = తగిన ప్రమాణాలలో విశిష్ట రేటు; n = మి.లీ. ఒకటికి అణువుల సంఖ్యగా వ్యక్తం చేసిన చర్య జనకం గాఢత కాబట్టి,

$$k = \frac{z}{n^2} \cdot e^{-E/RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (11)$$

కైనెటిక్ సిద్ధాంతం నుంచి 'z' విలువ తెలుసు. అది మి.లీ. ఒకటికి, సెకండ్ ఒకటికి అభిఘాతాల సంఖ్యకు రెట్టింపు. ఎందుకంటే ప్రతి అభిఘాతంలోను రెండు అణువులు పాత్ర వహిస్తాయి.

$$z = 4 n^2 \sigma^2 \left(\pi \frac{RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \ldots \quad (12)$$

ఇక్కడ σ = అణు అభిఘాత వ్యాసం; M = గ్రామ్ అణుభారం (11) లో ప్రతిక్షేపిస్తే,

$$k = 4 \sigma^2 (\pi RT/M)^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT} \quad \ldots \quad (13)$$

$$= z.e^{-E/RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (14)$$

సమీకరణం (8)లోని పౌనఃపున్య కారకం 'A'కి సమానమయిన $z = 4\sigma^2 (\pi RT/M)^{\frac{1}{2}}$ అనే పరిమాణాన్ని అభిఘాత సంఖ్య అంటారు. మి.మీ. ఒకటికి చర్యాజనకం అణువు ఒక్కటి మాత్రమే ఉన్నప్పుడు, ఇది సెకండ్ ఒకటికి అభిఘాతాల సంఖ్య.

ద్వి అణుక చర్యలో రెండు విభిన్న అణుజాతులు పాత్ర వహిస్తే ప్రతి రకం అణువు మి.లి. ఒకటికి ఒకటి అనుకుంటే అభిఘాత సంఖ్య 'z' = $\sigma^2 [8\pi RT (M_1 + M_2) M_1 M_2]^{\frac{1}{2}}$. ఇక్కడ σ = రెండు చర్య జనకాల అణు అభిఘాత వ్యాసాల సగటు, M_1, M_2 = వాటి అణు భారాలు.

హైడ్రోజన్ అయోడైడ్ వియోగం; హైడ్రోజన్, అయోడిన్‌ల మధ్య చర్య జరిగి హైడ్రోజన్ అయోడైడ్ ఏర్పడడం వంటి చర్యలతో అభిఘాత సిద్ధాంతాన్ని పరీక్షించారు. ప్రయోగాత్మక, లెక్కకట్టిన విలువల మధ్య ఏకాభారం బాగా ఉందని చూపబడింది.

అనేక చర్యలకు అభిఘాత సిద్ధాంతం అనువర్తనీయంగా ఉంటుందని ఎదురు చూస్తారు. కాని అది చాలా ఉదాహరణలలో ప్రముఖంగా విఫలమయింది. ఈ సిద్ధాంతక ప్రయోగాత్మక విలువలతో ఏకీభవించగల విలువలివ్వదని గమనించడం జరిగింది. సిద్ధాంతాత్మక పరిగణనల నుంచి ఎదురు చూసిన వాటికన్న విశిష్ట రేటు చాలా తక్కువగా ఉంటుంది. గమనించిన తిరకాసులు 10^{-5} 10^{-8} వరకు ఉంటాయి. ఈ తిరకాసులను వివరించడానికి సమీకరణం (14)ను తాత్కాలికంగా కింది విధంగా మార్చడం జరిగింది.

$$k = P.z.e^{-E/RT} \quad \ldots \quad \ldots \quad (15)$$

BRAOU

ఇక్కడ P = సంభావ్యత కారకం లేదా స్టీరిక్ కారకం. ఇది సమీకరణం (14) నుంచి ఎదురు చూసిన ప్రవర్తన నుంచి విచలనాలను కలిగించే ప్రభావానికి అవకాశం కల్పిస్తుంది. P విలువ చర్య స్వభావాన్ని బట్టి ఒకటి నుంచి సుమారు 10^{-8} వరకు మారుతుంది.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : అభిఘాత సంఖ్య అనగా నేమి ?

8.7 పరమ చర్య రేటు సిద్ధాంతం

పోలనీ (Polanyi) ఇతరులు ఒక ప్రత్యామ్నాయ దృక్పథాన్ని ప్రతిపాదించారు. ఇది చర్యరేటు సమీకరణంలో పౌనఃపున్య కారకం ప్రాముఖ్యానికి పూర్తి వ్యాఖ్యాన్ని సమకూరుస్తుంది. ఈ దృక్పథం సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతం వైఫల్యాన్ని వివరించింది. ఈ సిద్ధాంతం ప్రకారం రేటు లెక్క కట్టడంలో మితులు, డోలన పౌనఃపున్యాలు, ద్రవ్యరాశులు మొదలైన ప్రాథమిక భౌతిక ధర్మాలు మాత్రమే పాత్ర వహిస్తాయి. ఈ కారణంగా దీనిని పరమ చర్య రేటు (Absolute Rate Theory) సిద్ధాంతం అంటారు. అవసరమైన శక్తి ఉన్న రెండు లేదా ఎక్కువ అణువులు దగ్గరకు వచ్చినప్పుడు ఉత్తేజిత సంక్లిష్టాన్ని ఏర్పరుస్తాయని, అది సాధారణంగా రెండు ప్రమాణాత్మక ఫలితాలుగా వియోగం చెందుతుందనే విషయం మీద ఈ సిద్ధాంతం ఆధారపడుతుంది.

A, B మొ. చర్య జరిపే పదార్థాలు పాత్ర వహించే ఒక చర్యను తీసుకుందాం. ఇవి సంధి స్థితి సంక్లిష్టం (X)ను ఏర్పరుస్తాయి. ఈ ఉత్పన్నాలను యిస్తుంది.

$A + B + \rightarrow X \rightarrow$ ఉత్పన్నాలు.

శక్తి అవరోధం శిఖరం వద్ద సంధిస్థితి సంక్లిష్టం గాఢతకు, అది అవరోధాన్ని దాటే పౌనఃపున్యానికి మధ్య లబ్ధాన్ని చర్య రేటు సూచిస్తే, అదే అక్షంలో (δ) సంధిస్థితి సంక్లిష్టాల సగటు వేగం $\overline{V}$ అయితే అవరోధాన్ని దాటే పౌనఃపున్యం $\overline{V}/\delta$ వల్ల వస్తుంది. δ పొడవులో ఉన్న (ప్రమాణ ఘన పరిమాణం ఒకటికి) ఉత్తేజిత సంక్లిష్టాల సంఖ్య $C \neq$ అయితే,

చర్య రేటు $= C \neq \overline{V}/\delta$ ... ... (16)

సంధిస్థితి సంక్లిష్టం మామూలు అణువుల నుంచి ఒక విషయంలో భిన్నంగా ఉంటుంది. ఇది దాని కంపన స్వాతంత్ర్య పరిమితులలో ఒకటి చర్య అక్షంలోని స్థానాంతర చలన స్థాయి చేత ప్రతిక్షేపించ బడడం కాబట్టి సంక్లిష్టాన్ని, ఒక నిశ్చలమైన కంపనం గల మామూలు అణువుగా పరిగణించవచ్చు. ఈ కంపనాన్ని వేరు చేసి, దాని అవధి విలువను తీసుకుంటే చర్య రేటు సమీకరణం (17) చేత సూచించబడుతుంది.

చర్య రేటు $= C \neq (kT/h)$ ... ... (17)

కాబట్టి సంధి స్థితి సంక్లిష్టం శక్తి అవరోధాన్ని దాటే రేటు kT/h కి సమానం. ఇది ఒక సార్వత్రిక కారకం. దీనికి కాలం మితులుంటాయి. దాని విలువ ఉష్ణోగ్రత మీద మాత్రమే ఆధారపడుతుంది. చర్యా జనకాల స్వభావం, చర్య రకం మీద ఆధారపడదు.

ఒక ద్వి అణుక చర్య విశిష్ట చర్య రేటును k_r చేత సూచిస్తే, చర్య రేటును పరిచయమున్న పద్ధతిలో వ్యక్తం చేయవచ్చు.

చర్య రేటు $= k_r C_A . C_B$ ... ... (18)

కనుక సమీకరణాలు (17), (18) నుంచి

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{C \neq}{C_A C_B} = \frac{kT}{h} K \neq \quad \dots \quad (19)$$

ఇక్కడ, $K^{\neq}$; $A + B \rightleftharpoons X$ అనే చర్య సమతాస్థితి స్థిరాంకాన్ని సూచిస్తుంది. సమతాస్థితి చర్యా జనకాలకు, సంధి సంక్లిష్టానికి మధ్య ఉంటుంది..

8.8 సారాంశం

ఈ భాగంలో చర్య రేట్లపై ఉష్ణోగ్రతకు గల ప్రభావాన్ని విశదీకరించడానికి ప్రయత్నం చేయబడినది. ఫలీకృత అభిఘాతాలలో పాల్గొనడానికి అణువులు కొంత కనీస శక్తిని కలిగి యుండాలి. దానినే ఉత్తేజక శక్తి అంటారు. ఉష్ణోగ్రత హెచ్చింపు అణు అభిఘాతాల సంఖ్యను పెంచడమే కాక ఉత్తేజక శక్తి గల అణువుల సంఖ్యను పెంచుతుంది. ఉత్తేజక శక్తి గల క్రియాజనక అణువులు దగ్గరై ఉత్తేజిత సంక్లిష్టాన్ని ఏర్పరచి చివరకు క్రియాజన్యాలలోనికి విఘటన పొందుతాయి.

8.9 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం యివ్వండి.

1. చర్య రేటు మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావాన్ని సంక్షిప్తంగా వివరించండి.
2. సంధిస్థితి సిద్ధాంతాంశాలను ముఖ్యమైన వాటిని ఇవ్వండి.
3. పరమ రేటు సమీకరణం రాసి, వివరించండి.

II. కింది వాటిలో ఒక్కొక్కదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం యివ్వండి.

1. చర్య రేటు సరళ అభిఘాత సిద్ధాంతాన్ని చర్చించండి.
2. చర్య రేట్ల పరమరేటు సిద్ధాంతం లేదా సంధి స్థితి సిద్ధాంతం స్పష్టంగా వివరించండి.

8.10 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఫలీకృత అభిఘాతాలలో పాల్గొను క్రియాజనక అణువులు కలిగి యుండవలసిన కనీస శక్తిని ఉత్తేజక శక్తి అంటారు.

2. ఒక c.c. ఘన పరిమాణంలో మరియు ఒక సెకండులో క్రియాజనక అణువులు లోనగు తాడనల సంఖ్యనే అభిఘాత సంఖ్య అంటారు.

రచయిత : డా॥ కె. లక్ష్మీ నారాయణ
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్.శాస్త్రి

B R A O U

ఖండం – 4 : ఉపరితల రసాయన శాస్త్రం

పదార్థాల ఉపరితలాలు ఇతర పదార్థాలతో ఎలా అంతర్ చర్యకు లోనవుతాయని ఉపరితల రసాయన శాస్త్రం అధ్యయనం చేస్తుంది. స్పర్శకోణము 90° కన్న తక్కువగా ఉన్నప్పుడే ఒక ద్రవము ఘన ఉపరితలాన్ని తడిపరుస్తుంది. ఒక ద్రవ ఉపరితలము సర్వదా సంకోచానికి లోనయే స్వభావాన్ని కలిగి యుంటుంది. కావున ద్రవాలు అత్యల్ప ఉపరితల వైశాల్యముండే గోళాకార బిందువులుగా మారుతుంటాయి. ఘన ఉపరితలాలు అసంతృప్తతను కలిగియుండి వాయువులను అధిశోషణం చేసుకుంటాయి. ఒక పదార్థము రెండవదానిలో కరగనప్పుడు, మొదటి పదార్థాన్ని రెండవదానిలో ఒకే విధంగా విక్షేపపరచిన కొలాయిడ్ ఏర్పడుతుంది. నిత్య జీవితంలో మనము అనేక కొలాయిడ్‌లను ఉపయోగిస్తాము. పాలు, నీలి సిరా, పొగమంచు, మిస్ట్ మరియు సబ్బు నురగ ఇట్టి కొలాయిడ్‌లే.

BRAOU

భాగం – 9 : అంతర తలాల ధర్మాలు

విషయ క్రమం

9.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
9.2 పరిచయం
9.3 ఉపరితల, అంతర తలతన్యతలు
9.4 స్పర్శకోణం, తడపడం
9.5 కేశనాళికలో ద్రవమట్టం పెరుగుదల
9.6 తలతన్యతను నిర్ణయించడం
9.7 అంతర తలతన్యతను నిర్ణయించడం
9.8 అంతర తలతన్యత, అధిశోషణం
9.9 ద్రావణం నుంచి ఘనాల అంతర తలతన్యత, అధిశోషణ
9.10 సారాంశం
9.11 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
9.12 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

9.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

అంతర తలాల ధర్మాలకు ఆధారభూతమైన సూత్రాలను వివరించి, వాటిని తగిన ఉదాహరణలతో విశదీకరించడం.

ఈ భాగంను అవగాహన చేసుకున్న తరువాత మీరు గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు :

- ఒక ద్రవం తలతన్యత ఆ ద్రవం ఉపరితలం సంకోచం చెందే ప్రవృతి వల్ల ప్రదర్శింపబడుతుంది.
- ఒక ద్రవం ఒక ఉపరితలంలో చేసే స్పర్శ కోణం 90° కన్నా తక్కువయితే ఆ ద్రవం ఆ ఉపరితలాన్ని తడుపుతుంది. స్పర్శకోణం 90° కి 180° కి మధ్యన ఉంటే తడపదు.
- ఒక కేశనాళికలో ఒక ద్రవం మట్టం పెరుగుదల ఆ ద్రవ తలతన్యత వల్ల కలుగుతుంది.
- తలతన్యతను ద్రవం యొక్క చుక్క – భారం, కేశనాళికలో ద్రవ మట్టం పెరుగుదల పద్ధతులతో కొలవవచ్చు.
- తలతన్యత, అధిశోషణ ఒకదానికొకటి సంబంధించి ఉంటాయి.

BRAOU

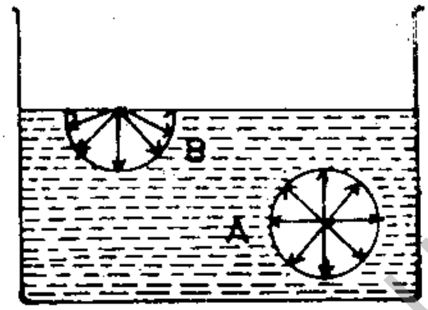
9.2 పరిచయం

ఒక ద్రవంలోని అణువులు ఒకదానికొకటి పోలి ఉంటాయి. ద్రవం యొక్క అటువంటి అణువుల మధ్య ఆకర్షణ బలాన్ని సంసంజనం (cohesion) అంటారు. వేరొక పక్క ఒక ద్రవం అణువులు ఇంకో ద్రవం లేదా ఘన పదార్థ అణువులకు భిన్నంగా ఉంటాయి. అటువంటి విభిన్న అణువుల మధ్య ఆకర్షణ బలాన్ని అసంజనం (adhesion) అంటారు. ద్రవాల స్వేచ్ఛా బిందువుల గోళాకారం సంసంజన బలాలకు ఉదాహరణ. కాగా తడి కాగితం, గుడ్డముక్కలు ఒకదానికొకటి అతుక్కోవడం అసంజన బలానికి ఉదాహరణ. రెండు బలాలు వాన్ డర్ వాల్ రకానికి చెందుతాయి. ఇవి తక్కువ దూరంలో చాలా తీవ్రంగా ఉండవచ్చు. కాని దూరం ఎక్కువయినకొద్దీ త్వరితంగా తగ్గిపోతాయి.

వాన చుక్కలు గోళాకారంగా ఉంటాయని, పాదరసం ఒక గాజు ముక్క మీద దాదాపు గోళాకార చుక్కలను ఏర్పరుస్తుందని మనం అందరం చూసే ఉంటాం. ఈ రెండు ఉదాహరణలలో ద్రవం ఉపరితలం కనిష్ఠ ఆకారాన్ని పొందుతుంది. ఈ ఆకారం వాటి శక్తులను తగ్గించడానికి వీలు కల్పిస్తుంది. ఇది ఎలా జరుగుతుందో చూద్దాం.

9.3 ఉపరితల, అంతరతల తన్యతలు

ఒక ద్రవానికి చెందిన A, B అనే రెండు భిన్న అణువులను తీసుకుందాం. ఒకటి ద్రవం లోపల, రెండోది (పటం 9.1లో సూచించినట్లు ఉపరితలం మీద ఉన్నాయి.) బాణపు గుర్తులు అణువులను వాటి పొరుగువాటి వైపు ఆకర్షించే బలాలను సూచిస్తాయి. ద్రవం లోపల ఉన్న A అనే అణువు అన్ని వైపుల నుంచి సమానంగా ఆకర్షించబడుతుంది. కాగా B అణువు ఉపరితలం మీద ఉండి, ఉపరితలం మీద ఉన్న తక్కువ అణువుల చేత కన్న ద్రవం లోపల ఉన్న ఎక్కువ అణువుల చేత ఎక్కువగా ఆకర్షించబడుతుంది. ఈ కారణంగా ద్రవం ఉపరితలం ఎప్పుడూ సాధ్యమయినంత తక్కువ విస్తీర్ణానికి సంకోచం చెందే ప్రవృత్తి చూపుతుంది. అందువల్లనే ద్రవాల బిందువులు, ద్రవాలలో వాయువుల బుడగలు గోళాకారంగా ఉంటాయి. దీనికి కారణం గోళం ఉపరితలం కనిష్టంగా ఉండడం. ఉపరితల వైశాల్యాన్ని విస్తరింపచేయడానికి ద్రవం లోపల ఉన్న అణువులను వాటిని లోపలికి లాగే ఆకర్షణ బలాలకు వ్యతిరేకంగా - ఉపరితలానికి తీసుకురావడానికి పనిచేయ వలసి ఉంటుంది. ఉపరితల వైశాల్యాన్ని చ.సె.మీ. విస్తరింప చేయడానికి చేయవలసిన పనిని స్వేచ్ఛా **ఉపరితల శక్తి** అంటారు. సమతాస్థితిని చేరుకోవడంతో బాటు ఎప్పుడో స్వేచ్ఛాశక్తిలో తగ్గుదల జరుగుతుంది కనక, ఒక ద్రవం సంకోచించే ప్రవృత్తి దానికి స్వేచ్ఛాశక్తి ఉండడం పర్యవసానంగా భావించవచ్చు.



పటం 9.1 ద్రవంలోని అణువులు

ఉపరితలం సంకోచం చెందే ప్రవృత్తి చూపడం వల్ల ఉపరితలం తన్యత స్థితిలో ఉన్నట్లుగా ప్రవర్తిస్తుంది. దీనినే ఉపరితల తన్యత (Surface Tension) అంటారు. ఇది ద్రవం ఉపరితలం మీద అన్ని బిందువుల వద్ద, అన్ని దిశలలోను ఒకటిగానే ఉంటుంది. తలతన్యతను సాధారణంగా γ(గామా) అనే సంకేతంతో సూచిస్తారు. ఉపరితలం మీద ఏ బిందువైనా 1 సెం.మీ. పొడవు రేఖకు లంబంగా పనిచేసే బలం (డైన్‌లలో) గా **తలతన్యతను** నిర్వచిస్తారు.

ఉపరితల స్వేచ్ఛాశక్తి అంటే ఉపరితలం వైశాల్యాన్ని 1 చ.సెం.మీ. పెంచడానికి కావలసిపని (ఎర్గ్‌లు 1 సెం.మీ.^{2}) అని మనం ఇదివరకే తెలుసుకొన్నాం. కనక తలతన్యత నిర్వచనం నుంచి తలతన్యతను 1 సెం.మీ. చేత గుణించిన లబ్ధానికి ఉపరితల స్వేచ్ఛాశక్తి సమానమని తెలుస్తుంది. ఇంకోవిధంగా చెప్పాలంటే తలతన్యత, ఉపరితల స్వేచ్ఛాశక్తి ఒకదానికొకటి సర్వసమమైనవి. ఎందుకంటే 1 డైన్ = 1 ఎర్గ్ సెం.మీ.$^{-1}$

ఒక ద్రవం తలతన్యత ద్రవ్య స్వభావం మీద ద్రవం స్పర్శలో ఉన్న వాయువు స్వభావం మీద ఆధారపడి యుంటుంది. సాధారణంగా తలతన్యతలను ద్రవం దాని బాష్పంలో సంతృప్తమైన గాలితో స్పర్శలో ఉన్నప్పుడు కొలుస్తారు. కాబట్టి గాలి లేనప్పుడు, లేదా ఇతర వాయువులు ఉన్నప్పుడు కొద్దిగా భిన్నములు లభిస్తాయని గమనించవచ్చు. పాదరసం తలతన్యత అటువంటి వైవిధ్యాలకు ప్రత్యేకించి సుగ్రాహ్యంగా ఉంటుంది.

రెండు అమిశ్రణీయ లేదా పాక్షికంగా మిశ్రణీయ ద్రవాల మిశ్రమాల విషయంలో రెండు ద్రవాల మధ్య వేర్పాటు ఉపరితలాన్ని వ్యాకోచింపచేయడానికి కావలసిన పనిని అంతర తల ఉపరితల శక్తి అంటారు. దీనిని సాధారణంగా అంతరతల తన్యతపరంగా డైన్‌లు సెం.మీ.$^{-1}$ లలో వ్యక్తం చేస్తారు. అటువంటి మిశ్రమం అంతర **తలతన్యత** (Interfacial Tension) సాధారణంగా రెండు తలతన్యతలలో ఎక్కువ విలువ కన్న తక్కువ ఉంటుంది.

ద్రవ-ఘన అంతర తలాల వద్ద అంతర తలతన్యతలు మనం యిక్కడ చర్చించడం లేదు.

9.4 స్పర్శకోణం, తడపడం

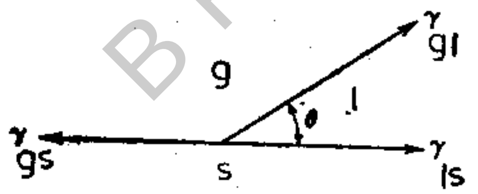
ఒక ద్రవం ఒక ఘన పదార్థ ఉపరితలం మీద నిలిచి సమతాస్థితి పొందుతుందనుకుందాం. ఘనంతోను, ద్రవంతోను సాధారణంగా ఉండే వాయువు (గాలి) సమతాస్థితి వద్ద నున్న ద్రవంతో కొలిచిన స్పర్శకోణం (పటం 9.2) θ అయితే, అంతర తలాల వద్ద పనిచేసే బలాలు సంతులనం చెందాలి. ఈ బలాలను ఆయా అంతరతలాల వద్ద తలతన్యతల చేత సూచించవచ్చనుకుంటే

$$\gamma_{\text{వా.ఘ.}} = \gamma_{\text{ద్ర.ఘ.}} + \gamma_{\text{వా.ద్ర.}} \cos\theta \quad \ldots \quad (1)$$

అవుతుంది. ఇక్కడ $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{ద్ర.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$ లు వరుసగా వాయు-ఘన, ద్రవ-ఘన, వాయు-ద్రవ అంతరతలాల వద్ద తలతన్యలు. సమీకరణ (1) నుంచి స్పర్శకోణం θ మూడు తలతన్యతల విలువలు $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{ద్ర.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$ చేత నిర్దేశించ బడుతుందని తెలుస్తుంది.

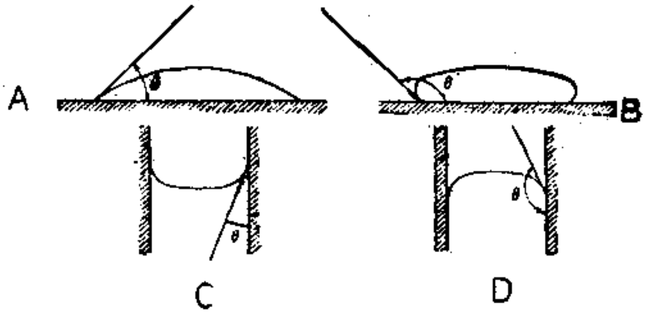
అయితే, స్పర్శకోణం 90° కన్న ఎక్కువగాని, తక్కువగాని ఉండే సంభావ్యత $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{ద్ర.ఘ.}}$ ల పరిమాణాల చేత నిర్దేశించబడుతుంది. ఈ విధంగా $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{ద్ర.ఘ.}}$ కన్న ఎక్కువయితే అప్పుడు Cos θ ధనాత్మకం. θ, 90° కన్న తక్కువ అవుతుంది. అలాకాక, $\gamma_{\text{వా.ఘ.}}$, $\gamma_{\text{ద్ర.ఘ.}}$ కన్న తక్కువయితే అప్పుడు Cos θ ఋణాత్మకం, అవుతుంది. θ, 90° కి 180°కి మధ్య ఉండాలి. గాజు మీద నీటి విషయంలో θ, 90° కన్న తక్కువ ఉండగా గాజు మీద పాదరసం విషయంలో లేదా పారాఫిన్ మీద నీటి విషయంలో θ, 90° కి 180°కి మధ్య ఉంటుంది. మొదటి ఉదాహరణలో అంటే θ, 90° కన్న తక్కువయినప్పుడు ద్రవం ఘనాన్ని తడుపుతుందని అంటారు. కాగా రెండో ఉదాహరణలో, అంటే θ, 90° కి 180°కి మధ్య ఉన్నప్పుడు ద్రవం ఘనాన్ని తడపదని అంటారు. ఖచ్చితంగా చెప్పాలంటే పూర్తిగా తడపడమంటే స్పర్శకోణం 0° అనీ, అసలు ఏ మాత్రం తడపక పోవడమంటే 180° కోణమని అనుకోవాలి. కాని సాంప్రదాయం ప్రకారం $\theta < 90°$ అయితే తడపడం సంభవిస్తుందనీ, $\theta > 90°$ అయితే తడపడం లేదని అంటారు.

BRAOU



పటం 9.2 వాయు – ద్రవ – ఘన అంతర తలం

ఒక సమతల ఉపరితలం మీద, ఒక నాళంలోను, పైన పేర్కొన్న రెండు రకాల ప్రవర్తనతో కూడిన, స్పర్శకోణం తడపడం (Wetting) ప్రభావాలు పటం 9.3లో చూపబడినాయి. ఇందులో A, Bలు సమతల ఉపరితాలు. C, Dలు నాళాలు. నాళంలోని ద్రవం మెనిస్కస్ (Meniscus) బల్లపరుపుగా ఉండక, వంకరగా ఉంటుందని గమనించవచ్చు. నాళం ఉపరితలాన్ని తడిపే ద్రవాల విషయంలో ద్రవం మెనిస్కస్ పైకి పుటాకారంగా ఉంటుంది (C). కాగా నాళం ఉపరితలాన్ని తడపని ద్రవాల విషయంలో అది పైకి కుంభాకారంగా (D) ఉంటుంది. గాజు నాళాలలో నీరు, పాదరసం ఈ రెండు దృగ్విషయాలను ప్రదర్శించడం మన అందరికీ తెలుసు.



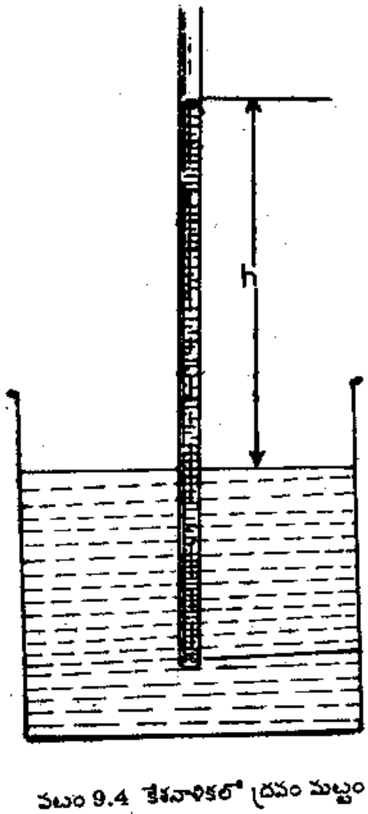
పటం 9.3 స్పర్శకోణం, తడపడం

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : ఒక ద్రవము ఘన ఉపరితలాన్ని ఎప్పుడు తడుపుతుంది ?

9.5 కేశనాళికలో ద్రవం మట్టం పెరుగుదల

ద్రవం ఉపరితలం వక్ర స్వభావం దృష్ట్యా రెండు వైపులా పీడన వ్యత్యాసం ఉంటుంది. ఈ వ్యత్యాసం పరిమాణం వక్రత వ్యాసార్థం మీద ఆధారపడుతుంది. ద్రవం కేశనాళికలో ఉంటే కేశనాళిక వ్యాసార్థం తక్కువ కనక, పీడన వ్యత్యాసం ఎక్కువగా ఉంటుంది.

ఒక కేశనాళికను పెద్ద పాత్రలో ఉన్న ద్రవంలో ముంచామనుకోండి. కేశ నాళికలోని ద్రవం మెనిస్కస్ పై వైపుకి పుటాకారంగా ఉందనుకోండి– అంటే ద్రవం కేశనాళిక ఉపరితలాన్ని తడుపుతుంది. మెనిస్కస్ వక్రత వ్యాసార్థం 'a' అయితే γ ద్రవం తలతన్యత అయితే అప్పుడు మెనిస్కస్‌కి వెంటనే కింద ఉన్న పీడనం– అంటే కుంభాకారం వైపు, కేశనాళిక వెలుపల అదే మట్టం వద్ద పీడనం కన్న $2\gamma/a$ తక్కువ ఉంటుంది. ఈ పీడన వ్యత్యాసం వల్ల ద్రవం మెనిస్కస్ కేశనాళికలో పైకి నెట్టబడుతుంది. సమతాస్థితి వద్ద కేశనాళికలో మెనిస్కస్ పైకి జరిగే ఎత్తు సెం.మీ.లలో 'h' అయితే జలస్థితిక పీడనం, వక్ర మెనిస్కస్ కింద, చదును ఉపరితలం వద్ద పీడనాల వ్యత్యాసానికి సమానమవుతుంది. రెండోది $2\gamma/a$ గా ఉంటుంది. ద్రవం, దానిచుట్టూ ఉండే వాయువుల సాంద్రతలు వరసగా ρ, ρ అయితే (అంటే గాలి, లేదా ద్రవభాష్పం) h సెం.మీ. ఎత్తు ద్రవ స్తంభం జలస్థితిక పీడనం $hg(\rho - \rho')$ కి సమానమవుతుంది. లేదా



పటం 9.4 కేశనాళికలో ద్రవం మట్టం పెరుగుదల

$$\frac{2\gamma}{a} = hg(\rho - \rho') \quad \ldots \quad \ldots \quad (2)$$

$\rho >>> \rho$ కనక

$$\frac{2\gamma}{a} = hg\ \rho$$

లేదా $$\gamma = \frac{1}{2} hg \rho a \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

సాధారణంగా $a = r/\cos\theta$, r = కేశనాళిక వక్రవ్యాసార్థం అందువల్ల

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{hg\rho r}{\cos\theta} \quad \ldots \quad \ldots \quad (4)$$

BRAOU

ద్రవానికి, గాజుకి మధ్య స్పర్శకోణం సున్నా అయితే, కేశనాళికలో మెనిస్కస్ (a) వక్రత వ్యాసార్థం, కేశనాళిక వక్రతా వ్యాసార్థం r కి సమానమవుతుంది. అందువల్ల

$$\gamma = \frac{1}{2}\ hg\ \rho r \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (5)$$

గాజును తడపని పాదరసం వంటి ద్రవాలు పై వైపు కుంభాకారంగా ఉన్న ఉపరితలాలను ఏర్పరుస్తాయి. మెనిస్కస్‌కి సరిగా కింద పీడనం సమతల ఉపరితలం వద్ద నున్న దానికన్నా ఎక్కువ ఉంటుంది. పర్యవసానంగా, ఒక గాజునాళికను పాదరసం లోపల ఉంచితే కేశనాళికలోని పాదరసం మట్టం చుట్టూ ఉన్న ద్రవం కన్న కింద ఉంటుంది. అంటే, కేశనాళికలో పాదరసం మట్టం పడిపోతుంది. ఈ పరిస్థితులలో సమీకరణ (3)లో 'h' కేశనాళికలో పాదరసం మట్టం పడిపోయినదాన్ని సూచిస్తుంది.

కేశనాళికలో ద్రవమట్టం పైకి లేవడంగాని, పడిపోవడం గాని ద్రవం తలతన్యత మీద ఆధారపడుతుందని మనకి ఈ విధంగా తెలుస్తుంది. కాబట్టి తలతన్యతకు సంబంధించిన దృగ్విషయాలను కేశనాళికలు పాత్ర వహించినా లేకపోయినా, కేశనాళిక చర్య (capillary action) లేదా కేశనాళికత (capillarity) అనే సాధారణ శీర్షిక కింద పరిగణిస్తారు.

9.6 తలతన్యతను నిర్ణయించడం

ఒక ద్రవం తలతన్యతను కేశనాళికలో ద్రవమట్టం పెరుగుదల పద్ధతితో నిర్ణయించవచ్చు. ఇందులో ఒక ద్రవంలో ఉంచిన కేశనాళికలోని ద్రవం మట్టంలో పెరుగుదలను కొలుస్తారు. ఈ పెరుగుదల 'h' అయితే నాళం వ్యాసార్థం 'r' అయితే, ద్రవం సాంద్రత ρ అయితే తలతన్యత γ ను సమీకరణం (5)ను ఉపయోగించి లెక్కకట్టవచ్చు. ఉజ్జాయింపు నిర్ణయానికి ఫలితాలు సంతృప్తికరంగా ఉంటాయి. కాని ఖచ్చితమైన నిర్ణయానికి అనేక సవరణలు చేసుకోవాలి.

B R A O U

ఒక ద్రవం తలతన్యతను బిందుభార (Dropweight) పద్ధతితో కూడా నిర్ణయించవచ్చు. ఈ పద్ధతి సూత్రం ఏమిటంటే ఒక నాళికనుంచి పడే ద్రవ బిందువు భారం నాళిక వ్యాసార్థం, r, ద్రవం తలతన్యత γ ల చేత నిర్దేశించబడుతుంది. హార్కిన్స్, బ్రౌన్‌ల (1919) ప్రకారం, ఒక నాళిక నుంచి పడుతున్న ద్రవం ద్రవ్యరాశి, m, కింది సమానంతో వస్తుంది.

$$mg = 2\pi r \gamma \phi \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (6)$$

ఇక్కడ $\phi = r/v^{\frac{1}{3}}$ మీద ఆధారపడిన సవరణ కారకం. v బిందువు ఘనపరిమాణం. వివిధ ద్రవాలకు ϕ విలువలు హార్కిన్స్, బ్రౌన్ పట్టిక రూపంలో ఇచ్చారు. సమీకరణం (6)లోని ద్రవ్యరాశి కింది సమీకరణంతో వస్తుంది.

$$m = \frac{m_0 (\rho - \rho')}{\rho} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (7)$$

ఇక్కడ m_0 = శూన్యంలో బిందువు ద్రవ్యరాశి, ρ, ρ' లు వరసగా ద్రవం, దాని చుట్టూ ఉన్న యానకం- అంటే గాలి, సాంద్రతలు.

సమీకరణం (6) ప్రకారం రెండు ద్రవాలకు

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\gamma_1 \phi_1}{\gamma_2 \phi_2} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (8)$$

లేదా $$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1 \phi_2}{m_2 \phi} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (9)$$

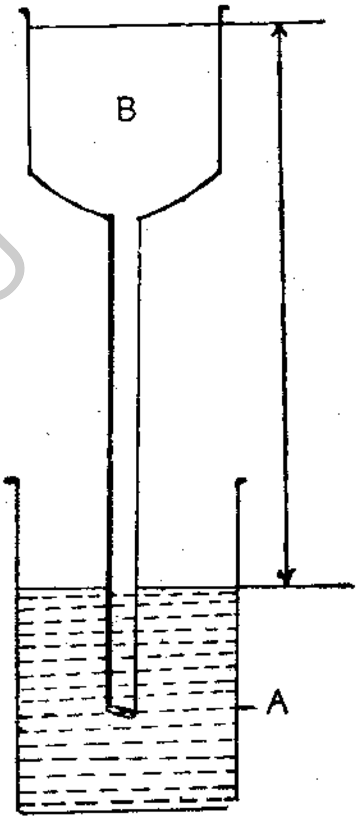
రెండు ద్రవాల బిందువుల ఘన పరిమాణాలు ఒకదానికొకటి ఎక్కువ భిన్నంగా లేకపోతే ϕ_1ను ϕ_2కు సమానంగా భావించవచ్చు. సమీకరణం (9) నుంచి

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad (10)$$

బిందుభార పద్ధతిని ప్రధానంగా (10) సమీకరణం వినియోగించి ద్రవాల తన్యతలను పోల్చడానికి ఉపయోగిస్తారు. రెండు ద్రవాలలో ఒకదాని తలతన్యత తెలిస్తే రెండో దానిది లెక్క కట్ట వచ్చునని సమీకరణం (10)ని బట్టి తెలుస్తుంది. స్టాలగ్మామీటర్‌ను ఉపయోగించి తలతన్యతను నిర్ణయించడంలో ఉపయోగించే సూత్రం ఇదే.

9.7 అంతర తలతన్యతను నిర్ణయించడం

రెండు పాక్షికంగా మిశ్రణీయ లేదా అమిశ్రణీయ ద్రవాల అంతర తలం వద్ద అంతర తల తన్యతను కేశనాళికలో పెరుగుదల, బిందుభార పద్ధతులను ఉపయోగించి పటం 9.5లో ఉదహరించిన సూత్రం ప్రకారం నిర్ణయించవచ్చు. రెండు ద్రవాలలో బరువైన దానిని పాత్ర Aలో ఉంచి, తేలిక ద్రవాన్ని పాత్ర Bలో ఉంచి, దానిని పాత్ర Aతో r వ్యాసార్థం గల కేశనాళికతో కలుపుతారు. A, Bల మధ్య ఉపరితలం ఖచ్చితంగా పాత్ర Aలోని మట్టంతో సమానంగా ఉండేటట్లు B ఎత్తును సర్దుబాటు చేస్తారు.



పటం 9.5 అంతర తలతన్యత

అప్పుడు సమీకరణం (3) ప్రకారం

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{2} hg\rho r \quad \ldots \quad (11)$$

ఇక్కడ γ_{AB} = అంతర తలతన్యత, ρ = ఎక్కువ బరువైన ద్రవం సాంద్రత.

బిందు భార పద్ధతిలో ఒక బిందువు భారం రావడానికి ఘనపరిమాణాన్ని కొలుస్తారు. ఈ పరికరంలో వంగిన కొన ఉన్న పిపెట్ ఒకటి ఉంటుంది. బిందువులు ఏర్పరచడానికి తేలికైన ద్రవాన్ని ఉపయోగిస్తే పిపెట్ కొనపైకి వంచబడుతుంది. బిందువులు ఏర్పరచడానికి బరువైన ద్రవాన్ని వాడితే దాని కొనను ముందు పైకి, తరవాత కిందికి వంచుతారు. ఒక నిర్దిష్ట ఘనపరిమాణం గల ద్రవం ఉత్పత్తి చేసే బిందువుల సంఖ్యను లెక్క పెట్టి, దాని దృశ్య ద్రవ్యరాశి, mను సమీకరణం (7) ఉపయోగించి లెక్క కడతారు.

$$m = \frac{m_0(\rho - \rho')}{\rho} \quad \ldots \quad \ldots \quad (7)$$

ఇక్కడ ρ = బిందువులను ఏర్పరచే ద్రవం సాంద్రత. ρ' = రెండో ద్రవం సాంద్రత. $m_0 = v.\rho$; v = ఒక బిందువు ఘన పరిమాణం. m తెలిస్తే, సమీకరణం (7)ను ఉపయోగించి అంతర తలతన్యతను లెక్కకట్టవచ్చు.

BRAOU

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఘన పదార్థాలు వాయువులను ఎందుకు అధిశోషణం చేసుకొంటాయి?

9.8 అంతర తలతన్యత, అధిశోషణం

ద్రవం ఉపరితలం అసంతృప్త స్థితిలో ఉంటుందని గమనించాం. అలాగే ఘనం ఉపరితలానికి కూడా అవశేష బలక్షేత్రం లేదా అసంతృప్తత ఉంటుంది. దీని ఫలితంగా ఉపరితల స్వేచ్ఛాశక్తి తగ్గే ప్రవృత్తి చూపుతుంది. ఈ ప్రవృత్తే అధిశోషణ దృగ్విషయానికి కారణం. ఖచ్చితంగా చెప్పాలంటే అధిశోషణ అంటే ఒక ద్రావితం, ద్రావణి ఉపరితలం వద్ద, దాని అంతర్‌భాగం కంటే ఎక్కువ గాఢత కలిగి ఉండడం. తక్కువ తలతన్యత గల అనుఘటకం ఉపరితలం మీద దాని గాఢతను పెంచుకునే ప్రవృత్తి చూపుతుంది. ఎందుకంటే ఇది ఉపరితలం స్వేచ్ఛాశక్తిని తగ్గిస్తుంది. కాబట్టి ఏ అంతర తలం వద్దనైనా ఒక ద్రావితం తన్యతను తగ్గిస్తే, ద్రావణం అంతర్ భాగంలో కన్నా అంతరతలం వద్ద ద్రావితం గాఢత ఎక్కువగా ఉంటుంది. అటువంటి పదార్థాలను **ఉపరితల క్రియాశీలం** అని అంటారు.

అయితే అంతరతలం వద్ద తలతన్యతను పెంచే పదార్థాల విషయంలో, ఉపరితలం వద్ద ద్రావితం గాఢత, ద్రావణం అంతర్ భాగంలో కన్నా తక్కువగా ఉంటుంది. ఈ రకం ప్రవర్తనను ఋణాత్మక అధిశోషణ అంటారు. దీనిని విద్యుద్విశ్లేష్యాలు ప్రదర్శిస్తాయి.

అధిశోషణకు తలతన్యతకు మధ్య సంబంధాన్ని **గిబ్స్ అధిశోషణ సమీకరణం** (Gibb's Absorption equation) తెలుపుతుంది. దీనిని కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$\tau = -\frac{c}{RT}\frac{d\gamma}{dc} \quad \cdots \quad \cdots \quad (12)$$

ఇక్కడ τ = అంతరతల ప్రమాణ వైశాల్యానికి ఉపరితల గాఢత. c = గాఢత. γ = తలతన్యత; R = మోలార్ వాయు స్థిరాంకం; T = పరమ ఉష్ణోగ్రత; సమీకరణం (12) నుంచి $d\gamma/dc$ = అంటే గాఢతతో అంతరతన్యతలో కలిగే మార్పు - ఋణాత్మకమయితే, τ ధనాత్మక మవుతుందని లేదా ఇంకోవిధంగా చేస్తే ఉపరితలం వద్ద ద్రావితం గాఢత అధిక భాగంలో కన్నా ఎక్కువగా ఉంటుందని తెలుస్తుంది.

9.9 ద్రావణం నుంచి ఘనాల అంతర తన్యత, అధిశోషణ

ద్రావణాల నుంచి రంగు పదార్థాన్ని బొగ్గు తొలగిస్తుందని, ద్రావణాల నుంచి రంగులను, ఇతర పదార్థాలను సూక్ష్మ-విభజిత పొడులు (Finely Divided Powders) గ్రహిస్తాయని తెలిసిన విషయమే. ఇది ఇంకోరకం అధిశోషణ. వాయువుల అధిశోషణలో వలెనే ఉపరితలం అణు ఆకర్షణ వల్ల పని చేస్తుందని ఇక్కడ అనుకోవచ్చు. లేదా ప్రత్యామ్నాయంగా అది ఎక్కువ వైశాల్యం గల అంతరతలాన్ని సమకూర్చవచ్చు. అక్కడ అంతర తలతన్యతను తగ్గించ గల ద్రావితం జమకూడవచ్చు. ఘన-ద్రవ అంతర తలాల వద్ద తన్యతలను గురించి అందుబాటులో ఉన్న సమాచారం చాలా తక్కువ. సిద్ధాంతాత్మకంగా సమంజసం కాకపోయినా, ఘన-ద్రవ అంతర తలాల తన్యతలు, వాయు-ద్రవ అంతర తలాలకు సమాంతరంగా ఉంటాయని అనుకోవచ్చు. ఎందుకంటే ప్రయోగాత్మక నిదర్శనం ఈ సమాంతరత మాన్యతను బలపరుస్తున్నట్టు కనిపిస్తుంది. ఉదాహరణకు బొగ్గు జల ద్రావణాల నుంచి రంగులను ఎక్కువ సులువుగా అధిశోషిస్తుంది.

నిజానికి జల ద్రావణం నుంచి బొగ్గు అధిశోషించిన రంగును సులువుగా ఆల్కహాల్‌తో నిష్కర్షణ చెందించవచ్చు. నీటి-వాయు అంతర తలతన్యత ఆల్కహాల్ దానికన్నా ఎక్కువ కనక రంగు పదార్థం గాఢత ఎక్కువవుతున్నకొద్దీ జల ద్రావణం తలతన్యత తగ్గడం, ఆల్కహాలిక్ ద్రావణానికన్నా ఎక్కువగా ఉంటుంది. కాబట్టి గిబ్స్ అధిశోషణ సమీకరణం (12) ప్రకారం వాయు-ద్రవ అంతర తలం వద్ద రంగు పదార్థం అధిశోషణ ఆల్కహాలిక్ ద్రావణాలలో కన్నా జల ద్రావణాలలో ఎక్కువగా ఉంటుంది. ఘన-ద్రవ అంతర తలాల వద్ద కూడా అదే ఫలితం కనిపిస్తుంది.

BRAOU

అయితే పైన పేర్కొన్న సమాంతరత ఒక్కొక్కప్పుడు విచ్ఛిన్నమవుతుంది. ఉదాహరణకు, నీటి తలతన్యతను ఫినాల్ కన్నా అమైల్ ఆల్కహాల్ ఎక్కువగా తగ్గించినప్పటికీ జల ద్రావణం నుంచి బొగ్గు ఫినాల్‌ను అమైల్ ఆల్కహాల్ కన్న ఎక్కువ సులువుగా అధిశోషిస్తుంది.

నీటి అధిక తలతన్యత వల్ల చాలా పదార్థాలు వాటి జల ద్రావణాల నుంచి అధిశోషించబడతాయి. పొడి చేసిన సిలికా బొగ్గు వంటి ఘన పదార్థాల చేత జల ద్రావణాల నుంచి ఋణాత్మక అధిశోషణ జరిగే ఉదాహరణలు విద్యుద్విశ్లేష్యాలలో చాలా తక్కువ ఉన్నాయి. లోగడ పేర్కొన్నట్లు గాలి-ద్రవ అంతర తలం వద్ద తలతన్యత పెరుగుతుంది. గిబ్స్ అధిశోషణ సమీకరణం విద్యుద్విశ్లేష్యాల ఈ అధిశోషణను వివరించలేదు. ఇందుకు కారణాలలో ఒకటి గిబ్స్ సమీకరణం స్థిర విద్యుత్ బలాలను పరిగణనలోకి తీసుకోక పోవడమే.

9.10 సారాంశం

సంసంజనం మరియు అసంజనం వరుసగా ఒకే రకమైన మరియు వేరువేరు రకాల అణువుల మధ్య గల ఆకర్షణ శక్తులను తెలుపుతాయి. ద్రవాలలో మధ్య భాగంలో నున్న అణువులు ఉపరితలం వద్ద నున్న అణువులను ద్రవ మధ్య భాగానికి ఆకర్షించడం వల్ల అవి ద్రవాల అభిలక్షణీయ ధర్మమైన తలతన్యతను ప్రదర్శిస్తాయి. ఒక ద్రవము ఉపరితలాన్ని తడి పరచడానికి స్పర్శకోణము 90^{0} కన్న తక్కువగా ఉండాలి. ద్రవ తలతన్యతను కేశనాళికలో ద్రవమట్టం పెరుగుదల మరియు బిందు భార పద్ధతిలో కనుగొనవచ్చు. ఘన ఉపరితలం అసంతృప్తత వల్ల వాయువులను అధిశోషణం చేసుకొనే స్వభావాన్ని ప్రదర్శిస్తుంది.

9.11 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ఉదాహరణలతో సంసంజనానికి, అసంజనానికి మధ్య భేదాన్ని తెలపండి.
2. ఒక ద్రవం ఉపరితలం వద్ద తన్యత ఎందుకుంటుంది?
3. ఒక సమతల ఉపరితలం మీద, ఒక నాళికలోను-స్పర్శకోణం, తడపడం ప్రభావాలను రాయండి.
4. ఒక ద్రవం తలతన్యతకు సమీకరణాన్ని కేశనాళికలో పెరుగుదల పద్ధతి ప్రకారం వ్యుత్పన్నం చేయండి.
5. తలతన్యత, అధిశోషణ ఒకదానికొకటి ఎలా సంబంధించి ఉంటాయో తెలపండి.

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. స్పర్శకోణం, తడపడం దృగ్విషయాల ఉద్భవం గురించి రాయండి.
2. రెండు అమిశ్రణీయ లేదా మిశ్రణీయ ద్రవాల అంతరతలం వద్ద అంతర తలతన్యతను నిర్ణయించే పద్ధతిని వివరించండి.

9.12 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఏర్పడు స్పర్శకోణము 90^{0} కన్న తక్కువగా ఉన్నప్పుడే ఒక ద్రవము ఘన ఉపరితలాన్ని తడుపుతుంది.

2. ఘన పదార్థాల ఉపరితలాలు అసంతృప్తతతో ఉంటాయి. కావున అవి వాయువులను అధిశోషణం చేసుకొని స్వేచ్ఛాశక్తిని తగ్గించు కొంటాయి.

రచన : ప్రొ॥ ఎస్. వెంకటేశ్వర రావు
అనువాదం : డా॥ ఆర్. ఎల్. ఎన్. శాస్త్రి

BRAOU

భాగం – 10 : కొల్లాయిడల్ ద్రావణాలు

విషయక్రమం

10.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
10.2 పరిచయం
10.3 సాల్‌లు
10.4 సాల్‌ల తయారీ
10.5 సాల్‌ల పరిశుద్ధీకరణ
10.6 సాల్ దృశాత్మక ధర్మాలు
10.7 సాల్‌ల విద్యుత్ ధర్మాలు
10.8 సాల్‌ల గతిక ధర్మాలు
10.9 విద్యుద్విశ్లేష్యాలతో సాల్‌ల స్కందనం
10.10 కొల్లాయిడ్‌ల రక్షణ
10.11 ఎమల్షన్‌లు
10.12 జెల్‌లు
10.13 కొల్లాయిడ్‌ల అనువర్తనాలు
10.14 సారాంశం
10.15 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
10.16 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

10.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

కొల్లాయిడ్ స్థితిని విశదీకరించి, కొల్లాయిడ్ ద్రావణాల తయారీ పద్ధతులు, ధర్మాలు మరియు ఉపయోగాల గురించి వర్ణించుట.

ఈ భాగంను చదివి అవగాహన చేసుకొని గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు ।

- కొల్లాయిడ్ ద్రావణంలో ఒక పదార్థ అతి సూక్ష్మ (1 నుండి 100nm లేదా 1×10^{-7} నుండి 1×10^{-5} cm వ్యాసం) కణాలు తాను కరగని యానకంలో విక్షేపణ చెంది యుంటాయి.
- కొల్లాయిడ్‌లను వివిధ పద్ధతుల ద్వారా తయారు చేయవచ్చు. అవి ప్రత్యేకమైన దృశాత్మక మరియు విద్యుత్ ధర్మాలను ప్రదర్శిస్తాయి.
- రసాయన విశ్లేషణలో, వైద్యంలో మరియు పరిశ్రమలలో కొల్లాయిడ్‌ల అనువర్తనాలు.

10.2 పరిచయం

కొల్లాయిడ్‌ను విషమ జాతీయ మిశ్రమంగా నిర్వచించవచ్చు. ఇందులో ఒక అవిచ్ఛిన్న ప్రావస్థ లేద విక్షేపణా యానకం (Dispersion medium) అందులో వితరణ చెందిన విక్షిప్త ప్రావస్థ (Dispense phase) ఉంటాయి. కాసియస్ పర్పుల్, ఆల్కెమికల్ ప్యాటబుల్ గోల్డ్, కుండలు, చైనా పాత్రలు తయారు చేయడంలో ఉపయోగించే బంకమన్ను వంటి కొల్లాయిడల్ పదార్థాలు శతాబ్దాలుగా తెలిసినవే. అయితే 1861 లోనే థామస్ గ్రాహమ్ ద్రావణాలలో ద్రావితాం వితరణను అధ్యయనం చేసి, ద్రావితాలను రెండు రకాలుగా, అంటే క్రిస్టలాయిడ్‌లు (crystalloids), కొల్లాయిడ్‌లు (colloids) అని విభజించాడు. కాని దాదాపు ఏ పదార్థాన్నైనా కొల్లాయిడల్ స్థితిలో తయారు చేయవచ్చు కనక క్రిస్టలాయిడ్‌లు, కొల్లాయిడ్‌లు ఒకదాని కొకటి భిన్నమైనవిగా ఇప్పుడు భావించడం లేదు.

BRAOU

కొల్లాయిడల్ వ్యవస్థలోని విక్షిప్త ప్రావస్థ, విక్షేపణ ప్రావస్థలు పదార్థం యొక్క మూడు స్థితులలో దేనిలోనైనా ఉండవచ్చు. అంటే ఘన, ద్రవ, వాయు స్థితులు. ఈ సంయోగాల ఆధారంగా కొల్లాయిడల్ వ్యవస్థల పేర్లు పట్టిక 10.1లో ఇచ్చాం.

పట్టిక 10.1 : కొల్లాయిడల్ వ్యవస్థల వర్గీకరణ

విక్షిప్త ప్రావస్థ	విక్షేపణ ప్రావస్థ	కొల్లాయిడల్ వ్యవస్థ పేరు	ఉదాహరణ
ఘన	ఘన	ఘన సాల్	రూబీగ్లాస్‌లో గోల్డు
	ద్రవ	సాల్	AS_2S_3 లేదా H_2Oలో S
	వాయు	ఘన ఎయిరోసాల్	NH_4Cl పొగలు
ద్రవ	ఘన	ఘన ఎమల్షన్ లేదా జెల్	మిల్కీ-క్వార్ట్జ్, ఓపల్
	ద్రవ	ఎమల్షన్	పాలు, H_2Oలో నూనె
	వాయు	ద్రవ ఏరో సాల్	పొగమంచు, మిస్ట్
వాయు	ఘన	ఘన ఫోమ్, నురుగు	ప్యూమిస్ రాయి
	ద్రవ	ఫోమ్	సబ్బు నురుగు, చిలికిన గుడ్డు తెల్లసొన
	వాయు	--	తెలియదు.

పట్టిక 10.1 లో పేర్కొన్న 8 రకాల కొల్లాయిడల్ వ్యవస్థలోను సాల్‌లు, ఎమల్షన్‌లు, జెల్‌లు, ఫోమ్‌లు ప్రత్యేక ప్రాముఖ్యం కలవి అయినప్పటికీ, మనం ఇక్కడ సాల్‌లు, ఎమల్షన్‌లు, జెల్‌లు మాత్రమే చర్చిస్తాం.

BRAOU

10.3 సాల్‌లు

విక్షేపణ ప్రావస్థగా పనిచేసే ద్రవాన్ని బట్టి సాల్ (Sols)లను వర్గీకరించవచ్చు. ఈ విధంగా నీరు విక్షేపణ ప్రావస్థ అయితే, సాల్‌ను హైడ్రోసాల్ (Hydro Sol) అంటారు. విక్షేపణ ప్రావస్థ ఆల్కహాల్ అయితే సాల్‌ను ఆల్కోసాల్ (Alcosol) అంటారు. హైడ్రోసాల్‌లను హైడ్రోఫిలిక్ సాల్‌లని (ద్రావణిని ఇష్టపడే), హైడ్రోఫోబిక్ సాల్‌లని (ద్రావణిని ఇష్టపడని) ఇంకా విభజించవచ్చు. Fe_2O_3 , SnO_2 మొదలైన హైడ్రస్ ఆక్సైడ్‌ల సాల్‌లు స్టార్చ్, ప్రోటీన్ హైడ్రోఫిలిక్ సాల్‌లకు ఉదాహరణలు. లోహాల, సల్ఫైడ్‌ల AgCl మొదలైన వాటి సాల్‌లు హైడ్రోఫోబిక్ సాల్‌లకు ఉదాహరణలు. లియోఫిలిక్ (ద్రావణిని ఇష్టపడే), లియోఫోబిక్ (ద్రావణిని ఇష్టపడని) అనేవి ఇంకా ఎక్కువ సాధారణ పదాలు.

10.4 సాల్‌ల తయారీ

తుమ్మబంక, జిలాటిన్, స్టార్చ్ వంటి కర్బన పదార్థాల సాల్‌లు (హైడ్రోఫిలిక్) వాటిని నీటిలో కరిగించి తయారు చేయవచ్చు.

హైడ్రోఫోబిక్ సాల్‌ను సంఘనన (Condensation), విక్షేపణ (Dispersion) పద్ధతులతో తయారు చేయవచ్చు. విద్యుద్విశ్లేష్యాలను చేర్చి సాల్‌లను అవక్షేపంగా పొందవచ్చు. కనక ఉపయోగించే అన్ని పాత్రలు చాలా పరిశుభ్రం చేయడం, ఉపయోగించిన అన్ని పదార్థాలు శుద్ధమైనవి కావటం అవసరం. పాత్రలను శుభ్రం చేయడానికి ఆవిరి పెట్టడం మంచిది.

సంఘనన పద్ధతిలో క్షయకరణ, ఆక్సీకరణ, జల విశ్లేషణ, ద్రావణి వినిమయం, ద్వంద్వ వియోగం చర్యలు వినియోగిస్తారు. క్షయకరణను సాధారణంగా లోహాల సాల్‌ల తయారీకి వినియోగిస్తారు. గోల్డ్ లేదా సిల్వర్ సాల్‌లు తయారు చేయడానికి ఆ లోహపు లవణం ద్రావణాన్ని బాగా విలీనం చేసి కర్బన క్షయకరణ కారకంతో క్షయకరణ జరపడం ఒక ఉదాహరణ.

జిగ్మాండి (Zsigmondy) క్లోరో ఆరిక్ ఆమ్లాన్ని ఫార్మాల్డిహైడ్‌తో క్షయకరణ జరిపి గోల్డ్ సాల్‌ను తయారు చేసాడు. కాగా వాన్ వైమన్ (Von Weimann) గోల్డ్ క్లోరైడ్‌ను క్షయకరణం చెందించడానికి రోచెల్లి లవణాన్ని ఉపయోగించాడు. ఆస్వాల్డ్ టానిన్‌ను క్షయకరణ కారకంగా ఉపయోగించాడు.

సిల్వర్, ప్లాటినం వంటి ఇతర లోహాల సాల్‌లు కూడా క్షయకరణ పద్ధతులతో తయారు చేయవచ్చు.

సల్ఫర్ సాల్ తయారు చేయడానికి ఆక్సీకరణ ఉపయోగిస్తారు. హైడ్రోజన్ సల్ఫైడ్‌ను సల్ఫర్ డయాక్సైడ్ జల ద్రావణం ద్వారా సల్ఫర్ డయాక్సైడ్ వాసన పూర్తిగా పోయే వరకు పోనిస్తారు. వచ్చే ద్రావణాన్ని సోడియం క్లోరైడ్ ద్రావణంతో మరగబెట్టి, అవక్షేపంగా వచ్చే సల్ఫర్‌ను వడబోస్తారు. అవక్షేపాన్ని స్వేదన జలంతో సోడియం క్లోరైడ్ పూర్తిగా పోయే వరకు కడుగుతారు. సల్ఫర్ వడబోత కాగితం ద్వారా పోవడం మొదలైనప్పుడు కడగడం కొనసాగిస్తారు. అప్పుడు చాలా వరకు స్థిరమైన సాల్ ఏర్పడుతుంది.

ఒక ద్రావితం A, ఒక ద్రావణి Bలో ద్రావణీయమయి, ఇంకో ద్రావణి Cలో అద్రావణీయమయినప్పుడు Bలో A ద్రావణానికి ద్రావణి Cని కలిపితే ఒక అవలంబనం ఏర్పడుతుంది. ఇది సాధారణంగా Cలో Aయొక్క కొల్లాయిడ్ అవుతుంది. ద్రావణి వినిమయ పద్ధతితో సాల్ ఏర్పడడానికి ఆధారభూతమైన సూత్రం ఇదే. ఉదాహరణకు సల్ఫర్ నీటిలో అద్రావణీయం, కాని ఆల్కహాల్‌లో ద్రావణీయం. ఆల్కహాల్‌లో సల్ఫర్ యొక్క సంతృప్త ద్రావణాన్ని తయారు చేసి నీటితో చర్య జరిపితే నీటిలో సల్ఫర్ సాల్ ఏర్పడుతుంది. నీటిలో ఫాస్ఫరస్, గాంబోజి సాల్‌లు ఇదే విధంగా లభిస్తాయి.

ఆదే విధంగా సంక్లిష్ట పొటాషియం సిల్వర్ అయొడైడ్ ద్రావణాన్ని (సిల్వర్ అయొడైడ్‌ను అదనపు పొటాషియం అయొడైడ్‌లో కరిగించడం వల్ల లభిస్తుంది) ఎక్కువ నీటిలో అభిచర్య జరిపితే సిల్వర్ అయొడైడ్ సాల్ లభిస్తుంది.

BRAOU

ఆక్సైడ్, హైడ్రాక్సైడ్ సాల్‌లు తయారు చేయడానికి సాధారణంగా జల విశ్లేషణను వినియోగిస్తారు. ఈ విధంగా ఫెర్రిక్ హైడ్రాక్సైడ్ (ఇంకా ఖచ్చితంగా చెప్పాలంటే ఆర్ద్రీకృత ఫెర్రిక్ ఆక్సైడ్, ఆర్ద్రీకరణ స్థాయి నిశ్చితం కాదు) సాల్‌ను తయారుచేయడానికి ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ విలీన ద్రావణం కొన్ని మి.లీ. ఎక్కువ ఘనపరిమాణంతో మరుగుతున్న నీటికి కలుపుతారు.

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HCl$$

ఎక్కువ ఘనపరిమాణంలో నీటిని (జిగ్మాండి) ఉపయోగించి, స్టానిక్ క్లోరైడ్ ద్రావణాన్ని విలీనం చేసి కొల్లాయిడల్ స్టానిక్ ఆమ్లాన్ని తయారు చేస్తారు. అమోనియం వెనడేట్ (బ్లిట్జ్) మీద హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లం చర్య వల్ల వెనాడిక్ ఆమ్ల సాల్ తయారు చేస్తారు.

వాన్‌వైమన్ ప్రకారం మామూలుగా అవక్షేపం చెందే ఏ పదార్థమైనా పరిస్థితులను తగ్గినట్లుగా ఎంచుకుంటే కొల్లాయిడల్ స్థితిలో లభిస్తుంది. ద్వంద్వ వియోగ పద్ధతిలో సాల్‌లను తయారు చేయడానికి ఆధారభూతమైన సూత్రం ఇదే. ఆర్సెనిక్ సల్ఫైడ్, ఆంటిమొని సల్ఫైడ్ మొదలగు వాటి సాల్‌లు ఈ పద్ధతిలో తయారు చేస్తారు. ఆర్సినస్ ఆక్సైడ్ 1% ద్రావణం వేడినీటిలో తయారుచేసి, ద్రావణాన్ని చల్లార్చి, వడబోసి, నీటిలో హైడ్రోజన్ సల్ఫైడ్ సంతృప్త ద్రావణానికి కలుపుతారు. హైడ్రోజన్ సల్ఫైడ్ ప్రవాహాన్ని తీవ్రమైన పసుపురంగు సాల్ ఏర్పడే వరకు ఆ ద్రావణం ద్వారా పంపిస్తారు. అదనపు హైడ్రోజన్ సల్ఫైడ్‌ను మరగబెట్టడం లేదా ద్రావణం ద్వారా హైడ్రోజన్ ప్రవాహాన్ని పంపడంవల్ల తొలగిస్తారు. ఆంటిమొని ట్రై సల్ఫైడ్ సాల్‌లు ఇదే విధానంతో తయారు చేయవచ్చు.

బ్రెడిగ్ ఆర్క్ పద్ధతి, యాంత్రిక విక్షేపణం, పెప్టైజేషన్ (peptization) సాల్‌ల తయారీలో విక్షేపణ విధానాలు. బ్రెడిగ్ ఆర్క్ పద్ధతిలో కండక్టివిటీ నీటి కింద ఒక ఆర్క్‌ను విక్షేపణం చెందించవలసిన లోహం తీగెల రెండింటి మధ్య తయారు చేస్తారు. కండక్టివిటీ జలమున్న పాత్రను ఐస్‌లో చల్లార బెడతారు. ద్రావణంలో సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ లేదా పొటాషియం కార్బోనేట్ లేశ మాత్రం ఉంటే గోల్డ్ మరికొన్ని ఇతర లోహాల సాల్‌లు తయారు చేయడంలో ప్రయోజనకరంగా ఉంటుందని తెలిసింది.

యాంత్రిక విక్షేపణ పద్ధతిలో ఘనాలను ల్లాయిడల్ పరిమాణం గల రేణువులుగా నూరడానికి 'కొల్లాయిడ్ మిల్'లను వినియోగిస్తారు. అయితే ఈ పద్ధతి అంత శక్తివంతమైనది కాదు. ఎందుకంటే కొల్లాయిడల్ పరిమాణాలు గల కొన్ని రేణువులు మాత్రమే ఏర్పడతాయి.

తాజాగా తయారుచేసిన ఫెర్రిక్ హైడ్రాక్సైడ్‌ను కొంచెం ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ ద్రావణంతో అభిచర్య జరిపితే ముదురు ఎరుపు-బ్రౌన్ రంగు ఫెర్రిక్ హైడ్రాక్సైడ్ సాల్ ఏర్పడుతుంది. ఈ ప్రక్రియను 'పెప్టైజేషన్' అంటారు. విక్షేపణం కలిగించడానికి కారణ భూతమైన ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్‌ను "పెప్టైజింగ్ కారకం" అంటారు. ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ అంతా తొలిగిస్తే సాల్ అవక్షేపం ఏర్పడుతుంది.

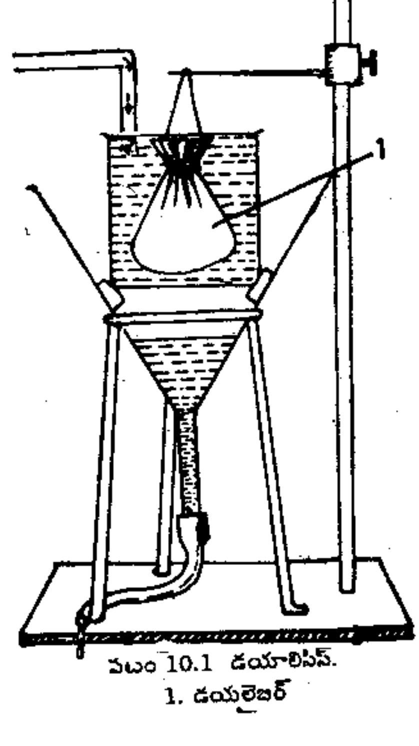
బంక, జిలాటిన్, గ్లూ మొదలైనవి నీటిలో కరిగి కొల్లాయిడల్ ద్రావణాల నిస్తాయి. ఇక్కడ నీరు పెప్టైజింగ్ కారకంగా పనిచేస్తుంది.

ప్రష్యన్ బ్లూ సాల్‌ను పెప్టైజేషన్ ప్రక్రియతో తయారుచేయవచ్చు. పొటాషియం ఫెర్రో సైనైడ్ 3% ద్రావణాన్ని, 3% ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ ద్రావణానికి నెమ్మదిగా కలుపుతారు. అవక్షేపాన్ని వడబోసి, బాగా కడుగుతారు. తరవాత అవక్షేపానికి 5% ఆక్సాలిక్ ఆమ్ల ద్రావణాన్ని అది పెప్టైజ్ అయ్యే వరకు కలుపుతారు.

10.5 సాల్‌ల పరిశుద్ధీకరణ (Purification of Sols)

విక్షేపణ యానకంలో విద్యుద్విశ్లేష్యాలు మరీ ఎక్కువగా ఉండడం వల్ల సాల్‌లు స్కందనం చెందడం వల్ల, అదనపు విద్యుద్విశ్లేష్యాన్ని తొలగించి సాల్‌ను పరిశుద్ధీకరణ చెయ్యాలి. ఇది డయాలిసిస్, విద్యుత్ డయాలిసిస్, అతిగాలనం (Ultrafiltration) ప్రక్రియల వల్ల జరుపుతారు.

కొల్లాయిడల్‌లు కొల్లాయిడల్ త్వచం ద్వారా (ద్రవాభిసరణ పీడనం ప్రయోగాలలో ఉపయోగించే అర్ధపార గమ్యత్వచానికి కొల్లాయిడల్ త్వచం భిన్నమైనది) పోవని గ్రాహం పరిశీలన మీద డయాలిసిస్ ఆధార పడుతుంది. పార్చ్‌మెంట్ కాగితం కొల్లాయిడల్ త్వచానికి ఉదాహరణ. రెండు వైపులా తెరచి ఉన్న పాత్రను ఒకవైపు పార్చ్‌మెంట్ కాగితంతో మూస్తే వీలైన డయలైజర్ రూపం (పటం 10.1) వస్తుంది. పాత్రకి కట్టే ముందు పార్చ్‌మెంట్‌ను నీటితో తడపాలి. డయలైజర్‌ను సాల్‌తో నింపి, స్వేదనజలమున్న పాత్రలో అవలంబితం చేస్తారు. విద్యుద్విశ్లేష్యం త్వచం ద్వారా పోయి, కొల్లాయిడల్‌ను వెనక వదిలి పెడుతుంది. పార్చ్‌మెంట్ కాగితానికి బదులు సెల్లోఫేన్, సెల్యులోజ్ కాగితాలు కూడా కొల్లాయిడల్ త్వచాలుగా (membranes) వాడవచ్చు.

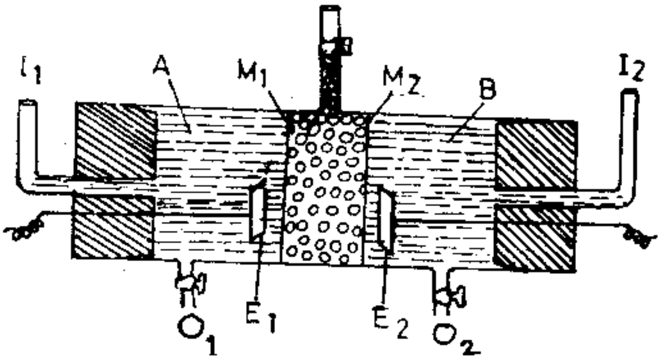


పటం 10.1 డయాలిసిస్.
1. డయలైజర్

గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద సాధారణంగా డయాలిసిస్ నెమ్మదిగా జరుగుతుంది. ద్రావణాన్ని వెచ్చచేసి దీనిని త్వరితం చేయవచ్చు. విద్యుత్ డయాలిసిస్‌లో కొల్లాయిడల్

BRAOU

త్వచం ద్వారా కరెంట్ పంపుతారు. దీని వల్ల ఈ ప్రక్రియ ఇంకా త్వరితమవుతుంది. ఈ పరికరంలో M_1, M_2 అనే రెండు కొల్లాయిడల్ త్వచాల మధ్య ఆవరించబడిన సాల్‌ను ఒక పాత్రలో ఉంచుతారు. (పటం 10.2). E_1, E_2 అనే రెండు ఎలెక్ట్రోడ్‌లు త్వచాల దగ్గర ఉంచుతారు. నీరు చివరి కంపార్ట్‌మెంట్‌లు A, Bలలో ఉంటుంది. ఎలెక్ట్రోడ్‌ల మధ్య కరెంటు పంపినప్పుడు విద్యుద్విశ్లేష్యం అయాన్‌లు కొల్లాయిడల్ త్వచం ద్వారా నీటిలోకి పోతాయి. ప్రవేశ్య నాళాలు I_1, I_2ల ద్వారా తాజా నీరు చేరుస్తారు. విలీన విద్యుద్విశ్లేష్యాన్ని నిష్క్రమణ మార్గాలు O_1, O_2ల ద్వారా తీసివేస్తారు.



పటం 10.2 విద్యుత్ డయలైజర్

కొల్లాయిడ్‌ల పరిశుద్ధీకరణం అతిగాలన ప్రక్రియ వల్ల కూడా చేయవచ్చు. ఇది మామూలు అవక్షేపం వడపోతవంటిదే. కొల్లాయిడ్ కాక విద్యుద్విశ్లేష్యాలు పోయే త్వచాన్ని వడపోత యానకంగా వాడతారు. కొల్లోడియాన్‌తో సంసేచితమైన వడపోత కాగితం, మెరుపు పెట్టని పింగాణీ, సున్నితంగా సింటర్ చేసిన గాజు మొదలైన వాటిని వడపోత యానకాలుగా వాడవచ్చు. అతి గాలనం చాలా నెమ్మదిగా జరుగుతుంది. కనక పీడనం లేదా చూషణం ఉపయోగించి ప్రక్రియ వేగిరపరుస్తారు.

B R A O U

10.6 సాల్‌ల దృశాత్మక లక్షణాలు

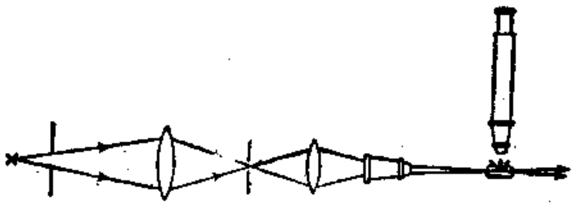
సాల్‌లకు కొన్ని అభిలక్షణమైన దృశాత్మకమైన, విద్యుత్, గతిజ ధర్మాలుంటాయి. ఒక బలమైన కాంతిపుంజాన్ని ఒక సాల్ ద్వారా పంపినప్పుడు సాల్ రేణువుల చేత పరిక్షిప్తమైన కాంతి చేత దృశ్యమానం చెందించబడుతుంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని మొదట మైకేల్ ఫారడె (1857) గమనించాడు. దీనిని సవివరంగా జాన్ టిండాల్ (1869) అధ్యయనం చేసాడు. దీనిని టిండాల్ ఫలితం అంటారు. విక్షిప్త కాంతి తీవ్రత కాంతి తరంగ దైర్ఘ్యం, యానకానికి సాపేక్షంగా రేణువుల వక్రీభవన గుణకం, వాటి సంఖ్య, పరిమాణం మీద ఆధార పడుతుంది. లార్డ్ రాలీ (1875) ప్రకారం 'r' వ్యాసార్థం గల రేణువు చేత విక్షిప్తం చేయబడిన కాంతి, —'r', కాంతి తరంగ దైర్ఘ్యం 'λ'తో పోలిస్తే తక్కువ – కింది సమీకరణ వల్ల వస్తుంది.

$$I = \frac{498\, I_0\, (m - 1)^2\, r^6}{\lambda^4\, R^2} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (1)$$

ఇక్కడ I, I_0లు. దీపన, పరిక్షిప్త పుంజాల తీవ్రతలు, R దూరం వద్ద 'm' = యానకానికి సాపేక్షంగా రేణువు యొక్క వక్రీభవన గుణకం ఎరుపుకాంతి కన్న తక్కువ తరంగదైర్ఘ్యం గల నీలికాంతి ఎరుపు కాంతి కన్న ఎక్కువగా పరిక్షిప్తం అవుతుంది. కనక విక్షిప్తమైన కణాలు వాతావరణంలో నీలికాంతిని ఎక్కువగా పరిక్షిప్తం చేసి, ఎరుపు కాంతిని ఎక్కువగా ప్రసారం చేస్తాయి. ఈ బహుళ పరిక్షేపణ దృగ్విషయం ఆకాశం నీలి రంగుకు, క్షితిజం సమీపంలో సూర్యుని ఎరుపు కాంతికి కారణ భూతం.

ద్రావణాల అణువుల పరిమాణాలు మరీ చిన్నవి కనక (సాల్‌లతో పోలిస్తే) అవి కాంతి పరిక్షేపాన్ని చెప్పుకోతగినంతగా కలగచేయలేవు. అందువల్ల టిండాల్ పుంజం ఏర్పడటం సాల్‌ను, నిజమైన ద్రావణం నుంచి వేరు చేస్తుంది. అంతేకాక, టిండాల్ పుంజం తీవ్రత సాల్ కణాల పరిమాణం పెరగటంతో బాటు పెరుగుతుంది. లయోఫిలిక్, లయోఫోబిక్ సాల్‌ల టిండాల్ పుంజాలలో ప్రముఖమైన వ్యత్యాసముంది. లయోఫిలిక్ సాల్‌లు ద్రవ అణువులను చాలా బలంగా అధిశోషిస్తాయి. ఫలితంగా ఏర్పడే మైసెల్లి లో ఎక్కువగా పరిక్షేపణ చెందే ద్రవం ఉంటుంది. మైసెల్లి వక్రీభవన గుణకం ద్రావణి దానితో దాదాపు సమానంగా ఉంటుంది. కనక కాంతి పరిక్షేపణ చెప్పుకోదగినంతగా ఉండదు.

సాల్ కణాలు సూక్ష్మదర్శినిలో కనబడవు. కాని అతి సూక్ష్మ దర్శినిలో కనిపిస్తాయి. (పటం 10.3). ఇందులో సాల్ ద్వారా పోతున్న టిండాల్ పుంజాన్ని పుంజానికి లంబంగా చూస్తారు. సాల్ యొక్క వైయక్తిక కణాలు నల్లని నేపథ్యానికి ప్రతిగా ప్రకాశవంతమైన కాంతి బిందువులుగా కనిపిస్తాయి.



పటం-10.3 అతిసూక్ష్మ దర్శిని

ఒక ప్రయోగంలో V ఘన పరిమాణం గల దృశ్య క్షేత్రంలో గమనించిన కణాల సంఖ్య n, పదార్థం బరువు మిల్లీ లీటర్ ఒకటికి గ్రాములలో b, (తూచడం వల్ల నిర్ణయించినది), ρ = పాడి పదార్థం సాంద్రత, అయితే అప్పుడు కణాల సగటు వ్యాసార్థం 'r' కింది సమీకరణంతో వస్తుంది.

$$r = \sqrt[3]{\left(\frac{3\ br}{4pn\rho}\right)} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (2)$$

సమీకరణం (2) రెండు ఊహనల మీద ఆధారపడింది. కణాలు గోళాకారమని, సాల్‌లోని పదార్థం సాంద్రత, పాడి పదార్థం సాంద్రతకు సమానమని.

సాల్ కణాల దృగ్గోచర పరిమితి అతి సూక్ష్మదర్శినిలో, సాల్ కణాల ద్రవ స్వభావం, విక్షేపణ యానం యొక్క ద్రవ స్వభావం చేత నిర్దేశించబడుతుంది. లోహాల సాల్‌లను 6×10^{-7} సెం.మీ. వ్యాసాల వరకు గుర్తించవచ్చు. కాగా కర్బన సాల్‌ల కణాలను 4×10^{-6} సెం.మీ. వరకు మాత్రమే చూడవచ్చు.

అతి సూక్ష్మ దర్శినితో కూడా చూడడం సాధ్యం కాని కణాలను ఎమైక్రాన్‌లు అంటారు.

10.7 సాల్‌ల విద్యుత్ ధర్మాలు

ఒక సాల్ ద్వారా విద్యుత్‌ను పంపినప్పుడు కొల్లాయిడల్ కణాలు వాటికి ధనావేశం వుంటే కాథోడ్ వైపు, ఋణావేశం ఉంటే ఏనోడ్ వైపు కదులుతాయి. ఎలక్ట్రోడ్ వైపు కొల్లాయిడల్ కణాల ఈ చలనాన్ని ఎలెక్ట్రోఫోరెసిస్ (Electrophoresis) అంటారు. వివిధ రకాల సాల్‌లతో జరిపిన ప్రయోగాలు లోహాల, లోహ సల్ఫైడ్‌ల తుమ్మ బంక వంటి కర్బన పదార్థాల సాల్‌లు ఋణావేశితం కాగా, లోహ హైడ్రాక్సైడ్‌ల, క్షార రంగు పదార్థాల సాల్‌లు ధనావేశితాలని సూచించాయి.

B R A O U

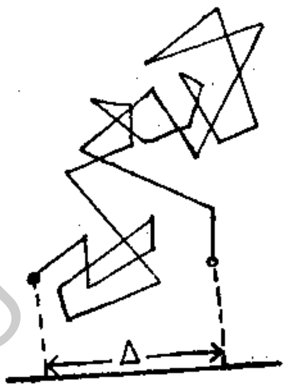
కొల్లాయిడ్ లో కణం యొక్క ఆవేశం (ధన లేదా రుణ) ఉద్భవం విక్షేపణ యానకంలో ఉన్న ధన, రుణ అయాన్ లు కొల్లాయిడల్ కణాల చేత అధిశోషింపబడటం వల్లనని అంటారు. సాల్ మీద ఆవేశం చిహ్నాన్ని సాల్ ను దాని చిహ్నానికి వ్యతిరేక చిహ్నమున్న అయాన్ ల పరిసరంలో ఉంచడం వల్ల మార్చ వచ్చని హార్డీ చూపాడు. ఈ విధంగా మాస్టిక్ ను నీటిలో అవలంబితం చేసినప్పుడు దానికి దాదాపు ఆవేశం ఏమీ ఉండదు. కాని ఆమ్ల ద్రావణంలో ఉంచినప్పుడు ధనావేశితం, క్షార ద్రావణంలో ఉంచినప్పుడు రుణావేశితం అవుతుంది.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : ఎలక్ట్రోఫోరెసిస్ అనగా నేమి.

10.8 సాల్ ల గతిక ధర్మాలు

బ్రౌనియన్ చలనం కొల్లాయిడ్ ల ఒక ముఖ్య గతిక ధర్మం. రాబర్ట్ బ్రౌన్ (1827) అనే వృక్ష శాస్త్రజ్ఞుడు పరాగ రేణువులను నీటిలో అవలంబితం చేసినప్పుడు నిర్విరామంగా కదులుతాయని గమనించాడు. కొల్లాయిడల్ ద్రావణాలను అతి సూక్ష్మ దర్శిని కింది పరీక్షించినప్పుడు, కొల్లాయిడల్ కణాలు కూడా నిర్విరామంగా అడ్డదిడ్డంగా చలిస్తాయని కనుక్కొన్నారు. కొల్లాయిడల్ కణాల చలనం వాటి స్వభావం మీద దాదాపు ఆధారపడకుండా ఉంటుందని, కాని వాటి పరిమాణాల మీద ఆధారపడుతుందని కూడా చూపారు. కణం చిన్నదయిన కొద్దీ ద్రావణం స్నిగ్ధత తక్కువయిన కొద్దీ చలనం ఎక్కువ త్వరితమయింది.

కొల్లాయిడల్ కణం చలనం క్రమరహితమయినది కావడం వల్ల చలనం గురించి ఖచ్చితమైన పరిశీలన చేయడం కష్టమయినప్పటికీ, ఇచ్చిన సమయం తరవాత కణం సంభావ్య స్థాన భ్రంశాన్ని లెక్క కట్టవచ్చు (పటం 10.4).



పటం 10.4 బ్రౌనియన్ చలనం

BRAOU

ఒక కొల్లాయిడల్ కణం చలనం X—అక్షం వెంబడి ఇచ్చిన కాలం t లో Δ అయితే, అది కింది సమీకరణంతో వస్తుంది.

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N}\left(\frac{t}{3\pi\,\eta r}\right)} \quad \ldots \quad (3)$$

ఇక్కడ R = మోలార్ వాయు స్థిరాంకం; T = పరమ ఉష్ణోగ్రత; N = అవగాడ్రో సంఖ్య ;
t = కాలం ; η = స్నిగ్ధత గుణకం ; r = కొల్లాయిడల్ కణ వ్యాసం.

సమీకరణం (3) వినియోగించి పెర్రిన్, ఇతరులు అవగాడ్రో సంఖ్యను లెక్క కట్టారు.

10.9 విద్యుద్విశ్లేష్యాలతో సాల్ ల స్పందనం

ఒక సాల్ కు విద్యుద్విశ్లేష్యాన్ని చేరిస్తే తరచు అవక్షేపం ఏర్పడుతుంది. కొల్లాయిడ్ లో కణం మీద ఆవేశ ఉద్భవం కొల్లాయిడల్ కణం చేత అయాన్ లు అధిశోషింపబడడం వల్లేనని మనం ఇది వరకే తెలుసుకున్నాం. కాబట్టి కొల్లాయిడల్ కణం మీద ఆవేశాన్ని వ్యతిరేక ఆవేశం గల అయాన్ ఉన్న విద్యుద్విశ్లేష్యాన్ని చేర్చి తొలగించడం వల్ల కొల్లాయిడ్ అవక్షేపం చెందాలి. అంతేకాక విద్యుద్విశ్లేష్యం సామర్థ్యం వ్యతిరేక ఆవేశం గల అయాన్ వేలెన్సీ మీద ఆధారపడాలి.

ఈ విషయాలను హార్డీ, షుల్జ్ లు సవివరంగా పరిశోధించి వారి పేర్లతో ప్రసిద్ధమైన ఒక నియమాన్ని వక్కాణించారు. ఒక అయాన్ స్కంధన (Coagulation) ప్రభావం దాని వేలెన్సీ మీద ఆధారపడుతుందని ఈ నియమం చెబుతుంది. ఇది పట్టిక 10.2 లో ఇచ్చిన దత్తాంశాలను బట్టి స్పష్టమవుతుంది.

పట్టిక 10.2 As_2S_3 సాల్ (1.85 గ్రా.లి.$^{-1}$) స్కంధనం

యూనివేలెంట్ కాటయాన్ లు	స్కంధన విలువ	బైవేలెంట్ కాటయాన్ లు	స్కంధన విలువ	ట్రై వేలెంట్ కాటయాన్ లు	స్కంధన విలువ
NaCl	57	$MgSO_4$	0.81	$AlCl_3$	0.093
LiCl	58	$MgCl_2$	0.72	$Al(NO_4)_3$	0.095
KCl	49	$BaCl_2$	0.69	$\frac{1}{2} Al_2(SO_3)_3$	0.096
KNO_3	50	$ZnCl_2$	0.68	$Ce(NO_3)_3$	0.080
సగటు	52		0.72		0.091

ఆర్సెనిక్ సల్ఫైడ్ సాల్ ఋణావేశితం, కనక అయాన్ల స్కంధన విలువలు (సాల్ లీటర్ ఒకటికి మిల్లిమోల్ల విద్యుద్విశ్లేష్యాలు) యూనివేలెంట్ > బైవేలెంట్ > ట్రై వేలెంట్ క్రమంలో ఉంటాయి. ఇది హార్డీ-షుల్జ్ నియమంతో ఏకీభవిస్తుంది.

10.10 కొల్లాయిడ్ల రక్షణ

హైడ్రోఫోబిక్ సాల్ లు విద్యుద్విశ్లేష్యాలు చేర్చడం వల్ల అవక్షేపితమవుతాయని మనం ఇది వరకే గమనించాం. కాని ఈ అవక్షేపణను జిలాటిన్ వంటి స్థిర కర్బన కొల్లాయిడ్ (హైడ్రోఫిలిక్) చేర్చడం వల్ల నివారించవచ్చు. సాల్ ను పొడిగా అయ్యే వరకు బాష్పీభవనం చెందించి, బాష్పీభవనానంతరం లభించిన పదార్థాన్ని కరిగించి దాన్ని పునరుత్పత్తి చేయవచ్చు. ఈ విధంగా సాల్ ప్రవర్తన అనుత్క్రమణీయం నుంచి ఉత్క్రమణీయానికి మారుతుంది.

జిగ్మాండీ గోల్డ్ సంఖ్య భావనను ప్రవేశ పెట్టాడు. ఇది కర్బన కొల్లాయిడ్ల సాపేక్ష రక్షణ శక్తుల కొలమానం. గోల్డ్ సంఖ్యను 10 మి.లీ. ప్రమాణ ఎరుపు గోల్డ్ సాల్ ను (0.0053-0.0058 %) సోడియం క్లోరైడ్ 10 శాతం ద్రావణం 1 మి.లీ. త్వరితంగా కలిపి స్కంధనం నుంచి రక్షించడానికి కలిపిన కొల్లాయిడ్ పరిమాణం మి.గ్రా.లలో అని నిర్వచించవచ్చు. గోల్డ్ సాల్ ను నిర్దేశించిన పద్ధతి ప్రకారం తయారు చేయాలి.

గోల్డ్ సంఖ్య కొల్లాయిడ్ కి అంత ఖచ్చితమైన స్థిరాంకం కాదు. కాని పట్టిక 10.3లోని ఫలితాలను బట్టి గమనించినట్లుగా అది ఎప్పుడూ కొన్ని విలువల అవధిలో ఉంటుంది.

కొల్లాయిడ్ల రక్షక చర్య చాలా ముఖ్య దృగ్విషయం. దీని వల్ల కొల్లాయిడ్ లను నిల్వ చేయడం సాధ్యమవుతుంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని ఉపయోగించి, కారీ అధిక గాఢతలు గల - 99 శాతం వరకు - లోహ సాల్ లను సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణాన్ని ఫెర్రస్ సల్ఫేట్, సోడియం సిట్రేట్ లను మిశ్రమంతో క్షయకరణం చెందించి తయారు చేసాడు. కర్బన పదార్థం సిల్వర్ కి రక్షక కొల్లాయిడ్ గా పనిచేస్తుంది. అటువంటి సాల్ లను వైద్యంలో లేపాలు, లేదా ఇంట్రావీనస్ ఇంజక్షన్ల రూపంలో ఉపయోగిస్తారు.

BRAOU

పట్టిక 10.3 గోల్డ్ సంఖ్యలు

సాల్	గోల్డ్ సంఖ్య
జిలాటిన్	0.005 - 0.01
ఆల్బుమెన్	0.1 - 0.2
తుమ్మ బంక	0.15 - 0.25
డెక్స్ట్రిన్	6 - 20
బంగాళాదుంప స్టార్చ్	20 - 25

ఐస్‌క్రీమ్‌ల తయారీలో ఐస్‌క్రీమ్‌కి నున్నని రుచి ఇవ్వడానికి జిలాటిన్‌ను రక్షక కొల్లాయిడ్‌గా చేరుస్తారు. జిలాటిన్‌ను చేర్చక పోతే చిన్న గట్టి ఐస్ స్ఫటికాలు, లాక్టోస్ వేరయి పోతాయి.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : గోల్డ్ సంఖ్య అనగా నేమి ?

10.11 ఎమల్షన్‌లు

ఎమల్షన్ (emulsion) ఒక ద్రవం ఇంకో దానిలో కొల్లాయిడల్ విక్షేపణ చెందినది. అవక్షేపణ యానకంగా పనిచేసే ద్రవం రెండో దానికన్న ఎక్కువ ఉంటుంది. ఈ విధంగా నీటిలో నైట్రో బెంజీన్ ఎమల్షన్ కొంచెం నైట్రోబెంజీన్‌ను ఎక్కువ నీటితో కుదిపితే లభిస్తుంది. నైట్రోబెంజీన్‌లో నీటి ఎమల్షన్ కొంచెం నీటిని ఎక్కువ నైట్రోబెంజీన్‌తో కుదిపితే లభిస్తుంది.

పైన పేర్కొన్న ఎమల్షన్‌లు నీటిలో-నూనె (oil in water), నూనెలో-నీరు (water in oil) రకాలకు చెందుతాయి. ఇవి సాధారణంగా స్థిరమైనవి కావు. ఎందుకంటే విక్షేపిత ద్రవ బిందుకాలు కలిసి రెండో అవిచ్ఛిన్న ద్రవ ప్రావస్థను ఏర్పరుస్తాయి. నూనె-నీరు అంతరతలం వద్ద ఒక పలచని పొరను ఏర్పరచి, ఆ విధంగా బిందుకాలు కలవడాన్ని నివారించే ఎమల్సీకరణ కారకం ఉండటం ఎమల్షన్‌ను స్థిరీకరిస్తుంది. సోప్‌లు, జిలాటిన్, ఇతర హైడ్రోఫిలిక్ సాల్‌లు ఎమల్సీకరణ కారకాలుగా ఉపయుక్తంగా ఉంటాయి.

ఎమల్సీకరణ కారకం మీద దాడి జరిపి కొల్లాయిడ్ బిందుకానికి, విక్షేపణ యానకానికి మధ్య అంతరతల ఫిల్మ్‌ను నాశనం చేసే ఒక క్రియా జనకాన్ని కలిపి, స్థిర ఎమల్షన్‌లను విచ్ఛిన్నం చేయవచ్చు లేదా డీ ఎమల్సీకరణ చేయవచ్చు. ఈ విధంగా సోప్ చేత స్థిరీకరించబడిన ఎమల్షన్‌కి ఆమ్లాన్ని కలిపితే సోప్‌ను అనురూప ఫాటి ఆమ్లంగా మార్పు చెందిస్తుంది. ఫాటి ఆమ్లానికి ఎమల్సీకరణ చర్య లేక బిందుకాలు కలవడాన్ని అనుమతిస్తుంది.

ఎమల్షన్‌లోని బిందుకాలు అవి విద్యుదావేశితం (సాధారణంగా ఋణాత్మకం) కావడం, విద్యుత్‌క్షేత్రంలో అభిగమించడంలో కొల్లాయిడల్ కణాల వలె ప్రవర్తిస్తాయి. ద్వై లేదా త్రై వేలెంట్ కాటయాన్ లవణాన్ని కలిపితే కొల్లాయిడల్ బిందుకాలు "సాల్టింగ్ అవుట్" జరుపుతాయి. దాడి చేయడం, చల్లార్చడం, ప్రకంపనం, అపకేంద్రీకరణం (Centrifugation) కూడా కొల్లాయిడల్ బిందుకాలు కలిసి, రెండు ద్రవ ప్రావస్థలూ వేరయేట్లు చేస్తాయి.

చాలా సాల్ లు, లేపనాలు, ఇతర మందుల తయారీలు ఎమల్షన్‌లే. పాలు కూడా నీటిలో వెన్న-కొవ్వు ఎమల్షన్. హైడ్రోఫిలిక్ సాల్ కెస్సిన్ ఎమల్సీకరణ కారకంగా పనిచేస్తుంది.

10.12 జెల్‌లు

జెల్ (Gel) లయోఫిలిక్ సాల్ యొక్క కొంచెం గట్టిగా ఉండే ముద్ద. ఇందులో విక్షేపణ యానకం పూర్తిగా సాల్ కణాల చేత అధిశోషించబడుతుంది. ఈ విధంగా మైసెల్లిలతో ఏర్పడిన స్పంజి వంటి నిర్మాణం ఏర్పడుతుంది. పరిస్థితులను సరిగా ఎంపిక చేసి దాదాపు అన్ని లయోఫిలిక్ సాల్‌లను జెల్‌లుగా మార్చవచ్చు. జెల్‌కి పూర్తిగా అవిచ్ఛిన్నమైన నిర్మాణం ఉంటుంది. కనక నిర్మితమైన మైసెల్లిలు సంక్లిష్టంగా అల్లుకుపోయి ఉండాలి

అనేక అకర్బన, కర్బన పదార్థాల జెల్‌లు తయారుచేయవచ్చు. ఉదా: ఐరన్, అల్యూమినియం. టిన్, సిలిసిక్ ఆమ్లాల హైడ్రస్ ఆక్సైడ్‌లు, అనేక రకాల సోప్‌లు, జిలాటిన్, స్టార్చ్ మొ. కాల్షియం ఎసిటేట్ ఆల్కోసాల్‌ను (నీటిలో కాల్షియం ఎసిటేట్ ద్రావణానికి ఇథనాల్ కలపడం వల్ల లభిస్తుంది). కొంతసేపు ఉంచితే "ఘన ఆల్కహాల్" అనే జెల్‌ను ఏర్పరుస్తుంది.

జెల్‌లను రెండు రకాలుగా ఉపవిభజించవచ్చు- ఇలాస్టిక్, ఇలాస్టిక్ కానివి. జిలాటిన్, అగర్ మొ. వాటి జెల్‌లు ఇలాస్టిక్ రకానికి చెందుతాయి. కాగా సిలికాజెల్ ఇలాస్టిక్ కాని రకానికి చెందుతుంది. పూర్తిగా నిర్జలీకృత ఇలాస్టిక్ జెల్‌ను నీరు చేర్చి పునరుత్పత్తి చేయవచ్చు. కాని ఇలాస్టిక్ కాని జెల్ విషయంలో అటువంటి జిలేషన్ జరగదు. ఈ జలీకరణ ప్రవర్తనలో వ్యత్యాసం అనార్ద్ర జెల్‌ల నిర్మాణాలలో వ్యత్యాసం వల్లనేనని అంటారు.

పాక్షికంగా నిర్జలీకృత ఇలాస్టిక్ జెల్‌లకు నీరు చేర్చితే అవి నీటిని అధిశోషిస్తాయి. ఒక్కొక్కప్పుడు పెద్ద మొత్తాలలో దీని వల్ల జెల్‌లు ఉబ్బుతాయి. ఇలాస్టిక్, ఇలాస్టిక్ కాని జెల్‌లు రెండూ కొంత సేపుంచితే ఘన పరిమాణంలో కుదించుకు పోయి, ద్రావణిని స్రవిస్తాయి. ఈ దృగ్విషయాన్ని సినెరిసిస్ అంటారు. పైగా కొన్ని జెల్‌లు, ప్రత్యేకించి జెలాటిన్, హైడ్రస్ ఆక్సైడ్‌ల జెల్‌లు, ద్రవీకరణ చెంది, కుదిపితే సాల్‌ను ఏర్పరుస్తాయి. సాల్‌ను కొంతసేపుంచితే తిరిగి జెల్‌గా మారుతుంది. అంటే సాల్ - జెల్ రూపాంతరం ఉత్క్రమణీయంగా జరుగుతుంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని థిక్సోట్రాపి అంటారు.

10.13 కొల్లాయిడ్‌ల అనువర్తనాలు

కొల్లాయిడ్‌లకు గుణాత్మక పరిమాణాత్మక రసాయన విశ్లేషణలోను, పరిశ్రమలోను కూడా అనువర్తనాలున్నాయి. గుణాత్మక విశ్లేషణ ప్రారంభించేముందు కర్బన పదార్థాలను తొలగించడం ఎప్పుడూ అవశ్యకం. ఇందుకు కారణాలలో ఒకటి కర్బన పదార్థం ఒక రక్షక కొల్లాయిడ్‌ను ఏర్పరచడం వల్ల వివిధ వర్గాలలోని కాటయాన్‌లు అసంపూర్ణంగా అవక్షేపణ చెందడమే. భార పరిమాణాత్మక విశ్లేషణలో ప్రధాన దోషమూలాలలో ఒకటి అధిశోషణ. ఇది కణపరిమాణం మీద ఆధారపడుతుంది. కణం చిన్నదయినకొద్దీ ఇది పెద్దదవుతుంది. అధిశోషణ వల్ల కలిగే దోషాన్ని అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద అవక్షేపం జరపడం, చర్యా జనకాల బాగా గాఢ ద్రావణాలను వినియోగించడం వల్ల తొలగించవచ్చు.

కొల్లాయిడ్‌లకు పరిశ్రమలో కూడా చాలా అనువర్తనం ఉంది - ప్రత్యేకించి అధిశోషణంలో వాయువుల అధిశోషణలో సిలికాన్‌జెల్ చాలా శక్తివంతంగా ఉంటుంది. ఇందుకోసం దాన్ని పెద్ద మొత్తాలలో ఉపయోగిస్తారు. మలిన జలంలోని అనేక మలినాలు కొల్లాయిడల్ స్వభావం కలవి. కనక మలిన జల అభిచర్య కూడా ఒక కొల్లాయిడల్ సమస్యే. మృత్తికలు, తోళ్లకు పదును పెట్టడం, వంటచేయడం, పెయింట్ పరిశ్రమలలో ఇంకా అనేక జీవ ప్రక్రియల అధ్యయనంలో కూడా కొల్లాయిడ్ శాస్త్రం ముఖ్య పాత్ర వహిస్తుంది.

BRAOU

10.14 సారాంశం

ఒక విక్షేపణ ప్రావస్థ, విక్షేపణ యానకంలో ఒకే విధంగా వ్యాపకం చెందగా ఏర్పడు సజాతీయ మిశ్రమమే కొల్లాయిడ్. ఈ భాగంలో విక్షేపణ ప్రావస్థ, విక్షేపణ యానకాల భౌతిక స్థితుల ఆధారంగా చేసిన వర్గీకరణ మరియు కొల్లాయిడ్‌ల వేరు వేరు తయారీ పద్ధతులు ఇవ్వబడినవి. విద్యుత్ కణ సంచలనం, టిండాల్ ప్రభావం మరియు బ్రౌనియన్ చలనం కొల్లాయిడ్‌ల ప్రత్యేక ధర్మాలు. విద్యుద్విశ్లేష్యాలు జల వికర్షక కొల్లాయిడ్‌లకు అవలంబన పరచగలవు. విద్యుద్విశ్లేష్యాల సంకలన వల్ల జల వికర్షక కొల్లాయిడ్‌లు లోనగు అవలంబన నుండి జలాకర్షక కొల్లాయిడ్‌లు రక్షణ కల్పించగలవు. కొల్లాయిడ్‌లను అనేక అనువర్తనాలున్నాయి.

10.15 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. బ్రెడిగ్స్ ఆర్క్ పద్ధతిలో కొల్లాయిడ్ తయారీని వర్ణించండి.
2. కొల్లాయిడల్ కణం మీద ఆవేశ ఉద్భవాన్ని వివరించండి.
3. అతి సూక్ష్మ దర్శిని అంటే ఏమిటి ? కొల్లాయిడ్‌లను అధ్యయనం చేయడంలో అది ఎలా ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది?
4. తగిన ఉదాహరణలతో హార్డీ - షుల్జ్ నియమాన్ని పేర్కొని, వివరించండి.
5. తగిన ఉదాహరణలతో కొల్లాయిడ్‌ల రక్షక చర్యను వివరించండి.

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. కొల్లాయిడల్ కణాల బ్రౌనియన్ చలనాన్ని వర్ణించి, దాని అనువర్తనాన్ని వివరించండి.
2. కొల్లాయిడల్ పరిశుద్ధీకరణకు వివిధ పద్ధతులను గురించి రాయండి.

10.16 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. విద్యుత్ క్షేత్రంలో కొలాయిడ్ కణాలు విద్యుద్వారాల వైపు కదలడాన్ని విద్యుత్ కణ సంచలన (electrophoresis)మంటారు.

2. 10 మి.లీ.ల ప్రమాణ గోల్డ్ ద్రావణానికి, 1 మి.లీ. 10% NaCl ద్రావణాన్ని కలిపినప్పుడు అవలంబనను ఆపడానికి కలపవలసియున్న కనిష్ట పొడి జలాకర్షక కొలాయిడ్ భారాన్నే ఆ జలాకర్షక కొల్లాయిడ్ గోల్డ్‌సంఖ్య అంటారు.

రచన : ప్రొ॥ ఎన్. వెంకటేశ్వర రావు
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

BRAOU

ఖండం – 5 : ప్రావస్థ నియమం

విజాతీయ సమతాస్థితులను రసాయన సమతాస్థితి అధ్యయనం చేస్తుంది. విజాతీయ సమతాస్థితులు ప్రావస్థ నియమ పరిధిలోనికి వస్తాయి. ప్రావస్థ నియమమనగా ఒక గణితాత్మక సమీకరణం $F = C - P + 2$. వేరు వేరు ప్రయోగ పరిస్థితులలో విజాతీయ సమతాస్థితులలో కలుగు మార్పులను ఈ నియమం ప్రకారంగా మొదలే చెప్ప వీలవుతుంది.

B R A O U

BRAOU

భాగం – 11 : ప్రావస్థ సమతాస్థితి – ఏక అనుఘటక వ్యవస్థ

విషయక్రమం

11.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
11.2 పరిచయం
11.3 ప్రావస్థ నియమంలో పాత్ర వహించే పదాలు
11.4 ఏక అనుఘటక వ్యవస్థలకు ప్రావస్థ నియమం అనువర్తన
  11.4.1 నీటి ఆవిరి-నీరు-ఐస్ సమతాస్థితి
  11.4.2 సల్ఫర్ వ్యవస్థ
11.5 సారాంశం
11.6 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
11.7 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

11.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

విజాతీయ సమతాస్థితి అను దృగ్విషయాన్ని వర్ణిస్తూ, సమతాస్థితిపై ఉష్ణోగ్రత, పీడనం, గాఢత మరియు సంఘటనల ప్రభావాలను చర్చించుట.

ఈ భాగంను చదివి అవగాహన చేసుకొని, గమనించదగిన విషయాలు :

- ప్రావస్థ నియమ సమీకరణం $F = C - P + 2$ ప్రాముఖ్యత
- స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య, ఘటకాలు మరియు ప్రావస్థల వివరణాత్మక వర్ణన
- ప్రావస్థా నియమాన్ని ఏక ఘటక వ్యవస్థలైన నీరు మరియు సల్ఫర్‌లకు అనువర్తించుట.

BRAOU

11.2 పరిచయం

గిబ్స్ (Gibbs) వ్యుత్పన్నం చేసిన ప్రావస్థ నియమం విషమ జాతీయ సమతా స్థితులను చర్చించడానికి వీలైన పద్ధతిని సమకూరుస్తుంది. అంటే చర్యలు ఒకటికన్న ఎక్కువ ప్రావస్థలలో జరిగే సమతాస్థితులు. ఈ నియమం వివిధ ప్రయోగ పరిస్థితులలో విషమ జాతీయ వ్యవస్థల ప్రవర్తనను ప్రాగుక్తం చేయడం సాధ్యపరుస్తుంది. దాన్ని ఉష్ణ గతిక శాస్త్రం నుంచి వ్యుత్పన్నం చేసారు. దీనికి పదార్థ స్వరూపం గురించి ఏమీ ఊహనలు చేయనవసరం లేదు. ఈ విధంగా అది పదార్థ స్వభావం గురించిన ఏ పరికల్పన మీదా ఆధారపడకుండా ఒక నియమం కింద అనేక దృగ్విషయాలను సమన్వయ పరుస్తుంది. ఈ నియమం సమతాస్థితి సిద్ధించినప్పుడే వర్తిస్తుంది. ప్రావస్థలలో ప్రతి ఒక్కటి ఎక్కువ పరిమాణాలలో ఉందని, క్రియాజనకాల లేదా ఉత్పన్నాలను కొంచెం ఎక్కువ కలిపినా సమతాస్థితి చెదరదని అనుకుంటారు.

11.3 ప్రావస్థ నియమంలో పాత్ర వహించే పదాలు

ప్రావస్థ నియమాన్ని మాటలతో చెప్పడం సాధ్యం కాదు. కాని గణిత పరంగా కింది విధంగా పేర్కొనవచ్చు.

$$F = C - P + 2 \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (1)$$

ఇక్కడ F, C, Pలు వరుసగా స్వాతంత్ర్య పరిమితుల, అనుఘటకాల, ప్రావస్థల సంఖ్యలు. వీటిని కింది విధంగా వివరించవచ్చు.

స్వాతంత్ర్య పరిమితులు (Degrees of Freedom) (F)

స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య పీడనం, ఉష్ణోగ్రత, వ్యవస్థ యొక్క గాఢత– ఈ రకాల సంఖ్య. వ్యవస్థలో ఉన్న ప్రావస్థల సంఖ్యను మార్చకుండా వీటిని మార్చవచ్చు.

నీరు, దాని బాష్పంతో స్పర్శ గలిగిన ఒక వ్యవస్థ ఉందనుకుందాం. నీటి బాష్పపీడనం ఉష్ణోగ్రత మీదనే గాని నీటి ద్రవ్యరాశి మీద ఆధారపడదనేది వాస్తవం. నీటి బాష్ప ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉంటే, బాష్ప పీడనం స్థిరంగా ఉంటుంది. అలాగే దాని విపర్యయం కూడా. కాబట్టి అటువంటి వ్యవస్థకు ఒక్క స్వాతంత్ర్య పరిమితి మాత్రమే ఉంటుందని చెప్పవచ్చు.

ఇప్పుడు వాయు ప్రావస్థ మాత్రమే ఉన్న ఒక వ్యవస్థను తీసుకోండి. వాయువుల విషయంలో పీడనం, ఘన పరిమాణం, ఉష్ణోగ్రత ఏదో ఒక సమీకరణంతో సంబంధితమై ఉంటాయని తెలిసిన విషయమే. ఈ మూడు పరిమాణాలలో ఏ రెండైనా స్థిరంగా ఉంటే చాలు ఎందుకంటే మూడో పరిమాణం ఆటోమాటిక్‌గా స్థిరంగా ఉంటుంది. ఇంకో విధంగా చెప్పాలంటే ఈ మూడు పరిమాణాలలో ఏ రెండైనా పూర్తిగా వ్యవస్థను నిర్వచిస్తాయి. ఉన్న ప్రావస్థల సంఖ్యను మార్చకుండా ఈ రెండు పరిమాణాలను మార్చవచ్చు. అంటే వ్యవస్థ యొక్క స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య 2.

అవగాహన ప్రశ్న– 1 : ఏకచర వ్యవస్థ అనగా నేమి ?

అనుఘటకాలు (Components) (C)

వ్యవస్థలోని ప్రతి ప్రావస్థ యొక్క రచనను ఒక రసాయన సమీకరణం రూపంలో వ్యక్తం చేయడానికి సాధ్యమైన స్వతంత్రంగా మార్పు చెందే అనుఘటకాల అతి తక్కువ సంఖ్యగా అనుఘటకాల సంఖ్యను నిర్వచించవచ్చు.

ఈ నిర్వచనానికి ఉదాహరణగా సల్ఫర్, దాని రూపాంతరాలు ద్రవ సల్ఫర్, సల్ఫర్ బాష్పం ఉన్న వ్యవస్థను తీసుకుందాం. ఈ వ్యవస్థలో ప్రతి ప్రావస్థ యొక్క రచనను ఒకే ఒక అనుఘటకం - అంటే సల్ఫర్ - పరంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు. ఈ విధంగా ఈ వ్యవస్థ ఒక–అనుఘటక వ్యవస్థ.

సమతాస్థితి

$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ లో మూడు వేరు వేరు అణు జాతులు - అంటే $CaCO_3$, CaO, CO_2 ఉన్నాయి. మొదటి రెండూ ఘన పదార్థాలు, చివరిది వాయువు. ప్రతి ప్రావస్థ యొక్క రచనను రెండు అనుఘటకాల పరంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు. ఉదాహరణకు, CaO, CO_2లను అనుఘటకాలుగా ఎన్నుకుంటే, అప్పుడు మూడు ప్రావస్థ రచనలను కింది విధంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$CaO = CaO + O\,CO_2$$

$$CO_2 = O\,CaO + CO_2$$

అలా కాకుండా $CaCO_3$, CO_2లు రెండు అనుఘటకాలుగా ఎంచుకుంటే,

$$CaCO_3 = CaCO_3 + O\,CO_2$$

$$CaO = CaCO_3 - CO_2$$

$$CO_2 = O\,CaCO_3 + CO_2$$

ఈ విధంగా ఈ వ్యవస్థలో ప్రతి ప్రావస్థ యొక్క రచనను నిర్ణయించే అనుఘటకాల అతి తక్కువ సంఖ్య 2 లేదా ఇది ద్వి - అనుఘటక వ్యవస్థ.

ప్రావస్థలు (Phases) (P)

అంతటా సమజాతీయంగా ఉండి, ఆ వ్యవస్థలోని ఇతర సమజాతీయ భాగాల నుంచి ఒక సరిహద్దుచేత వేరు చేయడం సాధ్యమయిన వ్యవస్థలో భాగమని ప్రావస్థను నిర్వచించవచ్చు.

పైన పేర్కొన్న సమతాస్థితిని తీసుకుంటే,

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

ఈ వ్యవస్థలో 3 ప్రావస్థలు - అంటే $CaCO_3$, CaO, CO_2— ఉన్నాయని, మొదటి రెండూ ఘన పదార్థాలు, మూడోది వాయువు అని మనకి తెలుసు.

ఈ సందర్భంలో ఘనపదార్థాలు వేరు వేరు ప్రావస్థలు (ఘన ద్రావణం విషయంలో తప్ప)గా ఉంటాయని పేర్కొనవలసి ఉంది. ఎందుకంటే ఘన పదార్థాల సన్నిహిత మిశ్రమంలో కూడా ఘన పదార్థాలలో ప్రతి ఒక్కటి దాని ఉనికిని నిలుపుకుంటుంది.

పరిగణనలో ఉన్న వ్యవస్థలో ద్రవాల మిశ్రమం ఉంటే ప్రావస్థల సంఖ్య ఆ ద్రవాల మిశ్రణీయత లేదా అది లేకపోవడం మీద ఆధారపడుతుంది. ఆ ద్రవాలు ఒక దానితో మరొకటి మిశ్రణీయం అయితే ప్రావస్థల సంఖ్య ఒక్కటే. అలా కాకుండా, ద్రవాలు పాక్షికంగా మిశ్రణీయాలైతే, వాటి గాఢతలను బట్టి ప్రావస్థల సంఖ్య ఒకటిగాని, ఎక్కువగాని కావచ్చు. అయితే ద్రవాలు అమిశ్రణీయాలైతే ప్రతి ద్రవం ఒక భిన్న ప్రావస్థగా ఉంటుంది.

వాయువుల మిశ్రమం వ్యవస్థ విషయంలో ప్రావస్థల సంఖ్య ఒకటే అవుతుంది. ఎందుకంటే వాయువులు ఎల్లప్పుడూ పూర్తిగా మిశ్రణీయాలు - దాంట్లో ఎన్ని విభిన్న అణు జాతులున్నప్పటికీ.

11.4 ఏక అనుఘటక వ్యవస్థలకు ప్రావస్థ నియమం అనువర్తన

11.4.1 నీటి ఆవిరి – నీరు – ఐస్ సమతాస్థితి

ఈ వ్యవస్థలో అనుఘటకాల సంఖ్య ఒకటి మాత్రమే. కాని ప్రావస్థల సంఖ్య మారుతూ ఉండవచ్చు. ఈ విధంగా మూడు ప్రావస్థలూ- అంటే ఐస్, నీరు, ఆవిరి ఉన్న సమతాస్థితి తీసుకుంటే, అప్పుడు ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

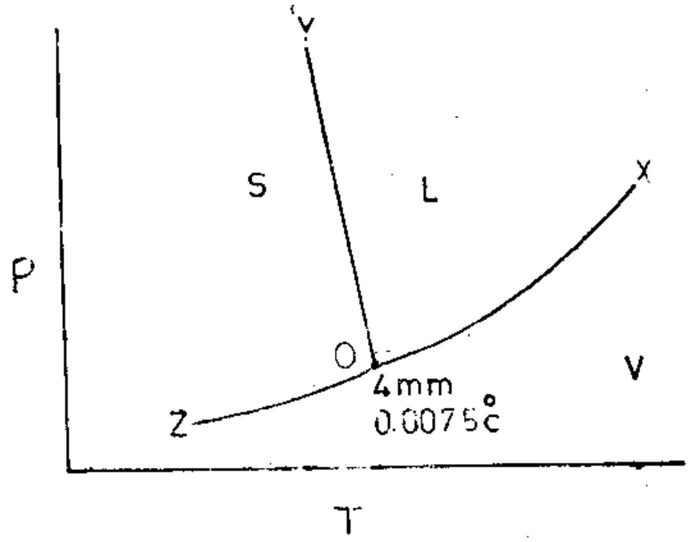
అంటే వ్యవస్థకు స్వాతంత్ర్య పరిమితి లేదు. $F = 0$ అయిన అటువంటి వ్యవస్థలను "అచర" లేదా "చరం" గాని వ్యవస్థలు అంటారు. ఒక వ్యవస్థకు స్వాతంత్ర్య పరిమితి లేకుండా ఉండడం ($F = 0$), అంటే పీడనం, ఉష్ణోగ్రత, గాఢత - ఈ చలరాశులలో దేనినీ, వ్యవస్థ నుంచి ప్రావస్థలలో ఒకటి అదృశ్యం కాకుండా మార్చడం సాధ్యం కాదు. కాబట్టి మూడు ప్రావస్థలు ఉష్ణోగ్రత, పీడనాల ఒక పరిస్థితిలో మాత్రమే ఉండగలవు. వాటి విలువలు వరసగా 0.0075°C, 4మి.మీ.

ఐస్-నీరు, నీరు-నీటి ఆవిరి ఈ రెండు వ్యవస్థల ఉనికిని మాత్రమే తీసుకుంటే - అంటే $P = 2$, అప్పుడు

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

అటువంటి 2-ప్రావస్థ వ్యవస్థలు ఏకచరాలని, స్వాతంత్ర్య పరిమితులలో ఒకటి - ఉష్ణోగ్రత అనుకోండి- ప్రావస్థల సంఖ్యను మార్చకుండా మార్చవచ్చని దీని అర్థం.

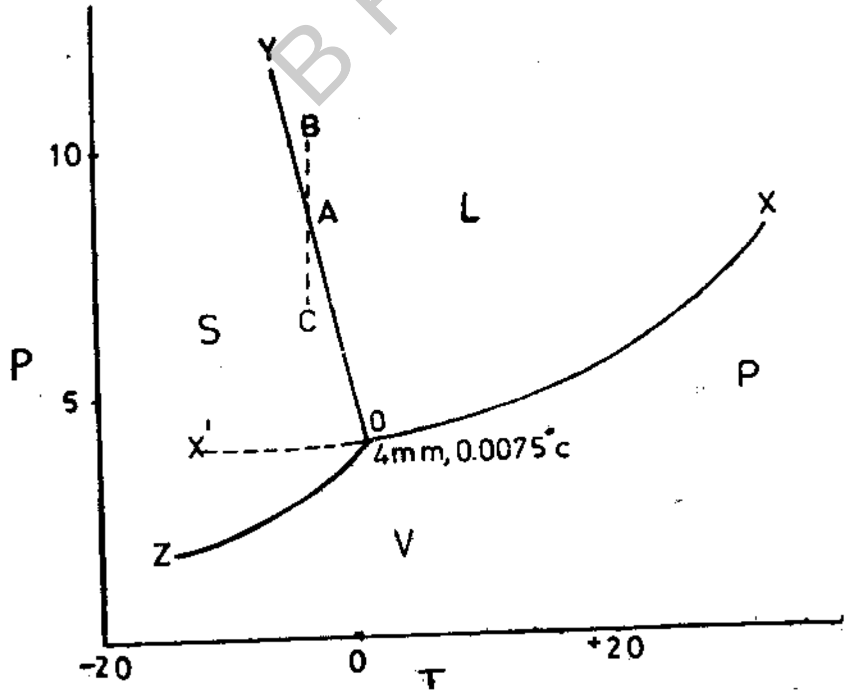
ఈ విషయాలు ప్రయోగం వల్ల రుజువవుతాయి. పటం 11.1 ఉష్ణోగ్రతతో బాటు ఐస్, నీరు, నీటి ఆవిరి యొక్క బాష్ప పీడనంలో వైవిధ్యాన్ని సూచిస్తుంది.



పటం 11.1 నీటికి P—T చిత్రం. V = నీటి ఆవిరి. L = నీరు. S = ఐస్.

పటం 11.1లో OX, OY, OZలు వరుసగా నీరు–నీటి ఆవిరి, ఐస్–నీరు, ఐస్–నీటి ఆవిరి సమతాస్థితుల భాష్పపీడన వక్రాలను సూచిస్తాయి. మూడు వక్రాలూ బింధువు వద్ద O కలుస్తాయి. దీన్ని త్రిక బిందువు (Triple point) (0.0075°, 4 మి.మీ.) అంటారు. అక్కడ ఐస్, నీరు, నీటి ఆవిరి కలిసి ఉండగలవు. ఇది ఒక బిందువు చేత మాత్రమే సూచించబడుతుంది. దాన్ని బట్టి మూడు ప్రావస్థలూ ఒక సెట్ పరిస్థితులలో మాత్రమే ఉండగలవని తెలుస్తుంది. ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం ఇలాగే జరగాలి. ఒక సారి పరిస్థితులు మారిస్తే ఒక ప్రావస్థ అదృశ్యమవుతుంది. ఈ అదృశ్యం కావడం పరిస్థితులు ఏ దిశలో మార్చారో దాని మీద ఆధారపడుతుంది.

OX, OY, OZరేఖల వెంబడి రెండు ప్రావస్థలుంటాయి (పటం 11.2). రెండు రేఖల మధ్య ఉన్న ప్రదేశాలలో దేనిలోనైనా ఒక ప్రావస్థ ఉంటుంది. అంటే ఐస్, నీరు, నీటి ఆవిరి వరుసగా ZOY, YOX, XOZ ప్రదేశాలలో ఉంటాయి. నీటిని బిందువు P చేత సూచించడం సాధ్యమయితే, అది అస్థిరంగా ఉండి, త్వరలోనే భాష్పంగా మారుతుంది. అలాగే నీటిని X'కు అధిశీతలీకరణం చేయవచ్చు కాని అధిశీతలీకృత నీరు అస్థిరస్థితిలో ఉంటుంది. కాబట్టి ఈ రకం పటాలలో ఒక బిందువు, ఒక రేఖ, ఒక ప్రదేశం వరుసగా అచర, ఏకచర, ద్విచర వ్యవస్థలు ఉండడం సూచిస్తాయని నిర్ధారించవచ్చు.



పటం 11.2 నీరు P—T చిత్రం. L = నీరు, V = నీటి ఆవిరి, S = ఐస్

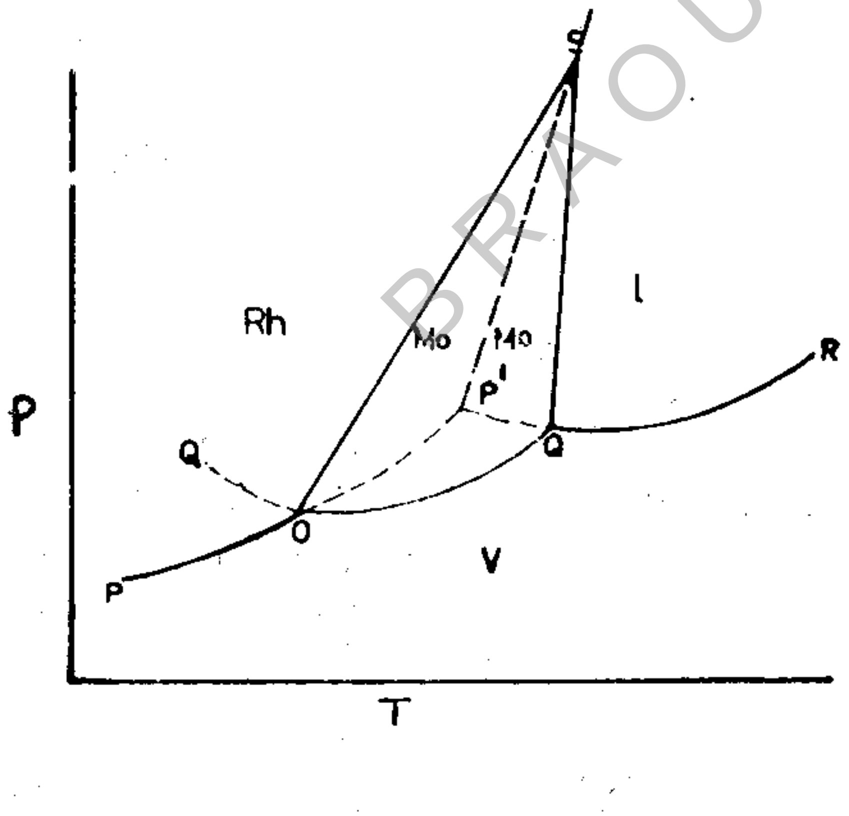
OX వక్రం, నీటి సందిగ్ధ ఉష్ణోగ్రతకు (374°C), సందిగ్ధ పీడనానికి (218.5 ఎట్మా) అనురూపమైన ఒక బిందువు వద్ద ఆకస్మికంగా అంతమవుతుంది. దీనిపైన నీరు, నీటి ఆవిరి ప్రావస్థలను ఒకదాని నుంచి మరొకటి గుర్తించడం సాధ్యం కాదు. అలాగే వక్రం OZ, O°K, O పీడనం వద్ద అకస్మాత్తుగా అంతమవుతుంది.

అయితే వక్రం OY విషయంలో కనీసం సూత్రం ప్రాయంగానైనా, కనీసం ఆరు బహురూప రూపాల ఐస్ ఉండే ప్రాంతానికి అది దాటినప్పటికీ ఒక పరిమితిని నిర్ణయించడం సాధ్యం కాదు. అంతేకాక వక్రం OY వాలు ఐస్ కరగడంతో పాటు ఘన పరిమాణం తగ్గుతుందని సూచిస్తుంది. దీన్ని లీఛాటలియర్ సూత్రం ప్రాగుక్తం చేస్తుంది. దీని ప్రకారం స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద పీడనం పెరిగితే ఘనపరిమాణం తగ్గుతుంది. స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద బిందువు A వద్ద వ్యవస్థ మీద పీడనం పెంచితే వ్యవస్థ B చేత సూచించబడుతుంది- అంటే నీరు ఏర్పడుతుంది. ఈ మార్పుతో బాటు ఘన పరిమాణం తగ్గుతుంది. అలాగే నీరు ఘనీభవించడంతో బాటు ఘనపరిమాణం పెరుగుతుంది. (పటంలో చుక్కల రేఖ BAC).

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : త్రిక బిందువు అనగా నేమి ?

11.4.2 సల్ఫర్ వ్యవస్థ

సల్ఫర్ అనేక రూపాంతర రూపాలలో ఉంటు... వీటిలో కొన్ని స్థిరమైనవి కాగా మిగిలినవి అస్థిరాలు. స్థిర రూపాలు రాంబిక్, మోనోక్లినిక్ (రెండూ ఘనాలు), ద్రవ సల్ఫర్, సల్ఫర్ వాయువు. ఈ విభిన్న రూపాల బాష్ప పీడన - ఉష్ణోగ్రత వక్రాలు పటం 11.3లో చూడవచ్చు.



పటం 11.3 సల్ఫర్ P – T చిత్రం

Rh = రాంబిక్, Mo = మోనోక్లినిక్, L = ద్రవం, V = బాష్పం

BRAOU

రాంబిక్, మోనో క్లినిక్, ద్రవ, వాయు అనే వివిధ రూపాల సల్ఫర్ సమతాస్థితిలో ఉన్నందుకు స్వాతంత్ర్య పరిమితులను ఇప్పుడు లెక్క కట్టడానికి ప్రయత్నిద్దాం. నాలుగు ప్రావస్థలూ సమతాస్థితిలో ఉండాలంటే - అంటే P = 4, స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య

$$F = 1 - 4 + 2 = -1$$ అవుతుంది.

అంటే అన్ని ప్రావస్థలూ సమతాస్థితిలో ఉండడం సాధ్యంకాదని అర్థం. అలా కాకుండా ఏ మూడు ప్రావస్థలైనా సమతాస్థితిలో ఉండడానికి - అంటే P = 3, అప్పుడు

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

ఏ మూడు ప్రావస్థలైనా ఉన్న వ్యవస్థ నీటి వ్యవస్థలో వలెనే అచరం. అటువంటి వ్యవస్థ ఒక బిందువు చేత సూచించబడుతుంది. ఉష్ణోగ్రతలో గాని మార్పు ఫలితంగా ఈ మూడు ప్రావస్థలలో ఒకటి అదృశ్యమవుతుంది.

ఏ రెండు ప్రావస్థల మధ్యనైనా సమతాస్థితిని తీసుకుంటే, - అంటే P = 2, ఈ వ్యవస్థలు ఏక చరమని, ప్రావస్థలు అదృశ్యం కాకుండా కారకాలలో ఒకటి మార్చవచ్చని తెలుస్తుంది. P = 1 అయితే, అంటే ఏ ఒక్క ప్రావస్థకైనా, F = 2 లేదా వ్యవస్థ ద్విఅచరం. ప్రావస్థ ఏదీ అదృశ్యం కాకుండా రెండు కారకాలను మార్చవచ్చు. నీటి వ్యవస్థతో పోలిస్తే, పైన చెప్పినదాన్ని బట్టి - మూడు ప్రావస్థలు ఒక బిందువు వద్ద ఉండవచ్చని, రెండు ప్రావస్థలు రేఖ వెంబడి ఉంటాయని, ఒంటరి ప్రావస్థ ఒక ప్రదేశంలో ఉంటుందని చెప్పవలసి ఉంటుంది.

వివిధ రూపాల సల్ఫర్‌కు వాస్తవికమైన బాష్పపీడన - ఉష్ణోగ్రత వక్రాలను ఉజ్జాయింపుగా పటం 11.3లో ఇవ్వబడ్డాయి. OP, OQ, QRలు వరసగా రాంబిక్, మోనోక్లినిక్, ద్రవసల్ఫర్‌ల బాష్పపీడన వక్రాలు OS రాంబిక్, మోనో క్లినిక్ సల్ఫర్ రూపాల మధ్య సమతాస్థితిని సూచిస్తుంది. ఇది మధ్యస్థ బిందువు మీద పీడన ప్రభావం నుంచి లభిస్తుంది. OS రేఖ కుడివైపుకు వంగటం వల్ల, మోనోక్లినిక్ సల్ఫర్‌ను రాంబిక్ సల్ఫర్‌గా మార్పు చెందించినప్పుడు, లీఛాట్లియర్ సూత్రం ప్రకారం (నీటి నుంచి ఐస్ ఏర్పడటంలో వలెనే) ఘన పరిమాణం పెరుగుతుందని, అలాగే, వక్రం QS కొద్దిగా ఎడమ వైపుకి వంగడం ద్రవ సల్ఫర్ మోనో క్లినిక్ రూపంలోకి మార్చబడినప్పుడు ఘన పరిమాణం తగ్గుతుందని తెలుపుతుంది.

పటం 11.3 పరిశీలిస్తే సల్ఫర్ వ్యవస్థకు O, Q, Sఅనే మూడు త్రిక బిందువులున్నాయని సూచిస్తుంది. ఈ బిందువులు కింది సమతాస్థితులకు అనురూపంగా ఉంటాయి. రాంబిక్-మోనోక్లినిక్-బాష్పం; మోనోక్లినిక్-ద్రవం-బాష్పం; రాంబిక్-మోనోక్లినిక్-ద్రవం. బిందువు S 151°C, 1288 ఎట్మా. పరిస్థితులలో ఉంటుంది.

ద్రవ సల్ఫర్‌ను బిందువు p'కి అధి శీతలీకరణం చేయవచ్చు. రాంబిక్ సల్ఫర్‌ను OP' వెంబడి అధికోష్ణానికి గురిచేయడం కూడా సాధ్యమవుతుంది. ఈ విధంగా బిందువు P' ఇంకో త్రిక బిందువు. కాని అది అస్థిరమైనది. ఇది తరచుగా లభించదు.

11.5 సారాంశం

ప్రావస్థ నియమమునగా F = C — P + 2 అను ఒక గణితాత్మక సమీకరణం. ప్రావస్థ నియమంలో గల ఘటకాలు (C), స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య (F) మరియు ప్రావస్థ (P)ల గురించి వివరించబడినది. ఈ భాగం ప్రావస్థ నియమాన్ని కేవలం ఏక ఘటక వ్యవస్థకు అనువర్తించుటకే పరిమితమైనది. ఏకఘటక వ్యవస్థల ప్రావస్థ పటాలలో ప్రదేశాలు ద్విచర వ్యవస్థలను, రేఖలు ఏకచర వ్యవస్థలను మరియు బిందువు అచర వ్యవస్థను తెలుపుతాయి.

11.6 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. నీటి వ్యవస్థ యొక్క బాష్పపీడన-ఉష్ణోగ్రత వక్రాల నుంచి, ఒక బిందువు, ఒక రేఖ, ఒక ప్రదేశం వరుసగా మూడు ప్రావస్థలు, ఒక ప్రావస్థ మధ్య సమతాస్థితులను ఎలా సూచిస్తాయో వివరించండి.

2. సల్ఫర్ వ్యవస్థ యొక్క బాష్పపీడన-ఉష్ణోగ్రత వక్రం నుంచి రాంబిక్, మోనోక్లినిక్, ద్రవరూపాల సల్ఫర్ మధ్య త్రిక బిందువు అస్థిరమైనదని చూపండి.

3. నీటి బాష్పపీడన-ఉష్ణోగ్రత వక్రం నుంచి నీరు ఐస్‌గా మారినప్పుడు ఘనపరిమాణం పెరుగుతుందని చూపండి.

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. ప్రావస్థ నియమాన్ని పేర్కొని దానిలో పాత్ర వహించే పదాలను తగిన ఉదాహరణలతో వివరించండి.

2. ప్రావస్థ నియమాన్ని నీరు లేదా సల్ఫర్ వ్యవస్థకు అనువర్తింపచేయడాన్ని చర్చించండి.

11.7 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఒక ఏకఘటక వ్యవస్థ ప్రావస్థా పటంలో రెండింటిలో ఏ ప్రావస్థా అంతర్ధానం కాకుండా ఏ దిశలోనైతే పీడనాన్ని లేక ఉష్ణోగ్రతను మార్చ వీలవుతుందో ఆ వ్యవస్థను ఏకచర వ్యవస్థ అంటారు. రేఖలు ఏకచర వ్యవస్థలను తెలుపుతాయి.

2. ప్రావస్థా పటంలో మూడు రేఖలు కలిసే బిందువునే త్రిక బిందువు అంటారు. వ్యవస్థ ఈ బిందువు వద్ద అచర స్వభావాన్ని కలిగి యుంటుంది.

B R A O U

రచన : ప్రొ॥ ఎస్. వెంకటేశ్వర రావు
అనువాదం : డా॥ ఆర్.యల్.ఎన్. శాస్త్రి

భాగం – 12 : ప్రావస్థ సమతాస్థితి – ద్వి అనుఘటక వ్యవస్థ

విషయక్రమం

12.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
12.2 లోహ మిశ్ర లోహాలు, లవణ హైడ్రేట్ లు
12.3 వాయువులలో వాయువుల ద్రావణాలు
12.4 ద్రవాలలో వాయువుల ద్రావణాలు–హెన్రీ నియమం
12.5 ఘన పదార్థాలలో వాయువుల ద్రావణాలు
12.6 ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలు
12.6.1 పూర్ణ మిశ్రణీయ ద్రవాలు
12.6.2 పాక్షిక మిశ్రణీయ ద్రవాలు
12.6.3 అమిశ్రణీయ ద్రవాలు
12.7 సారాంశం
12.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
12.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదరి సమాధానాలు

12.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

ప్రావస్థ నియమం రెండు అనుఘటకాల వ్యవస్థలకు అనువర్తింప చేయడాన్ని చర్చించడం.

ఈ భాగంలోని అంశాలను అవగాహన చేసుకొని ప్రావస్థ నియమాన్ని క్రింది వానికి అనువర్తించగలిగి ఉండాలి.

- లోహ మిశ్ర లోహాలు, లవణ హైడ్రేట్ లు
- వాయువులలో వాయువుల ద్రావణాలు
- ద్రవాలలో వాయువుల ద్రావణాలు – హెన్రీ నియమం.
- ఘన పదార్థాలలో వాయువుల ద్రావణాలు
- ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలు

BRAOU

12.2 లోహ మిశ్ర లోహాలు, లవణ హైడ్రేట్లు

రెండు ఘనలోహ అనుఘటకాల – జింక్, కాడ్మియం మిశ్రమలోహం అనుకోండి. వ్యవస్థకు ప్రావస్థ నియమం అనువర్తనాన్ని చర్చిద్దాం. పీడనం ప్రయోగించడం వల్ల ఘన పదార్థ ఘనపరిమాణంలో గమనించదగిన మార్పేమీ ఉండదు కనక ఈ సమతాస్థితి మీద పీడనానికి ఏమీ ప్రభావం ఉండదు. కనక ఈ సమతాస్థితి మీద ఉష్ణోగ్రత, సంఘటనల ప్రభావాలు మాత్రమే పరిగణిస్తే సరిపోతుంది.

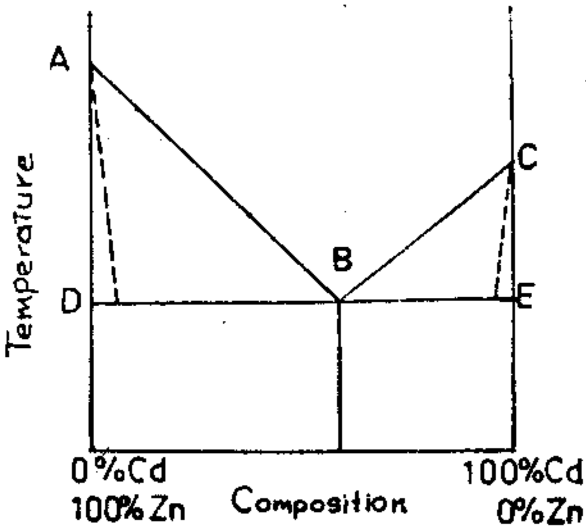
ఘన పదార్థాల బాష్పపీడనాలు తక్కువ కనుకనూ, ప్రయోగాలు సాధారణంగా వాతావరణ పీడనం వద్ద జరుపుతారు కనుకనూ, ప్రావస్థ నియమాన్ని సవరించిన రూపంలో కింది విధంగా రాయవచ్చు.

$$F = C - P + 1 \quad \ldots \quad \ldots \quad (1)$$

ఇక్కడ F పీడనం కాకుండా వ్యవస్థకుండే స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్యలు సూచిస్తుంది.

పటం 12.1 జింకు–కాడ్మియం మిశ్రమ లోహాల వంటి మిశ్రమ లోహాల ప్రావస్థ నియమ పటాన్ని సూచిస్తుంది. ఇందులో ఘన స్థితిలో అనుఘటకాల మిశ్రణీయత, సంయోగాలు ఏర్పడటం కూడా ఉండవు. A B జింక్ యొక్క ఘనీభవన స్థాన వక్రాన్ని సూచిస్తుంది. దీనికి కాడ్మియం అనుక్రామికంగా తక్కువ

పరిమాణాలలో చేర్చబడుతుంది. అలాగే BC B బిందువు వద్ద ఘన జింక్, ఘన కాడ్మియం కలిసి పోయిన ముద్దతో సమతాస్థితిలో ఉంటాయి.



పటం 12.1 Zn—Cd వ్యవస్థ యొక్క ప్రావస్థ సమతాస్థితి చిత్రం

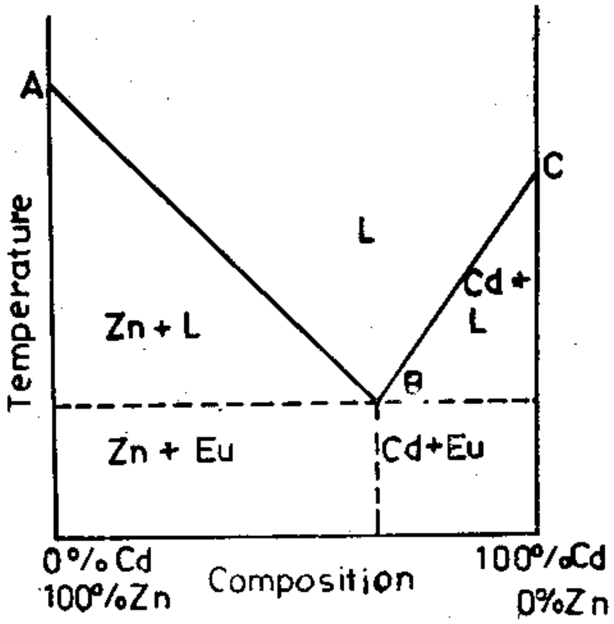
ఈ పరిస్థితులలో ప్రావస్థల సంఖ్య 3. అనుఘటకాల సంఖ్య 2. కనక "క్షీణించిన" ప్రావస్థ నియమం నుంచి $F = 2 - 3 + 1 = 0$ అవుతుంది. అంటే C వద్ద సమతాస్థితి అచరం. AB రేఖ వెంబడి, ఘన జింక్ కరిగిన దాంతో సమతాస్థితిలో ఉంటుంది లేదా $C = 2$, $P = 2$; కనక $F = 1$. సమతాస్థితి AB వెంబడి ఏకచరమని దీని అర్థం. ఇదే వాదన CB రేఖకు కూడా వర్తిస్తుంది.

బిందువు Bని యూటెక్టిక్ (Eutectic) బిందువు అంటారు. ఇది ఈ రెండు లోహాలు ఉన్న కరిగిన పదార్థాన్ని చల్లార్చినప్పుడు రెండు లోహాల సంఘటనలను సూచిస్తుంది. పటం నుంచి చుక్కల గీతల కింద ప్రతి లోహ యూటెక్టిక్ తో సహా ఘనీభవిస్తుందని కూడా గమనించవచ్చు.

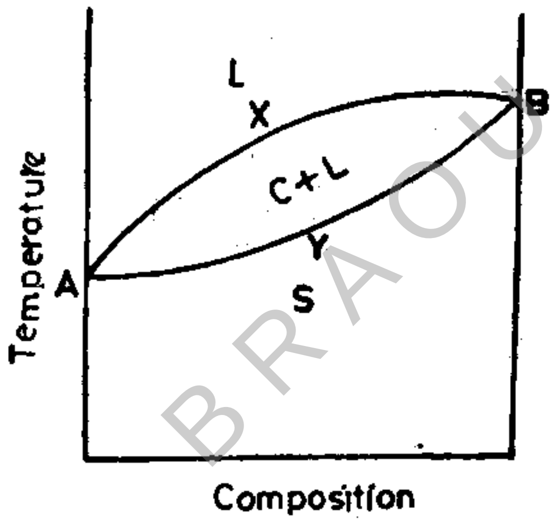
AB, CB వక్రాలు ఒక ఏకచర వ్యవస్థను సూచిస్తాయి. అంటే పరిశుద్ధ జింక్, పరిశుద్ధ కాడ్మియం AB, CBల వెంబడి అవిచ్ఛిన్న ద్రవఘటనల అవధితో సమతాస్థితిలో ఉండవచ్చు. అంటే ఘన ప్రావస్థ రచనను నిర్ణయిస్తే దానితో పాటు ఉండే ద్రవ ప్రావస్థ రచనను నిర్ణయించినట్లు కాదు.

పటం 12.1లో ఇచ్చిన వక్రం అంత ఖచ్చితమైనది కాదు. ఖచ్చితమైన చిత్రం పటం 12.2లో ఇవ్వబడింది. ఇందులో చుక్కల గీతలు ద్రవంతో సమతాస్థితిలో ఉన్న ఘన ప్రావస్థను సూచిస్తాయి.

రెండు పదార్థాలూ ఘన ద్రావణాన్ని ఏర్పరిస్తే రెండు ప్రావస్థలు మాత్రమే ఉండడం సాధ్యమవుతుంది. - అంటే ఘన, ద్రవ ద్రావణం. కనక "క్షీణించిన" ప్రావస్థ నియమం నుంచి $F = 1$ అవుతుంది - అంటే యూటెక్టిక్ బిందువు ఉండడం సాధ్యం కాదు. అటువంటి రకం సమతాస్థితిని పటం 12.3లో చూపడమయింది. ఇందులో AXB, AYB వక్రాలు వరసగా ద్రవానికి, మిశ్ర స్ఫటికాల, ద్రవ మిశ్రమానికి మధ్యను, మిశ్రస్ఫటికాల, ద్రవం మిశ్రమానికి, ఘనానికి మధ్య సమతాస్థితులను సూచిస్తాయి. అంతే కాకుండా ఇవి ద్రవీభవన, ఘనీభవన వక్రాలను కూడా సూచిస్తాయి.



పటం 12.2 Zn—Cd వ్యవస్థ యొక్క ప్రావస్థ సమతాస్థితి చిత్రం.



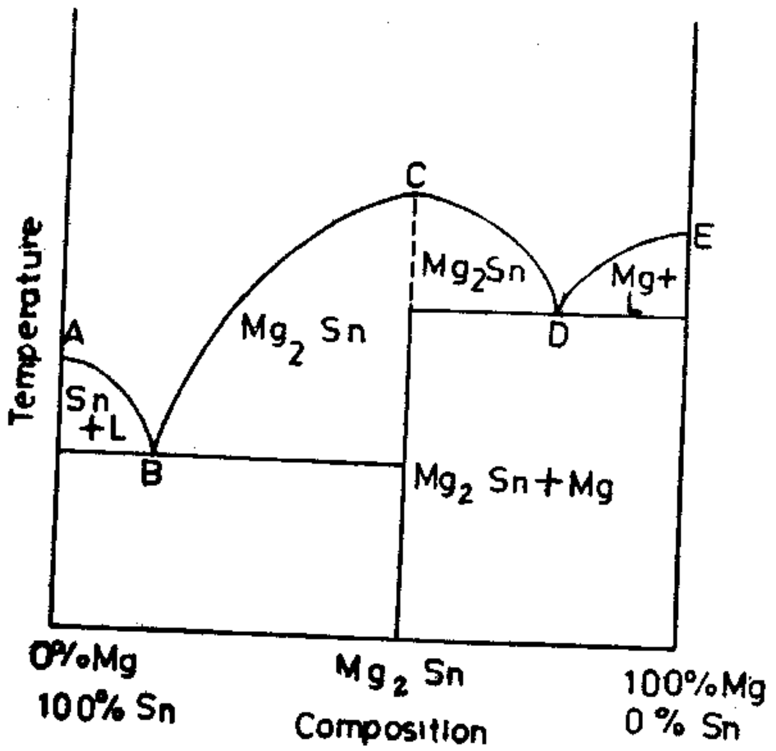
BRAOU

పటం 12.3 ఘన ద్రావణాంనిచ్చే వ్యవస్థకు ప్రావస్థ సమతాస్థితి వక్రం.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : సులభ ద్రవీకరణ మిశ్రమ (eutectic mixture) మనగా నేమి ?

ఇంతవరకు యూటెక్టిక్, ఘన ద్రావణం ఏర్పడటంతో కూడిన ఉదాహరణలను చర్చించాం. ఇవే కాకుండా, ఒక్కొక్కప్పుడు ఒకటి లేదా ఎక్కువ రసాయన సంయోగాలు ఏర్పడడం కూడా ఉండవచ్చు. ఉదాహరణకు, Mg, Snలున్న వ్యవస్థ. ఇందులో Mg_2Sn సంయోగం ఏర్పడుతుంది. ఈ వ్యవస్థ యొక్క ఉష్ణోగ్రత సంఘటన వక్రం పటం 12.4లో ఇవ్వబడింది.

B, D బిందువులు, Sn, Mg_2Sn; ద్రవం, Mg; Mg_2Sn ద్రవం – ఈ మూడు ప్రావస్థలలో ప్రతి ఒక్కటి ఉన్న యూటెక్టిక్‌లకి అనురూపంగా ఉంటాయి. AB, DE వక్రం వెంబడి వరసగా పరిశుద్ధ టిన్, పరిశుద్ధ Mg నిక్షిప్తమవుతాయి. కాగా పరిశుద్ధ సంయోగం Mg_2Sn, BC, CDల వెంబడి నిక్షిప్తమవుతుంది.



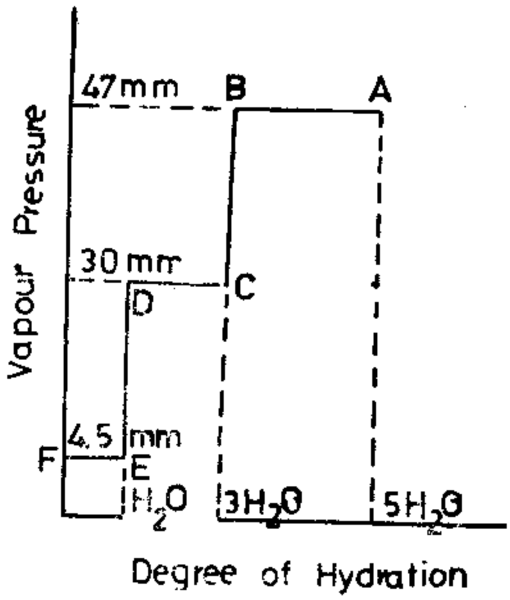
పటం 12.4 Mg—Sn మిశ్రలోహాలకు ప్రావస్థ సమతాస్థితి చిత్రం

C బిందువు వక్రం BCD యొక్క గరిష్టం వద్ద ఉంటుంది. అది పరిశుద్ధ సంయోగం యొక్క సంఘటనను సూచిస్తుంది. Sn లేదా Mg సంయోగానికి చేరిస్తే పరిశుద్ధ సంయోగం యొక్క ద్రవీభవన స్థానం తగ్గిపోతుంది. ఈ ప్రవర్తన వక్రాలు CB, CDల చేత సూచించబడుతుంది.

ఘనీభవన స్థానం – సంఘటన వక్రంలో ఉబుకు (Hump) ఉండడం ఒక సంయోగం ఉనికిని సూచిస్తుంది. ఉబుకుల సంఖ్య, ఏర్పడినటువంటి సంయోగాల సంఖ్యను సూచిస్తుంది.

ప్రావస్థ నియమాన్ని లవణ హైడ్రేట్‌లకు కూడా అనువర్తింప చేయవచ్చు. $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4 . 3H_2O$ లను ఒక టెన్సిమీటర్ (భాష్ప పీడనాలను కొలవడానికి ఉపయోగించే పరికరం) రెండు శాఖలలో తీసుకుంటే పెంటా హైడ్రేట్ ఉన్నంతకాలం, ఆ మిశ్రమం భాష్పపీడనం స్థిరంగా ఉంటుంది. కాని పెంటా హైడ్రేట్ పూర్తిగా ట్రై హైడ్రేట్‌గా పరివర్తనం చెందినప్పుడు అది ఒక్కసారిగా పడిపోతుంది. ఆ తరవాత మళ్ళీ ట్రై హైడ్రేట్ పూర్తిగా మోనో హైడ్రేట్‌గా మార్పు చెందేవరకు అది స్థిరంగా ఉంటుంది. లవణం పూర్తిగా అనార్ద్రం అయ్యే వరకు ఈ ప్రవర్తన పునరావృతం అవుతుంది.

ఈ విషయాలు పటం 12.5లో సూచించబడినాయి. వీటిని ప్రావస్థ నియమం ఆధారంగా చాలా సులువుగా వివరించవచ్చు. పెంటా హైడ్రేట్ - ట్రై హైడ్రేట్ సమతాస్థితికి ప్రావస్థల సంఖ్య 3 (రెండు ఘన పదార్థాలు, నీటి ఆవిరి), అనుఘటకాల సంఖ్య 2. కనక ప్రావస్థ నియమం నుంచి, $F = 2 - 3 + 2 = 1$ అవుతుంది.



పటం 12.5 కాపర్ సల్ఫేట్ హైడ్రేట్ం (50°C) భాష్పపీడన వక్రం.

లేదా వ్యవస్థ ఏకచరం. కాని ఉష్ణోగ్రత ఇదివరకే స్థిరంగా ఉండడంవల్ల వ్యవస్థ అచరం కావాలి. ఇది అలా ఉంటుందనే విషయం సమతాస్థితిలో పెంటా ట్రై హైడ్రేట్‌లు ఉన్నంత కాలం (వక్రం AB) భాష్పపీడనం స్థిరంగా ఉంటుందనే విషయాన్ని బట్టి తెలుస్తుంది. పెంటా హైడ్రేట్ పూర్తిగా ట్రై హైడ్రేట్‌గా మార్పు చెందినప్పుడు భాష్పపీడనం B నుంచి Cకి ఒక్కసారిగా పడిపోతుంది. ట్రై హైడ్రేట్ - మోనో హైడ్రేట్, మోనో హైడ్రేట్ - అనార్ద్ర లవణం సమతాస్థితులకు ఇవే వాదనలు వర్తిస్తాయి. (వక్రాలు CD, EF).

12.3 వాయువులలో వాయువుల ద్రావణాలు

సంయోగం చెందని వాయువులన్నీ, రసాయనికంగా అన్ని అనుపాతాలలో కలుస్తాయి. కనక ఒక వాయువు ఇంకో వాయువులో ఏర్పరిచే ద్రావణం విషయంలో ప్రావస్థల సంఖ్య ఒకటి, అనుఘటకాల సంఖ్య 2. కనక ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం, స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య $F = 2 - 1 + 2 = 3$ అవుతుంది. అంటే ఉష్ణోగ్రత, పీడనం, గాఢత - ఈ మూడు పరిమాణాలనూ కొత్త ప్రావస్థ ఏదీ కనబడే ప్రమాదం లేకుండా ఒక పరిమిత అవధిలో మార్చవచ్చునని దీని అర్థం. అయితే వైవిధ్యాలు పెద్దవైతే క్రొత్త ప్రావస్థ ఏర్పడే సంభావ్యతను కొట్టిపారేయడానికి వీలులేదనే విషయం గుర్తుంచుకోవాలి.

12.4 ద్రవాలలో వాయువుల ద్రావణాలు – హెన్రీ నియమం

ద్రవంలో వాయువు లవణ విషయంలో ప్రావస్థల సంఖ్య 2 - వాయువు, ద్రావణం; అనుఘటకాల సంఖ్య కూడా రెండే - వాయువు, ద్రవం. కనక ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం $F = 2 - 2 + 2 = 2$ లేదా వ్యవస్థ ద్విచరం. అంటే ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉంటే వాయుపీడనం ద్రావణం గాఢతలను మార్చవచ్చు. అలా కాకుండా సంఘటన స్థిరంగా ఉంటే వాయుపీడనం, ఉష్ణోగ్రత మార్చవచ్చు.

12.5 ఘన పదార్థాలలో వాయువుల ద్రావణాలు

ఘన పదార్థాలలో వాయువుల ద్రావణాల విషయాన్ని నాలుగు విభిన్న రీతులలో చర్చించవచ్చు. మొదటగా, ఒక వాయువు ఘన పదార్థంలో కరిగినప్పుడు వాయువు సంఘటనలో గాని అణు నిర్మాణంలో గాని మార్పులేని పరిపూర్ణంగా సమజాతీయమైన చక్కని ద్రావణం ఏర్పడవచ్చు.

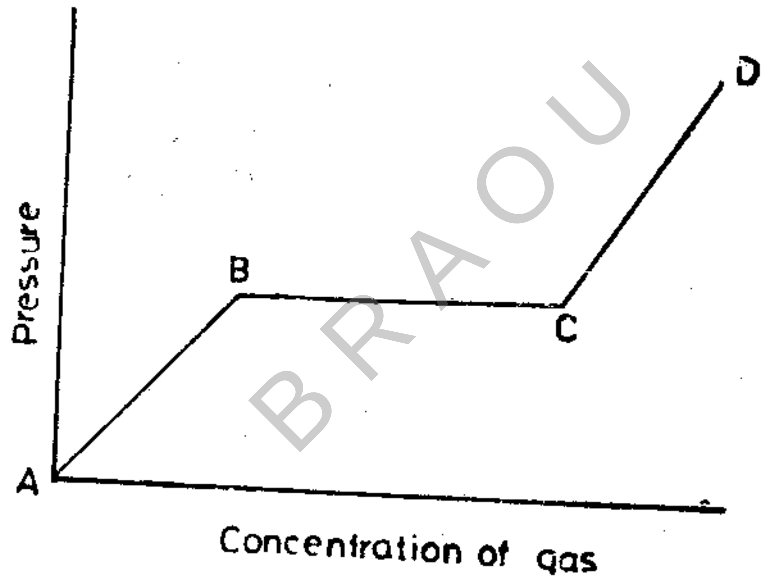
రెండోది, రెండు గాని ఇంకా ఎక్కువగాని ద్రావణాలు ఏర్పడవచ్చు. ఇవి ఒక దానిలో ఇంకోటి మిశ్రణీయ కావచ్చు లేదా కాకపోవచ్చు.

మూడో ఉదాహరణలో వాయువుకు, ఘన పదార్థానికి మధ్య ఒక రసాయన సంయోగం ఏర్పడవచ్చు.

చివరగా వాయువు ఘనపదార్థం చేత అధిశోషించబడవచ్చు. మొదటి ఉదాహరణలో - అంటే వాస్తవ ద్రావణం ఏర్పడడంతో కూడినది - ప్రావస్థల సంఖ్య 2. అనుఘటకాల సంఖ్య కూడా రెండే. కనక స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య కూడా రెండే అవుతుంది - ద్రవాలలో వాయువుల ద్రావణాల విషయంలో వలెనే ఉష్ణోగ్రతను స్థిరంగా ఉంచితే ద్రావణం పీడనం, సంఘటనలను మార్చవచ్చు. కాని ఒకటి ఇంకో దానిమీద ఆధారపడుతుంది.

ఘన పదార్థంలో కరిగి, ఘన ద్రావణాన్ని ఏర్పరిచే వాయువు విషయంలో, ప్రావస్థల సంఖ్య మూడవుతుంది - ఘన, ఘన ద్రావణం, వాయువు. అనుఘటకాల సంఖ్య 2 - వాయువు, ఘన పదార్థం. కనక స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య $F = 2 - 3 + 2 = 1$. లేదా వ్యవస్థ ఏకచరం. ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉంటే, ప్రావస్థల పీడనం సంఘటనలు కూడా వాటంతటవే స్థిరంగా ఉంటాయి.

ఏర్పడే ఘన ద్రావణాల సంఖ్య రెండయితే, ప్రావస్థల మొత్తం సంఖ్య 4 అవుతుంది. ప్రావస్థ నియమం సమీకరణం $F = 0$ సున్న, అవుతుంది. లేదా వ్యవస్థ అచరం. వాయువు పీడనానికి, దాని గాఢతకు (వ్యవస్థలో వాయు అనుఘటకం మొత్తం) మధ్య రేఖాపటం గీస్తే స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, పటం 12.6లో చూపిన రూపంలో ఉంటుందని కనుక్కొన్నారు.



B R A O U

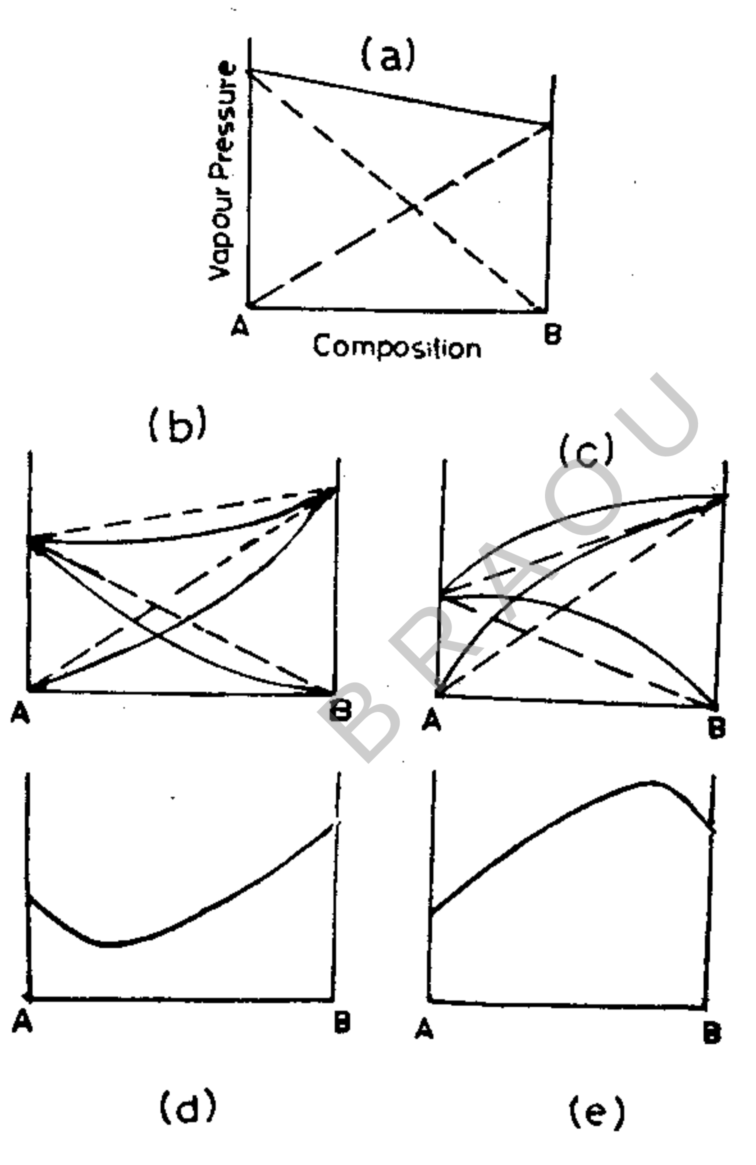
పటం 12.6 ఘన పదార్థంలో వాయువు కరగడం.

పటం 12.6లోని వక్రంలో AB భాగం మొదటి ఘన ద్రావణం ఏర్పడడాన్ని సూచిస్తుంది. ప్రావస్థల సంఖ్య 2 (ఘన పదార్థం, వాయువు). అనుఘటకాల సంఖ్య కూడా రెండు కనక, స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య 2. స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య ఒకటి అవుతుంది. కనక ప్రతి గాఢత వద్ద, AB రేఖ వెంబడి ఒక నిశ్చితమైన పీడనం ఉంటుంది. B వద్ద కొత్త ఘన ద్రావణం ఏర్పడడం మొదలవుతుంది. ప్రావస్థల సంఖ్య, అనుఘటకాల సంఖ్య వరుసగా 3, 2 కనక స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య ఒకటవుతుంది. స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద స్వాతంత్ర్య పరిమితుల సంఖ్య సున్న అవుతుంది. అందుకే వక్రంలో BC భాగం, X—అక్షానికి సమాంతరమైన సరళరేఖ అవుతుంది. వాయువు గాఢత పెంచినకొద్దీ మొదటి ఘన ద్రావణం క్రమంగా అదృశ్యమయి, అది రెండో ఘన ద్రావణంగా మార్చబడుతుంది. ఆ తరవాత మళ్ళీ రెండు ప్రావస్థలు మాత్రమే ఉంటాయి. వక్రం CD రూపంలో ఉంటుంది.

12.6 ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలు

ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలు మూడు రకాలు : 1) పూర్తిగా మిశ్రణీయ ద్రవాలు. ఉదా : ఇథనాల్, నీరు, 2) పాక్షికంగా మిశ్రణీయ ద్రవాలు. ఉదా : ఈథర్, నీరు., 3) దాదాపు అమిశ్రణీయ ద్రవాలు. ఉదా : నైట్రో బెంజీన్, నీరు. ద్రవాలు నిరపేక్షంగా అమిశ్రణీయాలు కావు. కాని మామూలు గాఢత అవధులలో రెండు ప్రావస్థలు ఎప్పుడూ ఉంటాయి.

12.6.1 పూర్ణ మిశ్రణీయ ద్రవాలు



B RAOU

పటం 12.7 వక్రాలు పూర్తిగా మిశ్రణీయ ద్రవాల బాష్ప పీడనాలలో సంఘటనతో బాటు వైవిధ్యాన్ని సూచిస్తాయి. సంఘటన మోల్-భిన్నంగా వ్యక్తం చేయబడింది.

ఈ వ్యవస్థలో రెండు ప్రావస్థలు, రెండు అనుఘటకాలు ఉంటాయి. ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం, వ్యవస్థ ద్విచరంగా ఉండాలి. కనక స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, పీడనం, సంఘటన కలిసి మారాలి. ఈ విధంగా ఇచ్చిన ఉష్ణోగ్రత వద్ద, ఇచ్చిన సంఘటనల మిశ్రమానికి ఒక స్థిరమైన, నిశ్చితమైన బాష్పపీడనం ఉంటుంది.

మొదటి ఉదాహరణలో, పటం 12.7 (a), రెండు ద్రవాల పాక్షిక బాష్పపీడనాల వక్రాలూ, మిశ్రమం యొక్క మొత్తం బాష్పపీడనం సరళ రేఖలు. అటువంటి పరిస్థితి ఆదర్శ ద్రావణాల విషయంలోనే ఉంటుంది. అంటే వక్రం-రౌల్ట్ నియమం పాటించబడినప్పుడు - దీన్ని బెంజీన్+టొలీన్, నీరు+భారజలం మొదలైన సన్నిహిత సంబంధం గల ద్రవాల జంటలు ప్రదర్శిస్తాయి.

పటం 12.7 (a)లో రెండు అనుఘటకాల రెండు పాక్షిక పీడన రేఖలు పరస్పరం ఖండించుకునే బిందువు వద్ద బాష్పంలో రెండు ద్రవాలలో ప్రతి ఒక్కటి దాని పాక్షిక పీడన అనుపాతంలో ఉంటుంది. కనక ద్రవంలో B ద్రవం ఎక్కువగా ఉన్నప్పటికీ అది ఈక్వీమోలార్‌గా ఉంటుంది. ఈ సూత్రాన్ని కోనోవలాఫ్ నియమం అంటారు. ఇది ఎప్పుడూ పాటించబడుతుంది. దీన్ని కిందివిధంగా చెప్పవచ్చు. యుగ్మ ద్రవం మీది బాష్పంలో ఎప్పుడూ అనుఘటకాన్ని ద్రవానికి చేర్చితే మొత్తం బాష్పపీడనాన్ని పెంచుతుందో అది ఎక్కువగా ఉంటుంది. రెండు అనుఘటకాల పాక్షిక పీడనాలు ఖండించుకొనే బిందువు వద్ద బాష్పాన్ని తీసేసి, దాన్ని వేరే పాత్రలో సంఘననం చేందిస్తే అలా లభించిన దానిలో ఎక్కువ బాష్పశీల అనుఘటకం మొదటి ద్రవంలో కన్న ఎక్కువ అనుపాతంలో ఉంటుంది. అవశేష ద్రవంలో తక్కువ బాష్పశీల అనుఘటకం మొదటి ద్రవంలో కన్న ఎక్కువ అనుపాతంలో ఉంటుంది. ఈ బాష్పీభవన, సంఘనన (స్వేదనం) ప్రక్రియను వినియోగించుకుని ఈ రెండు అనుఘటకాలను వేరు చేయవచ్చు. ఆంశిక స్వేదనంలో జరిగేది ఇదే.

పటం 12.7 (a) ఆదర్శ ప్రవర్తనను సూచిస్తుంది. ఇది సాధారణంగా ద్రవాలకు అరుదు. ఎందుకంటే రౌల్ట్ నియమం నుంచి విచలనాలు ఎప్పుడూ ఉంటాయి. ఈ విచలనాలను (b), (c)లలో సూచించడం జరిగింది. అధిక గాఢతల వద్ద పాక్షిక పీడనాలు ఎప్పుడూ రౌల్ట్ నియమాన్ని పాటించడంతోనే మొదలవుతాయి. విచ్చిన్న గీత మొదటి చుక్కల గీతను అనుసరిస్తుంది. కాని రెండో అనుఘటకం గాఢత పెరుగుతున్న కొద్దీ (b)లో వలె పీడనం ఆదర్శ రేఖ కిందకు పడిపోయి విచలనం చెందవచ్చు లేదా (c)లో వలె దాని పైకి లేవవచ్చు. (b), (c) లలో సూచించిన పరిస్థితులను వరుసగా రుణాత్మక, ధనాత్మక విచలనాలు అంటారు.

(b), (c)ల నుంచి, మొత్తం బాష్పపీడనానికి గరిష్టం, కనిష్టం ఉండదని తెలుస్తుంది. ఎందుకంటే రౌల్ట్ నియమం (లేదా ఆదర్శ ప్రవర్తన) నుంచి విచలనం మరీ ఎక్కువగా లేదు. అటువంటి ఉదాహరణలలో కూడా రెండు అనుఘటకాలనూ ఆంశిక స్వేదనంతో వేరుచేయవచ్చు.

అయితే ఒక్కొక్కప్పుడు మొత్తం బాష్పపీడన వక్రానికి (d), (e)లలో చూపినట్లుగా కనిష్టం లేదా గరిష్టం ఉంటుంది. హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్-నీరు, నీరు-ఇథనాల్ మిశ్రమాలు ఈ ప్రవర్తనను ప్రదర్శిస్తాయి. 20.24% హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లం (HCl) గల స్థిర బాష్పీభవన మిశ్రమాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఇది 110°C వద్ద మార్పు లేకుండా స్వేదనం చెందుతుంది. ఇది రౌల్ట్ నియమం నుంచి రుణాత్మక విచలనానికి ఉదాహరణ.

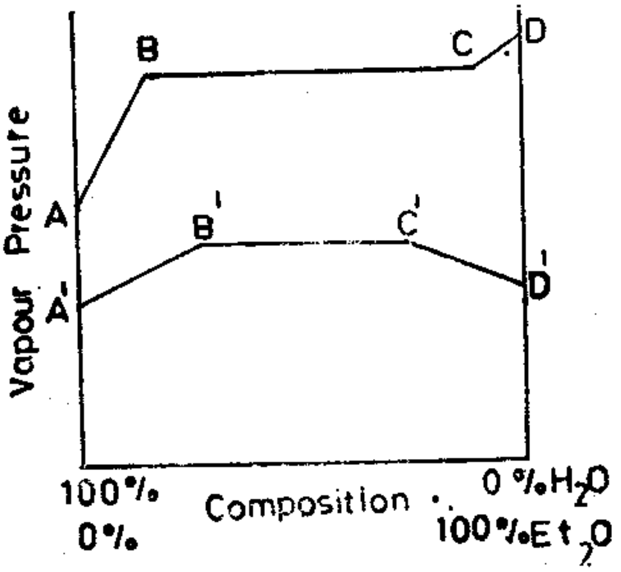
నీరు, ఇథనాల్ మిశ్రమాలు రౌల్ట్ నియమం నుంచి ధనాత్మక విచలనాలు ప్రదర్శిస్తాయి. 89% మోల్ ఆల్కహాల్ ఉన్న స్థిర బాష్పీభవన మిశ్రమం 78.15°C వద్ద మరుగుతుంది.

అవగాహన ప్రశ్న - 2 : స్థిరక్వథనాంక ద్రవ మిశ్రమమనగా నేమి?

12.6.2 పాక్షిక మిశ్రణీయ ద్రవాలు

ఈథర్, నీరు మిశ్రమాన్ని ఈ రకానికి ఉదాహరణగా తీసుకోవచ్చు. పటం 12.8లోని వక్రం సంఘటనతో పాటు బాష్పపీడనంలో వైవిధ్యాన్ని సూచిస్తుంది.

కొద్ది పరిమాణంలో ఈథర్‌ను నీటికి కలిపితే, ఈథర్ కరిగి వాస్తవ ద్రావణం ఏర్పడుతుంది. మిశ్రమం యొక్క మొత్తం భాష్పపీడనం AB రేఖ వెంబడి పెరుగుతుంది. ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం, వ్యవస్థ AB వెంబడి ద్విచరంగా ఉంటుంది. ఎందుకంటే ఈథర్, నీరు అనే రెండు అనుఘటకాలు, నీటిలో ఈథర్, భాష్పం అనే రెండు ప్రావస్థలు ఉన్నాయి.



పటం 12.8 పాక్షికంగా మిశ్రణీయ ద్రవాలు

ఇంకా ఎక్కువ ఈథర్ కలుపుతున్న కొద్దీ, నీటిలో ఈథర్ ద్రావణం సంతృప్తమవుతుంది. ఒక ఈథర్ పొర ఏర్పడుతుంది. ఈ పరిస్థితులలో అనుఘటకాల సంఖ్య 2 – ఈథర్, నీరు – కాగా ప్రావస్థల సంఖ్య 3 అవుతుంది – నీటిలో ఈథర్, ఈథర్‌లో నీరు, భాష్పం. ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం అటువంటి వ్యవస్థ ఏకచరంగా ఉంటుంది. భాష్పపీడనం స్థిరంగా ఉండగా మిశ్రమం సంఘటన మారుతుంది. BC రేఖ ఈ ప్రవర్తనను సూచిస్తుంది.

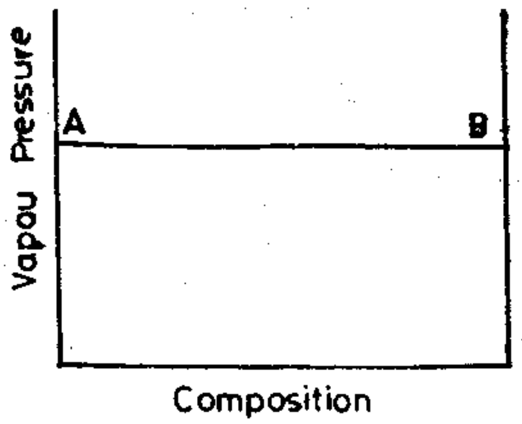
BRAOU

బిందువు C వద్ద, నీరునంతా కరిగించడానికి తగినంత ఈథర్ కలపబడి ఉంటుంది. ఇంకా ఎక్కువ ఈథర్ కలిపితే ఈథర్‌లో నీటి సంతృప్త ద్రావణం ఏర్పడుతుంది. మళ్ళీ CD రేఖ చేత సూచించబడినట్లుగా వ్యవస్థ ద్విచరం అవుతుంది.

ఒక్కొక్కప్పుడు వక్రం A' B' C' D' చేత సూచించబడినట్లుగా ప్రదర్శించబడే ప్రవర్తన గల ఇతర వ్యవస్థలు ఉండవచ్చు.

12.6.3 అమిశ్రణీయ ద్రవాలు

అమిశ్రణీయ ద్రవాల విషయంలో సంఘటనల మొత్తం అవధి అంతటా ప్రావస్థల సంఖ్య 3 ఉంటుంది. రెండు అనుఘటకాలు మాత్రమే ఉన్నాయి కనక, ప్రావస్థ నియమం ప్రకారం వ్యవస్థ ఏక చరంగా ఉంటుంది. కనక ఇచ్చిన ఏ ఉష్ణోగ్రత వద్ద నైనా భాష్పపీడనం స్థిరంగా ఉంటుంది. వక్రం సంఘటన అక్షానికి (పటం 12.9) సమాంతరంగా సరళరేఖ అవుతుంది. మొత్తం భాష్పపీడనం రెండు అనుఘటకాల పాక్షిక పీడనాల మొత్తం అవుతుంది.



పటం 12.9 అమిశ్రణీయ ద్రవాలు

అమిశ్రణీయ ద్రవాల మిశ్రమాలను సాధారణంగా నీటి ఆవిరి స్వేదనంతో వేరు చేస్తారు.

12.7 సారాంశం

ఈ భాగంలో ప్రావస్థ నియమము క్రింది వానికి అనువర్తింపబడినది.

a) లోహ మిశ్రమాలు మరియు లవణ హైడ్రేట్‌లు : లోహాలు లోహ మిశ్రమాలను ఏర్పరచిన అవి సులభ ద్రవీకరణ మిశ్రమాలుగా లేక అంతర లోహ సమ్మేళనాలుగా లేక ఘన ద్రావణాలుగా ఉంటాయి.

b) వాయువులలో వాయువుల ద్రావణాలు : రసాయన చర్యకు లోనుగాని వాయువులు అన్ని పరిమాణాలలో మిళితమౌతాయి. అవి ఒకే ప్రావస్థను, రెండు ఘటకాలను కలిగి ఉంటాయి.

c) ద్రవాలలో వాయువుల ద్రావణాలు : ఈ ద్రావణాలను హెన్రీ నియమం అదుపు చేస్తుంది. ఈ నియమం ప్రకారంగా ఒక నిర్దిష్ట పరిమాణ ద్రవంలో కరిగే వాయు పరిమాణం, ఆ వాయువు తనతో సమతాస్థితిలో నున్న ద్రవంపై కలుగజేయు పీడనానికి ప్రత్యక్షానుపాతంలో ఉంటుంది.

d) ఘన పదార్థాలలో వాయువుల ద్రావణాలు : ఘన పదార్థాలు వాయువులతో నాలుగు రకాలుగా అంతర్ చర్యకు లోనవుతాయి. i) ఒక సజాతీయ నిజ ద్రావణం ఏర్పడవచ్చు. ii) రెండుగాని అంతకంటె ఎక్కువగాని ఘన ద్రావణాలు ఏర్పడవచ్చు. iii) ఒక రసాయన పదార్థమేర్పడవచ్చు మరియు iv) ఘన పదార్థం వాయువును అధిశోషణం చేయవచ్చు.

e) ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలు : ఇవి తిరిగి మూడు రకాలు i) పూర్ణ మిశ్రణీయ ద్రవాలు, ii) పాక్షిక మిశ్రణీయ ద్రవాలు మరియు iii) అమిశ్రణీయ ద్రవాలు.

12.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

1. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

   1) మిశ్రలోహం యొక్క ప్రావస్థ నియమం చిత్రాన్ని వివరించండి.

   2) ప్రావస్థ నియమాన్ని లవణ హైడ్రేట్‌లకు అనువర్తింపచేయడం వివరించండి.

BRAOU

3) రసాయన సంయోగం ఏర్పడే ఘనాలలో వాయువుల ద్రావణాలకు ప్రావస్థ నియమం అనువర్తనను చర్చించండి.

4) ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలు పాత్ర సహించే రౌల్ట్ నియమం నుంచి రుణాత్మక విచలనాలను వివరించండి.

5) ప్రావస్థ నియమం సహాయంతో ఇథనాల్, నీటి మిశ్రమాన్ని వైయక్తిక అనుఘటకాలుగా (completely separated) పూర్తిగా వేరుచేయడం ఎలా సాధ్యం కాదో చూపించండి.

II. కింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1) ద్రవాలలో ద్రవాల ద్రావణాలకు ప్రావస్థ నియమ అనువర్తనాన్ని చర్చించండి.

2) ఘనాలలో ఘనాల ద్రావణాలకు ప్రావస్థ నియమ అనువర్తనాన్ని చర్చించండి.

12.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. స్థిర సంఘటనను కలిగి యుండి రెండు పదార్థాల ఏ మిశ్రమ ద్రవీభవన స్థానమైతే, ఆ రెండు పదార్థాల మరి ఏ ఇతర మిశ్రమ ద్రవీభవన స్థానాల కన్నా తక్కువగా ఉంటుందో ఆ మిశ్రమాన్నే సులభ ద్రవీకరణ మిశ్రమమంటారు.

2. రెండు ద్రవాల ఏ మిశ్రమమైతే స్థిర సంఘటనను కలిగి యుండి, స్వేదన పరిచినపుడు రెండు సహ స్వేదనకు లోనై స్వేదన ద్రవము, అదే సంఘటనను కలిగి యుంటుందో, ఆ ద్రవ మిశ్రమాన్నే స్థిరక్వథనాంక ద్రవ మిశ్రమమంటారు.

ఉదా : నీరు–ఇథనాల్ మరియు నీరు–HCl.

రచన : ప్రొ॥ యస్. వెంకటేశ్వర రావు
అనువాదం : డా॥ ఆర్.యల్.యస్. శాస్త్రి

BRAOU

విభాగం – బి : మూలక రసాయన శాస్త్రం

BRAOU

ఖండం – 6 : స్ఫటిక నిర్మాణం

బాహ్య సౌష్టవ ఆకృతిని కలిగి యుండుట, స్ఫటికంలో పరమాణువులు లేక అయాన్‌లు లేక అణువులు క్రమబద్ధంగా అమరియుండుట స్ఫటికాల ప్రాథమిక లక్షణాలు. ఘటక కణాలు క్రమబద్ధంగా అమరియున్నందు వల్లనే స్ఫటికాలకు బాహ్య సౌష్టవం చేకూరుతుంది. ఒకే రకమైన ఆధార యూనిట్లు త్రిమితీయంగా అమరియుంటాయి. ఒక స్ఫటికము నిర్దిష్ట ముఖాలను కలిగి యుండి, అవి కలియడం ద్వారా నిర్దిష్ట సంఖ్య గల కోణాలనేర్పరచును. బలాన్ని ప్రయోగించినప్పుడు స్ఫటికాలు సహజ అక్షాల గుండావే విరుగుతాయి గాని అస్తవ్యస్తంగా విరగవు. అస్ఫాటిక ఘనాలు అస్తవ్యస్తంగా విరుగుతాయి. వేరు వేరు పరిస్థితులలో ఒకే పదార్థము వివిధ స్ఫటికాకృతులను కలిగి యుండవచ్చు. దీనినే బాహ్యరూపత అంటారు. మూలకాల బహురూపతను రూపాంతరత అంటారు.

BRAOU

భాగం – 13 : X—కిరణాలు, స్ఫటిక నిర్మాణ శాస్త్రం

విషయక్రమం

13.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
13.2 పరిచయం
13.3 జ్యామితీయ స్ఫటిక శాస్త్రం
13.4 సమరూపత, బహురూపత
13.5 స్ఫటికాల అంతర నిర్మాణం
13.6 స్ఫటికాల చేత కిరణాల వివర్తనం
13.7 బ్రాగ్ సమీకరణం
13.8 ప్రయోగాత్మక పద్ధతి
13.9 NaCl నిర్మాణానికి అనువర్తనం
13.10 జాలక పరామితి, X—కిరణాల తరంగ దైర్ఘ్యం
13.11 సారాంశం
13.12 మాదిరి పరీక్ష ప్రశ్నలు
13.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

13.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

స్ఫటికాల అంతర నిర్మాణాన్ని వర్ణించి, స్ఫటికంలో పరమాణువుల (లేదా అయాన్‌ల) అమరిక రకాన్ని తెలుసుకోవడానికి X—కిరణాలను ఎలా ఉపయోగించవచ్చునో వివరించడం.

ఈ భాగంలోని అంశాలను అవగాహన చేసుకొన్న తరవాత మీరు గమనించవలసిన విషయాలు :

- స్ఫటిక నిర్మాణం గురించి రెండు అంశాలు :
  i) బాహ్య సౌష్ఠవం, ఆకారానికి సంబంధించినది;
  ii) పరమాణువుల, అణువుల లేదా అయాన్‌ల లోపలి అమరిక.
- బాహ్య సౌష్ఠవం, ఫలకాల వెలపలి అమరిక, స్ఫటికం మొత్తం సౌష్ఠవము.
- బాహ్యసౌష్ఠవం ఆధారంగా స్ఫటికాలను 7 వ్యవస్థలుగా విభజిస్తారు. ఏడు స్ఫటిక వ్యవస్థలు 14 జాలకాలను ఉత్పన్నం చేస్తాయి. స్ఫటిక జాలకాలు ఒకదాని నుంచి మరొకటి వాటి సమతలాంతర దూరాలలో భిన్నంగా ఉంటాయి.
- స్ఫటికంలోని పరమాణువుల లోపలి అమరికను దాని ప్రాదేశిక జాలకం (Space lattice) పరంగా వర్ణిస్తారు. ఇది ప్రాదేశిక బిందువుల త్రిమితీయ అమరిక.
- స్ఫటికాల చేత X—కిరణాల వివర్తనం చేసి సమతలాంతర దూరాలను నిర్ణయించవచ్చు. అటువంటి కొలతలు ఆ స్ఫటికం ఏ రకం జాలకానికి చెందుతుందో తెలుసుకోవడానికి తోడ్పడతాయి.

13.2 పరిచయం

మనం ఏదైన స్ఫటికాకార ఘనపదార్థాన్ని చూసినప్పుడు మన మనస్సుకి హత్తుకునేది దాని బాహ్య జ్యామితీయ రూపం – దాని బాహ్య ఆకృతిలోని సౌష్ఠవం. ఒక నిశ్చితమైన ఫలకాల సెట్టు నిర్దిష్టమైన కోణాల వద్ద కలుస్తాయి. ఈ సౌష్ఠవాన్ని సహజంగా దొరికే ఖనిజాలలో సులువుగా గుర్తించవచ్చు. ఉదాహరణకు, క్వార్ట్జ్ స్ఫటికం. అయితే ఘన పదార్థం పొడిగా గాని ముద్దగా గాని ఉంటే, వేరు వేరు కణాలను సూక్ష్మదర్శిని కింద చూసినప్పుడే సౌష్ఠవాన్ని గమనించడం సాధ్యమవుతుంది. లోహాలు బహుస్ఫటిక పరిస్థితిలో ఉంటాయి. స్ఫటిక స్వభావం ఉపరితలాన్ని ఎచింగ్ (Etching) చేస్తేనే గమనించవచ్చు. అప్పుడు అనేక దగ్గరగా అమర్చబడిన స్ఫటికాలు సాధ్యమైన అన్ని దృగ్విన్యాసాలలోను కనిపిస్తాయి. అయితే స్ఫటికాల ఈ బాహ్యసౌష్ఠవం వాటి అంతర నిర్మాణంలోని క్రమత వల్లనే. స్ఫటికం యొక్క ప్రమాణాలు, అవి, పరమాణువులైనా, అణువులైనా,

BRAOU

అయాన్‌లెనా క్రమబద్ధంగా అమరి ఉండాలి. స్ఫటికం బాహ్యాకారం, పరమాణువులు లేదా అయాన్‌లున్న ఒక మౌలిక తీరు త్రిమితీయంగా పునరావృతం కావడం వల్ల లభ్యమయిందని అనుకోవచ్చు. స్ఫటిక స్థితి యొక్క ఎక్కువ ముఖ్యమైన ఆవశ్యకమైన అభిలక్షణం నిర్మాణంలో ఈ ఆంతర క్రమతే గాని బాహ్యజ్యామితి గాని, రూపంగాని కాదు. అయితే రెండోది మొదటి దాని ప్రత్యక్ష ఫలితం కనక బాహ్య రూపాన్ని గమనిస్తే మనకి అంతర నిర్మాణ స్వభావం గురించి ఎప్పుడూ కొంత సూచన దొరుకుతుంది. కనక స్ఫటిక ఫలకాల బాహ్య ప్రాదేశిక అమరిక యొక్క కొన్ని అంశాలను - అంటే స్ఫటికం యొక్క బాహ్య సౌష్టవం - చర్చించడం ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది.

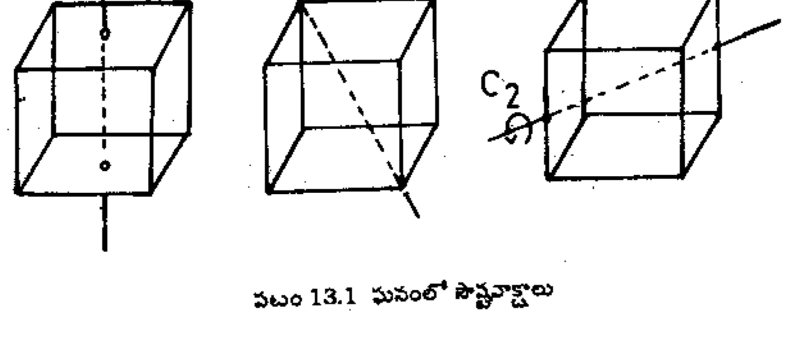
13.3 జ్యామితీయ స్ఫటిక శాస్త్రం

స్ఫటిక బాహ్య ఉపరితలం బాగా స్పష్టమైన ఫలకాలతో ఏర్పడుతుంది. ఇవి స్థిరమైన కోణాల వద్ద పరస్పరం ఖండించుకుంటాయి. ఈ కోణాలను ఫలకాల మధ్య కోణాలు అంటారు. వీటిని గోనియో మీటర్‌తో కొలవవచ్చు. ఫలకాలు ఎలా అభివృద్ధి చెందినా, అనురూప ఫలకాల మధ్యకోణం ఇచ్చిన ఒక పదార్థం యొక్క ఏ స్ఫటికానికైన స్థిరంగా ఉంటుందని కనుక్కొన్నారు. విభిన్న పదార్థాల స్ఫటికాలు విభిన్న సౌష్టవాలను ప్రదర్శిస్తాయి. అదే పదార్థం యొక్క స్ఫటికాలకు ఒకే సౌష్టవం ఉంటుంది. దీన్ని సౌష్టవ మూలకాల పరంగా వ్యక్తం చేస్తారు. అవి: సౌష్టవ అక్షాలు, సౌష్టవ తలాలు, సౌష్టవ కేంద్రం.

సౌష్టవ అక్షాలు

స్ఫటికాన్ని దాని కేంద్రం ద్వారా పోతున్న ఊహారేఖ వెంబడి తిప్పినప్పుడు ఒకసారి కన్న ఎక్కువసార్లు అదే ఆకృతిని చూపితే ఆ స్ఫటికానికి సౌష్టవాక్షం ఉందని చెబుతారు. సౌష్టవాక్షం ఒక పూర్తి భ్రమణంలో రెండుసార్లు, మూడుసార్లు, నాలుగుసార్లు మొ॥ ఆత్మ ఏకీభవనంలోకి తేబడిందా అనే దాన్ని బట్టి సౌష్టవాక్షాన్ని టూఫోల్డ్, త్రీఫోల్డ్, ఫోర్ ఫోల్డ్ అని చెబుతారు.

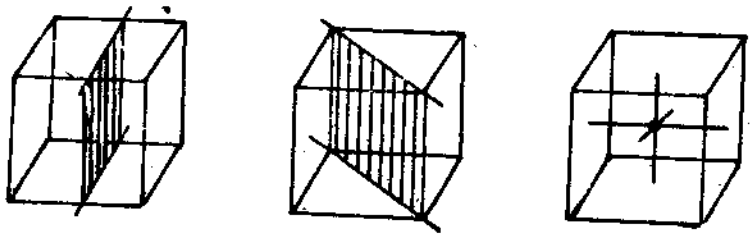
ఉదాహరణకు, ఒక ఘనానికి అభిముఖ ఫలకాల కేంద్రాల ద్వారా పోయే రేఖ ఫోర్‌ఫోల్డ్ సౌష్టవాక్షం. 360/90 = 4 సార్లు - ఎందుకంటే 90° ద్వారా ప్రతి భ్రమణానికి ఫలకాలు ఒకదానితో మరొకటి ఏకీభవిస్తాయి. ఘనం ఒక పూర్తి భ్రమణంలో అక్షం C_4 అనే సంకేతంతో సూచించబడుతుంది. త్రీఫోల్డ్ సౌష్టవాక్షం (C_3) అభిముఖ మూలల ద్వారా పోయేవి. టూఫోల్డ్ సౌష్టవాక్షం (C_2) అభిముఖ అంచుల మధ్య బిందువుల ద్వారా పోయేది. ఇవి పటంలో చూపబడ్డాయి.



పటం 13.1 ఘనంలో సౌష్టవాక్షాలు

సౌష్ఠవ తలాలు

స్ఫటికంలో ఒక సగం రెండోదాని ప్రతిబింబంగా ఉండేటట్లు స్ఫటికాన్ని రెండు సగాలుగా విభజించే ఊహాతలమే సౌష్ఠవతలం. ఘనానికి రెండు రకాల సౌష్ఠవ తలాలు ఉండవచ్చు – ఫలకాలకు సమాంతరంగా దీర్ఘ చతురస్రాకార సౌష్ఠవతలం లేదా ఘనం ద్వారా వికర్ణంగా పోయే వికర్ణ సౌష్ఠవతలం. వీటిని కింది పటంలో చూపడం జరిగింది.



(a) (a) (b)

పటం 13.2 (a) ఘనంలో సౌష్ఠవతలాలు, (b) ఘనంలో సౌష్ఠవ కేంద్రం

సౌష్ఠవ కేంద్రం

స్ఫటికం ద్వారా గీసిన ఏ రేఖైనా స్ఫటిక ఉపరితలాన్ని ఏ వైపునైనా సమాన దూరాల వద్ద వ్యతిచ్ఛేదం చేస్తే స్ఫటికానికి సౌష్ఠవ కేంద్రం ఉందని చెబుతారు. (పటం 13.2 b).

ఒక స్ఫటికానికి ఒకటి కన్న ఎక్కువ, ఏదో రకం సౌష్ఠవ అక్షాలు, ఇచ్చిన రకం సౌష్ఠవ తలాలు ఒకటి కన్న ఎక్కువ ఉండవచ్చు. కాని ఒక్క సౌష్ఠవ కేంద్రం మాత్రమే ఉంటుంది.

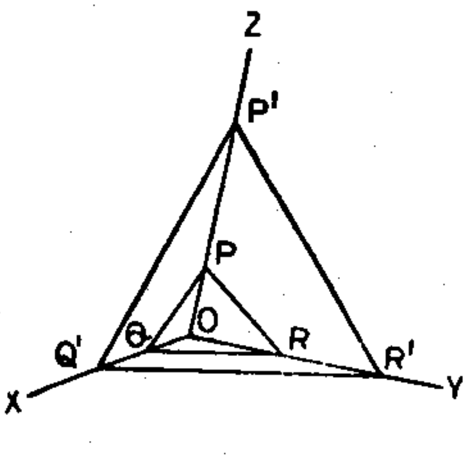
స్ఫటిక బాహ్య రూపంలో ఒకదానికొకటి సరళ సంబంధమున్న ఫలకాలు మాత్రమే సాధ్యమవుతాయి; వాటి భౌతికమైన ఉనికి ఉంటుంది.

ఈ సంబంధం కింది విధంగా లభిస్తుంది. మొదట స్ఫటికంలో 3 అక్షాలను ఎంపిక చేసి, ఈ అక్షాలలో దేనికీ సమాంతరం కాని ఒక ప్రమాణ తలాన్ని ఎంపిక చేస్తారు.

(పటం 13.3 చూడండి). ఈ ప్రమాణ తలం ఈ మూడు అక్షాలను ఉద్భవం నుంచి a, b, c దూరాల వద్ద అంతఃఖండనం చేస్తుందనుకోండి. ఇవి స్ఫటికం యొక్క ప్రాథమిక అభిలక్షణాలు. ఏ ఇతర తలం చేతనైనా చేయబడిన అంతఃఖండనాలు OP', OQ', OR' అనుకోండి. ఈ తలం ఒక ఫలకంగా ఉండటానికి, ప్రమాణ తలం చేత చేయబడిన అంతఃఖండనాలతో ఈ అంతఃఖండనాలకు సరళ సంబంధం ఉండాలి. ఈ సంబంధం కింది విధంగా ఉంటుంది.

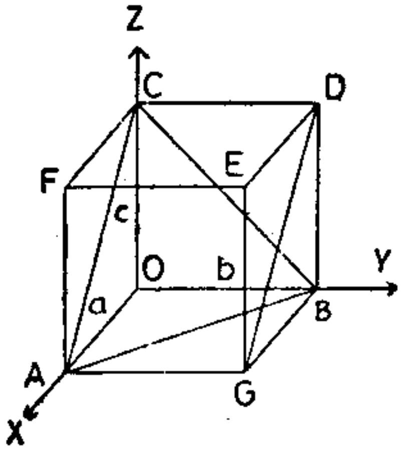
$$OP' : OQ' : OR' :: a/h : b/k : c/l$$

ఇక్కడ h, k, l లు 0, 1, 2, 3, 4 వంటి చిన్న పూర్ణాంకాలు కావాలి. అది చాలా అరుదుగా నాలుగు కన్న ఎక్కువ ఉంటుంది. ఈ తలాన్ని hkl తలం అంటారు. hklను తలం యొక్క మిల్లర్ సూచికలు అంటారు.



పటం 13.3

ఏ స్ఫటికానికైనా సహజంగా ఉండే తలాలన్నింటికీ చిన్న సంఖ్యలకు అనుపాతంలో ఉండే విలోమ అంతఃఖండనాలుండేటట్లుగా అక్షాల సెట్టును నిర్మించవచ్చు. దీనిని **అకరణీయ సూచికల నియమం** (Law of Rational Indices) అంటారు. దీనిని తలాలను వర్గీకరించడానికి అనువర్తింప చేయవచ్చు. ఒక స్ఫటికం యొక్క ప్రమాణ భాగాన్ని తీసుకోండి. స్ఫటికం యొక్క మూడు అంచులూ ఒక బిందువు వద్ద వ్యతిచ్ఛేదనం చేసే అక్షాలను ఏర్పరచనీయండి. ఈ అక్షాలలో దేనికీ సమాంతరంగా ఉండకుండా ఉండేటట్లు ప్రమాణ తలాన్ని ఎంచుకోవాలి. A B C తలం ఈ షరతును సంతృప్తి పరుస్తుంది. ఈ తలం మూడు అక్షాల మీద చేసే అంతఃఖండనాలు a, b, cలు. ఇవి ప్రమాణ భాగం యొక్క పార్శ్వాల పొడవులౌతాయి. మనం ఇప్పుడు ఇతర ఫలకాల మిల్లర్ సూచికలను కనుక్కోవచ్చు. పై ఫలకం CDEFను తీసుకోండి. ఇది X, Y అక్షాలకు సమాంతరంగా ఉండడంవల్ల అది వాటిని ఖండించదు. అది వాటిని అనంతం వద్ద కలుస్తుంది. అది X—అక్షాన్ని ప్రమాణ తలం అంతఃఖండనం చేసే దూరం వద్దనే అంతఃఖండనం చేస్తుంది. పై ఫలకం మూడు అక్షాల మీద చేసే అంతఃఖండనాలను కింది విధంగా రాయవచ్చు.



పటం 13.4

$$a \times \infty \; : \; b \times \infty \; : \; c \times 1.$$

దీనిని $a/0 : b/0 : c/1$ అని రాయవచ్చు. కాబట్టి ఈ తలం మిల్లర్ సూచికలు 001. దీన్ని 001 తలం అంటారు. అలాగే పార్శ్వతలం DEGB, Y అక్షాన్ని అంతః ఖండనం చేస్తుంది. కాని X, Z అక్షాలకు సమాంతరంగా ఉంటుంది. కాబట్టి దాని అంతః ఖండనాలు $a \times \infty : b \times 1 : c \times \infty$. వీటిని $a/0 : b/1 : c/0$ అని రాయవచ్చు. మిల్లర్ సూచికలు 010. కాబట్టి, మిల్లర్ సూచికలు ప్రమాణ తలం పరంగా అంతఃఖండనాల విలోమాలు.

ఉదాహరణ : ఒక స్ఫటిక తలం మూడు స్ఫటిక శాస్త్రీయ అక్షాలను ప్రమాణ దూరం 3/2, 2, 1 యొక్క కింది గుణిజాల వద్ద అంతఃఖండనం చేస్తుంది. తలం యొక్క మిల్లర్ సూచికలు ఏవి?

మిల్లర్ సూచికలు అంతఃఖండనాల విలోమాలని మనం గమనించాం. కనుక అవి 2/3, 1/2, 1. అవి పూర్ణాంకాలలో (436) అవుతాయి.

BRAOU

13.4 సమరూపత, బహురూపత

కింద ఇచ్చిన పట్టిక-1లో అనేక సంయోగాల స్ఫటికాలు ఒకే వ్యవస్థకు చెందవచ్చని మనం గమనించవచ్చు.

ఉదాహరణకు, NaF, KCl, MgOలకు సోడియం క్లోరైడ్ సౌష్టవమే ఉంటుంది. ఒకే నిర్మాణంతో స్ఫటికీకరణ చెందే వివిధ సంయోగాలు 'సమరూప' లేదా 'ఏకరూప' అంటారు. ఈ ధర్మాన్ని 'ఏకరూపత' లేదా 'సమరూపత' అంటారు. మళ్ళీ అదే సంయోగం భిన్న పరిస్థితులలో వేరే నిర్మాణంతో స్ఫటికీకరణ చెందవచ్చు. ఈ విధంగా కాల్షియం కార్బోనేట్ తక్కువ ఉష్ణోగ్రత వద్ద రాంబాయిడల్ రూపంలో స్ఫటికీకరణ చెందుతుంది. దీన్ని కాల్సైట్ అంటారు. కాని అది అధిక ఉష్ణోగ్రత వద్ద స్ఫటికీకరణ చెందినప్పుడు ఆర్థోరాంబిక్ నిర్మాణం వస్తుంది. ఈ రూపం అస్థిరమైనది. దీన్ని అరగోనైట్ అంటారు. ఒకే పదార్థం ఒకటి కన్న ఎక్కువ స్ఫటిక రూపాలలో ఉండడాన్ని **బహు రూపత** అంటారు. మూలకాలలో ఉండే బహురూపతను **రూపాంతరత** అంటారు. ఉదాహరణలు : కార్బన్ (డయమండ్, గ్రాఫైట్), సల్ఫర్ (రాంబిక్, మోనో క్లినిక్).

పట్టిక – 1

వ్యవస్థ	అక్షాలు	కోణాలు	అవశ్యక సౌష్ఠవం	ఉదాహరణలు
1. క్యూబిక్	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	4 త్రీఫోల్డ్ అక్షాలు	NaCl, KCl, డయమండ్, CaF_2, Pb, Hg, Au
2. టెట్రాగోనల్	a = b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	ఒక ఫోర్ ఫోల్డ్ అక్షం	TiO_2, SnO_2, Sn
3. ఆర్థోరాంబిక్	a ≠ b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^o$	3 టూఫోల్డ్ అక్షాలు	KNO_3, $PbCO_3$, రాంబిక్ సల్ఫర్
4. మోనోక్లినిక్	a ≠ b ≠ c	$\alpha = \beta = 90^o \neq \gamma$	ఒక టూఫోల్డ్ అక్షం, ఒక ప్లేన్	మోనోక్లినిక్ సల్ఫర్, బొరాక్స్
5. ట్రైక్లినిక్	a ≠ b ≠ c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^o$	అక్షాలు లేవు, తలాలు లేవు.	$CuSO_4 . 5H_2O$ $K_2Cr_2O_7$
6. హెక్సాగోనల్	a = b ≠ c	$\alpha = \beta = 90^o$ $\gamma = 120^o$	ఒక సిక్స్ ఫోల్డ్ అక్షం	HgS, ఐస్, గ్రాఫైట్
7. రోంబోహెడ్రల్ లేదా ట్రైగోనల్	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^o$	ఒక త్రీఫోల్డ్ అక్షం	సిలికా, మాగ్నసైట్, కాల్సైట్, $NaNO_3$.

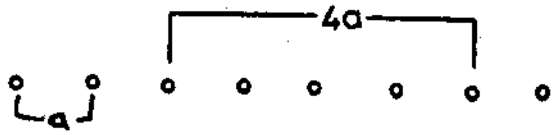
అవగాహన ప్రశ్న – 1 : బహురూపత అనగా నేమి ?

13.5 స్ఫటికాల అంతర నిర్మాణం (ప్రాదేశిక జాలకం)

స్ఫటికం బాహ్య ఆకారం–దాని అంతర నిర్మాణానికి ప్రతిబింబం అని పరిచయంలో చెప్పడం జరిగింది. ఈ విషయాన్ని సులువుగా ధృవపరచవచ్చు. కాపర్ సల్ఫేట్ వంటి ఏ లవణం చిన్న స్ఫటికాన్నైనా దాని సంతృప్త ద్రావణంలో అవలంబితం చేయబడిందనుకోండి. స్ఫటికం పరిమాణంలో పెరుగుతుంది కాని దాని ఆకారం అలాగే ఉండి పోతుంది. మళ్ళీ ఒక పెద్ద స్ఫటికాన్ని పొడిగా చేసి ఏ చిన్న కణాన్నైనా సూక్ష్మదర్శిని కింద పరిశీలిస్తే, దానికి మొదటి స్ఫటికం ఆకారం అలాగే ఉన్నట్లు తెలుస్తుంది. స్ఫటిక అనుఘటకాలు – పరమాణువులు, అణువులు లేదా అయాన్‌లు పునరావృత తీరులో అమరి ఉంటాయని ఈ విషయాలు సూచిస్తాయి. అంటే ప్రమాణ సెల్ అనే చిట్టచివరి మౌలిక ప్రమాణాల సముదాయం ఉండాలి. దీని ఆకారం మొదటి స్ఫటికానికి సంబంధించి ఉంటుంది. ఈ సెల్ త్రిమితీయంగా పునరావృతమయితే మొత్తం స్ఫటికం వస్తుంది. ఈ విధంగా ఘన స్ఫటికాన్ని త్రిమితీయంగా దానికి అది సమాంతరంగా ఉన్న చిన్న ఘనం పునరావృతం కావడం వల్ల నిర్మించబడుతుందని ఊహించవచ్చు. పరమాణువులు ఘనం మూలల వద్ద ఉంటాయి. ఈ మౌలిక పరమాణువుల సముదాయం త్రిమితీయంగా పునరావృతం కావడం వల్ల (పరమాణువుల ఘన జాలకం) స్ఫటికం ప్రాదేశిక జాలకం అనేది లభిస్తుంది. ప్రాదేశిక జాలకాన్ని ప్రదేశంలో బిందువుల క్రమబద్ధమైన వితరణ అని నిర్వచిస్తారు.

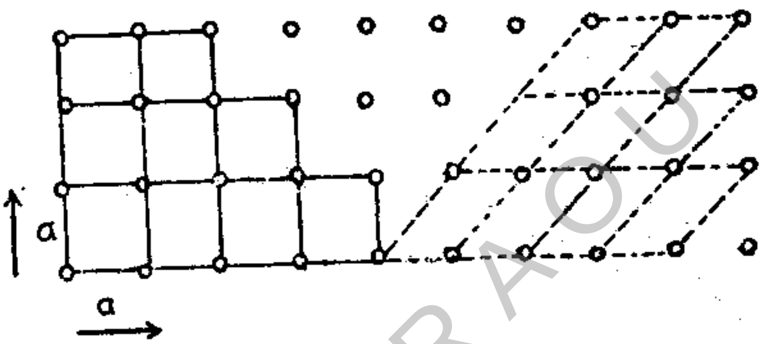
ఇది ఎలా లభిస్తుందో అర్థం చేసుకోవడానికి ఒక మితిలో ఒక సరళ జాలకాన్ని తీసుకోండి. ఇది కేవలం బిందువులు క్రమబద్ధంగా అమరేటట్లు ఒక రేఖ వెంబడి వాటి అమరిక మాత్రమే.

ఒకే ఒక బిందువు ఒక స్థిర దిశలో స్థిరవృద్ధిలో కదలడం వల్ల జాలకం లభిస్తుంది. స్థిరవృద్ధిని ఆదిమ సదిశరాశి అంటారు. జాలకంలో ఏ రెండు బిందువుల మధ్యనైనా దూరాన్ని ఈ ఆదిమ సదిశ రాశి పరంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు. బిందువును రెండు దిశలలో స్థిర పెంపుదలతో మనకి ద్విమితీయ జాలకం లభిస్తుంది. కింద ఇచ్చిన



పటం 13.5 ఏకమితీయ జాలకం.

జాలకంలో ఆదిమ సదిశ రాశులు సమానం. ఈ ఆదిమ సదిశ రాశులు పార్శ్వాలుగా నిర్మించిన సమాంతర చతుర్భుజాన్ని ప్రమాణ సెల్ అంటారు. ఇక్కడ ప్రమాణ సెల్ ఒక చతురస్రం. ఈ చదరాన్ని దానికది సమాంతరంగా ఉండేట్లు పునరావృతం చేస్తే మనకి ఒక ద్విమితీయ జాలకం లభిస్తుంది. ఇక్కడ బిందువును

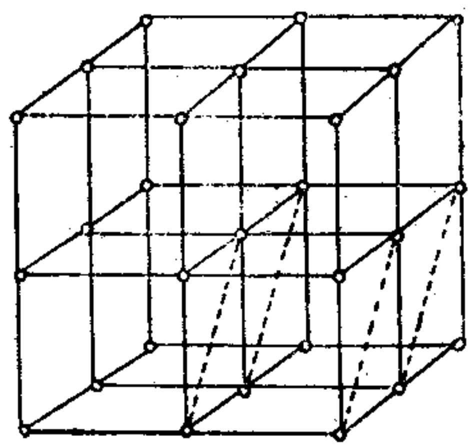


B R A O U

పటం 13.6 ద్విమితీయ జాలకం.

కదిలించిన రెండు దిశలూ ఒకదానికొకటి లంబంగా ఉంటాయి. పెంపుదలలు సమానంగా ఉంటాయి. ఫలితం ఒక చతురస్ర జాలకం. ఇది అలా ఉండకపోవచ్చు. మనం ఇంకో భిన్న ప్రమాణ సెల్‌ను ఎంచుకుని ఉండవచ్చు. ఈ సెల్ చలనం వల్ల భిన్న ప్రాదేశిక జాలకం పటంలో చుక్కల గీతల చేత చూపబడినట్లుగా వచ్చి ఉండేది.

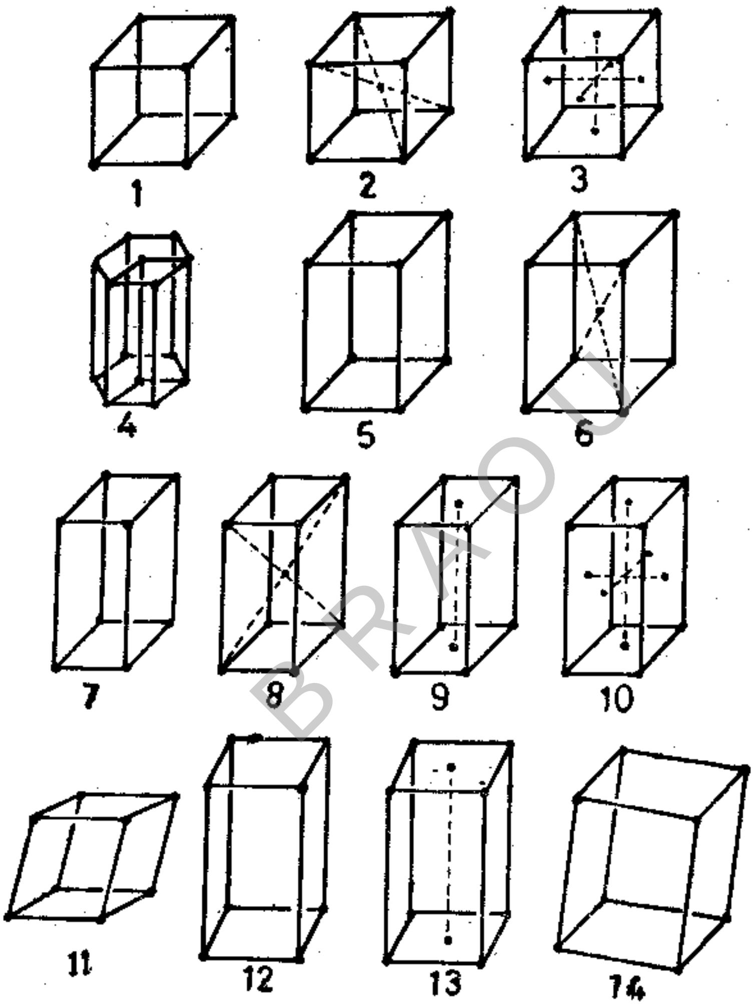
ఇప్పుడు మనం ఈ ఊహను త్రిమితీయంగా విస్తరింప చేయవచ్చు. ద్విమితీయ జాలకం యొక్క ప్రతి బిందువు ద్వారా మనకి ఏదో ఒక మూడో దిశలో ఒక వరస సమాంతర బిందువులు ద్విమితీయ జాలకం తలంలో కాకుండా ఉంటాయి. ఈ విధంగా ఉదాహరణకు చదరపు జాలకంలో మనం ప్రతి బిందువు ద్వారా చదరానికి లంబంగా మూడో దిశలో ఒక వరస బిందువులను గీస్తే మనకి కింద చూపినట్లు ఒక ఘనజాలకం లభిస్తుంది.



పటం 13.7 త్రిమితీయ (ప్రాదేశిక) జాలకం.

ఇక్కడ మూడు సదిశ రాశులూ సమానం. దిశలు ఒకదానికొకటి లంబంగా ఉంటాయి. మూడు సదిశ రాశులూ పార్శ్వాలుగా నిర్మించిన చిత్రం ఒక ఘనం. ఈ విధంగా ఒకే ఒక బిందువును సమాన పెంపుదలలతో ఒకదానికొకటి లంబంగా ఉన్న మూడు దిశల వెంబడి కదల్చడం వల్ల ఘన జాలకం లభిస్తుంది. సదిశ రాశులను వేరే విధంగా ఎంపిక చేసుకుంటే, భిన్న ప్రాదేశిక జాలకం వచ్చి ఉండేది (చుక్కల గీతలను చూడండి).

కేవలం సౌష్టవం పరిగణనలోకి తీసుకుని, 14 రకాల ప్రాదేశిక జాలకాలు మాత్రమే సాధ్యమవుతాయని బ్రావైస్ నిరూపించాడు. అంటే బిందువులను త్రిమితీయ ప్రదేశంలో అమర్చడానికి 14 విభిన్న మార్గాలు మాత్రమే ఉన్నాయని దీని అర్థం. ఏడు స్ఫటిక వ్యవస్థలు 14 జాలకాలను ఉత్పన్నం చేసాయని మనకి తెలుస్తుంది. వీటిని పటం 13.8లో చూపడమైంది.



పటం 13.8 14 బ్రావైస్ జాలకాలు

1. సరళ ఘనం 2. అంతఃకేంద్రిత ఘనం 3. ఫలక-కేంద్రిత ఘనం 4. హెక్సాగోనల్ 5. సరళ టెట్రాగోనల్ 6. అంతఃకేంద్రిత టెట్రాగోనల్ 7. ఆర్థో రాంబిక్ 8. అంతఃకేంద్రిత దీర్ఘచతురస్రం 9. ఆధారకేంద్ర దీర్ఘచతురస్రం 10. ఫలక కేంద్రిత దీర్ఘ చతురస్రం 11. రాంబో హెడ్రన్ 12. సరళ మోనో క్లినిక్ 13. ఆధార కేంద్ర మోనో క్లినిక్ 14. ట్రై క్లినిక్

స్ఫటికం యొక్క ప్రాతినిధ్య భాగం ఉండే స్ఫటిక జాలకంలో అతి చిన్న భాగాన్ని ప్రమాణ సెల్ అంటారు. ప్రమాణ సెల్ త్రిమితీయంగా పునరావృతమయితే స్ఫటికం ప్రత్యుత్పత్తి జరుగుతుంది.

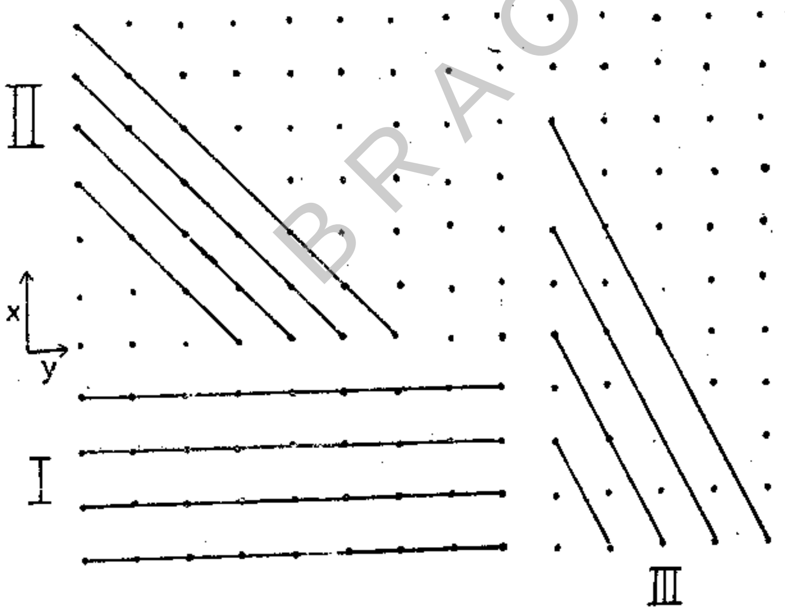
మన ఆసక్తి ప్రాథమికంగా ఘన జాలకాలలోనే. సాధ్యమైన ఘన జాలకాలు మూడు రకాలున్నాయి. సరళ ఘన జాలకంలో ఘనాల మూలల వద్ద 8 బిందువులుంటాయి. రెండోది ఫలక కేంద్రిత ఘన జాలకం. ఇందులో ప్రమాణ సెల్ యొక్క ప్రతి ఫలకం కేంద్రంలోను ఒక అదనపు జాలక బిందువు ఉంటుంది. మూడోది అంతఃకేంద్రిత ఘన జాలకం. ఇందులో సరళ ఘన వ్యవస్థ యొక్క ప్రమాణ సెల్ కేంద్రంలో ఒక జాలక బిందువు ఉంటుంది. బిందువులు జాలకాన్ని సూచిస్తాయని, రేఖలు స్పష్టత కోసమే గీస్తారని గుర్తుంచుకోవాలి.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ప్రమాణ సెల్ అనగా నేమి ?

జాలక తలాలు

ఇవి స్ఫటికాన్ని పొరలుగా విభజించి, జాలక బిందువుల ద్వారా పోయే తలాలు. సాంద్ర జనాభా ఉన్న తలాలకు మాత్రమే భౌతిక వాస్తవికత ఉంటుంది. తలాలు సంఖ్యల చేత మిల్లర్ సూచికలు వర్ణించబడతాయి. సమాంతర తలాల ఏ సెట్‌కైనా ఒకే మిల్లర్ సూచికలుంటాయి. ఒక సెట్ తలాల మిల్లర్ సూచికలు లభించడానికి ఒక సరళ పద్ధతి, అక్షం దిశ వెంబడి ఒక జాలక బిందువుకు, తరవాతి దానికి మధ్య దాటవలసిన తలాల సంఖ్యను లెక్క పెట్టడం. కింది ద్విమితీయ జాలకంతో మిల్లర్ సూచికల వర్ణన కనిపిస్తుంది. అక్షానికి సమాంతరంగా ఉన్న ఏ తలానికైనా ఆ అక్షం మీద అంతఃఖండనం అనంతం వద్ద ఉంటుందనీ, అందువల్ల అటువంటి తలాలకు మిల్లర్ సూచిక (అంతఃఖండనం విలోమం) ఆ అక్షానికి సున్న అవుతుందని మనం ఇంతకుముందు గమనించాం. జాలక బిందువులున్న తలానికి అన్ని తలాలు లంబంగా ఉంటాయి. కనక అవి Z అక్షానికి సమాంతరంగా ఉంటాయి. కనక అన్ని తలాల సెట్లకు Z అక్షానికి మిల్లర్ సూచిక సున్న అవుతుంది. దీన్ని దృష్టిలో ఉంచుకుంటే కింద చూపిన తలాలకు మిల్లర్ సూచికలను కేటాయించడం అర్థం చేసుకోవడం సులువు.

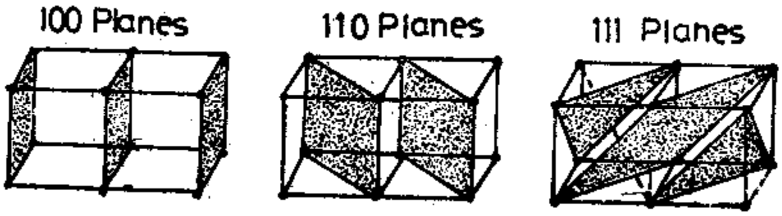
BRAOU



పటం 13.9 ద్విమితీయ జాలకంలో జాలక తలాలు.
I = 100 తలాలు II = 110 తలాలు III = 210 తలాలు

ఉదాహరణకు 100 తలాలు Y, Z అక్షాలకు సమాంతరంగా ఉంటాయి. X—అక్షం వెంబడి ఒక జాలక బిందువు నుంచి తరవాతి దానికి పోయేప్పుడు ఒక తలాన్ని దాట వలసి ఉంటుంది. కుడి వైపున్న 210 తలాలకు, Y దిశ వెంబడి రెండు తలాలు దాటవలసి ఉండగా, Y దిశ వెంబడి ఒక జాలక బిందువు నుంచి తరవాతి దానికి పోతుండగా ఒక తలం దాటవలసి ఉంటుందని తెలుస్తుంది

ఘన స్ఫటికాలకు, మూడు సెట్ల తలాలు ముఖ్యమైనవి. i) ఫలకానికి సమాంతరమైన తలాలు, ii) ఫలకం వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాలు, iii) ఘన వికర్ణానికి గాని, అంతః వికర్ణానికి గాని లంబంగా ఉన్న తలాలు. వీటిని కింద సరళ ఘన వ్యవస్థకు చూపడమైంది. పటంలో సూచించిన x, y, z అక్షాలను తీసుకుందాం.

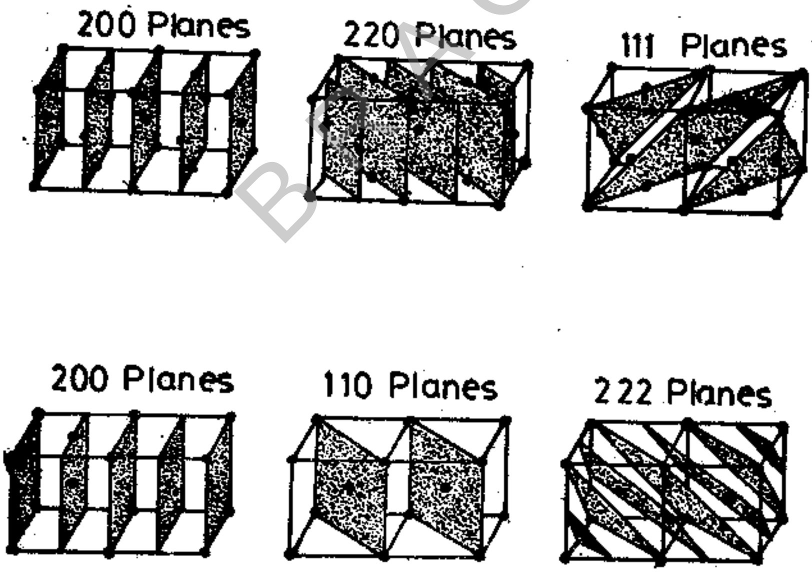


పటం 13.10 సరళ ఘన జాలకంలోని తలాలు.

ఫలకానికి సమాంతరంగా ఉన్న తలాలకు, X అక్షం వెంబడి, ఒక జాలక బిందువు నుంచి తరవాతి దానికి పోవడంలో ఒక తలాన్ని దాటాలని మనకి తెలుస్తుంది. Y, Z అక్షాల వెంబడి ఏ తలాన్నీ దాటవలసిన అవసరం లేదు. ఎందుకంటే తలాలను Y, Z అక్షాలకు సమాంతరంగా ఉండేట్లు ఎంచుకోవడం జరిగింది. కనుక మిల్లర్ సూచికలు 100. అటువంటి తలాలను 100 తలాలు అంటారు. ఫలక వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాలకు, అవి Z అక్షానికి సమాంతరంగా ఉంటాయని తెలుస్తుంది. X అక్షం వెంబడిగాని Y అక్షం వెంబడిగాని ఒక జాలక బిందువు నుంచి తరవాతి దానికి పోవడంలో ఒక తలాన్ని దాటాలి. కనుక మిల్లర్ సూచికలు 110. ఆ తలాలను 110 తలాలు అంటారు. అలాగే అంతః వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాల మిల్లర్ సూచికలు 111 అని తెలుస్తుంది. ఎందుకంటే ఒక జాలక బిందువు నుంచి తరవాతి దానికి పోవడంలో ప్రతి దిశలోను (X, Y, Z) ఒక తలాన్ని దాటవలసి ఉంటుంది.

అదే విధంగా ఫలకకేంద్రిత, అంతఃకేంద్రిత ఘన వ్యవస్థలకు అటువంటి తలాలను ఎంపిక చేసుకుని, వాటికి మిల్లర్ సూచికలను ఇవ్వవచ్చు. అవి కింద ఇవ్వడం జరిగింది.

BRAOU



పటం 13.11 ఫలక కేంద్రిత, అంతః కేంద్రిత ఘన జాలకాలలో తలాలు.

ఫలక కేంద్రిత ఘన వ్యవస్థకు ఫలకానికి సమాంతరమైన తలాలు 200 తలాలు. ఫలక వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాలు 220 తలాలు, అంతః వికర్ణానికి సంబంధంగా ఉన్న తలాలు 111 తలాలు. అంతఃకేంద్రిత వ్యవస్థకు ఇవి 200, 110, 220 తలాలు. రెండు అనుక్రామిక తలాల (తలాంతర దూరం) కింది సమీకరణం వల్ల వస్తుంది.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

ఇక్కడ h k l = తలం మిల్లర్ సూచికలు; 'a' = ప్రమాణ సెల్ పొడవు.

ఈ విధంగా 100 తలాలకు $d_{100} = \frac{a}{\sqrt{(1^2 + 0^2 + 0^2)}} = a.$

అలాగే, $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{(1^2 + 1^2 + 0^2)}} = \frac{a}{\sqrt{(2)}}.$

$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{(3)}}$, ఇంక అలాగే ఉంటాయి.

వ్యవస్థ

సరళ ఘన $d_{100} : d_{110} : d_{111} = a = a/\sqrt{(2)} : a/\sqrt{(3)} = 1 : 0.707 : 0.577$

ఫలక కేంద్రిత ఘన $d_{200} : d_{220} : d_{111} = a/2 = a/2\sqrt{(2)} : a/\sqrt{(3)} = 1 : 0.707 : 1.154$

అంతః కేంద్రిత ఘన $d_{200} : d_{110} : d_{222} = a/2 = a/\sqrt{(2)} : \overline{a/2\sqrt{(3)}} = 1 : 1.414 : 0.577.$

సోడియం క్లోరైడ్, పొటాషియం క్లోరైడ్ స్ఫటికాలు ఘన వ్యవస్థకు చెందుతాయి. ఇది స్ఫటికం బాహ్య ఆకృతిని బట్టి, సౌష్టవం బట్టి కనుక్కోవచ్చు. కాని వాటికి సరళ ఘన జాలకముందా, ఫలక కేంద్రిత ఘనజాలకముందా లేదా అంతః కేంద్రిత ఘన జాలకముందా అనేది తెలియని విషయం. వివిధ తలాంతర దూరాల నిష్పత్తి $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ తెలిస్తే ఈ సమాచారం లభిస్తుంది. సాంప్రదాయం ప్రకారం d_{100} ప్రమాణ సెల్ యొక్క ఫలకానికి సమాంతరంగా ఉన్న తలాల మధ్య దూరానికి, d_{110} ఫలక వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాల మధ్య దూరానికి, d_{111} అంతః వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాల మధ్య దూరానికి వర్తిస్తాయి. వివిధ ఘన వ్యవస్థలకు ఈ నిష్పత్తి వేరు వేరుగా ఉంటుందని తెలిసింది. ఈ నిష్పత్తి స్ఫటికాల X—కిరణ వివర్తనం నుంచి లభిస్తుంది.

13.6 స్ఫటికాల చేత X—కిరణాల వివర్తనం

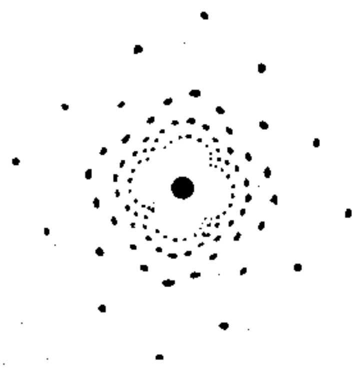
చాలా తక్కువ తరంగ దైర్ఘ్యం గల వేధక వికిరణమే X—కిరణాలు. వేగంగా చలించే ఎలెక్ట్రాన్‌లు (కాథోడ్ కిరణాలు) లోహ లక్ష్యాన్ని ఢీకొన్నప్పుడు అవి వెలువడుతాయి. కనక X—కిరణ నాళాలు, కాథోడ్‌కి ఎదురుగా ఒక లోహ కడ్డీ ఉన్న కేథోడ్ కిరణ నాళాలు. వాటి తరంగ దైర్ఘ్యం లక్ష్యంగా ఉపయోగించిన పదార్థం మీద ఆధారపడుతుంది.

Ca, $\lambda = 1.537^{o}A$; Mo, $\lambda = 0.708^{o}A$; Cr, $\lambda = 2.285^{o}A$.

వివర్తనం, కాంతి తరంగ స్వభావంతో సంబంధించిన దృగ్విషయం. ఒక కాంతి పుంజాన్ని చిన్న రంధ్రం ద్వారా పంపి తరవాత దాన్ని తెరమీద గ్రహిస్తే ఒక ప్రకాశవంతమైన కాంతి బిందువు లభిస్తుంది. దీని ఆకారం రంధ్రం ఆకారానికి సర్వసమంగా ఉంటుంది. కాని రంధ్రాన్ని చాలా చిన్నదిగా చేస్తే, దాని వెడల్పు ఉపయోగించిన కాంతి తరంగదైర్ఘ్యంతో సమానంగా (సుమారు 0.001 మి.మీ.) చేస్తే బిందువుకు పదునైన అంచులుండవు. అంచులు విపరీతంగా, ప్రకాశవంతమైన, నల్లని వలయాలు ఏకాంతరంగా కాంతి బయటికి పోయేప్పుడు దాని సరళ రేఖ మార్గం నుంచి విస్తరిస్తుంది. ఈ దృగ్విషయాన్ని వివర్తనం అంటారు.

B R A O U

వివర్తన తీరును ఉత్పత్తి చేసే అమరికను వివర్తన గ్రేటింగ్ అంటారు. మామూలు కాంతికి గ్రేటింగ్ అనేక గాళ్ళు గీసిన గాజు ఫలకం కావచ్చు. ఫలకం మీద కాంతి పడినప్పుడు గీతలు లేని సున్నని పీలికల వంటి భాగాలు మాత్రమే వాటి ద్వారా కాంతిని పోనిస్తాయి. గాళ్ల మధ్య దూరం ఉపయోగించిన కాంతి తరంగ దైర్ఘ్యమంతే ఉంటే, పీలికల ద్వారా పోయే కాంతి వివర్తనం చెందుతుంది. తెరమీద వివర్తన తీరు లభిస్తుంది. ఇందుకు సెం.మీ. ఒకటికి $1/4 \times 10^{-5}$ నుండి $1/8 \times 10^{-5}$ గాళ్ళు గీయడం అవసరం. X—కిరణాల వివర్తనానికి అటువంటి గ్రేటింగ్‌లను తయారు చేయడం సాధ్యం కాదు. ఎందుకంటే వాటి తరంగ దైర్ఘ్యం ఇంకా బాగా తక్కువగా ఉంటుంది. స్ఫటికాలలో పరమాణువుల మధ్యదూరం సుమారు 10^{-8} సెం.మీ. ఉంటుంది. కనక స్ఫటికాన్ని త్రిమితీయ గ్రేటింగ్‌గా ఉపయోగించవచ్చని లావె సూచించాడు. దీన్ని ఆయన శిష్యులు ఫ్రీడ్రిక్, నిప్పింగ్‌లు ధృవ పరచారు. వారు ఒకే ఒక స్ఫటికం ద్వారా కాంతి పుంజాన్ని పంపి దాని ఫోటోగ్రాఫిక్ ఫలకం మీద గ్రహించారు. ఫలకాన్ని డెవెలప్ చేసిన మీదట అనేక బిందువులు గల ఒక క్రమబద్ధమైన తీరు లభించిందని వారు తెలుసుకున్నారు. ఈ విధంగా స్ఫటికం ద్వారా పోవడం వల్ల కిరణాలు వివర్తనం చెందాయని వారు స్పష్టంగా రూఢి చేసారు.

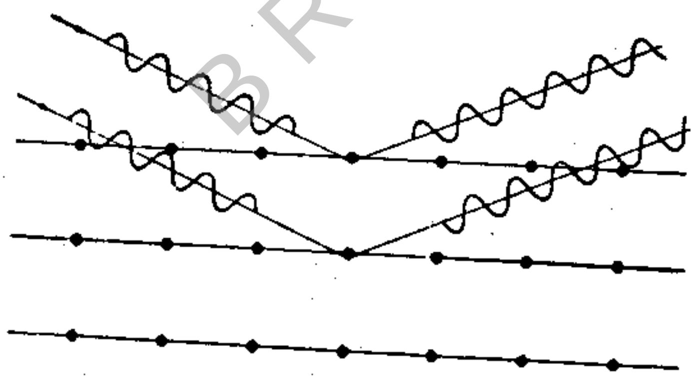


పటం 13.12 స్ఫటికం యొక్క లావె ఫోటోగ్రాఫ్‌లో బిందువుల అమరిక.

13.7 బ్రాగ్ సమీకరణం

స్ఫటికాన్ని పరావర్తన గ్రేటింగ్‌గా వాడవచ్చని బ్రాగ్ సూచించాడు. ఒక X—కిరణాల పుంజం స్ఫటిక ఫలకం మీద కొంత కోణం వద్ద పడినప్పుడు, స్ఫటిక పరమాణువుల చేత పరిక్షేపణ చెందడం వల్ల అవి పరావర్తనం చెందుతాయి. పుంజానికి ఒక సెట్టు తలాలు అభిముఖంగా ఉండేట్లు స్ఫటికాన్ని కోస్తే కిరణాలు స్ఫటిక ఫలకం నుంచి X—కిరణాలు పరావర్తనం చెందించబడ్డాయనే భావం కలిగించేటట్లుగా వివిధ ఫలకాల పరమాణువుల చేత X—కిరణాలు పరిక్షేపణ చెందించబడతాయి.

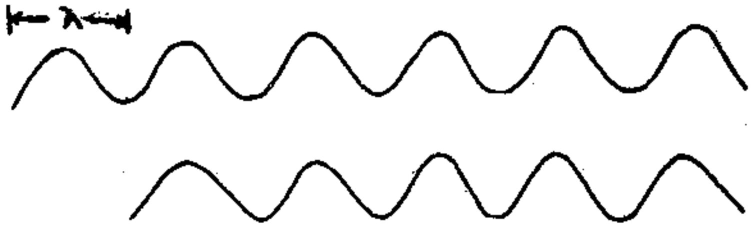
BRAOU



పటం 13.13 సమాంతర తలాల నుంచి X—కిరణాల విక్షేపణ

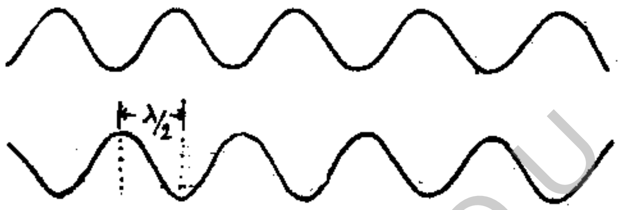
స్ఫటిక తలంతో θ కోణం చేస్తూ ఒక స్ఫటికం మీద పతనమయిన X—కిరణాల పుంజాన్ని తీసుకుందాం. దీన్ని రాసుకుని పోయే (glancing) కోణం అంటారు. పటంలో చూపినట్లుగా పుంజంలో కొంతభాగం మొదటి తలం పరమాణువుల చేత విక్షేపణం చెందించబడుతుంది. తలాల మధ్య దూరం X—కిరణాల తరంగదైర్ఘ్యమంతే ఉంటుంది. కనక రెండో తలం నుంచి పరావర్తనం చెందిన X—కిరణాల మొదటి తలం నుంచి పరావర్తనం చెందిన పుంజాన్ని బలపరచవచ్చు లేదా నాశనం చేయవచ్చు. (వ్యతికరణమనే దృగ్విషయం). బలపరచడానికి పరిస్థితిని

కింది విధంగా తెలుసుకోవచ్చు. రెండు తరంగ శ్రేణులు ఒకదాని శృంగం (crest) రెండోదాని శృంగాన్ని కలిసినప్పుడు లేదా ఒకదాని ద్రోణి (trough) రెండోదాని ద్రోణిని కలిసినప్పుడు ఒకదాని నొకటి బలపరచుకుంటాయి.



13.14 తరంగశ్రేణులు బలపరచుకోవడం.

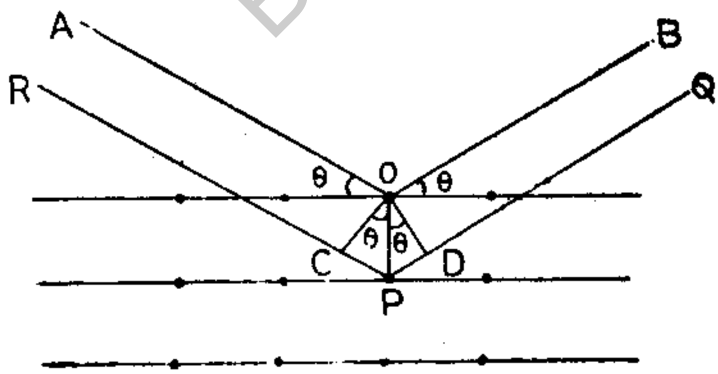
తరంగ శ్రేణులలో ఒకటి, ఒకటి, రెండు, మూడు లేదా పూర్ణాంక సంఖ్య తరంగ దైర్ఘ్యాలు మొదటి దాని వెనక ఉంటే ఇది జరగవచ్చని పై పటం నుంచి తెలుస్తుంది. అది సగం తరంగదైర్ఘ్యం వెనక లేదా సగం తరంగ దైర్ఘ్యాల పూర్ణాంక సంఖ్య వెనక ఉంటే ఒక దాని శృంగం కింద చూపినట్లు ఇంకోదాని ద్రోణిని కలుస్తుంది. అప్పుడు వినాశకర వ్యతికరణ అనేది ఉంటుంది.



పటం 13.15 తరంగ శ్రేణులను రద్దుచేసుకోవడం.

కాబట్టి బలపరచడానికి లేదా నిర్మాణాత్మక వ్యతికరణకు షరతు పక్క పక్కనున్న తలాలనుంచి వికేంద్రీకృతమయిన రెండు కిరణాల మధ్యమార్గంలో వ్యత్యాసం తరంగ దైర్ఘ్యం యొక్క పూర్ణాంకగుణిజం కావాలి. ఈ విషయాన్ని బ్రాగ్ సమీకరణాన్ని వ్యుత్పన్నం చేయడానికి ఉపయోగిస్తారు.

BRAOU



పటం 13.16 X—కిరణాల పరావర్తనం

రెండు కిరణాలు AOB, QPR అనుకోండి. O నుంచి QP, PRలకు లంబాలను గీయండి. అప్పుడు AOB, QPR కిరణాల మధ్య మార్గ వ్యత్యాసం QPR — AOB = CP + PD అవుతుంది. సరళ జ్యామితి నుంచి కోణాలు COP, CPD కూడా θకి సమానమని నిరూపించవచ్చు.

అప్పుడు $CP = OP \sin \theta$, $P = OP \sin \theta$

లేదా $CP + PD = 2\, OP \sin \theta$.

కాని OP రెండు తలాల మధ్యదూరం 'd' అవుతుంది. కనక మార్గవ్యత్యాసాన్ని $2d \sin \theta$ అని రాయవచ్చు. నిర్మాణాత్మక వ్యతికరణకు మార్గవ్యత్యాసం $n\lambda$కి సమానం కావాలని గమనించాం. ఇక్కడ n పూర్ణాంకం.

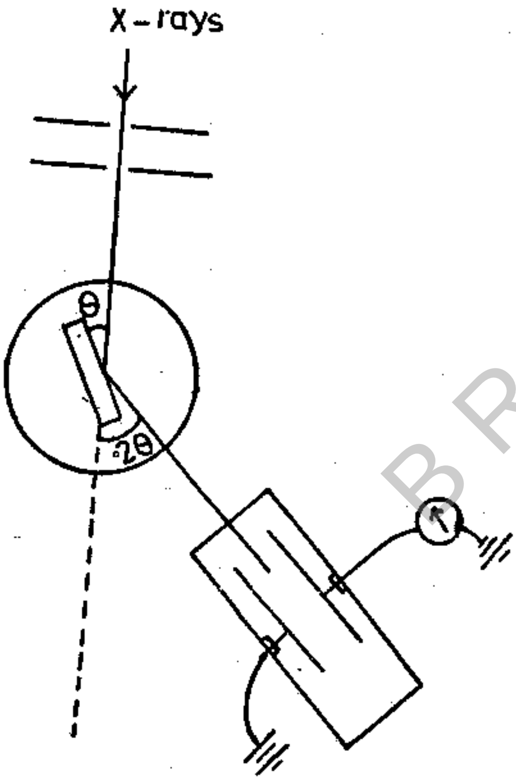
కనక $2d \sin \theta = n \lambda$.

nకి 1, 2, 3, ... విలువలుండవచ్చు. దీన్ని వర్ణ పటం స్థాయి లేదా శ్రేణి అని కూడా అంటారు. దీన్ని బ్రాగ్ నియమం లేదా బ్రాగ్ సమీకరణం అంటారు.

కనక స్ఫటిక ఫలకం మీద X—కిరణాల పుంజాన్ని పంపినప్పుడు X—కిరణ పుంజం పై సమీకరణాన్ని సంతృప్తి పరిచే కోణం θవద్ద పతనమైనప్పుడే పరావర్తనం జరుగుతుంది. X-కిరణాల తరంగదైర్ఘ్యం తెలిస్తే తలాంతర దూరం 'd'ని పై సమీకరణ నుంచి లెక్క కట్టవచ్చు. 100–రకం తలాలు, 110–రకం తలాలు లేదా 111–రకం తలాలు కిరణ పుంజానికి అభిముఖంగా ఉండేట్లు స్ఫటికాన్ని కోయవచ్చు. అప్పుడు పరావర్తనం జరిగే θ విలువ కనుక్కుంటే అటువంటి తలాలకు 'd' విలువ లెక్కకట్టవచ్చు.

13.8 ప్రయోగాత్మక పద్ధతి

రెండు చీలికల చేత సమానాంతరీకరణ చేయబడిన X — కిరణాల ఏకవర్ణ పుంజం (మోలిబ్డినమ్ లేదా కాపర్ ఆంటి కాథోడ్‌గా ఉన్న X—కిరణ నాళం నుంచి లభించినది) స్పెక్ట్రోమీటర్ బల్ల మీద అధిరోహించిన స్ఫటికం యొక్క తెలిసిన తలం మీద పడుతుంది. స్ఫటికం నుంచి పరావర్తనం చెందిన వికిరణం అయనీకరణ కోష్ఠంలోకి ప్రవేశిస్తుంది. ఇది అధికంగా ఆవేశితమయిన రెండు ఫలకాల మధ్య ఉన్న మిథైల్ బ్రోమైడ్ లేదా సల్ఫర్ డయాక్సైడ్ వంటి వాయువుతో ఏర్పడుతుంది. X—కిరణాలు ఈ కోష్ఠికను ప్రవేశించినప్పుడు అవి అణువులను అయనీకరణ చెందిస్తాయి. అణువులు ఎలక్ట్రాన్‌లను పోగొట్టుకుని, ధనాత్మక అయాన్‌లను ఏర్పరుస్తాయి. అయాన్‌లు ఆవేశిత ఫలకాలవైపు కదలడం వల్ల ఫలకాల మధ్య కరెంటు ప్రవహిస్తుంది. ఇది ఎలెక్ట్రోమీటర్‌లో కనిపిస్తుంది.



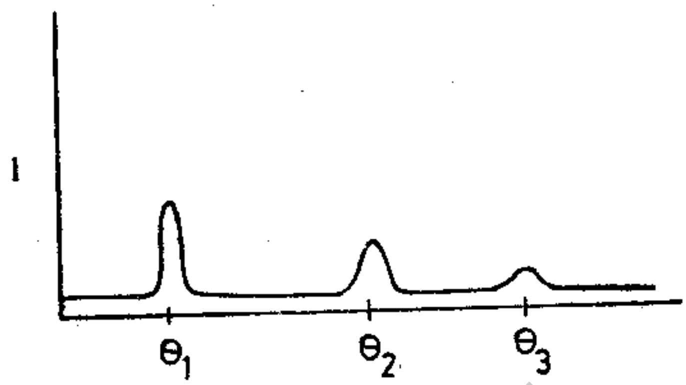
పటం 13.17

X—కిరణాలు స్ఫటిక ఫలకం నుంచి అయనీకరణ కోష్ఠికలోకి పరావర్తనం చెందినప్పుడే ఎలెక్ట్రోమీటర్ అపవర్తనం చూపుతుంది. రాసుకునిపోయే కోణం θ బ్రాగ్ సమీకరణం $n\lambda = 2d \sin \theta$ను

లేదా $\sin \theta = n\lambda / 2d$ ని

B R A O U

సంతృప్తి పరిచినప్పుడే ఇది జరగుతుంది. θ ఈ సమీకరణాన్ని సంతృప్తి పరచక పోతే అప్పుడు అయనీకరణ కరెంటు ఉండదు. స్ఫటికాన్ని, అయనీకరణ కోష్ఠికను స్పెక్ట్రోమీటర్ బల్ల మీద కొలిచిన కోణాల ద్వారా తిప్పవచ్చు. ప్రయోగంలో స్ఫటికాన్ని సున్న కోణం నుంచి మొదలు పెట్టి నెమ్మదిగా తిప్పుతారు. అయనీకరణ కోష్ఠికను కోణం 2θ ద్వారా తిప్పుతారు. కోణం θ బ్రాగ్ సమీకరణం $\sin\theta = \lambda/2d$ ని సంతృప్తి పరిచినంత వరకూ ఎలెక్ట్రోమీటర్ కరెంటును చూపదు. అప్పుడు ఒక్కసారిగా ఎలెక్ట్రోమీటర్ పెద్ద అయనీకరణ కరెంటును నమోదు చేస్తుంది. కోణం θను ఇంకా పెంచితే స్ఫటిక తలాల చేత X—కిరణాల పరావర్తనం ఉండదు. కనక కరెంటు సున్నాకి పడిపోతుంది. మళ్ళీ θ విలువ సమీకరణం $\sin\theta = 2\lambda/2d$ ని సంతృప్తి పరిచినప్పుడు కరెంటు పెరుగుతుంది. $\sin\theta = 3\lambda/2d$ అయినప్పుడు ఇది మళ్ళీ జరగుతుంది. అయితే n పెరిగిన కొద్దీ కరెంటు తీవ్రత పడిపోతుంది. ఈ విధంగా అయనీకరణ కరెంటు I ని θకి ఎదురుగా రేఖాపటం గీస్తే పటం 13.18 రకం వక్రం లభిస్తుంది.



పటం 13.18 I = అయనీకరణ కరెంటు తీవ్రత

BRAOU

ఈ విధంగా స్ఫటికం యొక్క కొన్ని స్థానాలకు శిఖరాలు వస్తాయి. ఇది కొన్న θ కోణాలకు మాత్రమే. $\sin\theta_1 = \frac{\lambda}{2d}$; $\sin\theta_2 = \frac{2\lambda}{2d}$; $\sin\theta_3 = \frac{3\lambda}{2d}$. అన్ని ఇతర కోణాలకు అయనీకరణ కరెంటు సున్న కన్న ఎక్కువ లేదా తక్కువ ఉంటుంది. ఎందుకంటే బ్రాగ్ సమీకరణాన్ని సంతృప్తిపరచని కోణాలకు X—కిరణాల పరావర్తనం ఉండదు.

స్ఫటికానికి సాధ్యమయిన అన్ని తలాలకు ఈ పద్ధతిని పునరావృతం చేస్తారు. సంబద్ధ వికేపణ జరిగే కోణాన్ని ఈ తలాలకు నిర్ణయిస్తారు. X—కిరణ పుంజానికి ప్రత్యేక తలాల సెట్టును ప్రత్యక్షం చేసే విధంగా విధంగా స్ఫటికాన్ని ఉంచుతారు.

13.9 సోడియం క్లోరైడ్ నిర్మాణానికి అనువర్తనం

ప్రయోగంలో వివిధ తలాలనుంచి మొదటి శ్రేణి (n = 1) పరావర్తనాలు కింద ఇచ్చిన కోణాల వద్ద సంభవిస్తాయని కనుక్కొన్నారు.

తలాలు	θ_1	$\sin\theta_1$
100 ఫలకాలకు సమాంతరమైన తలాలు	5.90°	0.103
ఫలక వికర్ణ 110 కి లంబంగా ఉన్న తలాలు	8.4°	0.146
అంతః వికర్ణం 110కి లంబంగా ఉన్న తలాలు	5.2°	0.0906

మొదటి శ్రేణి పరావర్తనాలకు $d = \lambda/2 \sin\theta$.

మూడు సెల్ల తలాలకు $d_{100} : d_{110} : d_{111} = \lambda/2 \times 0.103 : \lambda/2 \times 0.146 : \lambda/2 \times 0.0906$

మూడు తలాలకూ λ ఒకటే కనక

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1/0.103 : 1/0.146 : 1/0.0906$$
$$= 1 : 0.705 : 1.14$$

సమీకరణం $d = a / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ ద్వారా (ఇక్కడ a = ప్రమాణ సెల్ పొడవు) సరళ ఘన, ఫలక కేంద్రిత, అంతః కేంద్రిత ఘన జాలకాలకు కింది నిష్పత్తులను మనం ఇదివరకే రూఢి చేసాం.

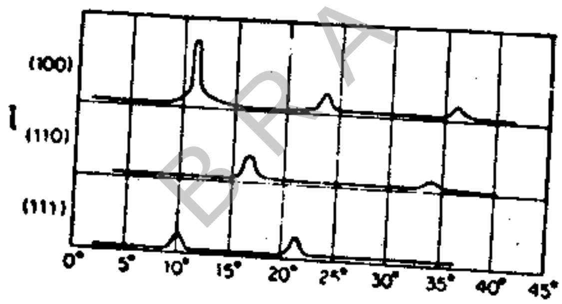
వ్యవస్థ	d_{100}	:	d_{110}	:	d_{111}
సరళ ఘన	1	:	0.707	:	0.577
ఫలక కేంద్రిత	1	:	0.707	:	1.154
అంతః కేంద్రిత	1	:	1.414	:	0.577

ప్రయోగాత్మకంగా లభించిన నిష్పత్తిని పై నిష్పత్తులతో పోలిస్తే, సోడియం క్లోరైడ్ స్ఫటికంలో అనుఘటక అయాన్‌లు ఫలక కేంద్రిత జాలకంలో అమరి ఉండాలని నిర్ధారించవచ్చు.

సోడియం, క్లోరైడ్ అయాన్‌ల సాపేక్ష స్థానం

సోడియం, క్లోరైడ్ అయాన్‌ల సాపేక్ష స్థానాన్ని కనుక్కునే సమస్యను వివిధ స్ఫటిక తలాలకు పరావర్తన గరిష్ఠాల తీవ్రతలను పరిగణనలోకి తీసుకొని పరిష్కరించవచ్చు. సోడియం, క్లోరైడ్ వివిధ తలాలకు వీటిని కింది పటంలో ఇచ్చాం.

BRAOU

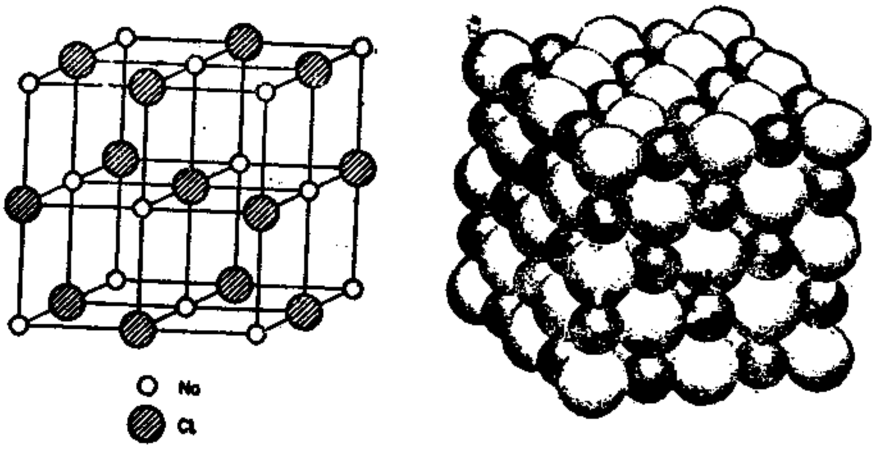


పటం 13.19

విక్షేపణ చెందిన పుంజం తీవ్రత రెండు కారకాల మీద ఆధారపడుతుంది. i) పరమాణు ద్రవ్యరాశి. X—కిరణాల విక్షేపణలో పరమాణువులోని ఎలెక్ట్రాన్‌లతో వాటి పరస్పర చర్య పాత్ర వహిస్తుంది. కనక విక్షిప్త పుంజం తీవ్రత పరమాణువులోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య మీద ఆధారపడుతుంది. అందువల్ల అప్రత్యక్షంగా పరమాణువు ద్రవ్యరాశి మీద ఆధారపడుతుంది. ద్రవ్యరాశి ఎక్కువయిన కొద్దీ వివర్తన చెందిన పుంజం తీవ్రత ఎక్కువవుతుంది. ii) వివర్తన స్థాయి మీద - స్థాయి తగ్గడంతో బాటు తీవ్రత క్రమబద్ధంగా పడిపోతుంది.

ఈ విషయాలను పై ఫలితాలకు అనువర్తింపచేద్దాం. 100, 110 తలాలకు వర్ణపట స్థాయితో పాటు ఎదురుచూసిన మామూలు తీవ్రతలో తగ్గుదల కనిపిస్తుంది. అంటే వివిధ 100 రకం తలాలకు లేదా వివిధ 110 రకం తలాలకు ఒకే విక్షేపణ శక్తి ఉంటుంది. దీన్ని బట్టి అటువంటి తలాలలో సోడియం అయాన్‌లు, క్లోరైడ్ అయాన్‌లు సమాన సంఖ్యలో ఉంటాయని నిర్ధారించవలసి ఉంటుంది. అయితే 111 రకం తలాలకు తీవ్రతలు ఏకాంతరంగా ఉంటాయి. రెండో, మూడో శిఖరాలు మామూలుగా ఉండగా, మొదటి, మూడో శిఖరాలు

అసాధారణంగా చిన్నవిగా ఉంటాయి. అంటే తలాలు వాటి వికీర్ణన శక్తిలో ఏకాంతరమవుతాయి. దీన్ని బట్టి మనం 111 రకం తలాలు ఏకాంతరంగా సోడియం అయాన్‌లు, క్లోరైడ్ అయాన్‌లతో ఏర్పడతాయని నిర్ధారించవలసి ఉంటుంది. ఈ ఫలితాలను పూర్తిగా క్రోడీకరిస్తే సోడియం క్లోరైడ్‌కి కింది నిర్మాణం వస్తుంది.



పటం 13.20 సోడియం క్లోరైడ్ స్ఫటికం ప్రమాణ సెల్

చుక్కలున్న వృత్తాలు సోడియం అయాన్‌లను, ఖాళీ వృత్తాలు క్లోరైడ్ అయాన్‌లను సూచిస్తాయి. స్పష్టత కోసం వీటిని చిన్న వృత్తాలుగా సూచించినప్పటికీ, స్ఫటికంలో మాత్రం అయాన్‌లు చాలా దగ్గరగా దాదాపు ఒకదానినొకటి తాకుతూ పక్క చిత్రం చూపినట్లుగా ఉంటాయి.

పైది సోడియం క్లోరైడ్ జాలకంలో భాగం. రెండు ఫలక కేంద్రిత ఘన జాలకాలు - ఒకటి పూర్తిగా సోడియం అయాన్‌లతోను, రెండోది క్లోరైడ్ అయాన్‌లతో మాత్రమే ఏర్పడినవి - పరస్పర వేధనం జరపడం వల్ల ఇది లభించదని ఊహించవచ్చు. ఖాళీ వృత్తాలు లేవని మొదట అనుకుంటే దీనిని ఊహించుకోవచ్చు. ఇది సోడియం అయాన్లు మాత్రమే ఉన్న ఒక ఫలక కేంద్రిత ఘన జాలకాన్నిస్తుంది. దీనిలోకి క్లోరైడ్ అయాన్‌లు (ఖాళీ వృత్తాలు) మాత్రమే ఉన్న ఫలక కేంద్రిత ఘన జాలకం రెండు వైపుల నుంచి సగం దూరం వేధనం జరుపుతుందని ఊహించండి.

B R A O U

13.10 జాలక పరామితి, X—కిరణాల తరంగ దైర్ఘ్యం

పటం 13.20 సోడియం క్లోరైడ్ యొక్క ప్రమాణ సెల్ లేదా ప్రమాణ జాలకాన్ని సూచిస్తుంది. అది ప్రాదేశిక జాలకం యొక్క అన్ని అభిలక్షణాలను సంతరించుకుంటుంది. త్రిమితీయంగా ఇది పునరావృతం అయితే సోడియం క్లోరైడ్ ఫలకం ఉత్పత్తి అవుతుంది. ప్రమాణ సెల్‌లో ప్రతి సోడియం అయాన్‌కు దాని అతి సన్నిహిత పొరుగు అయాన్‌లుగా ఆరు క్లోరైడ్ అయాన్‌లుంటాయని, ప్రతి క్లోరైడ్ అయాన్ చుట్టూ ఆరు సోడియం అయాన్‌లుంటాయని గమనించవచ్చు. కనక ఏ ఒక్క ఏకైక క్లోరైడ్ అయానూ ఒక ప్రత్యేక సోడియం అయాన్‌కు చెందుతుందని భావించడానికి వీలులేదు. కాబట్టి సోడియం క్లోరైడ్ అణువు అనే పదానికి ప్రాముఖ్యం ఏమీ లేదు. ఘనం (ప్రమాణ సెల్) మూలవద్ద నున్న ప్రతి సోడియం అయాన్ 8 ఘనాల చేత పంచుకోబడుతుంది. కనక సోడియం అయాన్‌లో 1/8 మాత్రమే ప్రమాణ సెల్‌కి చెందుతుంది. ఎనిమిది మూల సోడియం అయాన్ లున్నాయి. కనక, ఈ అయాన్‌లు సమకూర్చేది $1/8 \times 8 = 1$ సోడియం అయాన్. అలాగే ఫలక కేంద్రాల వద్ద 6 సోడియం అయాన్‌లున్నాయి. ప్రతి ఒక్కటి రెండు ప్రమాణ సెల్స్ చేత పంచుకోబడుతుంది. కనక ఫలక కేంద్రిత సోడియం అయాన్‌లు సమకూర్చేది $1/2 \times 6 = 3$. ఈ విధంగా మొత్తం 4 సోడియం అయాన్‌లు ప్రమాణసెల్‌కి 'చెందుతాయి'. అదే విధంగా 4 క్లోరైడ్ అయాన్‌లు మాత్రమే ప్రమాణ సెల్‌లో భాగముని చూపవచ్చు. ఈ విధంగా ప్రతి ప్రమాణ సెల్‌లోను 4 సోడియం క్లోరైడ్ ప్రమాణాలుంటాయి.

ఫలకానికి (ఇక్కడ 200) సమాంతరంగా ఉన్న తలాల మధ్య దూరం d అని అంటే, అప్పుడు ప్రమాణ సెల్ పొడవు 2d, ప్రమాణ సెల్ ఘనపరిమాణం $(2\ d)^3$ లేదా $8d^3$ అవుతాయి. ఈ ఘన పరిమాణంలో 4 సోడియం క్లోరైడ్ 'అణువులు' ఉంటాయి. కనక ఫలకం మోలార్ ఘన పరిమాణం.

$$V_m = \frac{8\ d^3}{4} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ మి.లీ.}$$

స్ఫటికం మోలార్ ఘనపరిమాణం దాని సాంద్రత నుంచి కూడా లభిస్తుంది. సోడియం క్లోరైడ్ గ్రామ్ అణుభారం 58.45ను దాని సాంద్రత 2.17 గ్రా./మి.లీ. తో భాగిస్తే

$V_m = 58.45/2.17 = 26.93$ మి.లీ.

రెండింటినీ సమానం చేస్తే

$d^3 = 26.93/2 \times 6.02 \times 10^{23} = 2.237 \times 10^{-23}$ సెం.మీ.^{3}

$d = \sqrt[3]{(2.237 \times 10^{-23})} = 2.817 \times 10^{-8}$ సెం.మీ.

తలాంతర దూరానికి ఈ విలువను బ్రాగ్ సమీకరణం $n\lambda = 2d \sin\theta$లో ప్రతిక్షేపిస్తే λ విలువ వస్తుంది.

మొదటి స్థాయి వర్ణ పటానికి n=1, θ ఫలకానికి సమాంతరంగా ఉన్న తలాలకు sin θ 0.103 dని 2.817×10^{-8} అని లెక్కకట్టబడింది. ఈ విలువలను ప్రతిక్షేపిస్తే,

$$= \frac{2 \times 2.817 \times 10^{-8} \times 0.103}{1} = 5.8 \times 10^{-9} \text{ లేదా } 0.58\ {}^oA$$

ఇది ఉపయోగించిన X—కిరణాల తరంగ దైర్ఘ్యం. ఈ స్ఫటికం ఇతర తలాంతర దూరాలను లేదా ఇతర స్ఫటికాలకు తలాంతర దూరాలను నిర్ణయించడానికి ఈ విలువను ఉపయోగించవచ్చు.

ఉదాహరణ : 0.58^oA తరంగ దైర్ఘ్యం గల X—కిరణాలను ఉపయోగించి సోడియం క్లోరైడ్ 110 తలాల నుంచి మొదటి శ్రేణి పరావర్తనం 8.4^o వద్ద సంభవిస్తుంది. ఈ తలాల మధ్యదూరాన్ని లెక్కకట్టండి.

బ్రాగ్ సమీకరణం $n\lambda = 2d \sin\theta$ను ఉపయోగించి 110 తలం నుంచి మొదటి శ్రేణి పరావర్తనాలకు $n = 1,\ \theta = 8.4^o,\ \sin\theta = 0.146$.

$$d = \frac{1 \times 0.58 \times 10^{-8}}{2 \times 0.146} = 1.986 \times 10^{-8} \text{ సెం.మీ.}$$

ఫలక కేంద్రిత ఘన జాలానికి తలాంతర దూర నిష్పత్తి $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : 0.707 : 1.154$ అనే సమాచారం నుంచి దీన్ని సరిచూడవచ్చు.

ఫలకానికి సమాంతరంగా ఉన్న తలాలకు d_{100} ను ప్రయోగాత్మకంగా కనుక్కున్నారు. అది 2.817×10^{-8} సెం.మీ. కనక ఫలక వికర్ణానికి లంబంగా ఉన్న తలాలకు

$d_{110} = 0.707 \times 2.817 \times 10^{-8} = 1.99 \times 10^{-8}$ సెం.మీ.

BRAOU

13.11 సారాంశం

అయాన్‌ల లేక పరమాణువుల లేక అణువుల క్రమ అమరికయే స్ఫటికాల నేర్పరచును. ఘటక కణాలు ఏవైనా ఒక ప్రత్యేకమైన స్ఫటికం ఒకే రకమైన కణ అమరికను కలిగియుంటుంది. స్ఫటికాలు వేరు వేరు సౌష్ఠవ అంశాలను కలిగియుంటాయి. ప్రాదేశిక జాలకమనగా క్రమంగా వితరణ నొందిన బిందు (కణాలు) అమరిక. స్ఫటిక ప్రాదేశిక జాలకంలో ఏ అతి చిన్న ప్రమాణమైతే అనేక సార్లు త్రిమితీయంగా అమరియున్నందువల్ల స్ఫటికం ఏర్పడుతుందో దానినే ప్రమాణ సెల్ అంటారు. స్ఫటికాలలో ఏ తలాలైతే వాటిని పొరలుగా విభజిస్తాయో వాటినే జాలక తలాలు అంటారు. ఈ తలాలను మిల్లర్ సూచికలతో తెలుపుతారు. స్ఫటికాలతో X—కిరణాలను వివర్తనం చేసి వాటి నిర్మాణాలను నిర్ధారిస్తారు.

13.12 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

1. సరళసూచిక, ఫలక కేంద్రిత ఘన, అంతఃకేంద్రిత ఘన జాలకాలున్న ప్రమాణ సెల్‌ల చక్కని పటాలు గీయండి. ఫలక కేంద్రిత ఘన సెల్‌లో ఫలకానికి సమాంతరంగా తలాలను 200 తలాలని ఎందుకంటారు?
2. ఫలక కేంద్రిత ఘనజాలకానికి మూడు తలాంతర దూరాలను,నిష్పత్తిని రాబట్టండి.
3. బ్రాగ్ సమీకరణాన్ని వ్యుత్పన్నం చేయండి.
4. ఒక లోహం అంతఃకేంద్రిత ఘనజాలకంతో స్ఫటికీకరణ చెందుతుంది. ప్రమాణ సెల్ ఒకటికి వాస్తవికమైన పరమాణువుల సంఖ్యను లెక్కకట్టండి.

II. కింది దానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలివ్వండి.

సోడియం క్లోరైడ్ స్ఫటిక నిర్మాణాన్ని పొందడానికి బ్రాగ్ పద్ధతిని సవివరంగా వర్ణించండి.

III. సమస్యలు

1. సరళ ఘనజాలకమున్న ఘన స్ఫటికానికి 100 తలాల మధ్యదూరం 3.42°A. 110 తలాల మధ్య దూరాన్ని కనుక్కోండి. (2.418°A)

2. ఒక స్ఫటికం నుంచి ఒక X—కిరణాల పుంజం మొదటి శ్రేణి పరావర్తనం 14°7' వద్ద సంభవిస్తుంది. మూడో శ్రేణి పరావర్తనం ఏ కోణం వద్ద జరుగుతుంది?

3. ఒక మూలకం ఘన వ్యవస్థలో స్ఫటికీకరణం చెందుతుంది. 154°A తరంగ దైర్ఘ్యం గల X—కిరణాలను ఉపయోగించి, 100, 110, 111 రకం తలాల నుంచి మొదటి శ్రేణి పరావర్తనాలు వరుసగా 13°, 18.4°, 22.8° కోణాల వద్ద జరుగుతాయని కనుక్కొన్నారు. ప్రమాణసెల్ సరళ ఫలక కేంద్రితమో, అంతఃకేంద్రితమో కనుక్కోండి.

4. టంగ్‌స్టన్ (పరమాణు భారం = 183.9) అంతఃకేంద్రిత ఘన స్ఫటికాలను ఏర్పరుస్తుంది. టంగ్‌స్టన్ సాంద్రత 19.3గ్రా./సి.సి. అనేదాన్ని బట్టి కింది వాటిని లెక్క కట్టండి.
   a) ప్రమాణసెల్ పార్శ్వం పొడవు. (a = 3.63°A)
   b) d_{200}, d_{110}, d_{222}

B R A O U

5. సీసియం క్లోరైడ్‌కు అంతఃకేంద్రిత ఘనజాలకముంటుంది. 0.6°A తరంగ దైర్ఘ్యమున్న X—కిరణాల నుపయోగించి 110 తలాలనుంచి మొదటి శ్రేణి పరావర్తనం 4.88°A వద్ద జరుగుతుందని కనుక్కున్నారు. ప్రమాణ సెల్ పొడవు లెక్క కట్టండి. (5°A)

6. నికెల్ ఫలక కేంద్రిత నిర్మాణంలో స్ఫటికీకరణ చెందుతుంది. $a_0 = 3.52°A$. 100, 110, 111 రకం తలాలకు తలాంతర దూరాన్ని లెక్కకట్టండి.

13.13 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఒకే పదార్థము వేరు వేరు పరిస్థితులలో ఒకటికన్న ఎక్కువ స్ఫటిక రూపాలలో నుండడాన్ని బహురూపత అంటారు.
ఉదా : α— క్రోమియం & β— క్రోమియం.

2. స్ఫటిక జాలకంలో ఏ అతి చిన్న భాగం త్రిమితీయంగా అన్ని దిశలలో అమరి యుండడం వల్ల స్ఫటికం ఏర్పడుతుందో ఆ అతి చిన్న భాగాన్ని ప్రమాణ సెల్ అంటారు.

రచన : శ్రీ జె. భోగారావు
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

B R A O U

ఖండం – 7 : d-బ్లాక్ మూలకాలు

మూలక స్థితిలో లేక సంయోజక స్థితిలో d- ఉపకర్పరంలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి యున్న మూలకాలనే d- బ్లాక్ మూలకాలంటారు. వాటి సాధారణ బాహ్య ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము $(n-1)\ d^{1-10}\ ns^{1-2}$ s మరియు d రెండు ఉపకర్పరాల ఎలక్ట్రాన్‌లు పాల్గొనడం వల్ల అవిచర ఆక్సీకరణ స్థితులను ప్రదర్శిస్తాయి. ప్రదర్శింపబడే అత్యధిక ఆక్సీకరణ స్థితి +8. d- ఉప కర్పరంలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి యున్న పరివర్తన మూలకాల అయాన్‌లు రంగులు మరియు పారాయస్కాంత స్వభావ పదార్థాల నేర్పరచును. సంశ్లిష్టాల నేర్పరచుట మరియు ఉత్ప్రేరక స్వభావాన్ని ప్రదర్శించుట కూడా ఈ మూలకాల అభిలక్షణీయ ధర్మాలే. పరివర్తన మూలకాలన్నియు లోహాలే.

భాగం – 14 : d-బ్లాక్ మూలకాల అధ్యయనం

విషయక్రమం

14.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
14.2 పరిచయం
14.3 కొన్ని భౌతిక లక్షణాలు
14.4 ఆక్సిడేషన్ స్థితులు
14.5 అయస్కాంత ధర్మాలు
14.6 రంగు సమ్మేళనాలు
14.7 సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలనేర్పరచే ప్రవృత్తి
14.8 ఉత్ప్రేరక స్వభావ సమ్మేళనాలు
14.9 మిశ్రలోహాలేర్పడడం
14.10 సారాంశం
14.11 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
14.12 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

14.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

d- బ్లాక్ మూలకాల ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసాల పరంగా వాటి భౌతిక, రసాయన ధర్మాలను వివరించడం. ఈ మూలకాలను s, p - బ్లాక్ మూలకాల మధ్యన అమర్చడాన్ని సమర్థించడం.

B R A O U

పరివర్తన మూలకాలను పూర్తిగా అధ్యయనం చేసిన తరువాత గుర్తుంచుకోవలసిన ముఖ్య విషయాలు :

* వాటి సాధారణ బాహ్య ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము $(n\text{-}1)\, d^{1\text{-}10}\, ns^{1\text{-}2}$.
* పరివర్తన మూలకాలన్నియు లోహాలే. వాటి ద్రవీభవన, భాష్పీభవన స్థానాలు ఎక్కువగా ఉంటాయి.
* అవి చర ఆక్సీకరణ స్థితులను ప్రదర్శిస్తాయి. రంగులున్న మరియు పారాయస్కాంత స్వభావ సమేళనాల నేర్పరచును.
* అవి సంశ్లిష్టాలను మరియు లోహ మిశ్రమాలనేర్పరుస్తాయి. ఉత్ప్రేరక స్వభావాన్ని కూడా ప్రదర్శించుట వాటి లక్షణం.

14.2 పరిచయం

విస్తృత ఆవర్తన పట్టికలో సామాన్యంగా అయానిక సమ్మేళనాలను యిచ్చే s-బ్లాక్ మూలకాలకు, సాధారణంగా సమయోజనీయ సమ్మేళనాలను ఏర్పరిచే 'p' బ్లాక్ మూలకాలకు మధ్యస్థంగా వున్న d-బ్లాక్ మూలకాలను పరివర్తన మూలకాలు అంటారు. ఈ మూలకాలు వాటి పరమాణు స్థితిలో గాని, లేదా ఏదేని వాటి సాధారణ ఆక్సీకరణ స్థితిలో గాని పాక్షికంగా నిండిన (n-1)d ఆర్బిటాళ్ళను కలిగిఉంటాయి. మూలక స్థితిలో ఇవి $(n\text{-}1)\, d^1\, ns^2$ నుండి $(n\text{-}1)\, d^{10}\, ns^2$ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం కలిగి వుండటం కారణంగా వాటిని d-బ్లాక్ మూలకాలు అంటారు. క్రమంగా ఎలక్ట్రానులతో నింపబడే 3d, 4d, 5d, 6d ఆర్బిటాళ్లను అనుసరించి d-బ్లాక్ మూలకాలలో నాలుగు శ్రేణులు వున్నాయి.

మొదటి శ్రేణి	$_{21}Sc$	నుండి	$_{30}Zn$ — 3d శ్రేణి
రెండవ శ్రేణి	$_{39}Y$	నుండి	$_{48}Cd$ — 4d శ్రేణి
మూడవ శ్రేణి	$_{57}La$	నుండి	$_{80}Hg$ — 5d శ్రేణి
నాల్గవ శ్రేణి	$_{89}Ac$	నుండి	$_{104}Ku$ $_{105}Hn$ — 6d శ్రేణి

6d శ్రేణి అసంపూర్ణంగా వుంది. దీనిలోని కొన్ని మూలకాలను ఇంకా తయారుచేయవలసి వుంది.

14.3 కొన్ని భౌతిక లక్షణాలు

ఈ మూలకాలలో ns^2 ఎలక్ట్రానుల సమక్షంలో భేదపరచే ఎలక్ట్రాన్ (n-1)d ఆర్బిటాళ్లలో ప్రవేశిస్తుంది. ఈ కారణంగా ఈ మూలకాలను d- బ్లాక్ మూలకాలు అంటారు. ఈ మూలకాలు అన్నీ ఒకదానితో ఒకటి భౌతిక, రసాయన ధర్మాలలో పోలికలు కలిగి వున్నాయి. జింక్ గ్రూపు మూలకాలు (n-1) d^{10} ns^2 ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం కలిగి వుండి, మిగతా మూలకాల నుంచి ధర్మాలలో కొంత భేదాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. బాహ్య కర్పరంలో ఒకటి లేదా రెండు ఎలక్ట్రాన్‌లు వుండడం వలన అన్ని పరివర్తన మూలకాలు లోహాలుగా వున్నాయి. ఇవి దృఢంగా వుండి, తీగ సాగు ధర్మం, రేకుసాగు ధర్మం ప్రదర్శిస్తాయి. ఇవి చక్కటి విద్యుత్ వాహకాలు. ఈ మూలకాలు మూడు రకాల స్ఫటిక నిర్మాణాలు కలిగి వున్నాయి. ఇవి :

1. ఫలక కేంద్రిత ఘన నిర్మాణం (Face centred cubic FCC)
2. షడ్భుజ సన్నిహిత నిర్మాణం (Hexagonal close packing HCP)
3. అంతః కేంద్రిత ఘన నిర్మాణం (Body centred cubic BCC)

పరివర్తన మూలకాలు పాక్షికంగా నిండిన (n-1)d ఆర్బిటాళ్ళను కలిగి వుండి s, p బ్లాక్ మూలకాల కంటె అధిక ద్రవీభవన, భాష్పీభవన స్థానాలను కలిగి వున్నాయి. Zn, Cd, Hg సంపూర్ణంగా నిండిన ఆర్బిటాళ్ళను కలిగి ఉండడం ద్వారా సాపేక్షంగా తక్కువ, ద్రవీభవన, భాష్పీభవన స్థానాలను కలిగి వున్నాయి. ఈ మూడు పరివర్తన శ్రేణులలోని ద్రవీభవన, భాష్పీభవన స్థానాల విలువలలో ఒక నిర్దిష్టమైన క్రమం లేకపోయినప్పటికీ, ప్రతి శ్రేణిలోని మధ్యస్థంగా వున్న మూలకాలు అత్యధిక ద్రవీభవన భాష్పీభవన స్థానాలను కలిగి వున్నాయి.

పట్టిక 14.1 పరమాణు కోవెలెంట్ (సమయోజనీయ) వ్యాసార్ధాలు

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
1.74	1.44	1.32	1.22	1.17	1.17	1.17	1.16	1.15	1.17	1.25	1.25
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
1.91	1.91	1.62	1.45	1.34	-	1.24	1.25	1.28	1.34	1.41	1.5
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
1.98	1.69	1.44	1.34	1.30	1.28	1.26	1.26	1.29	1.34	1.44	1.55

మొదటి శ్రేణి పరివర్తన మూలకాల పరమాణు వ్యాసార్ధాలు, పట్టిక 14.1లో యివ్వబడ్డాయి. ఈ విలువలు ప్రథమంగా Sc నుండి V వరకు తగ్గి, Cr నుండి Ni వరకు దాదాపు సమానంగా వున్నట్టు పట్టిక నుండి తెలుస్తుంది. ప్రభావిత కేంద్ర విద్యుత్ ఆవేశం పెరగడం వలన ఎలక్ట్రాన్ మేఘం కేంద్రకానికి దగ్గరగా ఆకర్షించబడి

BRAOU

Sc నుండి V వరకు వ్యాసార్థం తగ్గుతుంది. ఎలక్ట్రాన్‌లు 3d ఆర్బిటాళ్లలో ప్రవేశించడం వలన పై ప్రభావం వున్నప్పటికీ యవనిక ప్రభావం పెరగడం వలన Cr నుండి Ni వరకు వ్యాసార్థంలో చెప్పుకోదగిన మార్పు ఉండదు. Cu, Zn మూలకాలలో 3d ఆర్బిటాళ్లు పూర్తిగా నిండి వుండడం వలన యీ మూలకాల వ్యాసార్థంలో కొద్ది అభివృద్ధి మాత్రమే కనబడుతుంది. d- బ్లాక్ మొదటి గ్రూపులో Sc-Y-La పరమాణు వ్యాసార్థం వూహించిన విధంగా పెరిగింది. కాని తరువాత గ్రూపులో మొదటి రెండు మూలకాల వ్యాసార్ధాలలో మార్పు 0.1 to 0.2 వుండగా, రెండు మూడు మూలకాల మధ్య వ్యత్యాసం చాలా తక్కువగా వుంది. వ్యాసార్ధాలు సుమారుగా స్థిరంగా వున్నాయి. దీనికి కారణం లాంథనైడ్ ప్రభావం. ఈ లాంథనైడు ప్రభావం కుడివైపుకు పోయిన కొద్దీ తగ్గిపోవడం వలన d- బ్లాక్ మూలకాల వ్యాసార్థాలకు పెరుగుదలను తిరిగి చూపిస్తాయి.

మూలకాల ప్రథమ అయనీకరణ శక్తి (పొటెన్షియల్), విలువలు, s, p బ్లాక్ మూలకాల విలువలకు మధ్యస్థంగా వుంటాయి. (పట్టిక 14.2).

పట్టిక 14.2 ప్రథమ అయనీకరణ శక్తి KJ mol^{-1} (పొటెన్షియల్) విలువలు

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
590	631	656	650	652	717	762	758	736	745	906	579
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
546	916	674	664	685	703	711	720	804	731	876	558
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
503	541	760	770	770	759	840	900	870	889	1007	589

చేరవలసే ఎలక్ట్రాన్ (n-1) d స్థాయిలో ప్రవేశించడం కారణంగా కేంద్రకం ఆకర్షణ నుండి చివరి n s ఎలక్ట్రాన్‌లకు పరిరక్షణ లభిస్తుంది ఈ కారణంగా అయనీకరణ శక్తి విలువలు ఒక పీరియడ్‌లో (ఒక శ్రేణిలో) ఎడమ నుండి కుడి వైపుకు పోయినప్పుడు నెమ్మదిగా వృద్ధి చెందుతాయి. Zn యొక్క ప్రథమ అయనీకరణ శక్తి విలువ అధికంగా వుండడానికి కారణం దీనిలో పూర్తిగా నిండిన d, s ఆర్బిటాళ్ళు వుండడం అని గ్రహించవచ్చు. ఈ విన్యాసం, పరమాణువులకు అధిక స్థిరత్వాన్ని సమకూర్చుతుంది. ద్వితీయ అయనీకరణ శక్తి విలువలు పరమాణు సంఖ్య పెరిగే కొద్దీ పెరుగుతాయి. Cr, Cu మూలకాల ద్వితీయ అయనీకరణ శక్తులు వాటి దగ్గర మూలకాల విలువల కంటె అధికంగా వున్నాయి. Cr^+, Cu^+ అయాన్లు $3d^5$, $3d^{10}$ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసాలు కలిగి ఉండటం కారణంగా అధిక స్థిరత్వాన్ని కలిగివున్నాయి.

పరివర్తన మూలకాలు కింద పేర్కొన్న లాక్షణిక ధర్మాలను ప్రదర్శిస్తాయి.

1. మూలకాలు వాటి వివిధ ఆక్సీకరణ స్థితులలో సమ్మేళనాలను ఏర్పరచడం.
2. వివిధ రంగులలో సమ్మేళనాలను ఏర్పరచడం.
3. సమ్మేళనాలు పారా మాగ్నటిక్ ధర్మాన్ని ప్రదర్శించడం.
4. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను ఏర్పరచడం.
5. మిశ్రమ లోహాలను విస్తృతంగా ఏర్పరచడం.
6. లోహాలు, వాటి సమ్మేళనాలు ఉత్ప్రేరకాలుగా పనిచేయడం.

BRAOU

14.4 ఆక్సిడేషన్ స్థితులు

పరివర్తన మూలకాలు వివిధ ఆక్సిడేషన్ స్థితులను ప్రదర్శిస్తాయి. వేలెన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌లు దాదాపు సమాన శక్తి గల (n-1) d లేదా ns ఆర్బిటాల్లలో ప్రవేశించకలగడమే దీనికి కారణం. సాధారణ సమ్మేళనాలను ఏర్పరచడంలో ఇవి ns ఎలక్ట్రాన్‌లను ఉపయోగిస్తాయి.

ఈ కారణంగా ఆక్సిడేషన్ స్థితి +2 యీ మూలకాలు యీ సమ్మేళనాలలో చూపుతాయి. ఇది కనిష్ట ఆక్సిడేషన్ స్థితి. ns, (n-1)d ఆర్బిటాల్లలోని ఎలక్ట్రాన్‌లను కోల్పోవడం ద్వారా అధిక ఆక్సిడేషన్ స్థితులను మూలకాలు ప్రదర్శిస్తాయి. Mn పరమాణువు భూస్థాయి ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం [Ar] $3d^5$ ns^2 గా ఉంది. ఇది II, III, IV, V, VI, VII ఆక్సిడేషన్ స్థితులను ప్రదర్శిస్తుంది. ఆక్సిడేషన్ స్థితి IIలో Mn పరమాణువు 'd' ఆర్బిటాల్లలో వున్న 5 ఎలక్ట్రాన్‌లలో దేనిని ఉపయోగించుకోదు. ఈ కారణంగా ఈ స్థితిలో బంధంలో వుపయోగించుకోని $3d^5$ ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి వుంటుంది. ఇదే కారణంగా

Mn (III) లో $3d^4$ అబంధక ఎలక్ట్రాన్‌లు

Mn (IV) లో $3d^3$ అబంధక ఎలక్ట్రాన్‌లు

Mn (V) లో $3d^2$ అబంధక ఎలక్ట్రాన్‌లు

Mn (VI) లో $3d^1$ అబంధక ఎలక్ట్రాన్‌లు వుంటాయి.

Mn (VII) లో 3d ఆర్బిటాల్‌లో ఎలక్ట్రాన్‌లు లేకపోవటం కారణంగా ఆవర్తన పట్టికలో గ్రూపు VII చెంది వుంటుంది.

ఆక్సిడేషన్ స్థితుల స్థిరత్వం, వాటి క్షయకరణ పొటెన్షియల్ విలువల ద్వారా గ్రహించవచ్చు.

Cu, Ag, Au మూలకాలు +1 ఆక్సిడేషన్ స్థితిని ప్రదర్శిస్తాయి. దీనికి కారణం వీటి స్థిరమైన d^{10} విన్యాసం అని చెప్పుకోవచ్చు. Cu(I), Au(I) లతో పోల్చినప్పుడు Ag(I) ద్రావణం స్థితిలోనూ, ఘన స్థితిలోనూ కూడా అధిక స్థిరత్వాన్ని చూపుతుంది. ఎందుకంటే ఎలక్ట్రాన్‌లను (n-1)d ఆర్బిటాల్ నుండి ns ఆర్బిటాల్‌లోకి పంపడానికి కావలసిన శక్తి $\left[(n-1)\, d^{10} s^0 \text{ to } (n-1)\, d^9 s^1 \right]$ కింది విధంగా వుంది.

Cu(I) . . . . 62.73 కిలో కాలరీలు

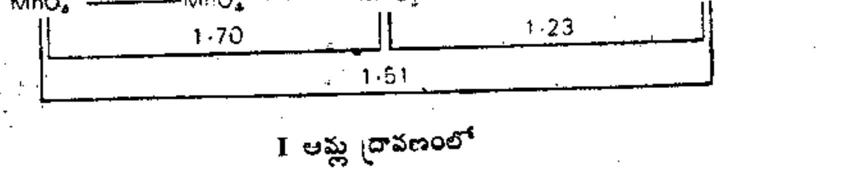
Ag(I) . . . . 112.32 కిలో కాలరీలు

Au(I) . . . . 43.13 కిలో కాలరీలు

BRAOU

Hg(I) మొదట $5d^{10} 6s^1$ విన్యాసాన్ని కలిగి వున్నప్పటికి వాస్తవంగా, అది ద్వి పరమాణు ధన అయాన్‌గా (Hg_2^{2+}) వుంటుంది. దీనిలోగల ప్రతి పరమాణువు తన $6s^1$ ఎలక్ట్రాన్‌ను ఉపయోగించి సమయోజనీయ బంధాన్ని (అంటే M — M) ఏర్పరుస్తుంది. Hg^+ ఏర్పడేటప్పుడు పరమాణువు 6sలోని ఒక ఎలక్ట్రాన్‌ను కోల్పోతుంది. పరివర్తన మూలకాల 4 – 8 వరకు గల సబ్ గ్రూపులో, పైనుండి కిందికి పోయిన కొద్దీ మూలకాల అధిక ఆక్సిడేషన్ స్థితుల స్థిరత్వం సాపేక్షంగా పెరుగుతుంది. మూలకాల క్షయకరణ పొటెన్షియల్ విలువల పరంగా దీన్ని సమర్థించవచ్చు.

I



I ఆమ్ల ద్రావణంలో

పరివర్తన మూలకాల వివిధ ఆక్సీడేషన్ స్థితులను పట్టిక 14.3లో పొందుపరచడం జరిగింది.

పట్టిక 14.3 : పరివర్తన మూలకాల స్థిర ఆక్సీడేషన్ స్థితులు

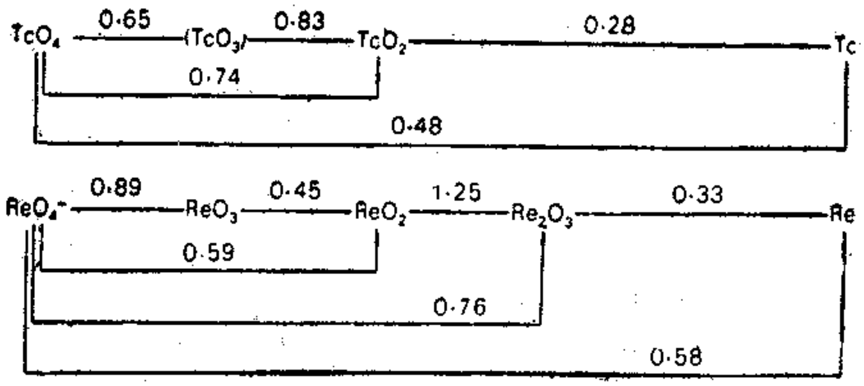
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								1+	
-	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	1+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	2+	3+
-	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	3+	-
-	-	5+	5+	5+	5+	5+	-	-	-
-	-	-	6+	6+	6+	-	-	-	-
-	-	-	-	7+	-	-	-	-	-

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
								1+	
-	-	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
-	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	-	
-	-	5+	5+	5+	5+	-	-	-	-
-	-	-	6+	6+	6+	6+	-	-	-
-	-	-	-	7+	7+	-	-	-	-
-	-	-	-	-	8+	-	-	-	-

La	Hg	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
-	-	-	-	1+	1+	-	-	1+	1+
-	-	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+
-	4+	3+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+
-	-	5+	5+	5+	5+	5+	5+	-	-
-	-	-	6+	6+	6+	6+	6+	-	-
-	-	-	-	7+	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	8+	-	-	-	-

BRAOU

II



II క్షార ద్రావణంలో

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : పరివర్తన మూలకాలు చర ఆక్సీకరణ స్థితులను ఎలా ప్రదర్శిస్తాయి ?

14.5 అయస్కాంత ధర్మాలు

పరివర్తన మూలకాల తటస్థ పరమాణువులలో లేదా వివిధ ఆక్సీకరణ స్థితులలోని అయాన్‌లలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు వుంటాయి. ఇటువంటి పరమాణువుల లేదా అయాన్లను కలిగి వున్న మూలకాలు (లోహాలు) లేదా సమ్మేళనాలు అయస్కాంత క్షేత్రం చేత ఆకర్షింపబడతాయి. దీనిని పారా మాగ్నటిక్ ధర్మం అంటారు. కేవలం జంటగా ఉన్న ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగివున్న పదార్థాలు (మూలకాలు లేదా సమ్మేళనాలు) అయస్కాంత క్షేత్రం చేత వికర్షింపబడతాయి. దీనిని డయా మాగ్నటిక్ ధర్మం అంటారు. ఒక పదార్థం యొక్క పారా మాగ్నటిక్ భ్రామకాన్ని 'μ' తో సూచిస్తారు. దీని విలువ పదార్థంలోని ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య 'n'ను బట్టి మారుతుంది. ఈ విలువను కింది సమీకరణం లెక్క కట్టడానికి వీలవుతుంది.

$$\mu = \sqrt{[n(n+2)]} \text{ B.M.}$$

(B.M. = బోర్ మాగ్నటాన్‌లు)

ఈ సమీకరణం ద్వారా లెక్క కట్టిన 'μ' విలువలు ఎలక్ట్రాన్ భ్రమణం (Electron spin) ఒకటే ఆధారంగా ప్రతిపాదించబడిన కింది సమీకరణం ద్వారా లెక్క కట్టిన విలువలకు సమానంగా వున్నట్లు కనుగొన్నారు.

$$\mu' = \sqrt{[4S(S+1)]} \text{ B.M.}$$

S=ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల మొత్తం భ్రమణం (Total spin) విలువ.

ఒక పరివర్తన లోహ పరమాణువు లేదా అయాన్ యొక్క పారా మాగ్నటిక్ ధర్మం, దాని ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల యొక్క 1) భ్రమణకోణీయ ద్రవ్యవేగం (spin angular momentum)., 2) కక్ష్యియ కోణీయ ద్రవ్యవేగం (orbital angular momentum) పై ఆధారపడి వుంటుంది. కాని ప్రథమ శ్రేణి పరివర్తన లోహ సమ్మేళనాలలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల చలనం మాత్రమే పారా మాగ్నటిక్ ధర్మానికి కారణంగా వుంది. ఎందుకంటే యీ భ్రమణం లోహ అయాన్ చుట్టూ ఉన్న యితర పరమాణువుల, వర్గాల ప్రభావానికి గురి కాదు. కాని కక్ష్యియ గమనం ప్రభావంపై లోహ అయాన్‌ల పరిసరాల (పరమాణువులు లేదా గ్రూపుల) ప్రభావం అధికంగా వుంటుంది. కాబట్టి ఇది చాలా వరకు అణచివేయబడుతుంది లేదా ధ్వంసం చేయబడుతుంది. పారా మాగ్నటిక్ భ్రామకం యీ కారణంగా కొంత తగ్గుతుంది. ఈ కక్ష్యియ చలనం ప్రభావం ధ్వంసం కాబడేది

B R A O U

లేనిది, లోహ అయాన్ యొక్క పరిసరాలు(పరమాణువులు లేదా గ్రూపుల స్వభావం, పరిసరాలతో సహా అయాన యొక్క జ్యామితి) మీద ఆధారపడుతుంది. టెట్రా హెడ్రల్ జ్యామితిలో d^1, d^2, d^6, d^7 విన్యాసాలకు కక్ష్య గమనం ప్రభావం ధ్వంసం చెందుతుంది. కాని d^3, d^4, d^8, d^9 విన్యాసాలకు కక్ష్య గమనం ప్రభావం ధ్వంసం కాదు. కింది పట్టికను (14.4) పరిశీలిస్తే హెచ్చు పరమాణు సంఖ్యలు గల 3d శ్రేణి లోహాలలో Co(II), Ni(II) అయాన్ల అయస్కాంత భ్రామకాలు లెక్కకట్టి గణించిన విలువలతో సమానంగా లేవు అని తెలుస్తుంది.

పట్టిక 14.4 మొదటి శ్రేణి పరివర్తన మూలకాల అయస్కాంత ధర్మాలు

లోహ అయాన్	ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ల సంఖ్య	లెక్క కట్టిన μ విలువ (BM)	ప్రయోగం ద్వారా నిర్ణయించిన μ విలువ (B.M)
Ti^{3+} V^{4+}	1	1.73	1.7 — 1.8
V^{3+} Cr^{4+}	2	2.83	2.8 — 3.1
Cr^{3+} Mn^{4+}	3	3.87	3.7 — 3.9
Cr^{2+} Mn^{3+}	4	4.90	4.8 — 4.9
Mn^{2+} Fe^{3+}	5	5.82	5.7 — 6.0
Co^{2+}	3	3.87	4.3 — 5.2
Ni^{2+}	2	2.83	2.9 — 3.9
Cu^{2+}	1	1.73	1.9 — 2.1

కాబట్టి అయస్కాంత భ్రామకం, భ్రమణం ఒక్కటే (spin only) సూత్రం ద్వారా లెక్కకట్టిన విలువల కంటె ఎక్కువగా వుంటుంది. దీన్ని సరిదిద్దడానికి μ విలువలను కింది సూత్రం ద్వారా లెక్క కడతారు.

$$\mu = g\sqrt{S(S+1) + L(L+1)} \text{ B.M.}$$

లేదా $\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$ B.M.

g = గైరో మాగ్నటిక్ గుణకం

L = కక్ష్య కోణీయ ద్రవ్యవేగ క్వాంటం సంఖ్యల మొత్తం

S = ఎలక్ట్రాన్ స్పిన్ మొత్తం

14.6 రంగు సమ్మేళనాలు

ప్రాతినిధ్య మూలకాల (s, p బ్లాకు మూలకాల) కేటయానులు లేదా హాలైడ్ అయాన్లు రంగులేనివి. పరివర్తన లోహ ఆర్ద్ర అయాన్లు (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}) ఆక్సీ అయాన్లు (CrO_4^{2-}, పసుపు; $Cr_2O_7^{2-}$, ఆరెంజ్; MnO_4^-, ఊదా) సాధారణంగా రంగు అయాన్లుగా వుంటాయి. (n-1)d ఆర్బిటాళ్ళలో n ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్లను కలిగివున్న కేటయానుల రంగులను కింది పట్టికలో చేర్చబడినాయి.

పట్టిక 14.5 ఆర్ద్ర కేటయాన్ల రంగులు

కేటయాన్	ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం	ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు	రంగు
Sc^{3+}, Ti^{4+}, Zn^{2+}	$3d^0$, $3d^{10}$	0	రంగు లేదు
Ti^{3+}	$3d^1$	1	ఊదా రంగు
V^{4+}	$3d^1$	1	నీలం
Cu^{2+}	$3d^9$	1	నీలం
V^{3+}	$3d^2$	2	ఆకుపచ్చ
Ni^{2+}	$3d^8$	2	ఆకుపచ్చ
Cr^{3+}	$3d^3$	3	ముదురు ఆకుపచ్చ
Co^{2+}	$3d^7$	3	లేత ఊదారంగు
V^{2+}	$3d^3$	3	ఊదా రంగు
Mn^{3+}	$3d^4$	4	ఊదా రంగు
Cr^{2+}	$3d^4$	4	నీలం
Fe^{2+}	$3d^6$	4	లేత ఆకుపచ్చ
Mn^{2+}	$3d^5$	5	లేత ఊదారంగు

BRAOU

Sc^{3+}, Ti^{4+} అయాన్‌లలో d ఆర్బిటాళ్లలో ఒంటరి అయాన్‌లు లేకపోవడం వల్లను (d^0) Ag^+, Zn^{2+}, Cu^{2+} అయాన్లలో d^{10} విన్యాసం (జత ఎలక్ట్రాన్‌లు) ఉండటం కారణంగాను అవి రంగు లేకుండా వుండడం పట్టిక ద్వారా గ్రహించవచ్చు. మిగతా లోహ అయాన్లు పాక్షికంగా నిండిన 'd' ఆర్బిటాళ్లను కలిగి ఉండడం వల్ల రంగును కలిగివున్నాయి. పరివర్తన లోహ అయాన్లు కనపరచే రంగులను స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం (Crystal Field Theory CFT) ద్వారా విశదీకరించవచ్చు (భాగం 15 చూడండి).

జలాణువుల చేత ఏర్పడిన ఆక్టాహెడ్రల్ క్షేత్రం (Octahedral Field) సమశక్తి కలిగి ఉన్న అయిదు d ఆర్బిటాళ్లను Δ వ్యత్యాసం గల రెండు (t_{2g}, e_g) వర్గాలుగా విభజిస్తుంది (Δ = స్ఫటిక క్షేత్ర స్థిరీకరణ శక్తి). Δ విలువ పెరిగిన కొద్దీ t_{2g} నుండి e_gకు పోవడానికి ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ శోషించవలసిన శక్తి కూడా పెరుగుతుంది. ఈ కారణంగా రంగు కూడా మారుతుంది. Δ విలువలోని పెరుగుదల కారణంగా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం రంగు ఊదా (violet) నుండి ఎరుపు (red)కు మారుతుంది. కంటికి కనబడే రంగులు ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య పైనే కాకుండా లైగాండుల క్షేత్రబలంపై కూడా ఆధారపడి ఉంటాయి. H_2O, NH_3, CN^- లైగాండులతో ఏర్పడిన Co^{3+} అయాన్ యొక్క ఆక్టహెడ్రల్ సమ్మేళనాలను పరిశీలిస్తే లైగాండుల క్షేత్రబలానికి, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల రంగులకు సంబంధం అర్థం అవుతుంది. ఈ సమ్మేళనాల వర్ణపటాల ఆధారంగా లైగాండుల క్షేత్ర బలాలు కింది విధంగా ఉంటాయని తెలిసింది. $CN^- > NH_3 > H_2O$. ఈ కారణంగానే ఈ అయానులు శోషించే కాంతి (రంగుల) తరంగ దైర్ఘ్యం వ్యతిరేక అనుక్రమంలో $\lambda CN^- < \lambda NH_3 < \lambda H_2O$ వుంటాయి అని తెలిసింది. దీని ఫలితంగా సమ్మేళనం శోషించే కాంతి రంగు ఊదా నుండి ఎరుపు దిశలోను ప్రసారణ చెందిన (transmitted) కాంతి రంగు (అంటే సమ్మేళనం రంగు) పసుపు పచ్చ- ఆకుపచ్చ-నీలి ఆకుపచ్చవైపుగా మారుతుంది. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం రంగును అది ప్రసరణ చేసే కాంతి రంగుగాను, లేదా అది శోషించే కాంతి రంగు యొక్క పూరక రంగు (Complementary Colour)గాను పరిగణిస్తారు. పట్టిక 14.6లో కొన్ని సంశ్లిష్ట అయాన్ల రంగులు ఇవ్వబడ్డాయి.

పట్టిక 14.6 కొన్ని సంశ్లిష్ట అయాన్ల రంగులు

సంశ్లిష్ట అయాన్	శోషించిన కాంతి రంగు	ప్రసరణ చెందిన కాంతి రంగు (సంశ్లిష్ట అయాన్ రంగు)
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	ఆరెంజి	నీలి ఆకుపచ్చ
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	నీలి ఆకుపచ్చ	ఆరెంజి
$[Co(CN_6)_6]^{3+}$	ఊదా	ఆకుపచ్చ పసుపు

సంశ్లిష్ట అయాన్ రంగు ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ ల సంఖ్యపైన, లైగాండుల క్షేత్రబలం పైన మాత్రమే కాక లోహ అయాన్ సమన్వయ సంఖ్య, సంశ్లిష్ట జ్యామితి మీద కూడ ఆధారపడి వుంటుంది. ఒక లోహ అయాన్ సమాన సంఖ్యలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ లను కలిగి వుండి, ఒకే లైగాండ్ తో రెండు రకాల సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను ఏర్పరిస్తే వాటి రంగులు, సంశ్లిష్టాల జ్యామితీల మీద ఆధారపడి వుంటాయి. ఎందుకంటే ఆ సందర్భంలో Δ విలువ, జ్యామితిని బట్టి మారుతుంది. కొన్ని అయాన్లకు Δ విలువలు చాలా తక్కువగా వుండి పరారుణ వర్ణ అవధిలో కాంతిని శోషిస్తాయి. కొన్ని అయాన్ లు Δ విలువ హెచ్చుగా వుండడం కారణంగా అతి నీలలోహిత వర్ణం అవధిలో కాంతిని శోషిస్తాయి. అయితే యీ రెండు సందర్భాలలో కూడా సంశ్లిష్ట అయాన్లు కంటికి కనపడే రంగులను ప్రదర్శించవు.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఏ రకమైన పరివర్తన లోహాలు రంగు ప్రదర్శిస్తాయి ?

14.7 సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను ఏర్పరిచే ప్రవృత్తి

ఈ ప్రవృత్తి s, p బ్లాక్ లోహాల కంటె d- బ్లాకు (పరివర్తన లోహాలు) లోహాలలో ఎక్కువగా కనిపిస్తుంది. ఎందుకంటే పరివర్తన లోహాలు వివిధ ఆక్సిడేషన్ స్థితులలో ఖాళీ 'd' ఆర్బిటాళ్లను కలిగి వుంటాయి. అంతేకాక యీ లోహ అయాన్లు NH_3, H_2O వంటి తటస్థ అణువులను, CN^-, Cl^-, OH^- వంటి ఋణ అయాన్లను లైగాండులుగా చేసుకొని, వాటిలోని ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను స్వీకరించి, సుస్థిర సంశ్లిష్ట అయాన్లను ఏర్పరుస్తారు. కాబట్టి యీ ప్రవృత్తికి కింది కారణాలను పేర్కొనవచ్చు.

1. పరివర్తన లోహ అయానులు అధిక ఆక్సిడేషన్ స్థితులలో తక్కువ పరిమాణం (అయాను వ్యాసార్ధం) కలిగి ఉంటాయి: అంటే సాపేక్షంగా చిన్న పరమాణువులను కలిగి ఉంటాయి. ఈ కారణంగా అయానిక పొటెన్షియల్ విలువల్కు e^2/r పెరుగుతాయి.

2. ఈ అయాన్లు తక్కువ శక్తి గల (n-1)d ఆర్బిటాళ్ళు కలిగి ఉండటం ద్వారా ఎలక్ట్రాన్ జంటదాతలైన క్షారధర్మం గల లైగాండుల నుండి ఎలక్ట్రాన్ జంటను సులువుగా స్వీకరిస్తాయి.

3. మొదటి పరివర్తన శ్రేణి అయానులు 2, 4, 6 సమన్వయ సంఖ్యలను, రెండవ, మూడవ శ్రేణి మూలకాలు 7, 8, 9 సమన్వయ సంఖ్యలను ప్రదర్శిస్తాయి.

4. మొదటి శ్రేణి అయానులు N, O పరమాణువులు గల లైగాండులతోనూ, రెండవ, మూడవ శ్రేణి మూలకాలు P, As, S పరమాణువులు గల లైగాండులతోనూ సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరుస్తాయి.

BRAOU

14.8 ఉత్ప్రేరక ధర్మాలు చూపే సమ్మేళనాలు

పరివర్తన లోహాలు, వాటి అయాన్లు ఎక్కువ ఉపరితల వైశాల్యం (Surface area), ఖాళీ ఆర్బిటాళ్ళు కలిగి ఉండటం వలన ఉత్ప్రేరక ధర్మాలను ప్రదర్శిస్తాయి. ఉదాహరణకు, వెనెడియం పెంటాక్సైడ్ లేదా అమ్మోనియం పెంటా వెనడేట్‌ను స్పర్శ పద్ధతిలో (Contact process) సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం తయారీలో వాడతారు. సూక్ష్మ విభజన చేయబడిన నికెల్ లోహాన్ని హైడ్రోకార్బన్ నూనెల హైడ్రోజనీకరణంలోను, CO, H_2O మిశ్రమం నుండి CO_2, H_2 మిశ్రమం తయారీలోనూ వాడతారు. గాలి సమక్షంలో SO_2ను SO_3గా ఆక్సీకరణం చెందించడంలోను, అమోనియాను NOగా మార్చే చర్యలోను ప్లాటినం లోహాన్ని ఉత్ప్రేరకంగా వాడతారు. హేబర్ పద్ధతిలో అమ్మోనియా తయారీలో ఇనుమును ఉత్ప్రేరకంగాను, Moను కొన్ని చర్యలలో ప్రమోటర్‌గాను వాడతారు.

14.9 మిశ్ర లోహాలను ఏర్పరచడం

Cu, Ni, Mo, W లోహాలు దాదాపు సమాన పరమాణు వ్యాసార్థాలు, ఒకే విధమైన స్ఫటిక నిర్మాణం, యించుమించు సమాన ఋణవిద్యుదాత్మకతలు, సమాన సంఖ్యలో వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌లు కలిగి ఉండడం కారణంగా ఘన ద్రావణాలను (solic solutions) ఏర్పరుస్తాయి. తక్కువ పరమాణు వ్యాసార్థం గల H, B, C, N అలోహాలు, పరివర్తన లోహాలతో కలిసి స్థిర నిష్పత్తి లేని అల్పాంతరాళ సమ్మేళనాలను ఏర్పరుస్తాయి. కాబట్టి పరివర్తన లోహాలు మిశ్రమ లోహాలను సులువుగా ఏర్పరుస్తాయి.

14.10 సారాంశం

d- బ్లాక్ మూలకాలనే పరివర్తన మూలకాలంటారు. ఈ భాగంలో ఈ మూలకాల భౌతిక ధర్మాలైన అయనీకరణ శక్మాలు, ద్రవీభవన స్థానాలు మరియు బాష్పీభవన స్థానాల గురించి వర్ణించబడినది. వాటి బాహ్య ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసాలు $(n-1)\,d^1\,ns^{1-2}$ నుండి $(n-1)\,d^{10}\,ns^{1-2}$ వరకు మారుతాయి.

ఈ మూలకాల అభిలక్షణీయ ధర్మాలైన, a) వర ఆక్సీకరణ స్థితులు, b) పరాయస్కాంత స్వభావం, c) రంగు, d) సంశ్లిష్టాల నేర్పరచే స్వభావం, e) ఉత్ప్రేరక స్వభావం మరియు f) లోహ మిశ్రమాల నేర్పరచుట వివరించబడినవి. పరివర్తన మూలకాలన్నియు లోహాలే.

14.11 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. క్రింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. కాపర్ దాని పక్క మూలకాల కంటె అధిక క్షయీకరణ స్వభావం చూపుతుంది. ఎందుకు?
2. పరివర్తన లోహ మూలకాల ధర్మాల మీద లాంథనైడ్ కంట్రాక్షన్ యొక్క ప్రభావాన్ని వివరించండి.

II. క్రింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. క్రోమస్, ఫెర్రస్ అయాన్ల క్షయీకరణ పొటెన్షియల్ కంటే మాంగనీస్ క్షయీకరణ పొటెన్షియల్ ఎక్కువ ఋణ విలువ కలిగి ఉంది. కారణాలు వర్ణించండి.
2. ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసపరంగా పరివర్తన మూలకాల ఆక్సిడేషన్ స్థితులను అయస్కాంత ధర్మాలను వివరించండి.

3. a) మొదటి శ్రేణి పరివర్తన మూలకాల త్రిసంయోజక అయానిక వ్యాసార్థాలు, అయనీకరణ శక్తులలో తీరుతెన్నులను చర్చించండి.

b) పరివర్తన మూలకాల ధర్మాలలోని సామ్యాలను చర్చించండి.

14.12 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. s, d- రెండు ఉపకర్పరాల ఎలక్ట్రాన్‌లు పాల్గొనడం వల్ల పరివర్తన లోహాలు చర ఆక్సీకరణ స్థితులను ప్రదర్శించ గలుగుతాయి.

2. d- ఉప కర్పరంలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి ఉన్న పరివర్తన లోహ అయాన్‌లు రంగును ప్రదర్శిస్తాయి.

భాగం – 15 : పరివర్తన లోహాల సంశ్లిష్టాలు

విషయక్రమం

15.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
15.2 పరిచయం
15.3 సమన్వయ సమ్మేళనాల నామకరణం
15.4 సమన్వయ సమయోజనీయ బంధ సిద్ధాంతాలు
15.5 సమన్వయ సమ్మేళనాలలో అణు సాదృశ్యం
15.6 సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వం
15.7 ద్రావణాలలో సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వాన్ని ప్రభావితం చేసే అంశాలు
15.8 విశ్లేషణ రసాయన శాస్త్రంలో సమన్వయ సమ్మేళనాల ఉపయోగాలు
15.9 సారాంశం
15.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
15.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

15.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు ఏర్పడటంలో గల ముఖ్యమైన అంశాలను వివరించడం.

ఈ భాగము అధ్యయనం చేసిన తరవాత గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు :

- సమ్మేళనాలలో కలిసే ముఖ్య పదాల వివరణ.
- సమన్వయ సమ్మేళనాల నామకరణంలో పాటించాల్సిన సూత్రాలను ఉదాహరణలతో విశదీకరణ.
- లోహ–లైగాండ్ బంధ స్వభావాన్ని వివరించే సిద్ధాంతాల మరియు సమన్వయ సమ్మేళనాలలో అణు సాదృశ్యం గూర్చిన వివరణ.
- సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల స్థిరత్వం వాటి స్థైర్య స్థిరాంకాన్ని ప్రభావితం చేసే అంశాలు
- విశ్లేషణ రసాయన శాస్త్రంలో సమన్వయ సమ్మేళనాల ఉపయోగాలు.

BRAOU

15.2 పరిచయం

a) యుగ్మ లవణాలు (Double Salts) : రెండు లవణ ద్రావణాలను స్టాయిషియో మెట్రిక్ నిష్పత్తిలో కలిపి, కొంత ద్రావణాన్ని బాష్పీభవనం చెందించి చల్లార్చినప్పుడు స్ఫటికాకృతిలో ఘన పదార్థం ఏర్పడుతుంది. దీని యుగ్మ లవణం అంటారు. ఈ యుగ్మ లవణాన్ని నీటిలో కరిగించినప్పుడు అది వాటి అయాన్‌లుగా విడివడి, అవి స్వతంత్ర ప్రతిపత్తి గల ధర్మాలను కలిగి ఉంటాయి. ఆ అయాన్‌లను గుణాత్మక, పరిమాణాత్మక విధానాల ద్వారా కనుగొనవచ్చు.

ఉదాహరణ:

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\text{ఇగిర్చినపుడు}} K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$$

(స్ఫటిక ఘన పదార్థం)

$$2K^+ + 2Al^{+3} + 3SO_4^{-2} \xleftarrow{\text{కరిగించినపుడు}} \text{యుగ్మ లవణం}$$

b) సమన్వయ సమ్మేళనాలు (Coordination Complexes) : వీటిని యుగ్మ లవణాల మాదిరిగానే తయారు చేసి, ద్రావితం కావించినప్పుడు ఏర్పడిన అయాన్‌లు కొన్ని వాటి ప్రత్యేకతను (Identity) కోల్పోయి, విభిన్న ధర్మాలను ప్రదర్శిస్తూ, గుణాత్మక పరీక్షల నివ్వకుండా ఉంటాయి.

ఉదాహరణ

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow \underset{\text{సంశ్లిష్ట పదార్థం}}{K_4[Fe(CN)_6]} \xrightarrow[\text{చేసినపుడు}]{\text{ద్రావితం}} 2K^+ + [(Fe(CN)_6]^{-4}$$

ఈ సంశ్లిష్ట పదార్థాలు సంశ్లిష్ట ఆనయాన్‌గానో $[(Fe(CN)_6]^{-4}$, సంశ్లిష్ట కాటయాన్‌గానో $[Cu(NH_3)_6]^{+2}$, అయాన్లు ఉండని తటస్థ (neutral) పదార్థంగానో $Ni(DMG)_2$ (DMG : డై మిథైల్ గ్లై ఆక్సైమ్) ఉండవచ్చు.

లోహ అయాన్ (వివిధ ఆక్సీకరణ సంఖ్యలలో 0, 1, 2 ... n) లైగాండ్‌లతో రసాయన బంధం ద్వారా బంధించబడడం వలన ఏర్పడిన వాటిని 'సంశ్లిష్ట పదార్థం' అని నిర్వచించవచ్చు.

c) లైగాండ్ (Ligand) : బంధ ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి యుండి, వీటిని లోహ అయానుకు దానం చేసే ప్రవృత్తి కలిగి ఉన్న పరమాణువులను లేదా సమూహాలను 'లైగాండ్' అంటారు. ఇవి తటస్థ సమూహాలు కావచ్చు. ఉదా : NH_3, H_2O, en, Py (en = ఎథిలీన్ డై ఎమీన్, Py = పిరిడిన్) అయానిక్ సమూహాలైన కావచ్చు. కాటయానిక్ లైగాండ్స్, ఉదా : NH_2^-; NH_3^+; NO^+; ఆనయానిక్ లైగాండ్స్, ఉదా : CN^-; OH^-; F^-;

d) సమన్వయ సంఖ్య (Co-ordination number) : సమన్వయ పరిధిలో కేంద్రలోహ అయాను చుట్టూ ఉన్న లైగాండ్‌ల (ఏక దంతాత్మక, monodentate) సంఖ్యను సమన్వయ సంఖ్య అనవచ్చు. (నిర్దిష్ట సమన్వయ సంఖ్యలు కలిగిన సమన్వయ సమ్మేళనాలు నిర్దిష్ట విన్యాసాలను, ఆకృతులను కలిగి ఉంటాయి).

e) కీలేట్ (Chelate) : బహుదంతాత్మక (Polydentate) ప్రవృత్తి కలిగి ఉన్న లైగాండ్ కేంద్ర లోహ అయాన్‌తో ఒకటి కంటె ఎక్కువ బంధాలను ఏర్పరిచినపుడు వలయాకృతి (ring) పదార్థమేర్పడుతుంది. దీనిని కీలేట్ అంటారు.

అంబిడెంటేట్ లైగాండ్‌లు (Ambidentate Ligands)

లైగాండ్ నందు రెండు కంటె ఎక్కువ ఎలక్ట్రాన్ దాత పరమాణువులు ఉన్నప్పుడు కేంద్రలోహ అయానుతో యీ పరమాణువులు వేర్వేరుగా బంధాలను ఏర్పరుస్తాయి. అట్లాంటి వాటిని అంబిడెంటేట్ లైగాండ్‌లు అంటారు.

ఉదా : CN^- లైగాండ్‌లో C లేదా N కేంద్రలోహ అయాన్‌తో బంధాలను ఏర్పరచ వీలుంది.

M — CN లేదా M — NC

M — CNS లేదా M — SNC

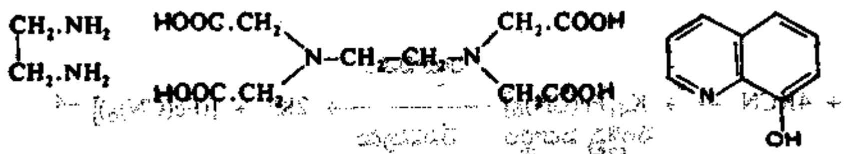
f) లైగాండ్‌ల వర్గీకరణ (Classification of Ligands) : లైగాండ్ అణువులలో దాత పరమాణువుల సంఖ్యను బట్టి లైగాండ్‌లను రెండు గ్రూపులుగా విభజించవచ్చు.

i. ఏకదంతాత్మక లైగాండ్‌లు (Monodentate ligands) : లైగాండ్‌లో ఒకటి లేదా అంతకంటె ఎక్కువ దాత పరమాణువులున్నప్పటికీ ఒక ఒంటరి బంధ ఎలక్ట్రాన్‌లను మాత్రమే దానం (donate) చేస్తుంది.

ఉదా : NH_3, Cl^-, CN^-, CO ఇట్లాంటి వాటిని ఏకదంతాత్మక లైగాండ్‌లు అంటారు.

B R A O U

ii. బహు దంతాత్మక లైగాండ్ లు (Polydentate ligands) : లైగాండ్ లో ఒకటి కంటె ఎక్కువ దాత పరమాణువులుండి, కేంద్రలోహ అయానుతో ఒకటి కంటె ఎక్కువ బంధాలను ఏర్పరచే సమూహాలను బహు దంతాత్మక లైగాండ్ లు అంటారు.



1 2 3

పటం 15.1

ఉదా : 1. ఇథిలీన్ డై అమైన్ (en)

2. ఇథిలీన్ డై అమైన్ టెట్రా ఎసిటిక్ ఆమ్లం (EDTA)

3. 8-హైడ్రాక్సి క్వినోలిన్

iii. వారధి లైగాండ్ లు (Bridge ligands) : ఏకదంతాత్మక లైగాండ్ లోని దాత పరమాణువు ఒకటి కంటె ఎక్కువ ఒంటరి జత ఎలక్ట్రానులను కలిగి వుండి రెండు వేర్వేరు కేంద్రలోహ అయానులతో బంధాలను ఏర్పరచినట్లయితే అటువంటి లైగాండ్ ను వారధి లైగాండ్ లు (Bridge Ligands) అని వాటి ద్వారా ఏర్పడిన సంశ్లిష్టాలను 'వారధి సంశ్లిష్టాలు' అని అంటారు.

ఉదా : :OH F: :NH2

హైడ్రాక్సి ఫ్లోరో ఎమైన్

15.3 సమన్వయ సమ్మేళనాల నామకరణం

మొట్టమొదట ఆల్ఫ్రెడ్ వెర్నర్ అనే శాస్త్రవేత్త సమన్వయ సమ్మేళనాలకు నామకరణం చేయడం ప్రారంభించాడు. అంతర్జాతీయ రసాయన శాస్త్ర సంఘం (IUPAC) ఆమోదించిన కొన్ని ప్రాథమిక సూత్రాలను, తరవాత ప్రతిపాదించబడిన మరికొన్ని ఇతర సూత్రాలను జతపరిచి కింద చూపడమైంది.

1. మనం సాధారణంగా లవణాలకు పేరు పెట్టడంలో అనుసరించే పద్ధతిని సమన్వయ సమ్మేళనాల్లో కూడ అనుసరిస్తాం. ముందు కేటయాన్ పేరు, తర్వాత ఏనయాన్ పేరు రాస్తారు.

ఉదా : నికెల్ (II) కార్బొనైల్ (తటస్థ)

డైక్లోరో డై అమీన్ ప్లాటినమ్ (II) (తటస్థ)

హెక్సామీన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్ (కేటయానిక్)

పొటాషియం హెక్సా సయనో ఫెర్రేట్ (ఏనయానిక్)

2. సమన్వయ సమూహాలను (లైగాండ్ లను) ఋణ లైగాండ్ లు, తటస్థ లైగాండ్ లు, ధన లైగాండ్ లు అనే వరస క్రమంలో పేర్కొనాలి.

ఉదా : $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ డై క్లోరో డై అమైన్ ప్లాటినం (II)

ఋణ లైగాండ్‌లను 'ఓ' ('O') అనే అక్షరాంతంతో రాస్తారు. ఉదాహరణకు, Cl^- (క్లోరో), NO_2^- (నైట్రో), $C_2O_4^{-2}$ (ఆక్సలేటో), CN^- (సయనో), OH^- (హైడ్రాక్సో) మొదలైనవి. తటస్థ లైగాండ్‌లకు ఎటువంటి అక్షరాంతం ఉండదు. అమ్మోనియా (NH_3), జలాణువులు (H_2O) ఇందుకు మినహాయింపుగా ఉన్నాయి.

$NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$	ఇథిలీన్ డై అమైన్
$(C_6H_5)_3P$	ట్రై ఫినైల్ ఫాస్ఫైన్
NH_3	అమ్మైన్
H_2O	ఏక్వో

ధన లైగాండ్‌లను- 'ఇయమ్' (ium) అనే అక్షర సముదాయాంతంగా రాస్తారు.
ఉదా. $NH_2 - NH_3^+$ హైడ్రజీనియం, NO^+ నైట్రోసిలియం.

3. సమన్వయ కూటమిలో ఒక ప్రాగ్రతి గల లైగాండ్‌లు ఒకటికి పొంది ఉన్నప్పుడు వాటిని ఇంగ్లీషు అక్షర క్రమానుసారం రాస్తారు. ఏక దంతాత్మక లైగాండ్‌లు ఒకటి కంటె ఎక్కువగా ఉన్నట్లయితే ఆ లైగాండ్‌ల సంఖ్యను డై, ట్రై, టెట్రా మొదలైన గ్రీకు పూర్వ లగ్నాలతో (Prefixes) సూచిస్తారు. బహు దంతాత్మక లైగాండ్‌లను బిస్, ట్రిస్, టెట్రాకిస్ మొదలైన పూర్వ లగ్నాలు వ్రాసి, లైగాండ్‌ల పేర్లను తర్వాత కుండలీకరణాల (Parenthesis)లో రాస్తారు.

ఉదా : $[Co(en)_3]^{+3}$ ట్రిస్ ఇథిలీన్ డై అమైన్ కోబాల్ట్ (III) అయాన్

4. కేంద్రలోహ అయాన్ ఆక్సీడేషన్ స్థితిని ఆ లైగాండ్ పేరు తర్వాత వెంటనే కుండలీకరణంలో రోమన్ సంఖ్యల పరంగా సూచిస్తారు.

5. సంశ్లిష్ట ధనాత్మక అయాన్‌లకు, తటస్థ అణువులకు ఎటువంటి ప్రత్యేక నామాంతం లేదు. కాని సంశ్లిష్ట ఋణ అయాన్‌లను మాత్రం- 'ఏట్' (ate) అనే అక్షర సముదాయాంతంగా రాస్తారు.

6. సమన్వయ సమ్మేళనంలో ఒకటికి మించి లోహ అయాన్‌లున్న పక్షంలో దానిని బహుకేంద్రక (Polynuclear) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం అంటారు. ఇలాంటి సమ్మేళనాలలో రెండు కేంద్రకాలను కలిపే సమూహాల (bridged groups) పేర్లకు ముందు 'μ' (మ్యూ) అనే గ్రీకు అక్షరం రాసి దానిముందు, వెనక 'హైఫెన్స్' (hyphens) ఉంచుతారు.

7. కొన్ని లైగాండ్‌లు వాటిలోని రెండు దాత పరమాణువుల పరంగా రెండు విధాలా లోహ అయాన్‌తో సహలగ్నమవుతాయి. ఇటువంటి వాటిని ఈ క్రింది విధంగా పేర్కొంటారు.

M — SCN	థయోసైనేటో — S
M — NCS	థయో ఐసో సైనేటో — N

ఇదే విధంగా NO_2^- అయాన్ కూడా రెండు విధాలుగా సమన్వయమవుతుంది. 'N' ద్వారా సమన్వయమైనపుడు లైగాండ్‌ను 'నైట్రో' —N అని, 'O' ద్వారా అయితే 'నైట్రిటో' —O అని పిలుస్తారు.

8. సమన్వయ సమ్మేళనాలు ధృవణ భ్రమణత (Optical activity)లను ప్రదర్శించే పక్షంలో వాటి పేర్ల ముందు 'd' (dextro), '*l*' (laevo) అనే సంకేతాక్షరాలను ఉంచుతారు. క్షేత్ర సాదృశ్యం (geometrical isomerism) ప్రదర్శించే సమ్మేళనాలలో వాటి పేర్ల ముందు సిస్, ట్రాన్స్ అనే సంకేతాలను రాస్తారు. పై నియమాలను క్రింది సమ్మేళనాల పేర్లను రాయడంలో ఏ విధంగా పాటిస్తారో చూద్దాం.

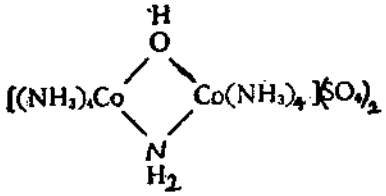
BRAOU

i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ హెక్సామిన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్

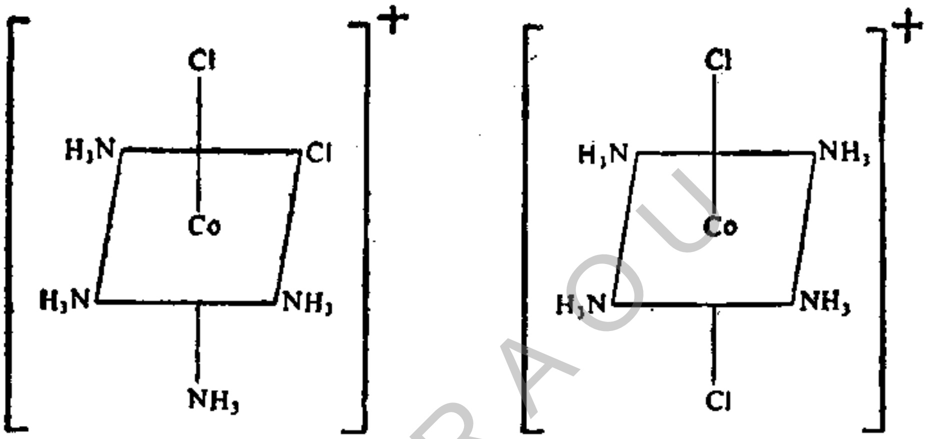
ii) $[Co(en)_3]Cl_3$ ట్రిస్ ఇథిలిన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్

iii) $K_4[Fe(CN)_6]$ పొటాషియం హెక్సా సైనో ఫెర్రేట్ (II)

iv)



పటం 15.2 μ—ఎమిడో—μ—హైడ్రాక్సో ఆక్టమిన్ కోబాల్ట్ (III) సల్ఫేట్



సిస్ డైక్లోరో టెట్రా ఎమిన్ కోబాల్ట్ (III)

ట్రాన్స్ డైక్లోరో టెట్రా ఎమిన్ కోబాల్ట్ (III)

పటం 15.3

BRAOU

15.4 సమన్వయ సమయోజనీయ బంధ సిద్ధాంతాలు

సమన్వయ సమ్మేళనాలు అనేకంగా ఉండటం చేత ఇదమిద్ధంగా ఇదే మొట్టమొదటి సమన్వయ సమ్మేళనమని చెప్పలేం. కాని ప్రషియన్ బ్లూ పొటాషియం ఫెర్రో సైనైడ్, ల్యూటియో కోబాల్ట్ క్లోరైడ్ అనే పదార్థాలను మొట్టమొదటి సమన్వయ సమ్మేళనాలని పరిగణించారు. క్రీ.శ. 1798లో టాసర్ట్ శాస్త్రజ్ఞుడు జరిపిన పరిశోధనలను ఈ సమన్వయ సమ్మేళనాల శాస్త్రానికి నాందిగా భావించవచ్చు. ఇతను కోబాల్ట్ క్లోరైడ్, అమ్మోనియా ద్రావణాల మిశ్రమాన్ని రసాయనిక చర్యకు గురిచేసి, $CoCl_3 . 6NH_3$ సంఘటనంతో ఆరెంజ్ రంగున్న స్ఫటికాలను వేరు పరిచినాడు. స్థిరమైన రెండు ప్రత్యేక సమ్మేళనాలు కలిసి అనుఘటకాల ధర్మాలకు భిన్నంగా నూతన ధర్మాలను ప్రదర్శించే ఒక విశిష్ట సమ్మేళనంగా ఏర్పడటం టాసర్ట్‌కు ఆశ్చర్యాన్ని కల్గించింది. అదే కాలంలో ఇట్లాంటి మరికొన్ని సమ్మేళనాలను శాస్త్రజ్ఞులు కనుక్కొన్నారు. మొదట్లో ఆమోదయోగ్యంగా ఉన్న రసాయన సిద్ధాంతాలేవీ ఈ సమన్వయ సమ్మేళనాల ఉత్పత్తిని, ధర్మాలను ఖచ్చితంగా వివరించలేక పోయినాయి.

అందుకె ఎన్నో సిద్ధాంతాలు ఈ సమ్మేళనాల ధర్మాలను వివరించడానికి ఉద్భవించాయి. అందులో చాలా వరకు సరియైన వివరణను ఇవ్వనందున నిరాకరించబడ్డాయి.

సాధారణంగా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాన్ని లోహ లవణాన్ని NH_3, CN^-, NO_2^-, SCN^-, Cl^- లాంటి సమూహాల లేదా లైగాండ్ ల (ligands) చేత రసాయన చర్య జరిపించడం ద్వారా తయారుచేస్తారు.

కోబాల్ట్ క్లోరైడ్, అమ్మోనియాల చర్యవల్ల అనేక సమ్మేళనాలు ఏర్పడినాయి. అవి వాటి రంగులలోను, ధర్మాలలోను వైవిధ్యాన్ని కలిగి ఉన్నాయి. ఆ సమ్మేళనాలకు ఆయా రంగులను బట్టి పేర్లు పెట్టడం జరిగింది. వాటిని పట్టిక 15.1లో చూపడమైంది.

పట్టిక 15.1 కోబాల్ట్–అమోనియా సంశ్లిష్టాల రంగుల పేర్లు, సాంకేతికాలు

సంఖ్య	సంశ్లిష్టం	రంగు	పేరు	అవక్షేపించబడిన అయానుల సంఖ్య	సాంకేతికం
1.	$CoCl_3.6NH_3$	పసుపుపచ్చ	ల్యూటియో కోబాల్ట్ క్లోరైడ్	3	$[Co(NH_3)6\ Cl_3]$
2.	$CoCl_3.5NH_3$	ఊదా (purple)	పర్ప్యూరియో కోబాల్ట్ క్లోరైడ్	2	$[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$
3.	$CoCl_3.4NH_3$	ఆకుపచ్చ	ప్రాసియో కోబాల్ట్ క్లోరైడ్	1	trans $[Co(NH_3)_4Cl_2]\ Cl$
4.	$CoCl_3.4NH_3$	ఊదా	వాయొలియో కోబాల్ట్ క్లోరైడ్	1	cis $[Co(NH_3)_4Cl_2]\ Cl$
5.	$CoCl_3.3NH_3$	—	—	—	$[Co(NH_3)_6Cl_3]$

BRAOU

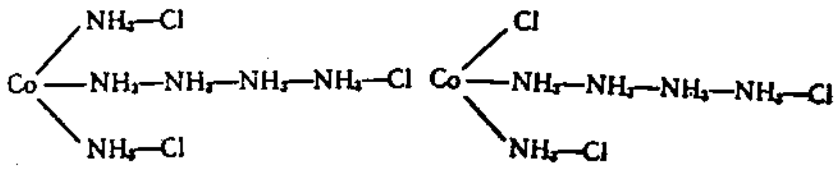
సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణాన్ని అప్పుడే తయారుచేసిన $CoCl_3.6NH_3$ ద్రావణానికి కలిపినప్పుడు వెంటనే తెల్లని అవక్షేపం ఏర్పడుతుంది. ఈ అవక్షేపం నందు 3 క్లోరైడ్ అయానులు ఉన్నట్లు నిర్ధారించబడింది. ఇదే పరీక్ష $CoCl_3.5NH_3$ ద్రావణంతో జరిపినపుడు త్వరితంగా 2 క్లోరైడ్ లే అవక్షేపం ఏర్పరచినట్లు, చర్యామిశ్రమాన్ని క్రమేణ కొద్దిగా వేడిచేస్తూ పోతే మూడో క్లోరైడ్ కూడ అవక్షేపం చెందినట్లు కనుగొన్నారు. పట్టిక 15.1లో 3, 4 సమ్మేళనాల రసాయన సంఘటనం ఒక విధంగా ఉన్నప్పటికి, వాటి భౌతిక, రసాయనిక ధర్మాలు వేర్వేరుగా ఉన్నాయి. ఇలాంటి విభిన్న ధర్మాలు కలిగి ఒకే సంఘటనం కలిగిన సమ్మేళనాలు కలిగి ఉండటం మొత్తం శాస్త్ర లోకానికే దిగ్భ్రాంతిని కలిగించింది. అందుచేత ఎన్నో ఊహాగానాలు, సూత్రాలు, సిద్ధాంతాలు ఈ సమన్వయ సమ్మేళనాల ధర్మాలను వివరించడానికి వెలుగులోకి వచ్చినాయి. అందులో ఒకటి బ్లూమ్ స్ట్రాండ్-జార్గెన్ సన్ శృంఖల సిద్ధాంతం.

బ్లూమ్ స్ట్రాండ్ – జార్గెన్సన్ శృంఖల సిద్ధాంతం

కర్బన పరమాణువు చతుస్సంయోజకత (tetravalency), కార్బన్-కార్బన్ కు శృంఖలాల (chains) నేర్పరిచే సామర్థ్యం- అనే రెండు అంశాలూ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల ధర్మాలను వివరించే శాస్త్రజ్ఞుల ఆలోచనలలో బలంగా నాటుకుపోయాయి. బ్లూమ్ స్ట్రాండ్ అనే శాస్త్రవేత్త స్వీడన్ దేశంలోని లూడ్ విశ్వవిద్యాలయంలో రసాయన

ఆచార్యుడుగా ఉంటూ, తన శిష్యుడైన జార్గెన్‌సన్‌తో అవిరామకృషి చేసి సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల ధర్మాలను ఈ శృంఖల సిద్ధాంత ప్రాతిపదికపై వివరించినాడు.

కర్బన పరమాణువు ఏ విధంగా స్థిరమైన చతుస్సంయోజకతను చూపుతుందో అదే విధంగా లోహ పరమాణువులు కూడ స్థిరమైన సంయోజకతలను ప్రదర్శిస్తాయని కోబాల్ట్ క్లోరైడ్ అమ్మైన్ సమ్మేళనాలలో కోబాల్ట్‌కు త్రిసంయోజకతను ఆపాదిస్తూ $CoCl_3.6NH_3$కి కింది నిర్మాణం (I) ఉంటుందని భావించినాడు.



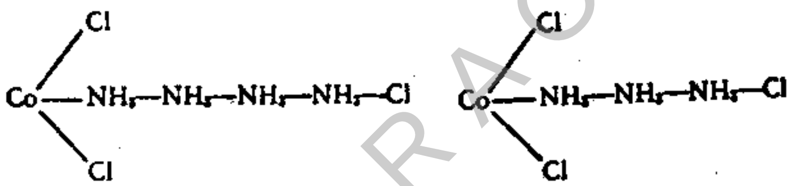
I II

పటం 15.4

ఈ నిర్మితి దృష్ట్యా మూడు క్లోరైడ్‌లు కోబాల్ట్‌కు కొంత దూరంలో సమకూరి ఉన్నాయి. కాబట్టి అవి $AgNO_3$ ద్రావణంతో తేలికగా చర్య జరిపి AgClగా అవక్షేపితమవుతున్నాయి. ఇటువంటి భావనాపరంగానే (III) సమ్మేళనాలకు నిర్మితులను ప్రతిపాదించినారు.

II, III సమ్మేళనాలలో వరుసగా ఒకటి, రెండు క్లోరైడ్‌లు నరాసరి కోబాల్ట్‌కు బంధితమై ఉన్నాయి. కాబట్టి అవి $AgNO_3$తో తేలికగా అవక్షేపాన్ని ఏర్పరచలేవని తెలిపారు. ఈ కోబాల్ట్ అమ్మైన్ శ్రేణిలోని తర్వాతి సంశ్లిష్టానికి $CoCl_3.3NH_3$కి IV నిర్మితిని సూచించినారు.

BRAOU



III IV

పటం 15.5

అయితే ఈ IV నిర్మితికి, $CoCl_3.4NH_3$ నిర్మితికి ఎక్కువ తేడా లేదు. కాబట్టి రసాయన చర్యలలో కూడ భేదం ఉండకూడదు. $CoCl_3.3NH_3$ నిజానికి అనే సమ్మేళనం ఉత్పత్తి వారికి సాధ్యపడలేదు. కాని $IrCl_3.3NH_3$ అనే సమరూప సమ్మేళనాన్ని తయారు చేసినారు. కాని ఈ సమ్మేళనం $AgNO_3$తో అవక్షేపాన్ని ఇవ్వలేదు. కాబట్టి వారు ప్రతిపాదించిన నిర్మాణం ($CoCl_3.3NH_3$) సరియైనది కాదని ధృవ పడింది. ఆ తర్వాత చాలా అర్థవంతంగా సామాన్యమైన, అతి ప్రయోజనకరమైన సిద్ధాంతాన్ని ఆల్‌ఫ్రెడ్ వెర్నర్ అనే శాస్త్రవేత్త 1893లో ప్రతిపాదించినాడు.

వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతం

ఆల్‌ఫ్రెడ్ వెర్నర్ తన 26వ యేటనే సమన్వయ సమ్మేళనాల ధర్మాలను, నిర్మితులను సంయోజకతా ప్రాతిపదిక ఆధారంగా విశదీకరించినాడు. అతని విశిష్ట కృషికి నోబెల్ బహుమానం శాస్త్ర ప్రపంచం ప్రధానం చేసింది. వెర్నర్ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలపై జరిపిన అపారమైన పరిశోధన వల్ల ఈ సమన్వయ సమ్మేళనాలను "వెర్నర్ సంశ్లిష్ట పదార్థాలు" అని పిలుస్తారు. వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతంలోని ప్రధానాంశాలను (fundamental postulates) కింద విధంగా సంగ్రహంగా చెప్పవచ్చు.

1. లోహాలు రెండు రకాలైన సంయోజకతలను ప్రదర్శిస్తాయి.
   ఎ) ప్రధాన లేదా అయనీకరణం చెందే సంయోజకత.
   బి) ద్వితీయ లేదా అయనీకరణం చెందని సంయోజకత. ఆధునికంగా ప్రధాన సంయోజకతను - 'ఆక్సీకరణ సంఖ్య' అని, ద్వితీయ సంయోజకత సంఖ్యను 'సమన్వయ సంఖ్య' అని అంటున్నారు.

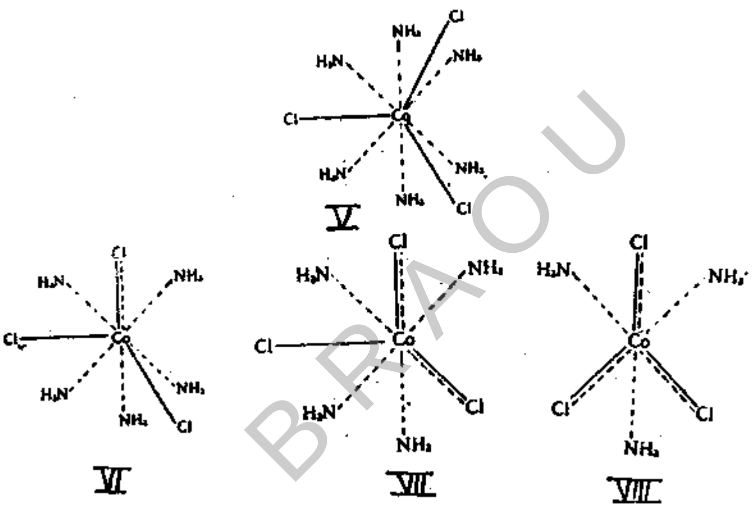
2. ప్రతి లోహం ప్రధాన, ద్వితీయ సమయోజకతలను సంతరించుకొంటుంది.

3. సమన్వయ సమ్మేళనంలో ప్రధాన సంయోజకతలు ఋణ అయాన్‌ల వల్ల, ద్వితీయ సంయోజకతలు ఋణ అయానుల వల్లగాని, తటస్థ అణువుల వల్లగాని తృప్తిచెందుతాయి.

4. ద్వితీయ సంయోకతలు లోహ అయాన్ చుట్టూ ప్రాదేశికంగా ఉద్దిష్టమై ఉంటాయి.

కోబాల్ట్ అమ్మైన్ శ్రేణిలోని $CoCl_3.6NH_3$ సంశ్లిష్టానికి ఈ సిద్ధాంత ప్రతిపాదనల ప్రకారంగా V నిర్మితిని ఆపాదిస్తూ, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ అనే సాంకేతికం ద్వారా తెలియచేస్తారు.

ఈ సంశ్లిష్టంలో కోబాల్ట్ ప్రధాన సంయోజకత లేదా ఆక్సీకరణ స్థితి 3. కేంద్ర కోబాల్ట్‌కు క్లోరైడ్ అయానులు ప్రధాన సంయోజకతల పరంగాను వీటిని పూర్తి గీతలతో (full lines), 6 అమ్మోనియా అణువులు ద్వితీయ సంయోజకతల పరంగా బంధితమైనాయని వీటిని చుక్కలచే ఏర్పడ్డ గీతల చేత సూచించినాడు.



పటం 15.6

$AgNO_3$ ద్రావణంతో ఈ సమ్మేళనం చర్య జరిపినప్పుడు తేలికగా మూడు క్లోరైడ్ అయానులు అవక్షేపించబడుతాయి. ఈ సమ్మేళనం 4 అయానులకు సమానమైన విద్యుద్వాహకత విలువను చూపుతుంది. అవి $3Cl^-$ అయానులు, ఒక $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ అయాను (V) వెర్నర్ మిగతా కోబాల్ట్ అమ్మైన్ సమ్మేళనాలకు VI, VII, VIII నిర్మితులను సూచించినాడు. $CoCl_3.5NH_3$ సమ్మేళనంలో (VI) 5 అమ్మోనియా సమూహాలు ద్వితీయ సంయోజకతల పరంగా బంధితమవుతాయి. కాని ద్వితీయ సంయోజకత సంఖ్య 6 కాబట్టి ప్రధాన సంయోజకతలోని ఒక క్లోరైడ్ అయాను విధిగా ప్రధాన సంయోజకతను, ద్వితీయ సంయోజకతను తృప్తి పరుస్తుంది. ఇట్లాంటి సమూహం కేంద్ర లోహ అయాన్‌తో ఏర్పరచే బంధాన్ని (..........) చుక్కల గీత - పూర్తి గీత చేత సూచిస్తారు. అందువలన ఈ సమ్మేళన ద్రావణానికి Ag^+ అయానులు కలిపినప్పుడు కేవలం 2 క్లోరైడ్‌లు మాత్రమే తేలికగా అవక్షేపించబడుతాయి. కాబట్టి ఈ సమ్మేళనాన్ని $[Co(NH_3)_5Cl]\ Cl_2$ అనే సాంకేతికం ద్వారా సూచిస్తారు. ఈ సమ్మేళనాన్ని నీటిలో కరిగించినప్పుడు $2Cl^-$, అయాన్లు $[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}$ అయాను ఏర్పడతాయి. అలాగే $CoCl_3.4NH_3$ సంశ్లిష్టంలో (VII) రెండు క్లోరైడ్‌లు ప్రధాన ద్వితీయ

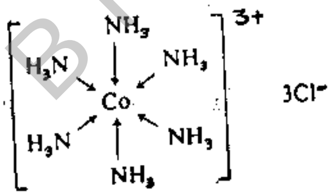
సంయోజకతలను తృప్తి పరుస్తున్నాయి. కాబట్టి దీనికి Ag^+ కలిపినప్పుడు ఒకే ఒక క్లోరైడ్ మాత్రమే అవక్షేపించబడుతుంది. నీటిలో కరిగించినప్పుడు Cl^- అయాను అయాను విడుదల చేస్తుంది. అంటే ఈ సంశ్లిష్టంలో ఒకే ఒక ప్రధాన లేదా అయనీకరణ కూటమిలో ఉంది అని తెలుస్తుంది. కాబట్టి దీనిని $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ సాంకేతికం ద్వారా సూచిస్తారు. అలాగే $CoCl_3.3NH_3$ సంశ్లిష్టాన్ని (VIII) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ సాంకేతికం ద్వారా సూచిస్తారు. దీనిని నీటిలో కరిగించినప్పుడు ఎట్లాంటి అయానులు ఏర్పరచడం లేదు. $AgNO_3$ తో అవక్షేపాన్ని ఇవ్వడం లేదు. అంటే సమన్వయ కూటమిలోని క్లోరైడ్‌లు ఎలాంటి అవక్షేపాన్ని Ag^+ తో ఏర్పరచవు. కాని శృంఖల సిద్ధాంత ప్రకారంగా $CoCl_3.3NH_3$ సమ్మేళనంలో ఒక క్లోరైడు Ag^+తో అవక్షేపించబడుతుంది. కావున వెర్నర్ ప్రతిపాదించిన సమన్వయ సిద్ధాంతం ఎంతో ఆమోదయోగ్యంగా, ప్రయోగ ఫలితాలకు అనుగుణంగా ఉన్నందున ఎంతో ఆదరణ పొందింది. ముఖ్యంగా ఈ సిద్ధాంతం ఎన్నో సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల నిర్మితులను ఖచ్చితంగా సూచిస్తూ వాటి జ్యామితీయ రసాయన (Stereo Chemistry) ధర్మాలను వివరించింది.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ సంశ్లిష్ట ద్రావణాన్ని $AgNO_3$ ద్రావణంతో చర్యనొందించిన క్లోరైడ్ అయాన్‌లు ఎందుకు అవక్షేపితం కావు?

సంశ్లిష్ట పదార్థాల ఎలక్ట్రానిక్ వివరణలు – సిడ్జ్‌విక్ సిద్ధాంతం

పరమాణు నిర్మాణం విశదమైన తర్వాత వెర్నర్ సిద్ధాంతాన్ని ఎలక్ట్రానిక్ పరికల్పన మీద ఆధారపడిన సంయోజకత (electronic concept of valency) తో సిడ్జ్‌విక్ సమన్వయం చేసినాడు. సమన్వయ సమ్మేళనంలో లైగాండ్‌లు కనీసం ఒక ఒంటరి జత ఎలక్ట్రానులను దానం చేసే ప్రవృత్తిని కలిగి, కేంద్రలోహ అయాన్ ఆ ఎలక్ట్రానులను గ్రహించుకొనే ప్రవృత్తితో ఉండడం వలన ఈ రెండింటి మధ్య ఏర్పడ్డ బంధాన్ని "సమయోజనీయ సమన్వయ బంధం లేదా అర్ధ ధృవ బంధం (Semi Polar Bond) లేదా డేటివ్ బంధం" అని అంటారు. బంధం ఏర్పడే ముందే ఇది ఏ రకమైన బంధమనే మీమాంస కలుగుతుంది. బంధం ఏర్పడిన తర్వాత దీనిని సమయోజనీయ బంధంగానే పరిగణించవచ్చు. సాధారణంగా దీనిని $M \leftarrow L$ చేత సూచిస్తారు. L అనేది ఎలక్ట్రాన్ జంట దాతగాను, M అనేది ఎలక్ట్రాన్ జంట గ్రహీతగాను L నుండి M వరకు వ్రాసే బాణం ఎలక్ట్రాన్ జంట స్థానాంతరం చెందిన దిశ చిహ్నంగాను పేర్కొంటారు. ఉదాహరణకు, $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ సంశ్లిష్టాన్ని కింద చూపిన విధంగా రాయవచ్చు.

BRAOU



పటం 15.7

ఈ సమ్మేళనంలో అమ్మోనియా అణువులు ఒక్కొక్కటి రెండు (జత ఎలక్ట్రాన్‌లు) ఎలక్ట్రాన్‌ల చొప్పున మొత్తం పన్నెండు ఎలక్ట్రాన్‌లతో 6 సమన్వయ-సమయోజనీయ బంధాలను Co^{+3} అయాన్‌తో సంతరించుకొంటాయి.

సంయోజకతను వివరించే ఎలక్ట్రాన్ సిద్ధాంత పద్ధతిలో మూలకాలు ఎలక్ట్రాన్‌లను తగిన సంఖ్యలో కోల్పోవడం లేదా గ్రహించడం ద్వారా ఉత్కృష్ట వాయు మూలకాల ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసాన్ని పొందుతాయి. సమన్వయ సమ్మేళనాలు ఏర్పడటాన్ని, వాటి స్థిరత్వాన్ని ఎలక్ట్రాన్ సిద్ధాంతరీత్యా విశదీకరించడంలో మూలకాలు, పైన పేర్కొన్న చర్యనే అనుసరిస్తాయని సిడ్జ్‌విక్ భావించినాడు. సమన్వయ సమ్మేళనంలో కేంద్రలోహ పరమాణువు అన్ని లైగాండ్‌లతో పంచుకొని గాని, మరోవిధంగా గాని పొందుపరచుకొన్న ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య

మొత్తాన్ని ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య (Effective Atomic Number - EAN) అని అంటారు. EANను కింది విధంగా లెక్కకట్టవచ్చు. EANను లెక్కించడంలో కింది అంశాలు తెలియవలసి వుంటుంది.

1. కేంద్రలోహ పరమాణువులోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య (పరమాణు సంఖ్య).
2. కేంద్రలోహ పరమాణువు సంశ్లిష్టంలో ఉన్నప్పుడు దానిలోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య (అంటే కేంద్రలోహ పరమాణువులోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య నుండి దాని ఆక్సీకరణ సంఖ్యను తీసివేసినప్పుడు వచ్చే ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య.
3. లైగాండ్లను సమన్వయ పరచుకోవడంలో అది స్వీకరించే మొత్తం ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య.

ఉదాహరణ – 1 $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

1. కోబాల్ట్ పరమాణు సంఖ్య = 27.
2. సంశ్లిష్టంలో కోబాల్ట్ అయాన్‌లోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య =
   కోబాల్ట్ పరమాణు సంఖ్య – కోబాల్ట్ ఆక్సీకరణ స్థితి
   = 27 – 3 = 24.
3. లైగాండ్‌ల నుండి స్వీకరించిన ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య
   6 లైగాండ్‌లు ఒక్కొక్కటి 2 ఎలక్ట్రాన్‌ల చొప్పున = 6 × 2 = 12

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనంలో కేంద్రలోహ అయాన్ (కోబాల్ట్) మొత్తం సంతరించుకొన్న ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య 36 (24+12 = 36). ఈ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనంలో కోబాల్ట్ 36 ఎలక్ట్రాన్‌లను సంతరించుకొని దగ్గరగా నున్న జడవాయు మూలకం (Kr) ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసాన్ని కలిగి, స్థిరత్వాన్ని పొందింది.

ఉదాహరణ – 2 : $[Ni(CN)_4]^{+2}$

Ni పరమాణు సంఖ్య = 28

సంశ్లిష్టంలో Ni ఆక్సీకరణ స్థితి = +2

సంశ్లిష్టంలో Niలోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 28 – 2 = 26

సంశ్లిష్టంలోని లైగాండ్‌ల సంఖ్య = 4

సంశ్లిష్టంలో లైగాండ్‌లు బహూకరించిన ఎలక్ట్రాన్‌లు = 4 × 2 = 8

EAN = 26 + 8 = 34

అలాగే $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ యొక్క EAN = 38 అని చూపవచ్చు.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : EAN అనగా నేమి ?

పై ఉదాహరణలను నిశితంగా పరిశీలిస్తే కొన్ని సమన్వయ సమ్మేళనాలు మాత్రమే ఈ EAN నియమాన్ని పాటించడం మరికొన్ని వేరే విధంగా ప్రవర్తిస్తున్నట్లు అవగాహన అవుతుంది. అందుచేత ఈ సూత్రం ఖచ్చితంగా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల స్థిరత్వాన్ని గూర్చి తెలుపడంలో పనికిరాదని స్పష్టమవుతుంది. ఆ తర్వాత లైనస్ పాలింగ్ సంయోజకతా బంధం సిద్ధాంతాన్ని (Valency bond theory), బేతే–వాన్‌వ్లెక్ స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతాన్ని (Crystal Field Theory) ప్రవేశ పెట్టినారు.

సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం

ఆధునిక సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతాన్ని సమన్వయ సమ్మేళనాలకు పాలింగ్ శాస్త్రవేత్త అనువర్తించినాడు. ఇతను కాలిఫోర్నియా విశ్వవిద్యాలయం (అమెరికా)లో రసాయన శాస్త్ర ఆచార్యుడుగా పనిచేస్తూ 1913లో సంశ్లిష్ట పదార్థంలోని బంధాలను కింద పేర్కొన్న ఊహలను (assumptions) ఆధారంగా చేసుకొని విశదీకరించినాడు.

B R A O U

సిద్ధాంతంలోని ముఖ్య అంశాలు

1. కేంద్ర లోహ పరమాణువు తన సమన్వయ సంఖ్యకనుగుణంగా తగిన సంఖ్యలో ఖాళీ ఆర్బిటాల్‌లను ఏర్పరుచుకుంటుంది.
2. ఖాళీ లోహ ఆర్బిటాల్‌లు సంకరీకరణం చెంది సమాన సంఖ్యలో సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్‌లు ఏర్పడతాయి.
3. సంకరీకరణ లోహ ఆర్బిటాల్‌లు, నిండి ఉన్న లైగాండ్ ఆర్బిటాల్‌లతో అతిపాతం (overlap) కావడం ద్వారా 'σ' సమయోజనీయ బంధాలు ఏర్పడుతాయి. ఇందుకుగాను ప్రతి లైగాండ్ తప్పని సరిగా ఒక ఒంటరి ఎలక్ట్రానుల జంటను కలిగి ఉండాలి. లైగాండ్‌లో ఖాళీ ఆర్బిటాల్‌లు ఉండి, లోహ పరమాణువులో d ఆర్బిటాల్ ఎలక్ట్రానులను కలిగి ఉన్నట్లయితే వాటి మధ్య అతిపాతం ద్వారా π- బంధం ఏర్పడడానికి ఆస్కారముంది.

సమన్వయ సంఖ్య ఆరు (అష్ట ఫలక) కలిగిన సమ్మేళనంలో సంకరీకరణం చెందిన ఆరు ఆర్బిటాళ్ళు అన్ని రకాలుగా ఒకే విధంగా ఉండి వాటి ప్రాదేశికమైన అమరికలో అనగా కార్టేషియన్ కో ఆర్డినేట్ దిశలలో తేడాను కలిగి ఉంటాయి. ఈ సంకరీకరణ ప్రక్రియలో s, p_x, p_y, p_z, $d_{(x^2-y^2)}$, d_{z^2} పరమాణు ఆర్బిటాళ్ళు పాల్గొంటాయి. ప్రతి సంకరీకరణ ఆర్బిటాల్ ఒక ఒంటరి జత ఎలక్ట్రానులను లైగాండ్ నుండి పొందుతుంది. తర్వాత బలమైన ఆరు సమయోజనీయ బంధాలేర్పడతాయి. ఒక వేళ లోహ అయాన్ d ఆర్బిటాల్ ఎలక్ట్రానులను కలిగి ఉండి, లైగాండ్ ఖాళీ p ఆర్బిటాల్ ఉన్నట్లయితే వాటి మధ్య π- బంధమేర్పడి, లోహ అయాన్ మీద సంభావ్యమైన ఋణావేశాన్ని (లైగాండ్‌ల నుండి గ్రహించిన ఎలక్ట్రానుల వల్ల) తగ్గిస్తుంది. ఈ బంధం σ బంధానికి వ్యతిరేక దిశలో ఉండి లోహ-లైగాండ్ బంధం మరింత పటిష్టమయ్యేట్లు చేస్తుంది.

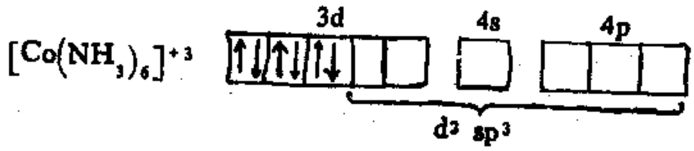
సమన్వయ సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే వివిధ అయస్కాంత ధర్మాలను బట్టి పాలింగ్ తన 4వ ప్రతిపాదనను క్రింది విధంగా పేర్కొన్నాడు. ఏ సంక్లిష్ట పదార్థాలలో అయితే లోహ అయాన్‌లోని d ఎలక్ట్రానులు జంటలుగా ఏర్పడి మిగిలిన ఖాళీ d- ఆర్బిటాల్‌లు మాత్రమే బంధంలో పాల్గొంటాయో అలాంటి పదార్థాలను "సమయోజనీయ సంక్లిష్ట పదార్థాలని", అంతరిక d- ఆర్బిటాల్‌లు బంధంలో పాల్గొనని అయాన్‌లు గల పదార్థాలను "అయానిక సంక్లిష్ట పదార్థాలని" వివరించినాడు. లోహ అయాన్‌లోని d- ఆర్బిటాల్ ఎలక్ట్రానులు జంటలుగా ఏర్పడడమనేది లైగాండ్ యొక్క ప్రవృత్తి మీద ఆధారపడి ఉంటుంది. అనగా ఏ లైగాండ్ అయితే తేలికగా (త్వరితంగా) తన ఎలక్ట్రానులను లోహ అయానుకు సమకూరుస్తుందో వాటి మధ్య సమయోజనీయ సమన్వయ సమ్మేళనాలు ఏర్పడతాయి. ఉదా. CN^-, CO లైగాండ్‌లు సమయోజనీయ సమ్మేళనాల నేర్పరుస్తాయి. F^-, Cl^- లాంటి లైగాండ్‌లు అయానిక సమ్మేళనాలనిస్తాయి. సంక్లిష్ట సమ్మేళనాల అయస్కాంత విలువలను బట్టి లోహ-లైగాండ్ బంధ స్వభావాన్ని చెప్పవచ్చు. వివిధ రకాల ఉదాహరణల పరంగా సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతాన్ని ఇప్పుడు పరిశీలిద్దాం. $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ సంక్లిష్టంలో స్వేచ్ఛా కోబాల్ట్ (III) అయాన్ ఎలక్ట్రాను విన్యాసం కింది మాదిరిగా ఉంటుంది.

భూస్థితి

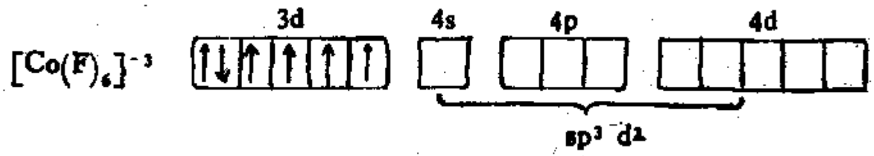
ఈ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం ప్రకారం Co (III) అయాన్ నాలుగు ఒంటరి ఎలక్ట్రానుల ఉనికికి అనుగుణంగా పారా అయస్కాంత ధర్మాన్ని (Paramagnetic) ప్రదర్శించాలి. ఇది నిజమని ప్రయోగాత్మకంగా ఋజువైంది. ఈ కోబాల్ట్ (III) అయాన్ అధిక ప్రమాణంలో ఉన్న NH_3తో చర్యనొంది $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ సంక్లిష్ట అయాన్‌గా రూపొందుతుంది. ఈ సంక్లిష్టానికి డయా అయస్కాంత (diamagnetic) ధర్మం సంప్రాప్తమైనట్లు, దానికి అష్టముఖీయ (Octahedral) ఆకృతి ఉన్నట్లు ప్రయోగాత్మకంగా నిరూపించడం జరిగింది. ఆరు అమ్మోనియా గ్రూపులను సమన్వయ కూటమిలో బంధించడానికి కోబాల్ట్ (III) ఆరు ఖాళీ ఆర్బిటాల్‌లను తప్పనిసరిగా సమకూర్చాలి. అప్పుడు d- ఆర్బిటాల్‌లో ఎలక్ట్రాన్‌ల పునర్విభజన (redistrbution) జరిగి రెండు ఖాళీ d-ఆర్బిటాల్‌లు ఏర్పడి, తక్కిన 4s, 4p ఆర్బిటాల్‌లలో కలిసి సంకరీకరణం చెంది ఆరు d^2sp^3 హైబ్రిడ్

BRAOU

ఆర్బిటాల్ లుగా ఏర్పడతాయి. ఈ ఆరు హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్ లు ఆరు అమ్మోనియా గ్రూపుల నుండి ఎలక్ట్రానుల జంటలను సునాయాసంగా స్వీకరించి ఆరు బంధాలను నేర్పరచడం మూలంగా $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ సంశ్లిష్ట మేర్పడుతుంది. దీని సంయోజకతా బంధ చిత్రాన్ని కింది విధంగా రాయవచ్చు.



ఈ చిత్రం ప్రకారం కేంద్ర లోహపు ఎలక్ట్రాన్ అమరికలో ఒంటరి ఎలక్ట్రానులు లేవు. కాబట్టి $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ సంశ్లిష్టం డయా అయస్కాంతత్వాన్ని కలిగి ఉంది. కాని $[Co(F)_6]^{-3}$ సంశ్లిష్టం పారా అయస్కాంత ధర్మాన్ని కలిగి ఉందని ప్రయోగ పూర్వకంగా నిర్ధారించడమైనది. ఈ సంశ్లిష్టంలోని కేంద్ర లోహ అయాన్ d- ఆర్బిటాల్ ఎలక్ట్రానులలో పునర్వ్యవస్థీకరణ జరగడం లేదు కనుక 4s, 4p, 4d ఆర్బిటాల్ లు సంకరీకరణంలో పాల్గొని sp^3d^2 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్ లు ఏర్పడతాయి. ఈ ఆరు హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్ లు ఆరు ఫ్లోరైడ్ లతో బంధాల నేర్పరుస్తాయి. దీనికి అనుగుణమైన సంయోజకతా బంధం చిత్రం కింది విధంగా ఉంటుంది.



ఈ సంశ్లిష్టంలో నాలుగు ఒంటరి ఎలక్ట్రానులు ఉన్నందున వాటికి సమానమైన అయస్కాంత భ్రామకం విలువను కలిగి ఉంది.

సమన్వయ సమ్మేళనాలలో కొన్నింటిని అయానిక సమ్మేళనాలని, మరికొన్నిటిని సమయోజనీయ సమ్మేళనాలని గుర్తించడం సరియైనది కాదు. ఎందుచేతనంటే అయానిక సమ్మేళనాలని గుర్తించిన సమ్మేళనాలు ఖచ్చితంగా సమయోజనీయ సమ్మేళన లక్షణాలను కలిగి ఉన్నాయి. కాబట్టి టాబే అను శాస్త్రవేత్త అంతర ఆర్బిటాల్ సమ్మేళనాలు (సమయోజనీయ సమ్మేళనాలు), బాహ్య ఆర్బిటాల్ సమ్మేళనాలు (అయానిక సమ్మేళనాలు) అని సంశ్లిష్టాలను రెండు విధాలుగా వ్యవహరించినాడు.

సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్ ల ద్వారా విశదీకరించినప్పటికిని, సంశ్లిష్టాల కొన్ని ధర్మాలను వివరించడం వీలుపడలేదు. అవి 1) సంశ్లిష్టాల రంగులను, ఎలక్ట్రానిక్ వర్ణపటాలను విశదీకరించలేక పోవడం, 2) అయస్కాంత ధర్మాలను వివరంగా తెలపలేకపోవడం, 3) d- ఆర్బిటాల్ ల విభజన గూర్చి వివరణ లేకపోవడం.

ఈ లోపాలను సవరించడానికి ప్రతిపాదించిన సిద్ధాంతాలు – స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం (Crystal Field Theory - CFT), లైగాండ్ క్షేత్ర సిద్ధాంతం (Ligand Field Theory - LFT), అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం (Molecular Orbital Theory - MOT).

స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం

లోహ-లైగాండ్ బంధాలను వివరించడంలో ఈ స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతాన్ని మొట్టమొదట వాన్-ఆర్కెల్, డి-బోయిర్, గారిక్ అను శాస్త్రజ్ఞులు 1920-30 మధ్య కాలంలో వివరించినారు. లోహ-లైగాండ్ బంధశక్తిని పొటెన్షియల్ శక్తి సమీకరణం ద్వారా నిర్ణయించడంలో లోహ అయాన్ వ్యాసార్థం, ఆవేశం, ద్విధ్రువ భ్రామకం, లైగాండ్ వ్యాసార్థం విలువలు ప్రముఖంగా ఉపయోగపడతాయి. పరివర్తన మూలకాలు కాని మూలకాలు

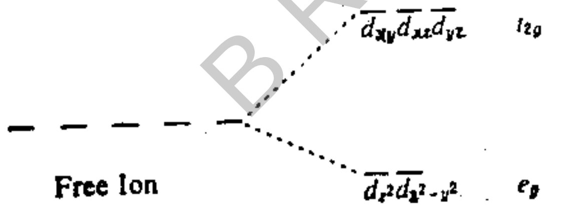
(non-transitional) ఏర్పరచే సమ్మేళనాల విషయంలో ఈ సూత్రం ద్వారా లెక్కకట్టిన విలువలు, ప్రయోగపూర్వకంగా కనుగొన్న విలువలు సరిపడడం తెలిసింది. కాని పరివర్తన లోహ సమ్మేళనాల విషయంలో లెక్కకట్టిన విలువలు చాలా తక్కువగా ఉన్నాయి. దీనికి కారణం లైగాండ్‌ల ప్రభావం వలన కేంద్ర లోహ అయాన్ d- ఆర్బిటాల్‌లలో కనిపించే శక్తిస్థాయిల భేదం.

స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం లేదా స్థిర విద్యుత్ క్షేత్ర సిద్ధాంతం బేటే, వాన్‌వ్లెక్ శాస్త్రజ్ఞులు సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల అయస్కాంత విలువలను గణించడంలో ఉపయోగించి, బాగా అభివృద్ధిలోకి తెచ్చినారు. ఈ స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం ప్రకారం– లైగాండ్‌లు తమ ఋణ విద్యుదావేశ సమితికి దాదాపు సమానమయ్యే ఒక విద్యుదావేశ క్షేత్రాన్ని కేంద్రలోహ అయాన్ చుట్టూ ఏర్పరుస్తాయి. పర్యవసానంగా కేంద్రలోహ అయాన్, లైగాండ్‌ల మధ్య స్థిర విద్యుదాకర్షణ ఫలితంగా బంధాలు ఏర్పడతాయని భావిస్తున్నారు.

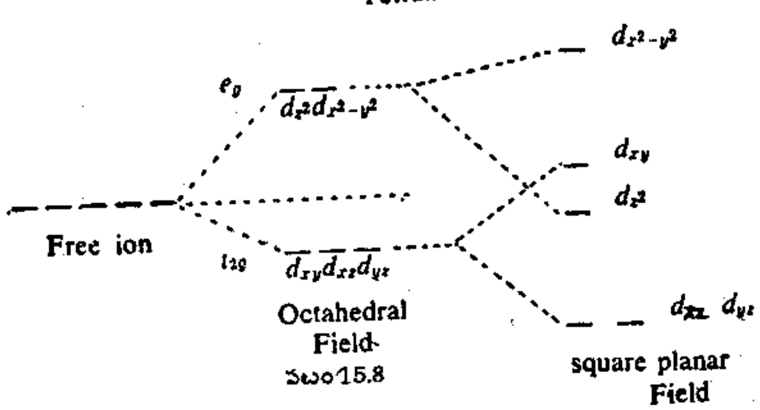
స్వేచ్ఛా కేంద్రలోహ అయాన్ వాయుస్థితిలో నున్నపుడు దానిలోని ఐదు d- ఆర్బిటాల్‌లన్నీ ఒకే శక్తిస్థాయిలో ఉంటాయి. d- ఆర్బిటాల్‌కున్న ఇటువంటి స్థితికి అపభ్రష్ట స్థితి (సమస్థితి) (degenerate state) అంటారు. ఈ ఐదు d- ఆర్బిటాల్‌లను $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ చేత సూచిస్తారు. ఈ ఆర్బిటాల్‌ల ప్రాదేశికమైన అమరికలు ఒకే విధంగా ఉండవు. $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ అనే ఆర్బిటాల్‌ల అత్యధిక ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత కార్టీషియన్ నిరూపకాక్షాల దిశలలో ఉంటుంది. తక్కిన మూడు d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} ఆర్బిటాల్‌ల ఎలక్ట్రాన్ సాంద్రత నిరూపాకాక్షాల మధ్య ప్రదేశంలో ఇమిడి ఉంది. మొదటి రెండు ఆర్బిటాల్‌లను e_g ఆర్బిటాల్‌లని, మిగతా మూడింటిని t_{2g} ఆర్బిటాల్‌లని పిలుస్తారు. లోహ అయాన్ చుట్టూర లైగాండ్‌లు చేరినప్పుడు, లైగాండ్‌ల స్థిర విద్యుత్‌క్షేత్ర ప్రభావం వలన లోహ అయాన్ d- ఆర్బిటాల్‌ల సమస్థితి నశించి, అది రెండు శక్తిస్థాయిలుగా విడిపడుతుంది. దీనినే స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం అంటారు.

కేంద్రలోహ అయానుకు లైగాండులు కార్టీషియన్ నిరూపకాక్షాల దిశలలో దగ్గరపడం వలన ఆ దిశలలో ఉన్న e_g ఆర్బిటాల్‌లు తీవ్ర విద్యుత్ వికర్షణకు లోనై అవి అధిక శక్తి ఉన్న e_g స్థాయిగాను, t_{2g} ఆర్బిటాల్ అంత తీవ్రంగా విద్యుత్ వికర్షణకు గురికావు కాబట్టి అవి సాపేక్షంగా తక్కువ శక్తి స్థాయిగాను విడిపడుతాయి. ఈ రెండు శక్తిస్థాయిల మధ్య భేదాన్ని Δ లేదా 10 Dq అంటారు. దీని విలువ సమ్మేళనంలోని లైగాండ్‌లు లోహ అయానును బట్టి మారుతూ ఉంటుంది.

సమన్వయ సమ్మేళనాలలో కేంద్రలోహ అయాన్ వివిధ ఆకృతులలో (geometries) ఉన్నప్పుడు, దానిలోని d- ఆర్బిటాల్‌ల విభజనను పటం 15.8 లో విధంగా చూపవచ్చు.



Tetrahedral Field



పటం15.8

B R A O U

స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతంలోని d- ఆర్బిటాల్‌ల విభజనను $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ సంశ్లిష్టం యొక్క వర్ణపటం ఆధారంగా ఇలీస్ (Iise), హార్ట్స్‌మాన్ (Hartsman) శాస్త్రజ్ఞులు మొదటగా వివరీకరించారు. ఈ లోహ అయాన్‌లో ఒకే ఒక్క d — ఎలక్ట్రాన్ ఉంది. ఇది ఆరు జలాణువులతో అష్టముఖ రేఖాకృతిలో (Octahedral) సమన్వయం అయినప్పుడు దీనికి [Ti(III)] 2D భూస్థితి ఉంటుంది. ఈ అష్టముఖ రేఖాకృతిలో d- ఆర్బిటాల్ e_g, t_{2g} శక్తిస్థాయిలుగా విడిపోయినపుడు అందులోని ఎలక్ట్రాన్ తక్కువ శక్తిస్థాయి అయిన t_{2g}లోకి వెళ్ళుతుంది. ఈ సంశ్లిష్ట అయాను కంటికి కనబడే కాంతిలో సుమారు 5000°A (20,000 cm^{-1}) దగ్గర శోషణం చూపుతుంది. ఎక్కువ శక్తి స్థాయిలో ఉన్న e_g ఆర్బిటాల్‌లోకి ఎలక్ట్రాను ప్రేరితం కావడానికి కావలసిన శక్తి, స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన శక్తికి సమంగా ఉంటుంది.

15.5 సమన్వయ సమ్మేళనాలలో అణుసాదృశ్యం

ఒకటే రసాయన సంఘటనం ఉండి, భిన్న అణు నిర్మితులను ప్రదర్శించగల అయాన్‌లను గాని, అణువులను గాని సదృశాలు (isomers) అంటారు కదా! ఈ సదృశాలు ప్రదర్శించే ప్రవృత్తిని అణుసాదృశ్యం (Isomerism) అంటారు. సమన్వయ సమ్మేళనాలు కర్బన పదార్థాల వలె రెండు ప్రధానమైన అణుసాదృశ్యాలను ప్రదర్శిస్తాయి. 1) నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యం (structural isomerism), 2) త్రిమితీయ సాదృశ్యం (stereo isomerism).

నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యం

రెండు పదార్థాలలో ఒకే సంఘటనం, నిర్మాణం ఉన్నప్పటికీ, వాటి త్రిమితీయ విన్యాసాలలో తేడాలు ఉండడంవల్ల ఈ త్రిమితీయ సాదృశ్యం ఉత్పన్నమవుతుంది. సమన్వయ సమ్మేళనాలలో అనేక రకాల త్రిమితీయ విన్యాసానికి కారణం అందులోని కేంద్రలోహ అయాన్ (దానిలోని s, p, d ఆర్బిటాల్‌ల రకాలు), లైగాండ్‌ల వలన ఉత్పన్నమయ్యే వివిధ సమన్వయ సంఖ్యలు.

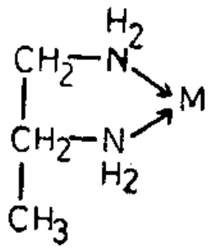
సాధారణంగా సిల్వర్ సంశ్లిష్టాలు రేఖీయ నిర్మాణాన్ని, బెరిలియం టెట్రా హైడ్రల్ (Tetrahedral) విన్యాసాన్ని, ఐరన్ కార్బోనైల్ ట్రైగోనల్ బై పిరమిడల్, కోబాల్ట్ ఆక్టా హైడ్రల్ నిర్మితి గల విన్యాసాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. ఎక్కువగా సమన్వయ సంఖ్య 4, 6 గల సంశ్లిష్టాలు వరుసగా టెట్రా హైడ్రల్, సమతల చతురస్ర (Square planar) లేదా ఆక్టా హైడ్రల్ ఆకృతి విన్యాసాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి.

BRAOU

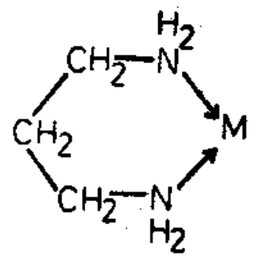
a) బంధ సాదృశ్యం : సమన్వయ సమూహం రెండు విధాలుగా కేంద్రలోహ అయానుకు, సమన్వయం కావడానికి అవకాశం ఉన్నప్పుడు ఈ రకమైన అణుసాదృశ్యం తారసిల్లుతుంది. నైట్రో (NO_2—) సమూహం కోబాల్ట్‌తో నైట్రోజన్‌తోను, ఆక్సిజన్‌తోను రెండు రకాల పదార్థాలను ఏర్పరుస్తుంది.

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$	$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$
పసుపుపచ్చ	ఎరుపు
ఈ సంశ్లిషంలో 'N' ద్వారా NO_2— గ్రూపు బంధితమవుతుంది.	ఈ సంశ్లిష్టంలో 'O' ద్వారా NO_2— గ్రూపు బంధితమవుతుంది.

b) లైగాండ్ సాదృశ్యం : లైగాండ్ అణు సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించడం వల్ల సంశ్లిష్ట పదార్థం యొక్క సదృశాలు ఏర్పడుతాయి. ఉదాహరణకు, టోలుడీన్, ($CH_3C_6H_4NH_2$) కు o –, m –, p – అనే మూడు సదృశ రూపాలు ఉన్నాయి. అందుచేత $[Co(en)2(CH_3C_6H_4NH_2)Cl]Cl_2$ అనే సంశ్లిష్టం కూడ టొలుడీన్ లైగాండ్ మూడు సదృశ రూపాలకు అనురూపమైన మూడు సదృశ రూపాలలో ఉంటుంది. ఇటువంటి సాదృశ్యాన్ని లైగాండ్ సాదృశ్యం అంటారు.



1



2

1) 1, 1 డై ఎమినో ప్రొపేన్ 2) 1, 3 డై ఎమినో ప్రొపేన్

పటం 15.9

c) అయనీకరణ సాదృశ్యం : సమన్వయ సమ్మేళనంలో సమన్వయ మండలం బయట ఉన్న అయానులు లోపల ఉన్న అయానులతో వినిమయం (exchange) చెందినపుడు, ఒకే ప్రాయోగిక ఫార్ములా కలిగి ఉండి విభిన్న అయానులు ఉన్న సంయోగ పదార్థాలు ఏర్పడతాయి. ఇటువంటి పదార్థాలను అయనీకరణ సాదృశ్యాలు అంటారు.

$[Co(NH_3)_5 Br] SO_4$	$[Co(NH_3)_5 SO_4] Br$
ఈ సంశ్లిష్టం $BaCl_2$తో తెల్లని అవక్షేపాన్ని ($BaSO_4$) ఏర్పరుస్తుంది. $AgNO_3$తో అవక్షేపాన్ని ($AgBr$) ఇవ్వదు.	ఈ సంశ్లిష్టం $BaCl_2$తో అవక్షేపాన్ని ఏర్పరచదు. కాని $AgNO_3$తో అవక్షేపాన్ని ($AgBr$) ఇస్తుంది.

B R A O U

d) సార్ద్రీకరణ సాదృశ్యం : సమన్వయ సమ్మేళనంలో నీటి అణువులు, ఋణ అయానులతో వినిమయం చెందితే ఏర్పడే సాదృశ్యాన్ని సార్ద్రీకరణ సాదృశ్యం అంటారు.

i) $[Cr(H_2O)_6] Cl_3$ నీలలోహిత

ii) $[Cr(H_2O)_5 Cl] Cl_2 H_2O$ ఆకుపచ్చ

iii) $[Cr(H_2O)_4Cl_2] Cl\ 2H_2O$ ఆకుపచ్చ

i) అనే సంశ్లిష్టాన్ని Ag^+తో అవక్షేపిస్తే మొత్తం 3 క్లోరైడ్‌లు అవక్షేపించబడతాయి.

ii) అనే సమ్మేళనం కేవలం 2 క్లోరైడులను మరియు iii) అనే సమ్మేళనం, ఒకే ఒక క్లోరైడ్‌ను అవక్షేపిస్తుంది. i), ii), iii) సంశ్లిష్టాలను నిర్జలీకరణం చేసినపుడు వరుసగా సున్న, ఒకటి, రెండు నీటి అణువులను కోల్పోతాయి.

e) సమన్వయ సాదృశ్యం : ఒకే సంశ్లిష్ట పదార్థంలో సంశ్లిష్ట కేటయాన్, సంశ్లిష్ట ఏనయాన్ కూడా ఉన్నట్లయితే అప్పుడు సమన్వయ కేంద్రాల మధ్య లైగాండ్‌ల వినిమయం ద్వారా ఈ రకం అణుసాదృశ్యం కలుగుతుంది.

$[Co(NH_3)_6]\ [Cr(CN)_6]$	$[Co(CN)_6]\ [Cr(NH_3)_6]$
$[Cu(NH_3)_4]\ [Pt(Cl)_4]$	$[Cu(Cl)_4]\ [Pt(NH_3)_4]$

సమన్వయ సాదృశ్యం మాదిరిగానే ప్రాయోగిక ఫార్ములాలు ఒకటిగానే ఉండి భిన్నమైన అణుభారాలున్న సమన్వయ సమ్మేళనాలను అణుపుంజీకరణ సదృశ్యాలని (polymerisation isomers) అంటారు. అణు పుంజీకరణం అనే పదాన్ని సాధారణంగా సామాన్య అణువులు ఒకదానికొకటి అతుక్కొని బృహదణువు (macro molecule) ఏర్పడ్డ సందర్భాలలో మాత్రమే వాడతారు. కాని, అణుపుంజీకరణ సదృశాలలో, వివిధ సదృశాల అణుభారాలు అన్నిటికంటె సూక్ష్మమైన సదృశం గుణిజాలై ఉండటమే గాక వాటి అమరికలలో కూడా తేడా ఉంటుంది.

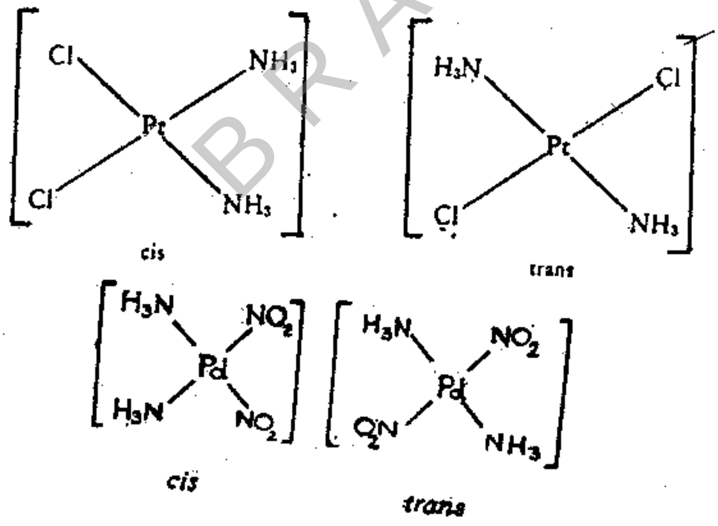
ఏకాణువు	ద్వి అణువు
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Pt(NH_3)_4][Pt(Cl)_4]$
$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$	$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$

త్రిమితీయ సాదృశ్యం

త్రిమితీయ సాదృశ్యం ముఖ్యంగా రెండు రకాలు. 1) క్షేత్ర లేదా సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యం, 2) దృక్ సాదృశ్యం.

క్షేత్ర లేదా సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యం : ఒకే అణు ఫార్ములా ఉండి కేంద్ర లోహ అయాన్ చుట్టూర లైగాండ్‌లు వాటి త్రిమితీయ విన్యాసాల అమరికలో తేడాలు ఉండడం వలన వాటి భౌతిక, రసాయనిక ధర్మాలలో తేడాలుంటాయి. ఇటువంటి సాదృశ్యాన్ని క్షేత్ర లేదా సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యం అంటారు.

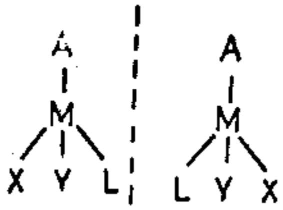
సాధారణంగా క్షేత్ర సాదృశ్యం 4, 6 సమన్వయ సంఖ్య గల సంశ్లిష్టాలలో కనిపిస్తుంది. ముఖ్యంగా సమన్వయ సంఖ్య 4గా గల సంశ్లిష్టాలు సమతల చతుర (Square planar) విన్యాసాన్ని కలిగి ఉన్నప్పుడు అవి సిస్-ట్రాన్స్ విన్యాసాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. $(MA_4)^{n\pm}$, $(MA_3L)^{n\pm}$, $(MAL_3)^{n\pm}$ అణు ఫార్ములా గల సంశ్లిష్టాలు క్షేత్ర సాదృశ్యాన్ని చూపవు. $(MA_2L_2)^{n\pm}$, $(MA_2LX)^{n\pm}$ అణుఫార్ములా గల సమ్మేళనాలు క్షేత్ర సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. క్రింది ఉదాహరణల ద్వారా సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని వివరించవచ్చు.

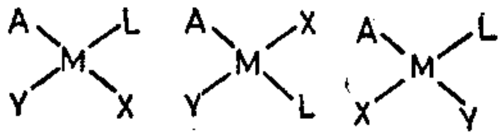


పటం 15.10

1) పై సంశ్లిష్టాలలో రెండు అమ్మోనియా గ్రూపులు ఒకే ప్రక్క అమరి ఉంటే సిస్ సాదృశ్యం అని, ఎదురెదురుగా అమరి ఉంటే ట్రాన్స్ సాదృశ్యం అని అంటారు.

2) [MALXY] రకానికి చెందిన పదార్థాలు టెట్రా హెడ్రల్ (Tetrahedral) విన్యాసం ఉన్నట్లైతే అవి దృక్ సాదృశ్యాన్ని (Optical Isomerism) ప్రదర్శిస్తాయి. అలా కాకుండా [MALXY] సంశ్లిష్టాలలో సమతల చతుర విన్యాసం ఉన్నట్లైతే మూడు సదృశ రూపాలలో ఉండవలె (పటం 15.11).

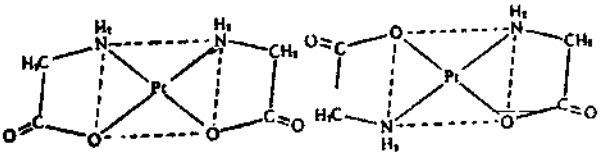




1. టెట్రా హెడ్రల్ విన్యాస సంశ్లిష్టాలు 2. సమతల చతుర సంశ్లిష్టాలు

పటం 15.11

3) అసౌష్ఠవ ద్విదంతాత్మక (bidentate) లైగాండ్‌లతో ఏర్పడిన సంశ్లిష్టాలు సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. ఉదాహరణకు Pt^{2+} అసౌష్ఠవ ద్విదంతాత్మక లైగాండ్ అయిన గ్లైసిన్‌తో సంశ్లిష్టాన్ని ఏర్పరచినపుడు క్షేత్ర సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తుంది. (పటం 15.12).



1 2

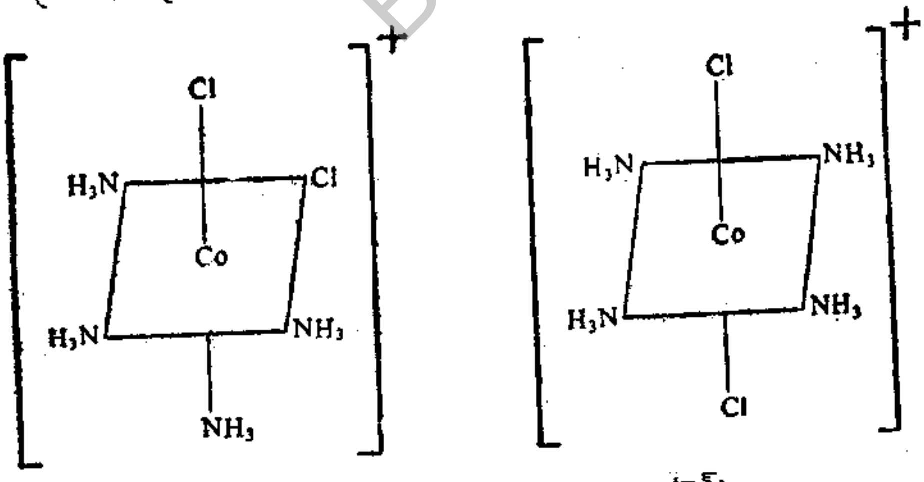
1. సిస్ 2. ట్రాన్స్

పటం 15.12

సౌష్ఠవ లైగాండ్ అయిన ఇథిలీన్ డై అమైన్, కేంద్రలోహ అయాన్‌తో సంశ్లిష్టాలేర్పరచినపుడు అవి సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించవు.

ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలు : ఏకదంతాత్మక ఆరు లైగాండ్‌లు కేంద్రలోహ అయాన్‌తో సమన్వయమైనపుడు ఆక్ట హెడ్రల్ (octahedral) సంశ్లిష్టాలు ఏర్పడుతాయి.

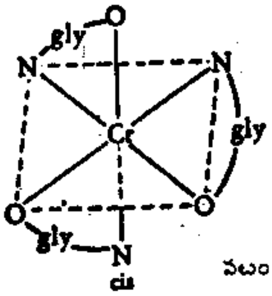
ఉదాహరణకు ఊదారంగు గల (సిస్), ఆకుపచ్చ (ట్రాన్స్) డై క్లోరో టెట్రా ఎమీన్ కోబాల్ట్ (III), డై క్లోరో టెట్రా ఎమీన్ క్రోమియం (III) కేటయాన్లు యీ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి.



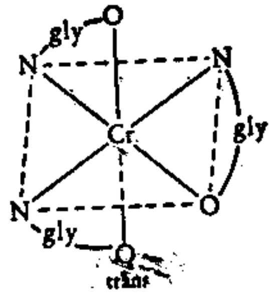
సిస్ ట్రాన్స్

పటం 15.13

సంశ్లిష్టంలోని లైగాండ్‌లు అసౌష్ఠవంగా, ద్విదంతాత్మకంగా ఉన్నప్పుడు కింది విధంగా సిస్-ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని చూపుతాయి.



పటం 15.14



15.6 సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వం

ద్రావణ స్థితిలో లోహ సంశ్లిష్టాల ఉనికిని తెలుసుకోవాలంటే లోహ-లైగాండ్‌ల పరస్పర చర్యాశీలత, వాటి స్థిరత్వానికి గల కారణాలు ముందుగా అర్థం చేసుకోవాలి. లైగాండ్ ఉన్న ద్రావణిలో లోహ అయానును ప్రవేశ పెట్టినప్పుడు స్వేచ్ఛా అయానుగా ఉండకుండా లోహ అయాను ద్రావణి అణువులతో ఆవరింపబడి ఉంటుంది. లోహ అయాన్ నీటి అణువులతో సమన్వయమైతే ఏక్వో సంశ్లిష్టాలు లేదా సార్ద్రీకరణ సంశ్లిష్టాలు అని అంటారు. ద్రావణ స్థితిలో సంశ్లిష్ట పదార్థాలు క్రమక్రమంగా ఏర్పడతాయని ప్రయోగాత్మకంగా కనుగొన్నారు. అంటే ప్రతి మెట్టు (Step)కు ఒక సమతాస్థిరాంకం ఉంటుంది. ఉదాహరణకు, జలద్రావణంలో ఉన్న కాపర్ (II) అయాన్‌కు అమ్మోనియా చేర్చుకుంటూ పోతే కిందచూపిన నాల్గు మెట్లలో చర్య జరుగుతుంది.

$$[Cu(H_2O)_4]^{+2} + NH_3 \overset{k_1}{\rightleftharpoons} [Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{+2}$$

$$[Cu(H_2O)_3 NH_3]^{+2} + NH_3 \overset{k_2}{\rightleftharpoons} [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{+2}$$

$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{+2} + NH_3 \overset{k_3}{\rightleftharpoons} [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{+2}$$

$$[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{+2} + NH_3 \overset{k_4}{\rightleftharpoons} [Cu(NH_3)_4]^{+2}$$

ద్రవ్యరాశి క్రియా నియమాన్ని బట్టి సమతా స్థిరాంకాలను కింది విధంగా తెలుపుతారు.

$$k_1 = \frac{[Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{+2}}{[Cu(H_2O)_4]^{+2}[NH_3]}$$

$$k_2 = \frac{[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{+2}}{[Cu(H_2O)_3(NH_3)]^{+2}[NH_3]}$$

$$k_3 = \frac{[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{+2}}{[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{+2}[NH_3]}$$

$$k_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{+2}}{[Cu(NH_3)_3 H_2O]^{+2}[NH_3]}$$

k_1, k_2, k_3, k_4 అనే ఈ సమతా స్థిరాంకాలను అంచెంచెల నిర్మాణ స్థిరాంకాలు (stepwise formation constants) అని గాని స్థైర్య స్థిరాంకాలు అని గాని పేర్కొంటారు. ఈ స్థిరాంకాల లబ్ధాన్ని సంపూర్ణ స్థిరాంకం (overall constant) అని అంటారు. దీనిని β అనే సంకేతం చేత సూచిస్తారు.

$$\beta_4 = k_1 \times k_2 \times k_3 \times k_4 \quad \text{లేదా} \quad \beta_n = k_1 \times k_2 \times k_3 \ldots k_n$$

అధిక స్థిరత్వం వున్న సంశ్లిష్టాలకు ఈ 'β' విలువలు ఎక్కువగా ఉంటాయి.

15.7 ద్రావణాలలో సంశ్లిష్ట పదార్థాల స్థిరత్వాన్ని ప్రభావితం చేసే అంశాలు

సంశ్లిష్ట పదార్థాల స్థిరత్వం చాలా అంశాలపై ఆధారపడి యుంటుంది. వీటిలో ముఖ్యమైన అంశాలు, 1. ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం, 2. ద్రావణి (medium) స్వభావం, 3. లోహ అయాన్ స్వభావం, 4. లైగాండ్ స్వభావం.

1. **ఉష్ణోగ్రతా ప్రభావం :** సాధారణంగా సమ్మేళనాల తయారీకి ఋణ ఎంథాల్పి, ధన ఎంట్రోపీ మార్పులు దోహదపడుతాయి. లైగాండ్ మార్పుమీద, కేంద్ర లోహ అయాన్ మార్పు మీద ఎంథాల్పి, ఎంట్రోపీ విలువలు ఆధారపడుతాయి.

2. **ద్రావణి స్వభావం :** ద్రావణిలో సంశ్లిష్టం యొక్క స్థిరత్వం ద్రావణి డై ఎలక్ట్రిక్ స్థిరాంకంపై ఆధారపడి ఉంటుంది. ఇది రెండు రకాలుగా ఉంటుంది. ఒకటి- ద్రావణిలో సంశ్లిష్ట యొక్క రూపం, మరొకటి- ద్రావణిలో లోహ అయాన్, లైగాండ్ ల అన్యోన్య చర్యలు (interactions). ఈ రెండింటిలో చివరిదాని ప్రభావం, మొదటిదాని కన్నా తక్కువగా వుంటుంది. ద్రావణి సంఘటనం బట్టి ద్రావణం యొక్క డై ఎలక్ట్రిక్ స్థిరాంకం విలువ మారుతూ ఉంటుంది.

3. **లోహ అయాన్ స్వభావం :** లోహ సమ్మేళనాల స్థిరత్వంలో లోహ అయాన్ యొక్క స్వభావాన్ని కనుక్కొనేందుకు శాస్త్రజ్ఞులు అనేక పరిశోధనలు చేసి, ఎక్కువ స్థిరమైన సమ్మేళనాలు తక్కువ అయానిక వ్యాసార్థం, ఎక్కువ అయానిక కేంద్రక ఆవేశం గల లోహ అయానుల వల్ల ఏర్పడుతాయని తెలుసుకొన్నారు. ఇలాంటి ప్రవృత్తి ఉన్న లోహ అయాన్ లైగాండ్ ఎలక్ట్రానులను ఎక్కువగా ఆకర్షించుకొంటుంది. ఈ ప్రవృత్తిని అయానిక పొటెన్షియల్ (Ionic Potential = ϕ) అంటారు.

$$\phi = \frac{\text{అయానిక ఆవేశం}}{\text{అయానిక వ్యాసార్థం}}$$

వేర్వేరు కేటయానులకు వాటి ϕ విలువలను బట్టి అవి సమ్మేళనాలుగా ఏర్పరచే సామర్థ్యాన్ని దిగువ పట్టికలో పేర్కొనడమైంది.

పట్టిక 15.2 కాటయానులు సమ్మేళనాలను ఏర్పరచే సామర్థ్యం

అయాన్లు	అయానిక పొటెన్షియల్	సమ్మేళన సామర్థ్యం
K^+	0.75	కొద్ది సమ్మేళనాలను ఇస్తుంది.
Hg^+	1.8	ఎక్కువగా సమ్మేళనాలను ఇస్తుంది.
Cd^{+2}	2.1	"
Zn^{+2}	2.7	"
Co^{+2}	2.8	"
Ni^{+2}	2.9	"
Fe^{+3}	4.7	ఎప్పుడూ సమ్మేళనాన్నే ఇస్తుంది.
Cr^{+3}	4.7	"
Co^{+3}	4.8	"
Pt^{+4}	6.2	"

B R A O U

పై పట్టికన్ను బట్టి φ విలువ 2 కంటె ఎక్కువగా ఉంటె సమ్మేళనాలను ఏర్పరచే సామర్థ్యం ఆ కేటయానుకు అధికంగా ఉందని చెప్పవచ్చు. కాని అయానిక పొటెన్షియల్ ఆధారంగా చేసుకొని సంశ్లిష్ట పదార్థాల స్థిరత్వాన్ని ముందుగానే సూచించే అవకాశాన్ని వివక్షత లేకుండా వాడకూడదు. ఉదా: అయానిక పొటెన్షియల్‌ను అనుసరించి Mg^{+2} (వ్యాసార్థం 0.66°A) సంశ్లిష్ట పదార్థాలు, Cu^{+2} (వ్యాసార్థం 0.72) అనురూప సంశ్లిష్ట పదార్థాల కంటె ఎక్కువ స్థిరంగా ఉండాలి. కాని ఇది నిజం కాదు. అందువల్ల సంశ్లిష్ట పదార్థాల స్థిరత్వం కేవలం లోహ అయాన్ అయానిక పొటెన్షియల్ మీదనే కాకుండా ఇతర అంశాల మీద కూడా ఆధారపడి ఉంటుందని తెలుస్తుంది. కేంద్ర లోహ అయాన్‌లలో అసంపూర్ణ d- ఆర్బిటాల్ ఉన్నందువలన లైగాండ్ నుండి దానం చేయబడ్డ ఎలక్ట్రానులతో బంధాలు ఏర్పడుట వలన సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలకు అధిక స్థిరత్వం సంప్రాప్తమవుతుంది.

O, N దాత పరమాణువులు గల లైగాండ్‌లతో ఏర్పడిన సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల స్థిరత్వాల ఆధారంగా లోహ అయానులను 3 గ్రూపులుగా విభజించవచ్చు.

a) 'O' దాత పరమాణువు గల లైగాండ్‌లతో లోహ అయాన్ అత్యధిక స్థిరమైన సంశ్లిష్టాల నేర్పరుస్తుంది.

Be^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Be^{+3}, Al^{+3}, Ga^{+3}, In^{+3}, Tl^{+3}, Ti^{+4}

Zr^{+4}, Th^{+4}, Ge^{+4}, Sn^{+4}, Mo^{+5}, U^{+5}, U^{+6}, Fe^{+3}, Co^{+2}

b) O, N పరమాణువులు ఉన్న లైగాండ్‌ల విషయంలో లోహ అయాన్ ఈ రెండు పరమాణువులపై సమానమైన అఫినిటీ చూపుతుంది.

Be^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Pt^{+2}, Pt^{+4}

c) 'N' పరమాణువు గల లైగాండ్‌లతో లోహ అయాన్ అత్యధిక స్థిరమైన సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరుస్తుంది.

Cu^{+}, Cu^{+2}, Au^{+}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Co^{+3}, Ni^{+2}

ద్విసంయోజకత కలిగిన లోహ అయానులు సంశ్లిష్టాల నేర్పరచే సామర్థ్యాన్ని, వాటి స్థిరత్వాల ఆధారంగా చెప్పవచ్చు. ఇర్వింగ్, విలియమ్స్ అనే శాస్త్రవేత్తలు, లోహ అయానుల, అయానిక వ్యాసార్థాల, అయొనైజేషన్ పొటెన్షియల్ (I_2)ల క్రమం ఏ విధంగా ఉంటుందో, అవి సంశ్లిష్టాల ఏర్పరచినపుడు వాటి స్థిరత్వం కూడ అదే వరుస క్రమంలో ఉంటుందని నిర్వచించినారు.

$Mn^{+2} < Fe^{+2} < Co^{+2} < Ni^{+2} < Cu^{+2} < Zn^{+2}$ ఈ క్రమాన్ని "సహజ స్థిరత్వ క్రమం" (natural stability order) లేదా ఇర్వింగ్, విలియమ్స్ క్రమం అంటారు.

B R A O U

4. లైగాండ్ స్వభావం : ఎక్కువ ఋణ విద్యుదాత్మకత ఉన్న మూలకాలు మాత్రమే ఎలక్ట్రాన్ దాతలుగా ప్రవర్తిస్తాయి. కాబట్టి సమన్వయ బంధాల ఏర్పాటు C, N, O, S, X (హాలోజన్) పరమాణువులకు మాత్రమే పరిమితమై ఉంది. సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వం లైగాండ్‌ల వ్యాసార్థం ఆవేశం లేదా ద్విధృవ భ్రామకం విలువల మీద ఆధారపడి ఉంటుంది. హాలోజన్‌లతో ఏర్పడే సమ్మేళనాల స్థిరత్వం $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ క్రమంలో ఉంటుంది. లైగాండ్ ఆవేశం పెరిగినకొద్దీ అది ఏర్పరచు బంధాలు మరింత బలంగా ఉంటాయి. ఉదాహరణకు, $PO_4^{-3} > SO_4^{-2} > ClO_4^{-}$. తటస్థ లైగాండ్‌ల స్థిరత్వం ముఖ్యంగా వాటి ద్విధృవ భ్రామకం విలువలపై ఆధారపడి ఉంటుంది, ద్వి ధృవ భ్రామకం హెచ్చిన కొలది సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వం పెరుగుతూ ఉంటుంది. ఉదా. $NH_3 > R{-}NH_2 > R_2NH > R_3N$ (R = ఆల్కైల సమూహం). ఇథిలీన్ డై అమైన్, సాలిసిలాల్డిహైడ్, ఆక్సైమ్ లాంటి బహుదంతాత్మక లైగాండ్‌లు 5, 6 పరమాణువులు గల వలయాల (rings) సంశ్లిష్టాల (Rings) ఏర్పరుస్తాయి. వీటి స్థిరత్వం మిగతా ఏకదంతాత్మక సంశ్లిష్టాల కంటె ఎక్కువగా ఉంటుంది. ఈ అధిక స్థిరత్వం ప్రాప్తించడాన్ని "కీలేట్ ప్రభావం" అంటారు. బహుదంతాత్మక లైగాండ్‌లోని కొన్ని పరమాణువులు పెద్ద సమూహాల (bulky groups) చేత ప్రతిక్షేపించబడి సంశ్లిష్టాల నేర్పరచినపుడు వాటి స్థిరత్వం

తగ్గుతుంది. ఎందుకంటే ఈ పెద్ద సమూహాలు బలమైన బంధాలు ఏర్పడుటలో ఆటంకాన్ని త్రిమితీయ (Steric hindrance) కలిగిస్తాయి.

15.8 విశ్లేషణ రసాయన శాస్త్రంలో సమన్వయ సమ్మేళనాల ఉపయోగాలు

1. **గుణాత్మక విశ్లేషణం :**

   a) నైట్రేట్ (NO_3^-) అయాన్ పరీక్షలో (బ్రౌన్ రింగ్) నైట్రోసో సంశ్లిష్టం ఏర్పడుతుంది. $[Fe(NO)]SO_4$.

   b) క్లోరైడ్ నిర్ధారణ పరీక్షలో AgCl అవక్షేపానికి NH_4OH కలిపినపుడు ద్రావణ స్థితిలో వున్న సంశ్లిష్టం $[Ag(NH_3)_2]^+$ ఏర్పడుతుంది.

   c) ఐరన్ అయాన్ నిర్ధారణ పరీక్షలో ఐరన్ ద్రావణానికి SCN^- ద్రావణాన్ని చేర్చినపుడు ఎరుపు రంగు గల సంశ్లిష్టం ఏర్పడుతుంది. $[Fe(SCN)_6]^{-3}$.

   d) Cu^{+2}, Cd^{+2} అయాన్‌లను CN^- చేత వేరు పరచవచ్చు. దీనికి కారణం CN^- అయాన్ Cu^{+2}తో ఎక్కువ స్థిరత్వం ఉన్న సమ్మేళనాలను ఏర్పరుస్తుంది.

   e) సల్ఫైడ్ అయాన్ ఉందో లేదో సోడియం నైట్రో ప్రసైడ్ ద్రావణాన్ని కలిపితే ముదురు నీలంరంగు ద్రావణంగా మారుతుంది. దీన్ని బట్టి S^{-2} అయాను ఉందని చెప్పవచ్చు

2. **పరిమాణాత్మక విశ్లేషణం :**

   a) అల్యూమినియం అయాన్‌ను ఆక్సైమ్ ద్రావణం ఉపయోగించి భారాత్మక పద్ధతి ద్వారా సంశ్లిష్టంగా మార్చి నిర్ణయిస్తారు.

   b) అలాగే Ni^{+2} అయాన్‌ను డై మిథైల్ గ్లైఆక్సైమ్ ద్రావణాన్ని ఉపయోగించి సంశ్లిష్టాన్ని ఏర్పరచి నిర్ణయిస్తారు.

   c) Fe^{+3} అయాన్‌ను SCN^- చేత సంశ్లిష్టం నేర్పరచి స్పెక్ట్రోఫోటో మెట్రిక్ విధానం ద్వారా గణిస్తారు.

B R A O U

15.9 సారాంశం

యుగ్మ లవణాలు మరియు సమన్వయ సంశ్లిష్టాలు సంకలనాత్మక పదార్థాలు. ఇవి ఘటక అయాన్‌ల ధర్మాలలో భేదిస్తాయి. జోర్గెన్‌సెన్ మరియు వెర్నర్ సిద్ధాంతాలు సమన్వయ సంశ్లిష్టాల ప్రాచీన సిద్ధాంతాలు. పరివర్తన లోహాలు సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరచే స్వభావాన్ని సిడ్జ్విక్ ఎలక్ట్రాన్ అనువర్తన వివరిస్తుంది. సమయోజనీయ బంధ సిద్ధాంతము మరియు స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతాలు సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల నిర్మాణాలను, అయస్కాంత ధర్మాలను మరియు అవి ప్రదర్శించే రంగును విశదీకరిస్తాయి. కొన్ని సంశ్లిష్టాలు వివిధ రకాల సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. సంశ్లిష్టాలు స్థిరత్వంలో భేదిస్తాయి. అనేక అంశాలు ఈ స్థిరత్వాన్ని ప్రభావితం చేస్తాయి. గుణాత్మక విశ్లేషణలో సంశ్లిష్టాలేర్పడే చర్యలున్నాయి. ఈ చర్యలలో సాధారణంగా అవక్షేపాలేర్పడుట (రంగుగల లేక తెలుపు), రంగులు ఏర్పడుట, అవక్షేపాలు కరుగుట వంటి మార్పులు జరుగుతాయి.

15.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది ప్రశ్నలకు 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. సమన్వయ సమ్మేళనాలనగా నేమి? వీటికి, యుగ్మ లవణాలకు గల భేదాలను తెలపండి.
2. వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంత ప్రతిపాదన లేవి ?
3. EAN నియమం కన్న వేలన్సీ బంధ సిద్ధాంతం ఏ విధంగా మెరుగైనదో వివరించండి.
4. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ డయా మాగ్నెటిక్ సమ్మేళనంగా $[CoF_6]^{3-}$ పారా మాగ్నెటిక్ సమ్మేళనం - వివరించండి.

II. కింది ప్రశ్నలకు 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. సమన్వయ సమ్మేళనాల నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యాన్ని వివరించండి.
2. వేలన్సీ బంధ సిద్ధాంతంలోని లోపాలను తెలపండి. స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం ఈ లోపాలను ఏ విధంగా సరిదిద్దిందో వివరించండి.
3. సమన్వయ సమ్మేళనాల విషయంలో పౌలింగ్ సేవలను తెలపండి.
4. విశ్లేషణ రసాయన శాస్త్రంలో సమన్వయ సమ్మేళనాల అనువర్తనాలేవి?

15.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. సమన్వయ మండలంలో నున్న అయాన్‌లు అవక్షేప కారకాన్ని కలిపిన అవి అవక్షేపీకరణకు లోను కావు.

2. సంశ్లిష్ట కేంద్రక లోహ పరమాణువు లేదా అయాన్‌కు లైగాండ్‌లు దానం చేసిన ఎలక్ట్రాన్‌లతో సహా ఉన్న మొత్తం ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యనే ఆ సంశ్లిష్ట EAN అంటారు.

రచయిత, అనువాదం : ప్రొ॥ పి. లింగయ్య

B R A O U

భాగం – 16 : లోహ బంధం

విషయక్రమం

16.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
16.2 పరిచయం
16.3 లోహాల సాధారణ లక్షణాలు
16.4 లోహ బంధం వివరణ
16.4.1 సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం
16.4.2 అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం
16.5 సారాంశం
16.6 మాదిరి పరీక్ష ప్రశ్నలు
16.7 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

16.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

లోహాల ముఖ్య ధర్మాలైన ఆఘాత వర్ధనీయత, తాంతవత, ఉష్ణ వాహకత, విద్యుత్ వాహకత, రూపాంతరాల ప్రదర్శన, లోహ బంధం స్వభావం ఆధారంగా వివరించడం.

ఈ భాగము పూర్తిగా అధ్యయనం చేసిన తదుపరి గుర్తుంచుకోవలసిన అంశాలు :

- లోహాలు మూడు రకాల స్ఫటిక నిర్మాణాలను కలిగి ఉన్నాయి. ఇవి
  a) ఫలక కేంద్రిత ఘన రచన (Face Centred Cubic FCC)
  b) షడ్భుజ సన్నిహిత రచన (Hexagonal Close Packing HCP)
  c) అంతః కేంద్రిత ఘన రచన (Body Centred Cubic BCC)
- లోహాలు ప్రదర్శించే లోహ రూపాంతరాలను వాటి స్ఫటిక నిర్మాణాలలోని భేదాలుగా వివరిస్తారు.
- లోహ బంధం యొక్క సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం (Valance Bond Theory), అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం (Molecular Orbital Theory) లోహాల విద్యుత్ వాహకతను, యితర ధర్మాలను వివరిస్తాయి.
- క్షార మృత్తిక లోహాల కఠినత్వాన్ని, హెచ్చు ద్రవీభవన స్థానాలను, క్షార లోహాల మెత్తతనాన్ని, తక్కువ ద్రవీభవన స్థానాలను లోహబంధం స్వభావం ద్వారా వివరించడానికి వీలవుతుంది.

BRAOU

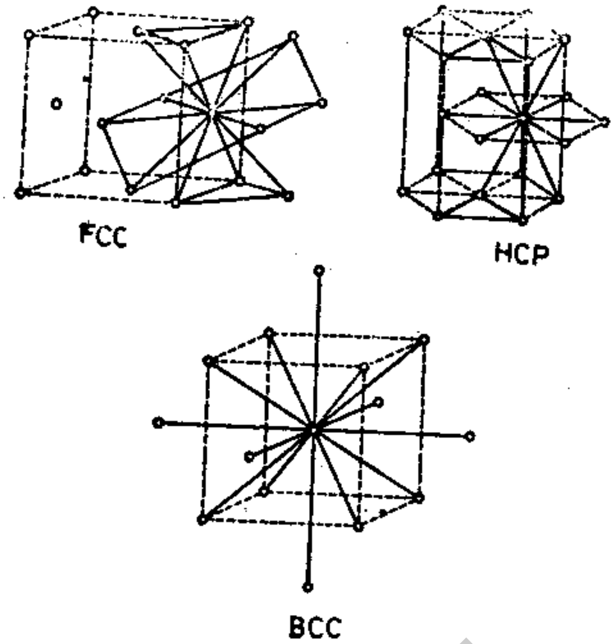
16.2 పరిచయం

సాధారణంగా లోహాలు కఠినంగా ఉంటాయి. కావున వాటి పరమాణువుల మధ్య బలమైన ఆకర్షణ శక్తులు ఉండి యుండాలి. ఎలక్ట్రాన్‌లు తక్కువగా నుండి చుట్టీ యున్న 8 లేక 12 పరమాణువులతో బంధాలను కలిగి యుండవలసిన కారణంగా లోహాలు సామాన్య అయానిక లేక సమయోజనీయ బంధాలను కలిగి యుండుట వీలుపడదు. కావున లోహ పరమాణువుల మధ్య ప్రత్యేక ఆకర్షణ శక్తులుంటాయని ప్రతిపాదించడమైనది. ఈ ప్రత్యేక ఆకర్షణ శక్తులనే లోహ బంధమంటారు.

16.3 లోహాల సాధారణ లక్షణాలు

లోహాల విశిష్ట ధర్మాలను - అధిక ఉష్ణవాహకత, అధిక విద్యుత్ వాహకత, లోహద్యుతి, రేకుసాగు ధర్మం, తీగసాగు ధర్మం ప్రదర్శిస్తాయి. ఈ ధర్మాలు ఘన రూపంలోని లోహంలో, పరమాణువుల మధ్య గల బంధ స్వభావంపై ఆధారపడి వుంటాయి. X-కిరణ వివర్తన (X-ray diffraction) పద్ధతుల ద్వారా లోహంలో పరమాణువులు మూడు రకాలుగా కూర్చబడి (అమర్చబడి) ఉంటాయని కనుగొన్నారు. ఇవి a) ఫలక కేంద్రిత

ఘన రచన (Face Centred Cubic FCC), b) షడ్భుజ సన్నిహిత రచన (Hexagonal Close Packing HCP), c) అంతః కేంద్రిత ఘనరచన (Body Centred Cubic BCC). మొదటి రెండు రకాల స్ఫటిక నిర్మాణాలలో ప్రతి పరమాణువు, తన చుట్టూ 12 పరమాణువులు కలిగి వుంటుంది. రెండవ నిర్మాణంలో 6 పరమాణువులు ఒకే తలంలో వుండి క్రమ షడ్భుజి యొక్క శీర్షాల వద్ద అమరిఉంటాయి. మూడు పరమాణువులు యీ తలానికి పైన, మరో మూడు పరమాణువులు తలానికి కింద అమరి ఉంటాయి. ఈ రెండు నిర్మాణాలు పటం 16.1లో చూపబడ్డాయి.



పటం 16.1 లోహ స్ఫటిక నిర్మాణాలు

BCC = అంతః కేంద్రిత ఘన రచన; FCC = ఫలక కేంద్రిత ఘన రచన ;
HCP = షడ్భుజ సన్నిహిత రచన

పరమాణువులను గోళాలుగా భావిస్తే, అంతఃకేంద్రిత ఘన రచనలో ఒక గోళం, చతురస్రం శీర్షాల వద్ద గోళాలున్న రెండు చతురస్ర ఫలకాల మధ్య బంధించబడి వుంటుంది (పటం 16.1). కొన్ని ముఖ్య లోహాల స్ఫటిక నిర్మాణాలను పట్టిక 16.1లో యివ్వబడ్డాయి.

BRAOU

ఆవగాహన ప్రశ్న – 1 : లోహాల అభిలక్షణీయ ధర్మాలేవి?

పట్టిక 16.1 : కొన్ని లోహాల స్ఫటిక నిర్మాణాలు

Li BCC	Be HCP									
Na BCC	Mg HCP	Al FCC								
K BCC	Ca FCC HCP	Sc HCP FCC	Ti BCC HCP	V BCC	Cr BCC	Fe BCC FCC	Co HCP FCC	Ni FCC	Cu FCC	Zn HCP
Rb BCC	Sr FCC HCP BCC	Y HCP	Zr HCP BCC	Nb BCC	Mo BCC	Ru HCP	Rh FCC	Pd FCC	Ag FCC	Cd HCP

Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Os	Ir	Pt	Au	Hg
BCC	BCC	HCP FCC	HCP BCC	BCC	BCC	HCP	FCC	FCC	FCC	—

Fe, Hf, మరికొన్ని లోహాలు వివిధ స్ఫటిక నిర్మాణాలను కలిగి ఉన్నాయి. వీటిని లోహ రూపాంతరాలు (Allotropes) అంటారు.

లోహ ధర్మాలు అంటే రేకు సాగు ధర్మం (Malleability), తీగె సాగు ధర్మం (Ductility) లోహ నిర్మాణాలపై ఆధారపడి ఉంటాయి. లోహాలను రేకులుగా, తీగెలుగా సాగగొట్టినపుడు వాటి స్ఫటిక నిర్మాణంలోని ఒక తలంలోని పరమాణువులు ఇంకొక తలంలోని పరమాణువులు మీదుగా జారి కదులుతాయి. ఈ విధంగా లోహం యొక్క స్ఫటిక నిర్మాణం కొంత విరూపం చెందినా రెండు తలాలలోని పరమాణువులు లోహ బంధంచే బంధింపబడే ఉంటాయి. ఈ పరమాణు తలాలను 'జారే తలాలు' (Slip planes or glide planes) అంటారు. లోహ పరమాణువులు ఒకదానికి ఒకటి అతి సన్నిహితంగా ఉండి బలమైన ఆకర్షణకు లోనై ఉంటాయి. ఈ కారణంగా స్ఫటిక నిర్మాణంలో ప్రాప్తించే విరూపకతకు వ్యతిరేకతను ప్రదర్శిస్తాయి. అయితే స్ఫటిక నిర్మాణంలో జారే తలాలు, జారే దిశలు, ఎక్కువ సంఖ్యలో ఉంటే, సాగదీయబడే ధర్మం ఎక్కువ మోతాదులో వుంటుంది. అలా కాని పరిస్థితులలో లోహాలు 'పెళుసుతనం' (Brittleness) ప్రదర్శిస్తాయి. లోహం ఉష్ణవాహకత, విద్యుత్ వాహకత, లోహ బంధం స్వభావం పైన ఆధారపడి వుంటాయి.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ఇతర లోహాలతో పోల్చినప్పుడు స్ఫటిక నిర్మాణ లోహాలు ఎందువలన ఎక్కువ తాంతవతను, ఆఘాత వర్ధనీయతను ప్రదర్శిస్తాయి?

16.4 లోహ బంధం వివరణ

లోహ బంధాన్ని రెండు ముఖ్య సిద్ధాంతాల ద్వారా వివరించడం జరిగింది. ఈ సిద్ధాంతాలు :

1) సంయోజకతా సిద్ధాంతం (Valence Bond Theory).,
2) అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం (Molecular Orbital Theory)

B R A O U

16.4.1 సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం

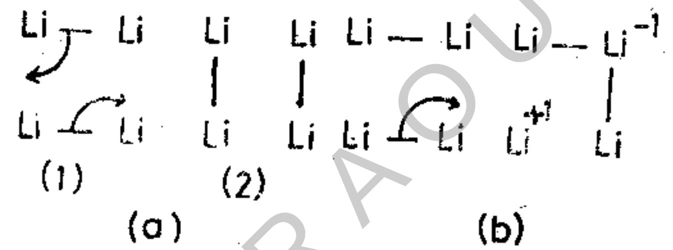
ఈ సిద్ధాంతాన్ని లైనస్ పాలింగ్ (Linus Pauling) అనే శాస్త్రవేత్త ప్రతిపాదించాడు. ఇది అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం కంటె సాధారణమైంది. ఈ సిద్ధాంతం ప్రకారం లోహ స్ఫటిక జాలకంలో పరమాణువుల మధ్య కూడా H_2, Cl_2, O_2 అణువుల మధ్య గల సమయోజనీయ బంధంలాంటి ఎలక్ట్రాన్ జంట బంధం ఉంటుంది. సన్నిహితంగా ఉన్న రెండు లోహ పరమాణువులు, వాటి బాహ్య కర్పరంలోని వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌లను సమిష్టిగా పంచుకొన్న వాటి మధ్య ఎలక్ట్రాన్ జంట బంధాన్ని ఏర్పరచుకొంటాయి. ఈ బంధం ద్వారా లోహ పరమాణువులు బంధింపబడి వుంటాయి. అయితే యీ లోహ పరమాణువుల మధ్య ఉండే సమయోజనీయ (కోవెలెంట్) బంధానికి H_2, Cl_2 వంటి సరళ అణువుల మధ్య గల కోవెలెంట్ బంధానికి కొంత భేదం వుంది. ఘన స్థితిలో ఉన్న లోహంలో ఒక లోహ పరమాణువు చుట్టూ ఉన్న లోహ పరమాణువుల సంఖ్య (8 లేదా 12)తో సరిపోలిస్తే, లోహ పరమాణువు బాహ్య కర్పరంలో ఉన్న వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య (1 లేదా 2) లోహ పరమాణువుల మధ్య ఎలక్ట్రాన్ జంట బంధాలను ఏర్పరచడానికి సరిపడనంత తక్కువ అని తెలుస్తుంది. ఈ కారణంగా లోహ స్ఫటికంలో ఒక లోహ పరమాణువు తన చుట్టూ ఉన్న అన్ని లోహ పరమాణువులతోనూ ఎలక్ట్రాన్ జంట బంధాలను ఏర్పరచలేదని వూహించవచ్చు. దీనిని లోహ స్ఫటిక జాలకాలలోని ఎలక్ట్రాన్‌ల కొరతగా భావించవచ్చు.

ఉదాహరణకు, లిథియం లోహాన్ని పరిశీలిద్దాం. ఇది అంతః కేంద్రిత ఘన నిర్మాణం కలిగి వుంది. అంటే ఈ నిర్మాణంలో ఒక్కొక్క లిథియం పరమాణువు చుట్టూ అతి సన్నిహితంగా మరో 8 లిథియం పరమాణువులు

పరివేష్టించి ఉన్నాయని తెలుస్తుంది. ఇంకా కొంచెం తక్కువ సన్నిహితంగా వున్న పరమాణువులను పరిగణనలోకి తీసుకుంటే, వీటిసంఖ్య 6 అని తెలుస్తుంది. యీ విధంగా ప్రతి లిథియం పరమాణువు 14 పొరుగు పరమాణువులతో బంధం ఏర్పర్చడానికి అవకాశం వుంది. కాని ప్రతి లిథియం పరమాణువులో ఒకే ఒక వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్ మాత్రమే వుంటుంది.

ఒక లిథియం పరమాణువు 14 లిథియం పరమాణువులతో పరివేష్టించబడివున్న వ్యవస్థను పరిగణనలోకి తీసుకొంటే, యీ వ్యవస్థలో మొత్తం 15 (1+14) వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌లు వుంటాయి. కాని కేంద్ర లోహ పరమాణువు 14 సమయోజనీయ బంధాలను ఏర్పరచడానికి కనీసం 28 (14 × 2) ఎలక్ట్రాన్‌లు అవసరం అవుతాయి. దీనిని బట్టి ఎలక్ట్రాన్ కొరత వుందని తెలుస్తుంది. ఈ ఎలక్ట్రాన్ కొరతను అధిగమించడానికి లోహ స్ఫటికంలో పరమాణువుల మధ్య స్థానికమైన బంధాలకు బదులుగా అత్యంత అస్థానికమైన సమయోజన బంధాలు ఏర్పడుతాయని ఊహించవలసి వస్తుంది. ఇదే పరిస్థితి కర్బన పదార్థం బెంజీన్‌లో వుందని మీకు తెలుసు. ఈ కారణంగా బెంజీన్ కూడా మూడు అస్థానిక π బంధాలు వున్నాయి. ఈ దృగ్విషయాన్ని "రెజొనెన్స్" (Resonance) అంటారని మీకు తెలుసు. లిథియం లోహంలోని యిటువంటి రెజొనెన్స్ బంధాలను పటం 16.2లో చూపినట్లుగా రాయవచ్చు.

సౌలభ్యం కోసం, కేవలం నాలుగు లిథియం పరమాణువుల మధ్య వుండే రెజొనెన్స్ బంధాలను మాత్రమే చూపడం జరిగింది. కాని యిదే పరిస్థితి స్ఫటిక జాలకంలోని అన్ని పరమాణువుల మధ్య ఆవరించి వుంటుంది. పటం 16.2 (a)లోని నిర్మాణం 1 నుండి నిర్మాణం 2 ఏర్పడడానికి ఏక కాలంలో బంధ ఎలక్ట్రాన్ జంటలు స్థానాంతరం చెందుతాయి. ఎందుకంటే ప్రతి పరమాణువులోనూ ఒకే ఒక వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్ ఉండటం వలన ఏక కాలంలో ఒక సమయోజనీయ బంధం మాత్రమే ఏర్పడ్డానికి సాధ్యమవుతుంది. కాబట్టి దీనిని ఏక కాలంలో జరిగే రెజొనెన్స్ (Synchronous resonance) అంటారు.



BRAOU

పటం 16.2 లిథియం లోహంలో అస్థానిక బంధాలు

a. ఏక కాలంలో బంధాలలో రెజొనెన్స్ రూపాలు ఏర్పడడం

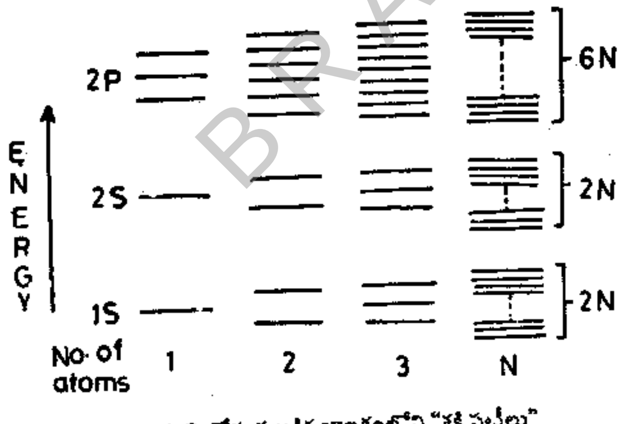
b. బంధాలలో అయానిక రెజొనెన్స్ బంధాలు ఏర్పడడం

పటం 16.2 (b)లో చూపిన ప్రకారం ఒక బంధంలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు మాత్రమే స్థానాంతరం చెందడం ద్వారా, ఒక పరమాణువు మీద ఏకమాత్ర ధనావేశం, యింకో పరమాణువు మీద ఏక మాత్ర ఋణావేశం ఏర్పడతాయి. దీనిని పివటల్ రెజొనెన్స్ (Pivotal Resonance) అంటారు. ఋణావేశం సంతరించుకొన్న Li పరమాణువులోకి చేరిన అదనపు ఎలక్ట్రాన్ ఖాళీగా ఉన్న అధిక శక్తి 2p ఆర్బిటాళ్లలోకి చేరుతుంది. ఈ ఆర్బిటాల్‌ని లోహ ఆర్బిటాల్ అంటారు. అదనపు ఎలక్ట్రాన్‌ను 2p ఆర్బిటాల్‌కి చేర్చడానికి 1.84 eV శక్తి అవసరం అవుతుంది. ఇది 2s, 2p ఆర్బిటాల్‌ల అయనీకరణ శక్తుల భేదానికి సమానం అవుతుంది. ఈ శక్తి మరి ఎక్కడ నుండి వస్తుంది? నిజానికి యీ శక్తి కంటె ఎక్కువ శక్తి పైన చెప్పిన రెజొనెన్స్ దృగ్విషయం ద్వారా లభిస్తుంది. కాబట్టి పివటల్ రెజొనెన్స్ లేదా అయానిక రెజొనెన్స్ సాధ్యం అవుతుంది. రెజొనెన్స్ వల్ల స్థిరత్వం లభిస్తుంది. ఈ స్థిరత్వం పరిమాణం రెజొనెన్స్ నిర్మాణాల సంఖ్య మీద ఆధారపడి ఉంటుంది. లోహ పరమాణువులలో ఖాళీ ఆర్బిటాల్‌లు ఉండటం వలన ఎలక్ట్రాన్‌లు స్వేచ్ఛగా తిరగ గలవు. కాబట్టి లోహాలకు అధిక ఉష్ణవాహకత, విద్యుత్ వాహకత లక్షణాలు ఉంటాయి. ఉష్ణోగ్రత హెచ్చిన కొద్దీ యీ ధర్మాల పరిమాణం తగ్గుతుంది. ఎందుకంటే, అధిక ఉష్ణోగ్రతల దగ్గర లోహ స్ఫటిక జాలకంలోని పరమాణువులు కంపించి ఎలక్ట్రాన్‌ల స్వేచ్ఛా చలనానికి అంతరాయం కలిగిస్తాయి.

క్షార మృత్తిక లోహాలలో, వేలన్సీ కర్పరాలలో s,p ఎలక్ట్రాన్‌లు లభ్యం అవుతాయి. కాబట్టి Be, Mg మొదలైన లోహాలలో హైబ్రిడైజేషన్ జరగుతుందని పాలింగ్ ప్రతిపాదించడం జరిగింది. ఈ హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లు శుద్ధ ఆర్బిటాల్ కంటె ఎక్కువ పరిమాణం కలిగి వుండడం ద్వారా అవి ఒక దానితో ఒకటి ఎక్కువగా అతిపాతం చెందడానికి వీలుంటుంది. ఈ కారణంగా అవి బలమైన σ బంధాలను ఏర్పరుస్తాయి. దీని ఫలితంగా యీ క్షార మృత్తిక లోహాలు కఠినత్వాన్ని, అధిక ద్రవీభవన స్థానాలని కల్గి వుంటాయి. హైబ్రిడైజేషన్ జరిగే అవకాశంలేని Li, Na, K మొదలైన క్షారలోహాలు మృదుత్వాన్ని, తక్కువ ద్రవీభవన స్థానాలను కలిగి ఉంటాయి. ఇదే విధమైన క్రమం III గ్రూపు లోహాలలోను, పరివర్తన లోహాలలోనూ కనబడుతుంది. లోహ పరమాణువులలో సులువుగా హైబ్రిడైజేషన్ చెందడానికి వీలు కల్పించే తక్కువ శక్తి భేదం ఉన్న ఆర్బిటాల్‌లు వున్నట్లయితే, లోహ పరమాణువుల మధ్య పైన చెప్పినట్టుగా బలమైన బంధాలు ఏర్పడే అవకాశం వుంటుంది. పాలింగ్ యీ ఆలోచనల దృష్ట్యా లోహ సంయోజకత (Metallic Valency) అనే ధర్మాన్ని ప్రతిపాదించాడు. లోహాల కఠినత్వం, అధిక సాంద్రత మొదలైన ధర్మాలు ఈ లోహ సంయోజకతా విలువలపై ఆధారపడి వుంటాయి. పాలింగ్ సంయోజకతా సిద్ధాంతం లోహధర్మాలను కొంతవరకు వివరించినప్పటికీ, అది గుణాత్మక వివరణగా మాత్రమే వుంది.

16.4.2 అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం లేదా ఘన పదార్థాల "పట్టీ" సిద్ధాంతం

1928లో బ్లాక్ అనే శాస్త్రవేత్త లోహ ధర్మాలను వివరించడానికి యీ సిద్ధాంతాన్ని ప్రవేశపెట్టినాడు. ఘన పదార్థాలలో అతి ఎక్కువ సంఖ్యలో పరమాణువులు ఉంటాయి కదా! యీ అధిక సంఖ్యలో వున్న పరమాణువులను లెక్కలోకి తీసుకొని, లోహ నిర్మాణాన్ని వర్ణించడానికి ప్రయత్నించసాగేడు. కాని సామాన్య అణువుల నిర్మాణాలను వర్ణించేటప్పుడు వాటిలో వుండే అతి తక్కువ సంఖ్యలో గల పరమాణువులను మాత్రమే పరిగణనలోకి తీసుకుంటారని మీకు తెలుసు. లోహ స్ఫటికం జాలకంలో 'n' పరమాణువులు ఉంటే, దానిలో '2n' క్వాంటమ్ శక్తిస్థాయిలు ఉంటాయి. ఎందుకంటే ప్రతీ ఆర్బిటాల్ శక్తిస్థాయికి $+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ భ్రమణశక్తి స్థాయిలో ఉంటాయి. ఎక్కువ సంఖ్యలో ఉండే ఈ శక్తి స్థాయిలు, ఒక దానికి ఒకటి చాలా దగ్గరగా వున్న కొన్ని "పట్టీలు" (Bands)గా ఏర్పడతాయి. ఒక లోహ స్ఫటికంలో ఏర్పడే యిటువంటి పట్టీలను పటం 16.3 చూపడం అయింది.

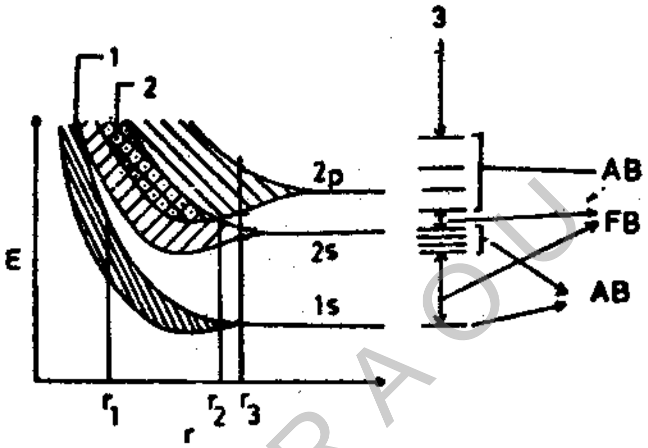


పటం 16.3 లోహ స్ఫటిక జాలకంలోని "శక్తి పట్టీలు"

రెండు పరమాణువులు సన్నిహితంగా చేరే సందర్భంలో రెండు పరమాణువులు (ఒకే శక్తిస్థాయిని) కలిసి వేరు వేరు శక్తులు గల, రెండు ఆర్బిటాల్‌గా ఏర్పడతాయి. వీటినే అణు ఆర్బిటాల్‌లు అంటారు. దీనిలో ఒక అణు ఆర్బిటాల్, పరమాణు ఆర్బిటాల్ శక్తి స్థాయి కంటె ఎక్కువ శక్తిని, రెండవది తక్కువ శక్తిని కలిగి ఉంటాయి. ఇదే విధంగా మూడు పరమాణువులు సన్నిహితంగా చేరినప్పుడు వాటి పరమాణు ఆర్బిటాల్‌లు (ఒకే శక్తిస్థాయిని) కలిసి మూడు అణు ఆర్బిటాల్‌లను ఏర్పరుస్తాయి. N పరమాణువులు సన్నిహితంగా వచ్చినప్పుడు N అణు ఆర్బిటాల్‌లు ఏర్పడతాయి. ఇవికూడ అతి సన్నిహితంగా ఉంటాయి. 2 పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల ద్వారా ఏర్పడిన 2 అణు ఆర్బిటాల్‌లు రెండు ఎలక్ట్రాన్‌లను, 3 పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల ద్వారా ఏర్పడిన 3 అణు ఆర్బిటాల్‌లు ఆరు ఎలక్ట్రాన్‌లను, N పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల ద్వారా

ఏర్పడిన N అణు ఆర్బిటాల్‌లు 2N ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి ఉంటాయి. ఈ కారణంగా పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల ద్వారా ఏర్పడిన "పట్టీలో" 2 శక్తిస్థాయిలు, p,d ఆర్బిటాల్‌లు ద్వారా ఏర్పడిన పట్టీలలో వరుసగా 6, 10 శక్తి స్థాయిలు వుంటాయి. ఒక లోహ జాలకంలో 10^{23} పరమాణువులు ఉన్నప్పుడు ఒక 'పట్టీ'లోని శక్తిస్థాయిల మధ్య 10^{-23} eV శక్తి తేడా వుంటుంది.

లోహ జాలకం ఉండే పట్టీలలోని శక్తి స్థాయిల మధ్య భేదం a) పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల శక్తి భేదం మీదను b) లోహ జాలకంలో అతి సన్నిహితంగా ఉన్న యీ పరమాణువుల మధ్య దూరం మీదను, ఆధారపడివుంటుంది. పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల మధ్య శక్తి భేదం ఎక్కువగా ఉన్నప్పుడు, లోహ జాలకంలో పరమాణువుల మధ్య దూరం ఎక్కువగా ఉన్న సందర్భాలలోను జాలకంలోని పట్టీలు ఒకదాని కొకటి దూరంగా ఉండి, వాటి మధ్య ఎటువంటి అతిపాతం లేకుండా వుంటాయి. దీనికి వ్యతిరేకంగా, పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల శక్తిస్థాయిలు దగ్గరగా ఉండి, అతి సన్నిహితంగా ఉండే పరమాణువుల మధ్య దూరం తక్కువగా ఉంటే, లోహ జాలకంలోని శక్తి పట్టీలు ఒకదానికొకటి దగ్గర ఉండి అతిపాతం చెందుతాయి. ఈ విషయం పటం 16.3లో స్పష్టంగా చూపడం అయింది. పటంలో శక్తిని (E) ఒక అక్షం పైన (Y-అక్షం), సన్నిహిత పరమాణువుల కేంద్రాల మధ్య దూరం (r) రెండవ అక్షంపైన (x-అక్షం) వుంచి రేఖా పటాన్ని గీస్తే లభించే ఆకారాలను సూత్రప్రాయంగా పటం 16.4లో చూపడం అయింది.



పటం 16.4 లోహ జాలకంలో శక్తి పట్టీలు

AB = అనుమతించబడ్డ పట్టీలు; FB = అనుమతించరాని పట్టీలు.

1. 1s, 2s ఆర్బిటాళ్ళ పట్టీల అతిపాతం
2. 2s, 2p ఆర్బిటాళ్ళ అతిపాతం
3. r_3 దూరం వద్ద ఏర్పడిన పట్టీలు

సౌలభ్యం కొరకు 4 పరమాణువులు మాత్రమే చూపడం అయింది.

పట్టీ మందం పరమాణువుల సంఖ్యపై గాక సన్నిహిత పరమాణు ఆర్బిటాల్‌ల అతిపాతం స్థాయి (అంటే పరమాణు సంపర్కం పరిణామం)పై ఆధారపడి ఉంటుంది. తక్కువ శక్తి ఉన్న ఆర్బిటాల్ ద్వారా ఏర్పడిన "అనుమతించరాని పట్టీ" (Forbidden band) మందం, ఎక్కువ శక్తి ఉన్న ఆర్బిటాల్‌ల ద్వారా ఏర్పడిన ఈ పట్టీ మందం కంటె ఎక్కువగా (అంటే పెద్దదిగా) ఉంటుంది. ఈ విధంగా చూస్తే, లోహాల "శక్తి పట్టీ" పటం, పరమాణువుల "శక్తిస్థాయి"ల పటంలాగే వుంటుంది. పరమాణువులో ఒక శక్తి స్థాయినుంచి యింకొక శక్తి స్థాయికి ఎలక్ట్రాన్ పరివర్తనం చెందే విధంగానే, లోహ జాలకంలో కూడా ఎలక్ట్రాన్ ఒక పట్టీలో నుంచి "అనుమతించరాని పట్టీ"లోకి పరివర్తనం చెందడానికి వీలుంటుంది. అయితే లోహ జాలకంలో యీ పరివర్తనానికి కావలసిన శక్తి తక్కువగా ఉంటుంది.

పటం 16.4లో చూపిన విధంగా, 1s, 2s, 2p ఆర్బిటాల్‌ల ద్వారా ఏర్పడిన పట్టీలు పూర్తిగా నిండి వుంటాయి. పౌలివర్జన సూత్రం ప్రకారం, యీ శక్తి స్థాయిలోని ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య వుంటుంది. అయితే 3s, 3p ఆర్బిటాల్‌లకు చెందిన పట్టీలు అసంపూర్ణంగా మాత్రమే నిండి ఉంటాయి. కొన్ని పట్టీలు ఖాళీగా కూడా వుంటాయి. అసంపూర్తిగా నిండిన "పట్టీల" లోని ఎలక్ట్రాన్‌లు బంధంలో పాల్గొనే ఎలక్ట్రాన్‌లు (అంటే వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌లు). ఈ కారణంగా యీ పట్టీలను "వేలన్సీ పట్టీలు" (Valency bands) అంటారు. ఖాళీగా ఉన్న పట్టీలను 'వాహక పట్టీలు' (Conduction bands) అంటారు. లోహాన్ని విద్యుత్ క్షేత్రానికి గురిచేసినప్పుడు, పూర్తిగా నిండివున్న అల్ప శక్తిస్థాయి ఎలక్ట్రాన్‌లు చలించవు. ఎందుకంటే ఈ ఎలక్ట్రాన్‌లు ఎక్కువ శక్తిగల పట్టీలోకి పోవడానికి (పరివర్తనం చెందడానికి) ఈ విద్యుత్ క్షేత్ర బలం చాలదు. అసంపూర్తిగా నిండి వున్న వేలన్సీ పట్టీలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు స్వేచ్ఛగా చలించడానికి వీలుంటుంది. కాబట్టి యీ వేలన్సీ ఎలక్ట్రాన్‌లు నిండుగా లేనట్టి వేలన్సీ పట్టీలలోకి లేదా ఖాళీగావున్న వాహక పట్టీలలోకి చురుకుగా పోయి లోహానికి అధిక విద్యుత్ వాహకతను, ఉష్ణ వాహకతను ప్రాప్తింపచేస్తాయి.

స్వేచ్ఛా ఎలక్ట్రాన్ సిద్ధాంతం (Free Electron theory) అనే యింకొక సిద్ధాంతం కూడా లోహ విద్యుత్ వాహకతను వివరించడానికి ప్రతిపాదించబడింది. దీనిని అనుసరించి వేలన్సీ ఎలక్ట్రానులపై కేంద్రక ఆకర్షణ శూన్యం అని చెప్పాలి. కాబట్టి లోహ జాలకంలోని వేలన్సీ ఎలక్ట్రానులు అన్నీ స్వేచ్ఛగా చలించే పరిస్థితి విద్యుత్ క్షేత్ర ప్రభావం ద్వారా ఏర్పడుతుంది. దీన్ని గూర్చి వివరంగా పై తరగతులలో నేర్చుకుంటారు.

16.5 సారాంశం

అభిలక్షణీయ ధర్మాల చేత లోహాలు అలోహాలనుండి గుర్తింపబడుతాయి. ఆ ధర్మాలు a) ఆఘాత వర్ధనీయత, b) తాంతవత, c) విద్యుత్ మరియు ఉష్ణవాహకత, d) తలుకుదనం, e) F.C.C., B.C.C. మరియు H.C.P.లలో ఏదో ఒక స్ఫటిక నిర్మాణాన్ని కలిగియుండుట. లోహాలు ప్రత్యేక అంతర పరమాణు ఆకర్షణ శక్తులను కలిగి యుంటాయి. ఈ ఆకర్షణ శక్తులను లోహబంధమంటారు. సమయోజక బంధ సిద్ధాంతం మరియు అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతాలు లోహ ధర్మాలను సంతృప్తికరంగా వివరిస్తాయి.

B R A O U

16.6 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది ప్రశ్నలకు 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. లోహంలో పరమాణువులు ఎలక్ట్రానులను బంధించే రీతిని అణువులోని పరమాణువులు ఎలక్ట్రాన్‌లను బంధించే రీతితో పోల్చండి.
2. "శక్తి పట్టీలు" అంటే ఏమిటో, అవి ఎలా ఏర్పడుతాయో అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం ద్వారా వివరించండి.
3. ఏకకాలంలో జరిగే రెజోనెన్స్, పివటల్ రెజోనెన్స్ వీటికి మధ్య గల వ్యత్యాసాన్ని లోహ సంయోజకత సిద్ధాంతం పరంగా వివరించండి.
4. "లోహ ఆర్బిటాల్" అంటే ఏమిటి ?
5. "లోహ సంయోజకత సిద్ధాంతం" ముఖ్యాంశాలను తెలపండి?
6. సంయోజకత సిద్ధాంతం పరంగా లోహ ద్రవీభవనతలను వివరించండి.

II. కింది ప్రశ్నలకు 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. కింది వానిని విశదీకరించండి.
   (a) లోహాల విద్యుత్ వాహకత, (b) లోహాల అధిక సమన్వయ సంఖ్య
2. సంయోజకత బంధ సిద్ధాంతం పరంగా లోహాల వాహకత్వ ధర్మాలను వివరించండి.
3. బ్లాక్, పౌలింగ్ శాస్త్రవేత్తలు ప్రతిపాదించిన లోహ బంధ సిద్ధాంతాలను వివరించండి, సరిపోల్చండి.
4. లిథియం లోహంలో వుండే లోహ బంధాన్ని గూర్చి వివరించండి.

16.7 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ఆ ధర్మాలు a) ఆఘాతవర్ధనీయత, b) తాంతవత, c) విద్యుత్ మరియు ఉష్ణవాహకత, d) తళుకుదనం, e) F.C.C., B.C.C. మరియు H.C.P.లలో ఏదేని ఒక స్ఫటిక నిర్మాణాన్ని కలిగి యుండుట.

2. F.C.C. స్ఫటిక నిర్మాణం గల లోహాలలో ఒక పొరలోని లోహ పరమాణువులు వేరే పొరపై సులభంగా కదులుటయే కారణం. ఉదా :- Cu, Ag, Au.

రచన, అనువాదం : ప్రొ॥పి. లింగయ్య

BRAOU

ఖండం-8: లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం

లోహ శాస్త్రమనగా లోహాల సంగ్రహణ, వాటి ధర్మాలు మరియు మిశ్రమ లోహాల అధ్యయనం. అత్యధిక లోహాలు సమ్మేళనస్థితిలో లభ్యమవుతాయి. Ag, Au మరియు Cu వంటి అల్పచర్యాత్మక లోహాలు కొంతవరకు మూలక స్థితిలో లభ్యమవుతాయి. అట్టి లోహాలు సహజస్థితిలో లేక స్వేచ్ఛాస్థితిలో లభ్యమవుతున్నాయంటారు. ప్రకృతిలో లభ్యమయ్యే లోహాల అన్ని సమ్మేళనాలను ఖనిజాలంటారు. లోహాలను కొన్ని ఖనిజాలనుండే నిష్కర్షిస్తారు. ఈ ఖనిజాలనే ముడి ఖనిజాలంటారు. ముడి ఖనిజాలన్నియు ఖనిజాలే కాని ఖనిజాలన్నియు ముడి ఖనిజాలు కావు. ఐరన్ పైరైట్ ఇనుము ఖనిజమే కాని ముడి ఖనిజం కాదు.. మానవునికి లోహ శాస్త్రం క్రీ.పూ. 3000 ప్రాంతంలోనే తెలుసు. ప్రాచీన భారతీయులు లోహ శాస్త్ర ప్రావీణ్యులు అని చెప్పడానికి అశోక స్తంభము ఒక ఆధారము. రసవాదులు హీన లోహాలను Ag, Au లోనికి మార్పు చేసే ప్రయత్నంలో అనేక లోహాలను మరియు అలోహాలను కనుగొన్నారు.

BRAOU

BRAOU

భాగం–17 : లోహసంగ్రహణ శాస్త్రం: సాధారణ సూత్రాలు

విషయక్రమం

17.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
17.2 పరిచయం
17.3 లోహాల ముడి ఖనిజాలు
17.4 ముడిఖనిజాల పరిశుద్ధీకరణ
17.5 ద్రవకారులు, లోహమలాలు
17.6 కొలుములు
17.7 ముడిఖనిజాలనుండి లోహాలను నిష్కర్షించే సాధారణ పద్ధతులు
17.8 నిష్కర్షించిన లోహాల పరిశుద్ధీకరణ
17.9 సారాంశం
17.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
17.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

17.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

లోహాలను సహజంగా లభించే వాటి రసాయన సంయోగాల నుంచి నిష్కర్షించే లేదా వేరుచేసే ప్రక్రియలలో ఇమిడి ఉన్న సాధారణ సూత్రాలను వర్ణించడం.

ఈ భాగంలోని విషయాలను పూర్తిగా అవగాహన చేసుకొన్న తరువాత మీరు గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు :

* ఖనిజాలు మరియు ముడి ఖనిజాల తేడాలు
* ఆక్సైడ్‌లు, కార్బొనేట్‌లు, సల్ఫైడ్‌లు, సల్ఫేట్‌లు, క్లోరైడ్‌లు మరియు ఫాస్ఫేట్‌లుగా ముడిఖనిజాల వర్గీకరణ,
* ముడిఖనిజాలనుండి లోహాలను సంగ్రహించడంలో ఉన్న అంచెలు- అనగా a) ముడి ఖనిజ పరిశుద్ధీకరణ, b) గాఢ పరచుట, c) భర్జన లేక కాల్సినేషన్, d) స్మెల్టింగ్ మరియు d) లోహ పరిశుద్ధీకరణ.

17.2 పరిచయం

లోహాలు ప్రకృతిలో రసాయన సంయోగాలుగా (సంయోగం చెందిన రూపంలో) లభిస్తాయి. వీటిని సాధారణంగా ఖనిజాలు (minerals) అంటారు. ఈ రసాయన సంయోగాలు ఆక్సైడ్‌లు, కార్బొనేట్‌లు, సల్ఫైడ్‌లు, సల్ఫేట్‌లు, క్లోరైడ్‌లు లేదా ఫాస్ఫేట్‌లు కావచ్చు. అయితే లోహాన్ని వేరు చేయడానికి ఆ లోహం యొక్క ప్రతి ఒక్క ఖనిజం ఉపయోగించడం ఆర్థికంగా, ఇతర విధాలుగా ప్రయోజనకరంగా ఉండకపోవచ్చు. ఉదాహరణకు, ఐరన్ ప్రకృతిలో దాని ఆక్సైడ్ హేమటైట్ (Fe_2O_3) లేదా మేగ్నటైట్ (Fe_3O_4). సల్ఫైడ్ ఐరన్ పైరైటిస్ (Fe_2S_3)గా ఉంటుంది. అయితే దాని నుంచి లోహాన్ని తీయడానికి సాధారణంగా హేమటైట్‌ను వినియోగిస్తారు. లోహాన్ని నిష్కర్షించడానికి విస్తృతంగా వినియోగించే ఖనిజాన్ని సామాన్యంగా ముడి ఖనిజం (ore) అంటారు.

సహజంగా దొరికే వాటి రసాయన సంయోగాల నుంచి లోహాలను నిష్కర్షించడం లేదా వేరు చేయడం మానవుడికి లోహ యుగాలనుంచే తెలుసు. కాపర్, ఐరన్, గోల్డ్, సిల్వర్ వంటి లోహాలు, కంచు వంటి మిశ్రలోహాలు మానవులకు 3000 B.C.లోనే తెలుసు. లోహాలను వాటి ముడి ఖనిజాలనుంచి తీసే ప్రక్రియలను 'లోహ సంగ్రహణ ప్రక్రియలు' అంటారు. ఈ ప్రక్రియల శాస్త్రాన్ని 'లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం' అంటారు. పూర్వపు రోజుల్లో లోహ సంగ్రహణను శాస్త్రాన్ని కళగానే పరిగణించేవారు.

అవగాహన ప్రశ్న–1 : ముడిఖనిజమనగా నేమి ?

BRAOU

17.3 లోహాల ముడి ఖనిజాలు

లోగడ పేర్కొన్నట్లు లోహాలు చాలావరకు ప్రకృతిలో వివిధ రకాల రసాయన సంయోగాలుగా సంయోగం చెందిన రూపంలో లభ్యమవుతాయి. ఇవి ఆక్సైడ్‌లు, కార్బోనేట్‌లు, సల్ఫైడ్‌లు, సల్ఫేట్‌లు, క్లోరైడ్‌లు లేదా ఫాస్ఫేట్‌లు. వివిధ లోహాల ముఖ్య ముడిఖనిజాలను పట్టిక 17.1లో చూడవచ్చు.

పట్టిక 17.1 లోహాల ముఖ్య ముడి ఖనిజాలు

రసాయన స్వభావం	పేరు	రసాయన సంకేతం	ముఖ్యలోహం
ఆక్సైడ్‌లు	బడ్డెలైట్	ZrO_2	జిర్కోనియం
	బాక్సైట్	AL_2O_3, nH_2O	అల్యూమినియం
	కాసిటరైట్	SnO_2	టిన్
	క్రోమైట్	$FeO\ Cr_2O_3$	క్రోమియం
	హేమటైట్	Fe_2O_3	ఐరన్
	ఇల్మినైట్	$FeTiO_3$	టిటానియం
	పిచ్‌బ్లెండ్	U_3O_8	యురేనియం
	పైరోల్యుసైట్	MnO_2	మాంగనీస్
	థోరియనైట్	ThO_2	థోరియం
	జిన్‌సైట్	ZnO	జింక్
కార్బోనేట్	డోలమైట్	$CaCO_3, MgCO_3$	మెగ్నీషియం
	సున్నపురాయి	$CaCO_3$	కాల్షియం
	మేగ్నసైట్	$MgCO_3$	మెగ్నీషియం
సల్ఫైడ్‌లు	అర్జంటైట్	Ag_2S	సిల్వర్
	సిన్నబార్	AgS	మెర్క్యురీ
	గెలీనా	PbS	లెడ్
	పెంట్లాండైట్	$(Ni, Fe)S$	నికెల్
	జింక్‌బ్లెండ్	ZnS	జింక్
సల్ఫేట్‌లు	ఆంగ్లిసైట్	$PbSO_4$	లెడ్
	బెరైటీస్	$BaSO_4$	బేరియం
	జిప్సమ్	$CaSO_4, 2H_2O$	కాల్షియం
క్లోరైడ్‌లు	కార్నలైట్	$KCl, MgCl_2, 6H_2O$	మెగ్నీషియం
	హార్న్‌సిల్వర్	$AgCl$	సిల్వర్
ఫాస్ఫేట్‌లు	మోనైట్	$Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	కాల్షియం
సిలికేట్‌లు	థోరైట్	$ThSiO_4$	థోరియం
	జిర్కాన్	$ZnSiO_4$	జిర్కోనియం

BRAOU

అయితే కొన్ని లోహాలు మూలక రూపం (లోహస్థితి)లో కూడా ఉంటాయి. అటువంటి లోహాలు నేటివ్ (Native)గా ఉన్నట్లు చెబుతారు. ఈ లోహాలలో సిల్వర్, గోల్డ్, పలాడియం, ఆస్మియంలు చేరి ఉంటాయి.

లోహాలు సహజంగా లభించే రసాయన సంయోగాలు- ముడి ఖనిజాలు ఎప్పుడూ ఇసుక మలినాలతో కలిసి ఉంటాయి. ఈ మలినాలను గాంగ్ (gaunge) అంటారు. మలినాల శాతం ఖనిజాన్ని బట్టి మారుతూ ఉంటుంది.

17.4 ముడి ఖనిజాల పరిశుద్ధీకరణ

లోహాన్ని వేరుచేయడానికి ముడిఖనిజాన్ని రసాయన ప్రక్రియలకు గురిచేస్తారు. దీనికి ముందు దాన్ని శుద్ధిచేయవలసి ఉంటుంది. ఈ పరిశుద్ధీకరణ ప్రక్రియలో ముడి ఖనిజం నుంచి గాంగ్‌ని వేరుచేయడం జరుగుతుంది. ముడిఖనిజం నుంచి గాంగ్‌ని వేరుచేసే ఈ చర్యను 'ముడి ఖనిజం సాంద్రీకరణ' (concentrate of ore) లేదా 'ముడిఖనిజం డ్రెస్సింగ్' (ore dressing) అంటారు. పరిశుద్ధీకరణకు వివిధ పద్ధతులు వాడతారు. వీటిని కింద క్లుప్తంగా వర్ణిస్తాం.

a) చేతితో ఏరడం (Hand Picking) :

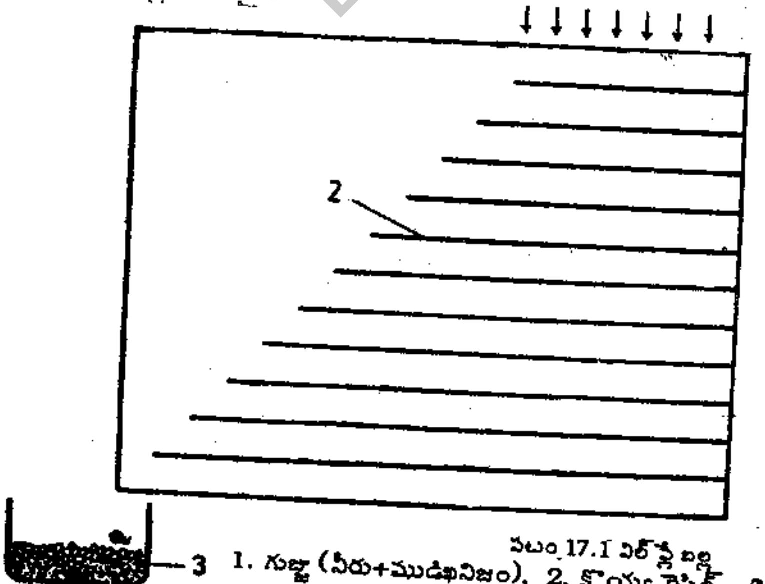
పెద్ద శిలలుగా ఉండే ముడిఖనిజాన్ని పొడిచేసి, తరవాత దాంతో కలిసి ఉన్న మలినాలను చేతితో ఏరి వేరుచేస్తారు. ఈ పద్ధతిలో ఈ చిన్న ముడి ఖనిజం ముక్కలను రోలర్‌ల మీదకు పంపి, ఈ ముడిఖనిజం ముక్కలు రోలర్ మీద కదులుతుండగా మలినాలను చేతితో ఏరివేస్తారు. ఉదాహరణకు, హేమటైట్‌తో కలిసి ఉండే రాతి మలినాలను ఈ విధంగా చేతితో ఏరి వేరుచేస్తారు.

b) గురుత్వ సాంద్రీకరణ పద్ధతి (Concentration by Gravitation) :

ఈ పద్ధతిలో ముడి ఖనిజానికి, మలినాలకు మధ్య సాంద్రత వ్యత్యాసాన్ని వినియోగించుకుంటారు.

i) నీటితో కడగడం : ముడిఖనిజాన్ని బాల్ యంత్రాలలో (Ball Mills) పొడిచేసి, దానిమీద ఎక్కువ వేగంతో ప్రవహిస్తున్న నీటితో కడుగుతారు. ఈ నీటి ప్రవాహంలో తేలిక మలినాలు కడిగివేయబడి బరువైన ముడి ఖనిజకణాలు ఉండిపోతాయి. ఉదాహరణకు, కేసిటరైట్ ముడి ఖనిజాన్ని అధికవేగంతో ప్రవహించే నీటితో కడిగితే ఇసక, బంకమన్ను కడిగివేయబడి, ముడి ఖనిజం వెనక ఉండిపోతుంది.

ii) విల్‌ఫ్లే బల్లను ఉపయోగించడం : ఈ బల్లకు చెక్క రైఫిల్స్ (Riffles) ఉంటాయి. ముడి ఖనిజాన్ని నీటితో కలిపి, వచ్చిన గుజ్జుని ఈ రైఫిల్స్ మీదుగా పంపుతూ, బల్లను బలంగా కుదుపుతారు. ఈ ప్రక్రియలో బరువైన ముడిఖనిజ కణాలు బల్లకు ఒక వైపున చేరతాయి.

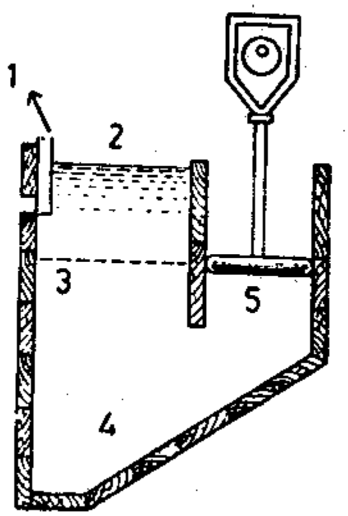


పటం 17.1 విల్‌ఫ్లే బల్ల

1. గుజ్జు (నీరు+ముడిఖనిజం), 2. కొయ్య రైఫిల్, 3. బరువైన ముడిఖనిజం

BRAOU

iii) జిగ్ పద్ధతి (Jig method) : ముడి ఖనిజం పెద్ద ముండలుగా ఉన్నప్పుడు ఈ పద్ధతిని సాధారణంగా ఉపయోగిస్తారు. ఈ పద్ధతిలో జిగ్‌ను ఉపయోగిస్తారు. అందుకని ఈ పద్ధతిని జిగ్ పద్ధతి అంటారు. ఈ జిగ్‌లో నీటిలో ముంచిన, చిల్లులు గల తెర ఉంటుంది. ముడి ఖనిజాన్ని ఈ తెర మీద ఉంచి, కింది నుంచి నీటిని బలంగా పంపుతారు. ముడి ఖనిజం, గాంగ్ కలిపిన మిశ్రమం అప్పుడు నీటిలో అవలంబితం అవతుంది. నీటిని బలంగా పంపే ఈ ప్రక్రియను అనేకసార్లు చేస్తే, గాంగ్ సాంద్రత తక్కువ కావడం వల్ల అది నీటిమీద తేలుతుంది. ముడిఖనిజం కింద జేరుకుంటుంది. అపుడు గాంగ్‌ని వేరుచేస్తారు.



పటం 17.1 జిగ్ పద్ధతి
1. ముడి ఖనిజం వెలుపలికి తీయు ద్వారం, 2. నీటి మట్టం, 3. తెర, 4. నీరు, 5. పిస్టన్

c) ప్లవన ప్రక్రియ (Floatation) :

ముడి ఖనిజం చిన్న కణాలను గాంగ్ నుంచి వేరు చేయవలసినప్పుడు ఈ పద్ధతి ప్రత్యేకంగా ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది. వేరు చేసే ఈ పద్ధతి సల్ఫైడ్ ముడి ఖనిజాలను శుద్ధి చేయడంలో ఉపయోగపడుతుంది. ముడి ఖనిజాన్ని చూర్ణం చేసి, దాన్ని నీటితో కలిపి గుజ్జులా చేస్తారు. ఈ గుజ్జును ఒక తొట్టెలో కొంచెం పైన్‌నూనె (Pine oil)తో బాటు నీటిలో ఉంచుతారు. సోడియం ఇథైల్ గ్జాంథేట్ (Sodium Ethyl Xanthate) అనే రసాయనాన్ని తరవాత కలిపి, చిన్న కన్నాలున్న గొట్టాల సహాయంతో ఈ మిశ్రమంలోకి గాలిని పంపుతారు. అప్పుడు ఆ గొట్టాలను బలంగా తిప్పితే బుడగలతో నిండిన ఫ్రాత్ (Froth) ఏర్పడుతుంది. ఈ ఫ్రాత్ మీద ముడిఖనిజం కణాలు తేలతాయి. గాంగ్ కణాలు తొట్టె కిందికి చేరతాయి. శుద్ధ ముడిఖనిజ కణాలను ఫ్రాత్ నుంచి అప్పుడు వేరు చేస్తారు.

సాధారణంగా మిశ్రమం ద్వారా గాలిని బుడగలుగా పంపినప్పుడు గాలిబుడగల వల్ల ఏర్పడిన ఫ్రాత్ స్థిరంగా ఉండదు. బుడగలు పగిలిపోతాయి. కాబట్టి ఫ్రాత్‌ను స్థిర రూపంలో ఉంచడానికి కొన్ని రసాయనాలు చేరుస్తారు. వీటిని ఫ్రాతర్‌లు (Frothers) అంటారు. అదే విధంగా ముడిఖనిజ కణాలు ఫ్రాత్‌ని గట్టిగా అంటుకుని ఉండేట్లు చేయడానికి సోడియం ఇథైల్ గ్జాంథేట్ వంటి రసాయనాలను ఉపయోగిస్తారు. ఈ రసాయనాలను కలెక్టర్‌లు (Collectors) అంటారు. ఫ్రాత్ ప్లవనాన్ని (Froth floatation) మెరుగుపరచడానికి ఉపయోగించే సోడియం సయనైడ్ వంటి రసాయనాలను ఉత్తేజకాలు (Promoters) అంటారు. మిశ్రమం pHని స్థిరంగా ఉంచడానికి ప్లవన తొట్టెకు లైమ్, సోడియం కార్బొనేట్ వంటి పదార్థాలను చేరుస్తారు. వీటిని కండిషనర్‌లు (Conditioners) అంటారు.

d) అయస్కాంత పద్ధతి ద్వారా వేరుచేయడం (Magnetic method of separation) :

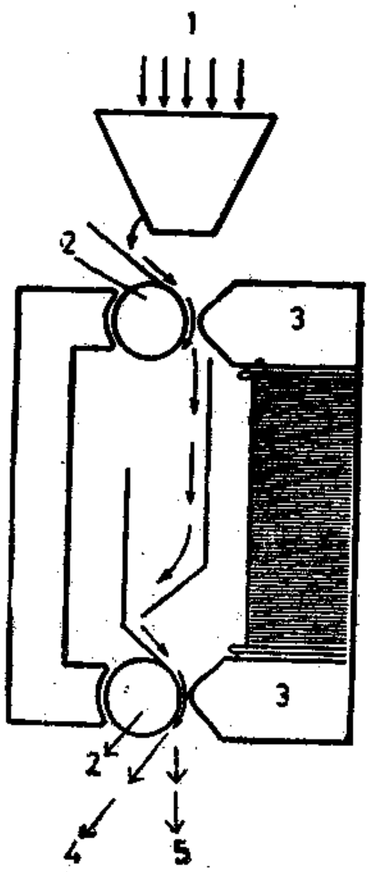
ముడి ఖనిజంగాని, దాంతో కలిసిఉండే మలినాలుగాని (కాని రెండూ కాదు) అయస్కాంత స్వభావంకలవైతే ఈ పద్ధతిని ఉపయోగిస్తారు. ఉదాహరణకు, టిన్ ముడిఖనిజం (టిన్‌రాయి) వుల్‌ఫ్రమ్ (Wolfrom) అనే అయస్కాంత మలినంతో కలిసి ఉంటుంది. కాబట్టి టిన్ రాయిని దాంతో కలిసి ఉండే మలినం నుంచి వేరు చేయడం సులువు. అదే విధంగా పైరొలుసైట్ (మాంగనీస్ ముడి ఖనిజం)ను దాంతో కలిసి ఉండే మాగ్నటైట్ అయస్కాంత మలినాల నుంచి శుద్ధిచేయడంలో ఈ పద్ధతిని ఉపయోగించవచ్చు.

ఈ పద్ధతిలో ముడి ఖనిజాన్ని చూర్ణం చేసి, అయస్కాంత రోలర్ మీదుగా పోతున్న కన్వేయర్ బెల్ట్ మీదుగా పోనిస్తారు. అప్పుడు ముడి ఖనిజంలోని అయస్కాంత, అనయస్కాంత పదార్థాలు వేరవుతాయి.

BRAOU

విద్యుదయస్కాంత పద్ధతి ద్వారా వేరుచేయడం (Electromagnetic separation) :

మలిన కణాలతో పోలిస్తే ముడి ఖనిజ కణాలు ఎక్కువ మంచి విద్యుత్ వాహకాలయితే ఈ పద్ధతిని వాడవచ్చు. అవి ఎక్కువ శక్తివంతంగా ఆకర్షితమై బడతాయి కనక అవి రోలర్ చేత వికర్షించబడక, రోలర్‌తో బాటు కదులుతాయి. కాని గాంగ్ కణాలను రోలర్‌కు అతికిన ఒక కుంచె సహాయంతో రసాయనికంగా వేరుచేస్తారు.



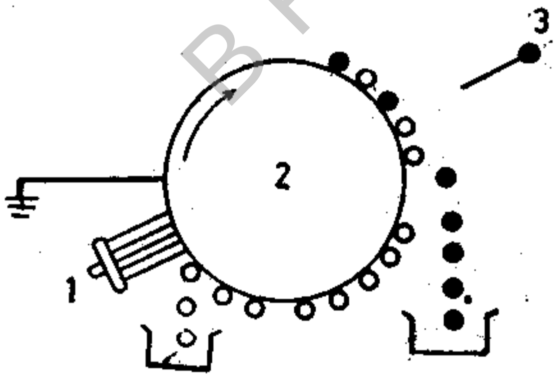
పటం 17.3 విద్యుదయస్కాంతం ద్వారా వేరుపర్చడం

1. ముడి ఖనిజం, 2. ప్రేరిత అయస్కాంత రోలర్లు,
3. విద్యుదయస్కాంత ధృవాలు,
4. అయస్కాంతీకరించబడ్డ ముడిఖనిజం,
5. అయస్కాంతీకరణం చెందని ముడిఖనిజం.

f) స్థిర విద్యుత్ పద్ధతి ద్వారా వేరుచేయడం (Electrostatic Separation) :

సాధారణంగా ఈ పద్ధతిని స్వాభావికంగా ఉండే వేరు వేరు లోహాలను లేదా అధికంగా వాహక గుణం ఉండే సల్ఫైడ్ ముడిఖనిజ రూపంలో ఉండే లోహాలను మలినాల నుంచి వేరుచేయడానికి వాడతారు.

ఈ ప్రక్రియలో ఆవేశిత రోలర్ పటంలో చూపినట్లు కదులుతూ ఉంటుంది.



పటం 17.4 స్థిర విద్యుత్ ద్వారా వేరుచేయడం
1. బ్రష్, 2. రోలర్, 3. ఎలక్ట్రోడ్

రోలర్‌ను ఒక తీగెతో భూమికి కలిపి (earthed), రోలర్ కింద అధిక రుణ శక్మం ఉన్న ఒక ఎలక్ట్రోడ్‌ను ఉంచుతారు. సన్నగా పొడి చేసిన తడి లేని ముడి ఖనిజాన్ని తరవాత రోలర్ మీద వేసి ఒక పంచని పొరను తయారు చేస్తారు. ఈ ముడి ఖనిజ కణాలు ఎలక్ట్రోడ్ వల్ల రుణాత్మకంగా ఆవేశితమవుతాయి. రోలర్ మీద జమ కూడుతాయి. జమకూడిన కణాలు మంచి వాహకాలు కావడం వల్ల రుణావేశాన్ని రోలర్‌కి బదిలీ చేసిన క్రమంగా అవి ధనాత్మకంగా ఆవేశిమవుతాయి. చివరికి ఈ కణాలను రోలర్ వికర్షిస్తుంది. ఎందుకంటే రోలర్ అధికంగా ధనాత్మకంగా ఆవేశితమవుతుంది. కణాలు కూడా ధనాత్మకంగా ఆవేశితమవుతాయి. అల్ప వాహకత గల గాంగ్ కణాలు తమ ఆవేశాన్ని బదిలీ చేయలేవు.

BRAOU

g) లిక్వేషన్ ప్రక్రియ (Liquation) :

మలినాలకన్నా ముడి ఖనిజం సాపేక్షంగా సులువుగా కరిగించడం వీలయినప్పుడు ఈ పద్ధతిని ఉపయోగిస్తారు.

ఉదాహరణకు, ఆంటిమొని ముడి ఖనిజం స్టిబ్‌నైట్‌తో కలిసి ఉండే మలినాలు ముడి ఖనిజం కన్నా సాపేక్షంగా అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద కరుగుతాయి. 548°C వద్ద ముడిఖనిజం కరుగుతుంది. ముడి ఖనిజాన్ని దుర్గలనీయ (refractory) పదార్థంతో చేసిన రంధ్రాలు గల కుండలో అధిక ఉష్ణోగ్రతలకు గురిచేసినప్పుడు ద్రవం రంధ్రాల ద్వారా బయటికి వస్తుంది. మలినాలు పాత్రలో ఉండిపోతాయి.

17.5 ద్రవకారులు, లోహ మలాలు

ముడి ఖనిజం నుంచి మలినాలను (గాంగ్) పూర్తిగా వేరుచేయడం ఎప్పుడూ సాధ్యం కాదు. గాంగ్‌ని మామూలు కొలిమి ఉష్ణోగ్రతల వద్ద కరిగించి, దాన్ని ద్రవ రూపంలో వేరుచేయడం కూడా ఎప్పుడూ సాధ్యం కాదు. అయితే గాంగ్‌తో చర్య జరుపగల ఏదో ఒక అన్య పదార్థాన్ని కలిపితే గాంగ్‌ని తక్కువ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద కరిగించడం సాధ్యం అవుతుంది. కలిపిన అన్య పదార్థాన్ని ద్రవకారి (Flux) అని, ద్రవకారికి గాంగ్‌కి మధ్య చర్య వల్ల ఏర్పడిన పదార్థాన్ని లోహ మలం (Slag) అని అంటారు. లోహ మలం ద్రవీభవన స్థానం సాధారణంగా ద్రవకారి లేదా గాంగ్ ద్రవీభవన స్థానాల కన్నా తక్కువగా ఉంటుంది.

గాంగ్ + ద్రవకారి = లోహ మలం

ద్రవకారులు రెండు రకాలు.

a) ఆమ్ల ద్రవకారి, b) క్షార ద్రవకారి.

సిలికా ను (SiO_2) ఆమ్ల ద్రవకారిగా వాడతారు. ఇది ప్రకృతిలో ఇసుక, క్వార్ట్జ్ శిల వంటి వివిధ రూపాలలో ఉంటుంది. గాంగ్‌కి క్షార ధర్మాలుంటే, ఆమ్ల ద్రవకారిని ఉపయోగిస్తారు. ఉదాహరణకు, గాంగ్ FeO (ఫెర్రస్ ఆక్సైడ్) కాపర్ పైరైటిస్‌తో కలిసి ఉంటుంది. దీన్ని సిలికా కలిపి వేరుచేస్తారు.

$$\underset{\text{గాంగ్}}{FeO} + \underset{\text{ద్రవకారి}}{SiO_2} \rightarrow \underset{\text{లోహ మలం}}{FeSiO_3}$$

గాంగ్‌కి ఆమ్ల ధర్మాలుంటే క్షార ద్రవకారిని ఉపయోగిస్తారు. ఉదాహరణకు, SiO_2 (ఇసుక) గాంగ్ హేమటైట్‌తో కలిసి ఉంటుంది. దీన్ని సున్నపురాయి ($CaCO_3$) కలిపి వేరుచేస్తారు.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$\underset{\text{ద్రవకారి}}{CaO} + \underset{\text{గాంగ్}}{SiO_2} \longrightarrow \underset{\text{లోహమలం}}{CaSiO_3}$$

లోహ మలాల రకాలు

ముడి ఖనిజం నుంచి గాంగ్‌ని వేరు చేయడానికి, దానికి ద్రవకారిని చేరిస్తే ఒక రసాయన పదార్థం ఏర్పడుతుందని స్పష్టం చేయడమైంది. అలా ఏర్పడిన రసాయనం లోహ మలంగా పని చేయడానికి కింది లక్షణాలుండాలి.

i) దాన్ని సులువుగా ద్రవీభవనం చెందించడం సాధ్యం కావాలి. అలా ఏర్పడిన ద్రవం స్వేచ్ఛగా ప్రవహించాలి.

ii) దానికి లోహం కన్నా తక్కువ విశిష్ట గురుత్వం ఉండాలి. దీని వల్ల లోహమలం లోహం మీద తేలుతుంది.

BRAOU

iii) దానికి తక్కువ ఉష్ణధారణ ఉంటుంది. దీని వల్ల లోహాలు అధిక ఉష్ణోగ్రతకు వేడెక్కకుండా నివారిస్తుంది.

iv) అది మలినాలను సులువుగా కరిగించాలి.

లోహ మలంలో ఆమ్ల ఆక్సైడ్ ఎక్కువగా ఉందా క్షార ఆక్సైడ్ ఎక్కువగా ఉందా అనేదాన్ని బట్టి లోహ మలాలను ఆమ్ల లోహమలం, క్షార లోహమలం అని వర్గీకరిస్తారు.

ఉదాహరణకు, $(CaO)_4\ SiO_2$ ను క్షార లోహమలం అనగా $(CaO)_2\ (SiO_2)_3$ ని ఆమ్ల లోహమలం అంటారు. వేరొక పక్క $CaO\ SiO_2$ను తటస్థ లోహమలం అంటారు.

ఈ లోహ మలాలు మంచి అనుజనితాలు. వీటిని a) రోడ్లువేయడంలోను, b) సిమెంట్, ఎరువులు వంటి నిర్మాణ పదార్థాం తయారీలోను వాడతారు.

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : ద్రవకారి అనగా నేమి?

17.6 కొలుములు

లోహ సంగ్రహం ప్రక్రియలలో అంటే ముడి ఖనిజాలనుంచి లోహాలను నిష్కర్షించే ప్రక్రియలలో-ముడిఖనిజం, ఒక రసాయన పదార్థం మిశ్రమాన్ని చాలా ఎక్కువ ఉష్ణోగ్రతలకు వేడిచేయవలసిన అవసరం ఉంది. ఉదాహరణకు, ఐరన్‌కు దాని ముడి ఖనిజం హేమటైట్ నుంచి నిష్కర్షణ చేయడంలో ముడిఖనిజాన్ని సున్నంతో అధిక ఉష్ణోగ్రతలకు వేడిచేస్తారు. ముడిఖనిజం, రసాయన పదార్థం మిశ్రమాన్ని అధిక ఉష్ణోగ్రతలకు వేడిచేసే గదిని లేదా సాధనాన్ని కొలిమి (Furnace) అంటారు. కొలిమి పరిమాణం, ఆకారం, తయారు చేయడానికి వాడిన పదార్థం కొలిమిలో జరిగే రసాయనచర్యల స్వభావం మీద ఆధారపడతాయి.

సాధారణంగా కొలుములను ఉష్ణ నిరోధక ఇటుకలతో కట్టి, వాటి వెలుపల పక్కలను ఉక్కు ఫలకాలతో కప్పుతారు. కొలిమిని సాధారణంగా ఒక ఇంధనంతో (వాయువు, ద్రవం లేదా ఘనం)గాని విద్యుత్‌తో గాని వేడిచేస్తారు. సాధారణంగా వాడే ఇంధనాలు బొగ్గు, పెట్రోలియం నూనె, సహజ వాయువు, ప్రొడ్యూసర్ వాయువు, వాటర్ గ్యాస్.

కొలుములను కింది వాటిని బట్టి మౌలికంగా నాలుగు రకాలుగా వర్గీకరిస్తారు.

1. లోహ సంగ్రహణ ప్రక్రియ రసాయన స్వభావం.
2. ఇంధనం కాలే తీరు.
3. కొలిమిలో ఆవేశం కదిలే తీరు.
4. ఆవేశానికి ఉష్ణాన్ని బదిలీ చేసే తీరు.

కొలుములను సాధారణంగా కింది విధంగా వర్గీకరిస్తారు.

a) షాఫ్ట్ కొలుములు (Shaft Furnaces)

b) రివర్బరేటరి కొలుములు (Reverbaratory Furnaces)

c) మఫుల్ కొలుములు (Muffle Furnaces)

d) విద్యుత్ కొలుములు (Electric Furnaces)

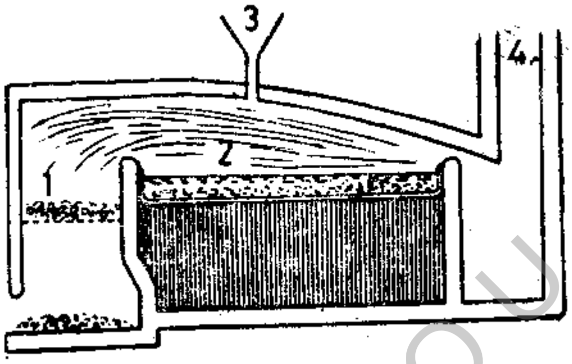
BRAOU

a) షాఫ్ట్ కొలుములు (Shaft Furnaces)

ఈ రకం కొలిమి ఆకారంలో సాధారణంగా స్థూపాకారంగా గాని దీర్ఘ చతురస్రాకారంగా గాని ఉంటుంది. కోక్‌ను సాధారణంగా ఇంధనంగా వాడతారు. కొలిమి పైనుంచి చేర్చిన ముడిఖనిజం గురుత్వాకర్షణ వల్ల కిందికి పోతుంది. వేడిగాలిని ట్వీయర్‌లు (Tuyeres) ద్వారా కింది నుంచి పైకి పంపుతారు. ఈ రకం కొలుములను స్మెల్టింగ్ రోస్టింగ్‌తో కూడిన లోహ సంగ్రహం ప్రక్రియలలో వినియోగిస్తారు. ఐరన్ తయారీలో ఉపయోగించే బ్లాస్ట్ కొలిమి, కాపర్ పైరైటిస్ నుంచి కాపర్‌మాట్‌ను తయారుచేయడానికి ఉపయోగించే కొలిమి ఇటువంటి కొలుములకు ఉదాహరణలు.

b) రివర్బరేటరీ కొలుములు (Reverbaratory Furnaces)

ఈ కొలుములకు పటం 17.5లో చూపినట్లుగా విశిష్ట ఆకారంతో ఉంటుంది. వీటిని కొలిమి ఇటుకలతో కడతారు. వీటిలో పెద్ద దీర్ఘ చతురస్రాకారపు పొయ్యి ఉంటుంది. కొలిమి పైకప్పు ఏటవాలుగా ఉండి, సిలికా ఇటుకలతో చేయబడి ఉంటుంది. ఈ కొలుములలో ఘన లేదా ద్రవ మిశ్రమాలను (ముడిఖనిజం + రసాయన పదార్థం) ఉపయోగిస్తారు. ముడి ఖనిజం కప్పుకి బిగించిన హాపర్ ద్వారా వేస్తారు. కొలిమి కింది భాగంలో అమర్చిన నిప్పు పెట్టెలను, బర్నర్‌లను ఇంధనాన్ని కాల్చడానికి ఉపయోగిస్తారు. కొలిమి కప్పు ఉష్ణాన్ని ముడి ఖనిజ మిశ్రమం వైపు పరావర్తనం, వికిరణం చెందించడానికి తోడ్పడుతుంది.



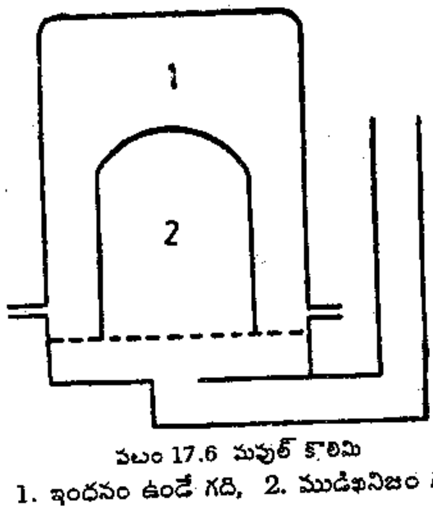
పటం 17.5 రివర్బరేటరి కొలిమి
1. పొయ్యి, 2. కొలిమి, 3. హాపర్, 4. పొగగొట్టం

B R A O U

ఉక్కు తయారీలో ఉపయోగించే ఓపెన్‌హార్త్ కొలిమి ఈ రకానికి చెందుతుంది.

c) మఫుల్ కొలుములు (Muffle Furnaces)

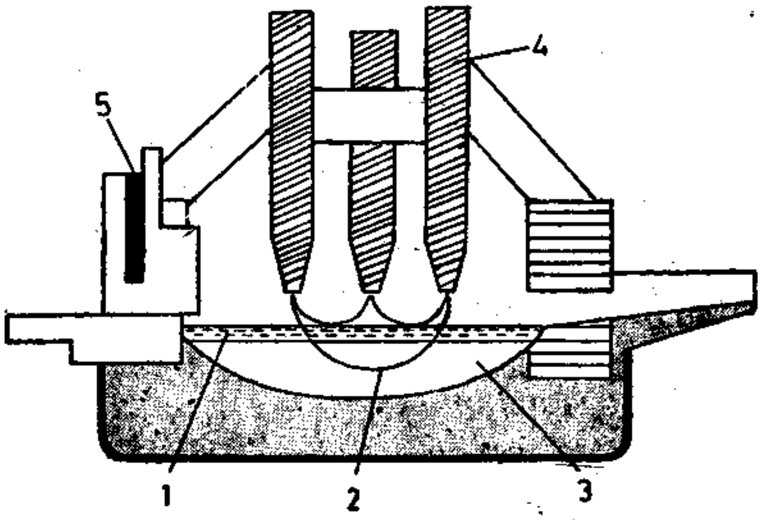
ఈ రకం కొలుములలో ముడి ఖనిజ మిశ్రణానికి, ఇంధనానికి ప్రత్యక్ష సంపర్కం ఉండదు. వాటిని రెండు వేరు వేరు గదులలో ఉంచుతారు. ఈ గదులను వేరు చేస్తూ ఉష్ణవాహకమైన గోడ ఉంటుంది. (పటం 17.6)



పటం 17.6 మఫుల్ కొలిమి
1. ఇంధనం ఉండే గది, 2. ముడిఖనిజం గది

d) విద్యుత్ కొలుములు (Electric Furnaces) :

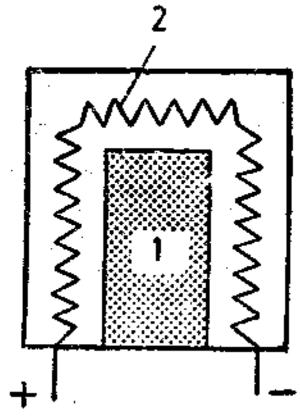
ఈ కొలుములను సాధారణంగా కొలిమి ఇటుకలను కాల్చడానికి వినియోగిస్తారు. విద్యుచ్ఛక్తి చవకగా ఉన్న చోట్ల ఈ కొలుములు ముఖ్యమైనవి. ఈ కొలుములలో ఉష్ణశక్తిని ఉత్పత్తి చేయడానికి విద్యుచ్ఛక్తిని ఉపయోగిస్తారు. ఇవి మౌలికంగా రెండు రకాలు: i) ఆర్క్ కొలుములు (Arc Furnaces), ii) విద్యుత్ నిరోధక కొలుములు (Electrical Resistance Furnaces). వీటిని పటాలు 17.7, 17.8 లలో చూపడమైంది.



పటం 17.7 ఆర్క్ కొలిమి
1. కరిగిన లోహం, 2. విద్యుత్ ఆర్క్, 3. లోహం,
4. ఎలక్ట్రోడ్, 5. ముడిఖనిజం వేసే ద్వారం

మొదటి రకం కొలుములలో అవసరమైన ఉష్ణాన్ని ఉత్పత్తి చేయడానికి విద్యుత్ ఆర్క్‌ను ఉపయోగిస్తారు. ఇందుకోసం కార్బన్ ఎలక్ట్రోడ్‌లు ఉపయోగిస్తారు. రెండో రకం కొలుములలో విద్యుత్ నిరోధకాల ద్వారా పంపి, ఉత్పత్తి అయిన వేడిని కొలుములలో వాడతారు.

BRAOU



పటం 17.8 విద్యుత్ నిరోధక కొలిమి
1. ముడి ఖనిజం (ఛార్జి), 2. రెసిస్టర్

17.7 ముడిఖనిజాల నుంచి లోహాలను నిష్కర్షించే సాధారణ పద్ధతులు

ఎంచుకున్న పద్ధతి ముడిఖనిజం రసాయన స్వభావం మీద ఆధారపడుతుంది. లోహాలు ప్రకృతిలో వాటి రసాయన సంయోగాలుగా ఉంటాయని మీరు ఇదివరకే నేర్చుకున్నారు- అంటే ఆక్సైడ్‌లు, కార్బొనేట్‌లు, సల్ఫైడ్‌లు, సల్ఫేట్‌లు, క్లోరైడ్‌లు, ఫాస్ఫేట్‌లు, సిలికేట్‌లు. కాబట్టి సాధారణంగా సంయోగాన్ని లోహ స్థితిలోకి మార్చడానికి విశిష్ట ప్రక్రియలను లేదా రసాయన చర్యలను వినియోగిస్తారు. ప్రధానంగా ఈ చర్యలు a) క్షయకరణం, b) రోస్టింగ్, c) కాల్సినేషన్, d) స్మెల్టింగ్, e) లీచింగ్.

a) క్షయకరణం (Reduction) :

ఆక్సైడ్, క్లోరైడ్ ముడిఖనిజాల నుంచి లోహాలను నిష్కర్షణ చేయడంలో సాధారణంగా క్షయకరణ ప్రక్రియ అవసరమవుతుంది. ఆక్సైడ్ ముడిఖనిజాల క్షయకరణంలో కోక్‌ను (కార్బన్ యొక్క ఒక రూపం) క్షయకరణం కారణంగా తరుచుగా వాడతారు. అయితే, అల్యూమినియం, మాంగనీస్, మెగ్నీషియం ఆక్సైడ్‌ల విషయంలో కొన్ని ఇబ్బందులున్నాయి. కానీ, ఐరన్, జింక్ ఆక్సైడ్‌ల విషయంలో అది చాలా ఉపయుక్తంగా ఉంటుంది. కాబట్టి, హైడ్రోజన్ వాయువు, కార్బన్ మోనాక్సైడ్, వాటర్ గ్యాస్, అల్యూమినియం, కాల్షియం, విద్యుత్ వంటి ఇతర క్షయకరణ కారకాలను లోహ సంగ్రహణ ప్రక్రియలలో ఉపయోగిస్తారు. ఈ క్షయకరణ కారకాలలో ప్రతి ఒక్క దాని ఉపయోగాన్ని ఉదాహరించడానికి కొన్ని ఉదాహరణలు కింద ఇచ్చాం.

కార్బన్

$$ZnO + C \xrightarrow{950^oC} Zn + CO$$

$$SnO_2 + 2C \xrightarrow{1300^oC} Sn + 2CO$$

కార్బన్ మోనాక్సైడ్

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{700^oC} 2Fe + 3CO_2$$

వాటర్ గ్యాస్ $(CO + H_2O)$

$$2NiO + (CO + H_2) \xrightarrow{300^o} 2Ni + CO_2 + H_2O$$

హైడ్రోజన్

$$MoO_3 + 3H_2 \longrightarrow Mo + 3H_2O$$

$$WO_3 + 3H_2 \longrightarrow W + 3H_2O$$

$$WCl_6 + 3H_2 \longrightarrow W + 6HCl$$

అల్యూమినియం లోహం

అధికంగా ఉష్ణమోచక ప్రక్రియలో ఈ లోహం ఆక్సిజన్‌తో సంయోగం చెందుతుంది. క్రోమియం, మాంగనీస్ ఆక్సైడ్‌లను వాటి లోహాలుగా క్షయకరణ చెందించడానికి ఈ విషయాన్ని ఉపయోగిస్తారు. ఇందుకు సాధారణంగా ప్రారంభ ఉష్ణోగ్రత 600^oC కావాలి.

ఈ ప్రక్రియలను సాధారణంగా అల్యూమినో-థర్మైట్ ప్రక్రియ అంటారు.

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al \longrightarrow 4Al_2O_3 + 9Mn$$

B R A O U

మెగ్నీషియం, కాల్షియం లోహాలు

రుబీడియం ఆక్సైడ్‌ను మెగ్నీషియంతో క్షయకరణం చెందిస్తే లోహం వస్తుంది.

$$Rb_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 3MgO + 2Rb$$

టిటానియం, యురేనియం హాలైడ్‌లను వరుసగా మెగ్నీషియంతో క్షయకరణ చెందిస్తారు.

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{700^oC} 2MgCl_2 + Ti$$

$$UCl_4 + 2Ca \longrightarrow U + 2CaCl_2$$

b) రోస్టింగ్ (Roasting)

రోస్టింగ్ ప్రక్రియలో కరగని స్థితిలో ఉన్న ముడిఖనిజాన్ని విడిగా కాని ఇతర పదార్థాలతో పాటు గాని గాలిలో అధిక ఉష్ణోగ్రతలకు వేడిచేస్తారు. రోస్టింగ్ ప్రక్రియలో లోహం ఆక్సీకరణం చెందుతుంది. అయితే లోహాన్ని ముడిఖనిజం స్వభావం ఖనిజం సంఘటనం బట్టి దాని ఆక్సైడ్, సల్ఫేట్ లేదా క్లోరైడ్‌గా మారవచ్చు. ఈ విషయం ఆధారంగా రోస్టింగ్ ప్రక్రియను ఆక్సీకరణం రోస్టింగ్, సల్ఫేటైజింగ్ రోస్టింగ్, క్లోరిడైజింగ్ రోస్టింగ్ అని వర్గీకరిస్తారు. వీటిని కింది రసాయన చర్యలతో ఉదహరిస్తారు.

ఆక్సీకరణ రోస్టింగ్

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$2NiS + 3O_2 \longrightarrow 2NiO + 2SO_2$$

సల్ఫేటైజింగ్ రోస్టింగ్

$$ZnS + 2O_2 \longrightarrow ZnSO_4$$

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

క్లోరిడైజింగ్ రోస్టింగ్

$$Ag_2S + 2NaCl + 2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2AgCl$$

c) కాల్సినేషన్ (Calcination)

ఈ ప్రక్రియలో కరగని స్థితిలో ఉన్న ముడిఖనిజం నుంచి, దానిలోని బాష్పశీల పదార్థాలను వెళ్ళగొట్టతారు. ఇందుకు దాన్ని అధిక ఉష్ణోగ్రతలకు వేడిచేస్తారు. ఈ ప్రక్రియకు కార్బనేట్ ముడిఖనిజాల విషయంలో విస్తృతంగా వాడతారు.

$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

d) స్మెల్టింగ్ (Smelting)

ఈ ప్రక్రియలో లోహాన్ని లేదా దాని సల్ఫైడ్‌ను దాని ముడిఖనిజం నుంచి ద్రవ రూపంలో వేరుచేస్తారు. ఇది ఒక పైరో రసాయన ప్రక్రియ- అంటే అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద రసాయన చర్య జరిపే ప్రక్రియ. ద్రవస్థితిలో హేమటైట్‌ను ఐరన్‌గా మార్చడం, కాపర్-ఐరన్ పైరైటిస్ నుంచి కాపర్ సల్ఫైడ్, ఐరన్ సల్ఫైడ్‌ల మిశ్రమాన్ని (మాట్) ఉత్పత్తి చేయడం స్మెల్టింగ్ ప్రక్రియలకు మంచి ఉదాహరణలు.

BRAOU

d) క్యుపెల్లేషన్ (Cupellation)

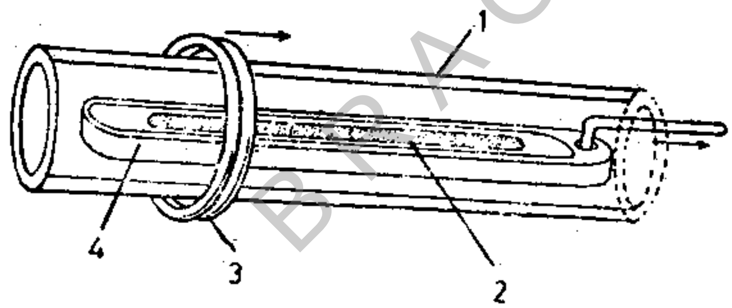
ఎముక బూడిద నుంచి చేసిన మూసను క్యూపెల్ అంటారు. అపరిశుద్ధ లోహాన్ని క్యూపెల్‌లో ఉంచి కరిగిస్తారు. క్యూపెల్ పైనుండి వేడిగాలిని పంపుతారు. ఈ ప్రక్రియలో లోహ మలినం ఆక్సీకరణ చెందడానికి ఎక్కువ ప్రవృత్తి చూపుతుంది. ఈ విధంగా ఏర్పడిన లోహ ఆక్సైడ్‌లో కొంత భాగం గాలిచేత తీసుకుపోబడుతుంది. మిగిలిన భాగం క్యూపెల్ పదార్థం చేత శోషించబడుతుంది. లెడ్‌తో కూడిన అపరిశుద్ధ సిల్వర్‌ను ఈ పద్ధతిలో శుద్ధి చేస్తారు. లెడ్‌ను లెడ్ మోనాక్సైడ్‌గా మార్చి, తీసివేస్తారు.

e) విద్యుద్విశ్లేషణ (Electrolysis)

కాపర్, సిల్వర్, గోల్డ్‌వంటి అపరిశుద్ధ లోహాలను ఈ పద్ధతిలో శుద్ధి చేస్తారు. ఈ ప్రక్రియలో అపరిశుద్ధ లోహాన్ని ఏనోడ్‌గా తీసుకుని పరిశుద్ధ లోహాన్ని కాథోడ్‌గా తీసుకుంటారు. లోహ ద్రావణాన్ని ఇతర విద్యుద్విశ్లేష్యాలతో బాటు విద్యుద్విశ్లేష్యం (Bath)గా తీసుకుంటారు. ఉదాహరణకు సిల్వర్ పరిశుద్ధీకరణలో సిల్వర్ నైట్రేట్, పొటాషియం సయనైడ్‌ల మిశ్రణాన్ని విద్యుద్విశ్లేష్యంగా తీసుకుంటారు. పరిశుద్ధ రూపంలో ఏనోడ్ నుంచి వచ్చే లోహం కేథోడ్ మీద నిక్షిప్తమవుతుంది. ఏనోడ్‌లోని మలినాలు విద్యుద్విశ్లేషక ఘటం అడుగున జేరతాయి. ఇలా చేరినదాన్ని ఏనోడ్ మలినం (anode mud) అంటారు.

f) మండల పరిశుద్ధీకరణం (Zone Refining)

అత్యధిక పరిశుద్ధత గల లోహాలు లభించడానికి ఈ పద్ధతి ప్రత్యేకంగా అనువర్తనీయం. ఉదాహరణకు, ట్రాన్సిస్టర్‌లలో వాడే అధిక పరిశుద్ధత కల జెర్మేనియంను ఈ పద్ధతిలో తయారుచేస్తారు. అపరిశుద్ధ లోహాన్ని ఒక పొడవుపాటి కడ్డీగా చేసి, ఒక సిలికా పడవలో ఉంచుతారు (పటం 17.9). ఈ మొత్తం అంతటినీ ఒక క్వార్ట్జ్ గొట్టం లోపల ఉంచుతారు. ఈ గొట్టం చుట్టూ ఒక ప్రేరణ వేష్టనం ఉంటుంది. ముందు ఈ వేష్టనాన్ని పడవకు ఒక కొనవద్ద ఉంచి, దాని స్థానాన్ని క్రమంగా మారుస్తారు. వేష్టనం ద్వారా కరెంట్ ప్రవహించినప్పుడు ఉష్ణం ఉత్పత్తి అవుతుంది. ఇలా ఉత్పత్తి అయిన ఉష్ణం పడవలో వేష్టనం కింది ఉన్న అపరిశుద్ధ లోహ భాగాన్ని కరిగిస్తుంది. వేష్టనం స్థానాన్ని ఇప్పుడు మారుస్తారు. కొత్త స్థానంలో వేష్టనం కింద ఉన్న భాగం కరుగుతుంది. కాని ఈ లోపుగా లోగడ కరిగిన లోహం ఘనీభవిస్తుంది.



BRAOU

పటం 17.9 మండల పరిశుద్ధీకరణ
1. క్వార్ట్జ్ గొట్టం, 2. లోహ కడ్డీ, 3. ప్రేరణ వేష్టనం, 4. సిలికా పడవ

ఈ ప్రక్రియ వల్ల ఒక కొనవద్ద శుద్ధ ఘన లోహం ఏర్పడుతుంది. రెండో కొన వద్ద మలినాలు జేరతాయి.

17.9 సారాంశం

ముడి ఖనిజాలు మరియు ఖనిజాలు ఒకే రకమైన పదార్థాలు కావు. ఏ ఖనిజాలనుండైతే లోహాలను లాభదాయకంగా నిష్కర్షించవీలవుతుందో వాటినే ముడిఖనిజాలంటారు. కొన్ని లోహాలు సహజస్థితిలో లభ్యమవుతాయి. ముడి ఖనిజాల నుండి లోహ సంగ్రహణ క్రింది అంచెలను కలిగి యుంటుంది. a) ముడి ఖనిజ పరిశుద్ధీకరణ, b) ముడి ఖనిజ సాంద్రీకరణ, c) భర్జన లేక కాల్సినేషన్, d) స్మెల్టింగ్ మరియు e) లోహ పరిశుద్ధీకరణ. ఈ భాగంలో పైఅంశాలన్నియు వివరించబడినవి.

17.10 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ముడిఖనిజ డ్రెస్సింగ్‌లో గురుత్వ సాంద్రీకరణ పద్ధతిని, ప్లోటేషన్ పద్ధతిని సవివరంగా వివరించండి.
2. ముడిఖనిజ డ్రెస్సింగ్‌లో అయస్కాంత, స్థిర విద్యుత్ పద్ధతులను వర్ణించండి.
3. రివర్బరేటరీ, మఫుల్ కొలిమిలను క్లుప్తంగా వర్ణించండి.
4. లోహాల నిష్కర్షణలో ఉపయోగించే క్షయకరణ పద్ధతులను క్లుప్తంగా చర్చించండి.
5. రోస్టింగ్, కాల్సినేషన్, స్మెల్టింగ్ అనే పదాలను వివరించండి.
6. లోహాల పరిశుద్ధీకరణకు లిక్వేషన్, స్వేదన పద్ధతులను వర్ణించండి.
7. కింది లోహ పరిశుద్ధీకరణ పద్ధతులకు ఆధారభూతమైన సూత్రాలను చర్చించండి.

   a) క్యుపెల్లేషన్, b) విద్యుద్విశ్లేషణ, c) పోలింగ్.

II. కిందివాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానం రాయండి.

1. ముడి ఖనిజాల నుంచి లోహాలను వేరుచేసే పద్ధతులకు ఆధారభూతమైన సూత్రాలను చర్చించండి.
2. ముడిఖనిజ డ్రెస్సింగ్‌లో వివిధ పద్ధతులను వర్ణించండి?
3. అపరిశుద్ధ లోహాలను ఎలా శుద్ధి చేస్తారు?
4. లోహ సంగ్రహణ ప్రక్రియలలో వినియోగించే వివిధ రకాల కొలిములను వర్ణించండి.

17.11 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. ప్రకృతిలో లభ్యమయ్యే ఏ లోహ సమ్మేళనం నుండైనా లోహాన్ని లాభదాయకంగా నిష్కర్షింపవీలైతే దానిని ముడి ఖనిజమంటారు.

2. గాఢ పరచిన ముడి ఖనిజం నుండి స్మెల్టింగ్ ద్వారా లోహాన్ని సంగ్రహించడంలో గ్యాంగ్‌ను తొలగించడానికి కలిపే బాహ్య పదార్థాన్ని ద్రవకారి అంటారు.

$$\text{ద్రవకారి} + \text{గ్యాంగ్} \xrightarrow{\Delta} \text{లోహమలం}$$

రచన : డా॥ వి. శేషగిరి
అనువాదం : డా॥ ఆర్.ఎల్.ఎన్. శాస్త్రి

BRAOU

భాగం–18 : సిల్వర్, గోల్డ్, క్రోమియం, నికెల్, యురేనియం ల లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం

విషయక్రమం

18.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు
18.2 సిల్వర్ సంగ్రహణం
- 18.2.1 పరిచయం
- 18.2.2 ఉనికి
- 18.2.3 నిష్కర్షణ ప్రక్రియలు
- 18.2.4 సిల్వర్ ఉపయోగాలు

18.3 గోల్డ్ సంగ్రహణం
- 18.3.1 పరిచయం
- 18.3.2 ఉనికి
- 18.3.3 సంగ్రహణం
- 18.3.4 గోల్డ్ శుద్ధీకరణ
- 18.3.5 గోల్డ్ ఉపయోగాలు

18.4 క్రోమియం సంగ్రహణం
- 18.4.1 పరిచయం
- 18.4.2 ఉనికి
- 18.4.3 సంగ్రహణం
- 18.4.4 క్రోమియం శుద్ధీకరణ
- 18.4.5 క్రోమియం ఉపయోగాలు

18.5 నికెల్ సంగ్రహణం
- 18.5.1 పరిచయం
- 18.5.2 ఉనికి
- 18.5.3 సంగ్రహణం
- 18.5.4 నికెల్ శుద్ధీకరణ
- 18.5.5 నికెల్ మిశ్రమలోహాలు
- 18.5.6 నికెల్ ఉపయోగాలు

18.6 యురేనియం సంగ్రహణం
- 18.6.1 పరిచయం
- 18.6.2 ఉనికి
- 18.6.3 సంగ్రహణం
- 18.6.4 యురేనియం ఉపయోగాలు

18.7 సారాంశం
18.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు
18.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

BRAOU

18.1 ఉద్దేశాలు, లక్ష్యాలు

1. సిల్వర్, గోల్డ్, క్రోమియం, నికెల్, యురేనియం లోహాలను వాటి ముడి ఖనిజాలనుండి సంగ్రహించే ముఖ్యమైన విధానాలను సంక్షిప్తంగా వర్ణించడం.
2. పై లోహాలేర్పరచే ముఖ్యమైన మిశ్రమ లోహాలను తెలుపడం.
3. ఈ లోహాల ముఖ్యమైన ఉపయోగాలను వివరించడం.

ఈ భాగాన్ని సంపూర్ణంగా చదివి అవగాహన చేసుకొన్న తదుపరి గుర్తుంచుకోవలసిన విషయాలు :

* Ag, Au, Cr, Ni మరియు U ల ముడి ఖనిజాల సంఘటన
* ముడి ఖనిజాల నుండి పైలోహం నిష్కర్షణలో నున్న అంచెల వర్ణన
* పై లోహం పరిశుద్ధీకరణ పద్ధతులు
* ద్రవకారి, గ్యాంగ్ మరియు లోహములాల మధ్య గల భేదాలు
* పై లోహం ఉపయోగాలు

18.2 సిల్వర్ సంగ్రహణం

18.2.1 పరిచయం

మానవునికి సిల్వర్ (వెండి) ఉపయోగం గురించి పురాతన కాలం నుండి (3000 B.C.) తెలుసు. భారతదేశంలోనూ, ఈజిప్టులోనూ వెండిని నాణాలు (Coins) తయారుచేయడానికి ఉపయోగించేవారు. పూర్వం మనవారు దీనిని మందుల తయారీలో కూడా వాడుతుండేవారు.

18.2.2 ఉనికి

సిల్వర్ ప్రకృతిలో సహజస్థితిలోనూ (Native State), ఖనిజరూపం (Combined form)లోనూ లభిస్తుంది. వెండి సహజస్థితిలో బంగారం, రాగి, ఆంటిమొనీ, మెర్క్యూరీ, ప్లాటినమ్ లోహాలతో కలిసి లభిస్తుంది. ఖనిజ రూపంలో ఎక్కువగా సల్ఫైడ్ రూపంలో లభిస్తుంది. సిల్వర్ ముఖ్యమైన ఖనిజాలివి :

1. అర్జెంటైట్ లేక సిల్వర్ గ్లాన్స్ (Argentite or Silver glance) Ag_2S
2. హార్న్ సిల్వర్ లేక సెరార్జిరైట్ (Horn Silver or Cerargyrite) AgCl
3. పైరార్జిరైట్ (Pyrargyrite) $3Ag_2S$. Sb_2S_3 లేక Ag_3SbS_3
4. ప్రౌస్టైట్ (Proustite) $3Ag_2S$. As_2S_3

గెలీనా (PbS) సాధారణంగా సిల్వర్ ఖనిజాలతో కలిసి ఉంటుంది. కావున గెలీనా నుండి సంగ్రహించిన లెడ్‌లో కొంత పరిమాణంలో సిల్వర్ ఉంటుంది. ఈ విధంగా సిల్వర్ ఉన్న లెడ్‌ను 'అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్' (Argentiferous lead) అంటారు. ప్రపంచంలో ఉత్పత్తి అయ్యే మొత్తం సిల్వర్‌లో చాలా వరకు మెక్సికో, యునైటెడ్ స్టేట్స్ ఆఫ్ అమెరికా, కెనడా దేశాలలో ఉత్పత్తి అవుతున్నది.

BRAOU

18.2.3 నిష్కర్షణ ప్రక్రియలు

సిల్వర్‌ను దాని ఖనిజాల నుండి మూడు ముఖ్యమైన ప్రక్రియల ద్వారా రాబట్టడం జరుగుతున్నది. ఇవి :

i) అమాల్గమేషన్ ప్రక్రియ (Amalgamation Process)

ii) సైనైడ్ ప్రక్రియ (Cyanide Process)

iii) లెడ్ రజత అపనయన ప్రక్రియ (Desilverisation Process)

ఈ మూడు ప్రక్రియలు కింద సంక్షిప్తంగా వర్ణించబడ్డాయి.

i) అమాల్గమేషన్ ప్రక్రియ

ఈ ప్రక్రియ చాలా ప్రాచీనమైంది; ప్రస్తుతం వాడుకలో లేదు. సల్ఫైడ్ ముడి ఖనిజాన్ని (Ore) మెత్తగా చూర్ణంచేసి, నీటితో కల్పి బురద పలుచగా (Pulp) చేస్తారు. దీనికి ఉప్పును, భర్జనం (roast) చేసిన సల్ఫైడ్ ముడి ఖనిజాన్ని, పాదరసాన్ని కలుపుతారు. ఈ మొత్తం ద్రవ్యరాశి (mass)ని గుర్రాలతో నాలుగు వారాలు పాటు బాగా కలిసేటట్లు త్రొక్కిస్తారు. భర్జనం చేసిన కాపర్ ఖనిజంలో కొద్దిగా కాపర్ సల్ఫేట్ ఉంటుంది. కావున ఈ మొత్తం

మిశ్రమంలో కాపర్ అయాన్‌లు, క్లోరైడ్ అయాన్‌లు, సిల్వర్ సల్ఫైడ్ ఉంటాయి. ఈ అయాన్‌లు, మిశ్రమం నుండి సిల్వర్ వేరుపడడానికి ఉపయోగపడతాయి. రసాయనిక చర్యలను కింది విధంగా వ్యక్తం చేయవచ్చు.

$$Ag_2S + Cu^{++} + 2Cl^- \longrightarrow 2AgCl + CuS$$

$$2AgCl + 2Hg \longrightarrow 2Ag + Hg_2Cl_2$$

$$Ag + Hg \longrightarrow Ag(Hg)$$

ఈ విధంగా ఏర్పడిన సిల్వర్ మెర్క్యూరీతో కలిసి అమాల్గమ్ (amalgum) ఏర్పడుతుంది. స్వేదన క్రియచేత ఈ అమాల్గమ్ నుండి మెర్క్యూరీని తొలగించవచ్చు. కాని మిగిలిన సిల్వర్‌లో ఇంకా గోల్డ్, ప్లాటినం తక్కువ పరిమాణంలో (in traces) ఉంటాయి. అందువల్ల ఈ సిల్వర్‌ను విద్యుద్విశ్లేషణ (Electrolytic Process) ప్రక్రియ ద్వారా శుద్ధిచేస్తారు.

ii) సైనైడ్ ప్రక్రియ

సల్ఫైడ్, క్లోరైడ్ ఖనిజాల నుండి సైనైడ్ ప్రక్రియ ద్వారా సిల్వర్‌ను నిష్కర్షిస్తారు (Extraction). ఈ ప్రక్రియ కింది ముఖ్యమైన రసాయనిక చర్యలపై ఆధారపడిఉంది.

1. సిల్వర్ లవణాలు క్షారసైనైడ్ ద్రావణాల్లో కరిగి సిల్వర్ సైనో సంశ్లిష్టా (Cyano Complex of Silver) లేర్పడతాయి.

$$AgX + 2NaCN \longrightarrow \underset{\text{సంశ్లిష్టం}}{NaAg(CN)_2} + NaX$$

2. ఈ విధంగా ఏర్పడ్డ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను క్షార సమక్షంలో జింక్, అల్యూమినియం వంటి లోహాలతో చర్య జరిపిస్తే సిల్వర్ అవక్షేపితం అవుతుంది.

$$Zn + 2NaAg(CN)_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + 4NaCN + 2H_2O + 2Ag$$

సల్ఫైడ్ ఖనిజం (Ag_2S) లేదా క్లోరైడ్ ఖనిజం ($AgCl$) మెత్తని చూర్ణాన్ని సోడియం సైనైడ్ ద్రావణం (0.5%)తో కలపాలి. ఈ ద్రావణంలోకి గాలిని ఊదుతూ మిశ్రమాన్ని బాగా కలపాలి (agitate). ఈ ప్రక్రియలో 'సోడియం అర్జెంటో సైనైడ్' (సిల్వర్ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం) ఏర్పడుతుంది.

$$Ag_2S + 4NaCN \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

$$AgCl + 2NaCN \longrightarrow Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

గాలిని ద్రావణంలోకి ఊదడం వల్ల పై చర్య పూర్తి కావడానికి తోడ్పడుతుంది.

ఈ అర్జెంటో సైనైడ్‌ను మలినాల నుండి వేరుచేసి దానికి సూక్ష్మ కణరూపంలో ఉన్న (finely divided) జింక్ లేదా అల్యూమినియంను కలిపితే సిల్వర్ అవక్షేపంగా ఏర్పడుతుంది. ఈ చర్య జరిపేటపుడు ద్రావణానికి క్షారంకూడా కొంత కలపాలి. అపుడు అవక్షేపం పూర్తిగా ఏర్పడుతుంది.

$$Zn + 2Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + 4NaCN + 2H_2O + 2Ag$$

$$Al + 3Na[Ag(CN)_2] + 3NaOH \longrightarrow 6NaCN + Al(OH)_3 + 3Ag$$

ఇలా లభించిన సిల్వర్‌లో కొంత జింక్ ఉండే అవకాశం ఉంది. కాబట్టి దీనికి H_2SO_4 కలిపి జింక్‌ను తొలగిస్తారు. ఈ విధంగా వచ్చిన సిల్వర్‌ను బొరాక్స్‌తో గలనం (fusion) చేస్తే పరిశుద్ధమైన సిల్వర్ వస్తుంది.

BRAOU

iii) లెడ్ రజిత అపనయన ప్రక్రియ

లెడ్ ఖనిజమైన గెలినా (PbS)లో సిల్వర్ మలినంగా ఉంటుంది. ఈ ముడి ఖనిజం నుండి లెడ్‌ను నిష్కర్షిస్తే అందులో సిల్వర్ మలినంగా ఉంటుంది. ఈ విధంగా సిల్వర్ ఉన్న లెడ్‌ను 'అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్' (Argentiferous lead) అంటారు. దీని నుండి 'మూసవిధి' (Cupellation) ప్రక్రియ వల్ల సిల్వర్‌ను వేరుచేస్తారు. ఈ విధానం లాభసాటిగా ఉండాలంటే అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్‌లో సిల్వర్ శాతం ఒకటి కన్న ఎక్కువ ఉండాలి. ఒకవేళ ఈ శాతంకన్న తక్కువగా సిల్వర్ ఉన్నట్లయితే దానిలోని సిల్వర్ శాతాన్ని ముందుగా పెంచాలి. ఈ అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్‌లోని సిల్వర్ శాతాన్ని రెండు ప్రక్రియల ద్వారా పెంచుతారు. అవి : పార్క్ ప్రక్రియ, పాటిన్‌సన్ ప్రక్రియ.

పార్క్ ప్రక్రియ (Parke's Process) : ఈ ప్రక్రియలో అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్‌ను 420°C వద్ద కరగించి జింక్‌ను కలుపుతారు. ఈ ఉష్ణోగ్రత వద్ద జింక్ కూడా కరిగి, అదివరకే కరిగి యున్న సిల్వర్‌తో కలిసి 'ఘనద్రావణం' (Solid Solution) ఏర్పడుతుంది. ఈ జింక్-సిల్వర్ మిశ్రమలోహం ఉపరితలం పైకి తేలుతుంది. మొత్తం పదార్థాన్ని చల్లార్చినపుడు మొదట జింక్-సిల్వర్ మిశ్రమలోహం ఘనీభవిస్తుంది. ఈ మిశ్రమలోహాన్ని వేరుచేసి కార్బన్‌ను కలిపి రిటార్ట్ (retort)లలో స్వేదనం (distill) చేస్తే జింక్ స్వేదనం చెందుతుంది. రిటార్ట్‌లలో ఎక్కువగా సిల్వర్ (కొంత లెడ్‌తో కలిసి యుంటుంది) ఉంటుంది. ఈ ప్రక్రియ వల్ల సిల్వర్ శాతం పెరుగుతుంది. సిల్వర్ నుండి లెడ్‌ను 'మూస విధి' (Cupellation) ద్వారా వేరుచేస్తారు. అపుడు సిల్వర్ పరిశుద్ధ స్థితిలో లభిస్తుంది.

ఈ ప్రక్రియ కింది వాస్తవ విషయాలపై ఆధారపడి ఉంది.

a) ద్రవీభవించిన లెడ్‌లో కన్నా, ద్రవీభవించిన జింక్‌లో సిల్వర్ ఎక్కువగా కరుగుతుంది.

b) స్వచ్ఛమైన లెడ్ ద్రవీభవన ఉష్ణోగ్రతకన్న, జింక్-సిల్వర్ ద్రవీభవన ఉష్ణోగ్రత ఎక్కువ.

c) జింక్-సిల్వర్ మిశ్రమలోహ సాంద్రత, లెడ్ సాంద్రత కంటె ఎక్కువ.

BRAOU

పాటిన్సన్ ప్రక్రియ (Pattinson Process)

అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్ నుండి లెడ్ ఆంశిక స్ఫటికీకరణం చెందించడం అనే సూత్రంపై ఈ ప్రక్రియ ఆధారపడి వుంది. అర్జెంటిఫెరస్ లెడ్‌ను పెద్ద ఇనుప పాత్రలలో తీసుకొని కరగించి నెమ్మదిగా చల్లార్చుతారు. ఈ విధంగా చల్లార్చేటపుడు లెడ్ స్ఫటికాలు వేరవుతుంటాయి (Crystallisation). వేరయిన లెడ్ స్ఫటికాలను వేరుచేస్తారు. మిగిలిన మాతృ ద్రావణంలో (mother liquor) సిల్వర్ శాతం ఎక్కువగా ఉంటుంది. సిల్వర్ సమృద్ధంగానున్న ద్రావణాన్ని తిరిగి కరగించి, నెమ్మదిగా చల్లార్చుతారు. తిరిగి లెడ్ స్ఫటికాలు వేరవుతాయి. వీటిని వేరుచేయాలి. ఈ విధంగా ఆంశిక స్ఫటికీకరణాన్ని (Fractional Crystallisation) అనేక సార్లు కొనసాగిస్తే మాతృ ద్రావణంలో సిల్వర్ శాతం బాగా పెరుగుతుంది. ఈ మాతృ ద్రావణంలోని లెడ్‌ను మూసవిధి ప్రకారం వేరుచేస్తే, సిల్వర్ పరిశుద్ధమైన స్థితిలో లభిస్తుంది.

సిల్వర్‌ను పరిశుద్ధం చేయడం (Purification of Silver)

విద్యుద్విశ్లేషణ పద్ధతిలో సిల్వర్‌ను పరిశుద్ధ పరుస్తారు. అపరిశుద్ధ సిల్వర్‌ను ఆనోడ్‌గా, ఐరన్‌ను కేథోడ్‌గా, సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణాన్ని విద్యుద్విశ్లేష్యం (Eloctrolyte)గా వాడి విద్యుద్విశ్లేషణ చేస్తారు. కేథోడ్ వద్ద శుద్ధస్థితిలో సిల్వర్ చేరుతుంది.

18.2.4 సిల్వర్ ఉపయోగాలు

1) ఆభరణాల తయారీలో, నాణాల తయారీలో వాడతారు.

2) సిల్వర్ లవణాలను ఫొటోగ్రఫీలోనూ, మందుల తయారీలో వాడతారు.

18.3 గోల్డ్ (బంగారం) సంగ్రహణం

18.3.1 పరిచయం

అనాది మానవుని దృష్టిని ఆకర్షించిన లోహాలలో గోల్డ్ (బంగారం) మొట్టమొదటిది. హీన లోహాలను (base metals) బంగారంగా పూర్వీకులు రసవాదం (alchemy)తో మార్చడానికి జరిపిన ప్రయత్నాలు మనకు తెలిసినవే. బంగారాన్ని ఉత్పత్తి చేసే దేశాలలో ముఖ్యమైనవి; దక్షిణాఫ్రికా, కెనడా, యునైటెడ్ స్టేట్స్ ఆఫ్ అమెరికా, రష్యా. మన దేశంలోని కర్ణాటక రాష్ట్రం బంగారం ఉత్పత్తికి ప్రసిద్ధిచెందినది.

18.3.2 ఉనికి

ఆరిఫెరస్ క్వార్ట్జ్ రాళ్ళలో (Auriferous quartz) ఈనెలుగా, నదీజలాల ఒండ్రు ఇసుక, గులక రాళ్ళలో (Alluvial gravel and sand) చిన్న చిన్న కణాలుగా స్వాభావిక స్థితిలో (Native from) లభిస్తుంది. చాలావరకు ఇది ప్లాటినమ్, పెల్లాడియం, మెర్క్యురీ, కాపర్, ఐరన్ లతో కలిసి లభిస్తుంది. ఐరన్ పైరైట్స్ (Iron pyrites)లలో తక్కువ పరిమాణంలో దొరుకుతుంది. సమ్మేళన స్థితిలో టెల్యూరైడ్ లుగా అరుదుగా లభిస్తుంది. సిల్వనైట్, (Sylvanite) $(Ag, Au)_2 Te$ టెల్యూరైడ్ కు ఒక ఉదాహరణ.

18.3.3 గోల్డ్ సంగ్రహణం

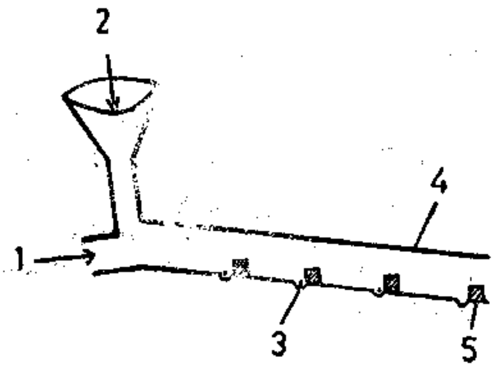
ఒండ్రు ఇసుక, ఆరిఫెరస్ క్వార్ట్జ్ లలోని మలినాలను తొలగించడం ద్వారా గోల్డ్‌ను సంగ్రహిస్తారు. రెండు పద్ధతుల ద్వారా ఈ మలినాలను తొలగిస్తారు. ఇవి: క్షాళన పద్ధతులు, ద్రావణ క్రియా పద్ధతులు.

A) క్షాళన పద్ధతులు (Washing methods)

ఈ పద్ధతులలో a) పానింగ్, b) స్లూయిసింగ్, c) హైడ్రాలిక్ మైనింగ్, d) డ్రెడ్జింగ్ – ముఖ్యమైనవి.

a) పానింగ్ (Panning) : ముడి ఖనిజాన్ని నీటితో కడిగే విధానాన్ని 'పానింగ్' అంటారు. ఇది చాలా ప్రాచీన పద్ధతి. ఒండ్రు ఇసుకలో తగినంత గాఢతలలో గోల్డ్ ఉంటేనే ఈ పద్ధతిని వాడతారు. సుమారు 30 సెం.మీ. వ్యాసం గల వర్తులాకారపు ఇనప పళ్ళాలలో (trays) ఒండ్రు ఇసుకను తీసుకొని నీటిని కలుపుతారు. ఈ ఇనుప పళ్ళాలను చేతులతో వేగంగా తిప్పుతారు. తేలిక రకం మలినాలు (ఇసుక, బంకమన్ను) పళ్ళెపు అంచుల నుండి పైకి కొట్టుకొని పోతాయి. గోల్డ్ కణాలు బరువుగా ఉండడంవల్ల పళ్ళెం అడుగు భాగాన మిగిలిపోతాయి. ఇదేవిధంగా చాలాసార్లు పళ్లాలను త్రిప్పితే చాలా వరకు మలినాలు తొలగిపోతాయి. గోల్డ్ కింద మిగిలి పోతుంది.

b) స్లూయిసింగ్ (Sluicing) : నీటితో ఇసుకను తూములలో (sluices) కడగడాన్ని 'స్లూయిసింగ్' అంటారు. ఈ పద్ధతిలో కొయ్య తూములలో నీటితో ఒండ్రు ఇసుకను కడుగుతారు. (గొట్టంలాంటి నిర్మాణాన్ని 'తూము' అంటారు). తూములో అడ్డంగా చిన్న చిన్న 'కొయ్య ముక్కలు' (Riffles) అమరుస్తారు. గోల్డ్ ఉన్న ఒండ్రు ఇసుకను నీటి ప్రవాహంతో ఈ తూము గుండా పంపించినపుడు తేలిక రకం మలినాలు కొట్టుకొని పోయి గోల్డ్ కణాలు కొయ్యముక్కల వద్ద నిల్చిపోతాయి. ఈ విధంగా చాలాసార్లు ప్రక్రియను కొనసాగిస్తే గోల్డ్ కొయ్యముక్కల వద్ద మిగిలిపోతుంది.



పటం 18.1 స్లూయిసింగ్
1. నీరు ప్రవేశించే ద్వారం, 2. ఒండ్రు ఇసుక, 3. గోల్డ్ కణాలు, 4. తూము, 5. కొయ్యముక్క

BRAOU

c) హైడ్రాలిక్ మైనింగ్ (Hydraulic mining) : ఈ పద్ధతి 'స్లూయిసింగ్' పద్ధతిలాగే ఉంటుంది. కాని యిక్కడ గోల్డ్ ఉన్న ఇసుక ప్రదేశం (mine) పైన అధిక పీడన శక్తితో నీటిని ధారలుగా ప్రవహింపజేస్తారు. ఇక్కడ కూడా మలినాలు నీటిలో కొట్టుకొని పోతాయి. గోల్డ్ అడుగున మిగిలిపోతుంది.

d) డ్రెడ్జింగ్ (Dredging) : నదుల అడుగుభాగాన ఉన్న ఒండ్రు ఇసుకలోని గోల్డ్‌ను ఈ విధానం గ్రహిస్తారు. ఒండ్రు ఇసుకను చేదలతో (Buckets) పైకి తీసే అమరిక గల పడవను 'డ్రెడ్జి' (Dredge) అంటారు. ఇది ఒక చక్రాన్ని కలిగి ఉండి దానిపై అనేక చేదలు అమరి ఉంటాయి. ఈ చక్రం తిరిగినపుడు చేదలు నద అడుగుభాగం నుండి ఒండ్రు ఇసుకను బయటకు తీసుకొని వస్తాయి. ఈ ఇసుకను తెరల (screens)పై ప్రవహింపజేస్తారు. తెరద్వారా పోయిన సూక్ష్మ పదార్థాన్ని విల్ఫ్లె (Wilfe table) బల్లల మీద నీటితో కడుగుతారు. బల్లపై కొయ్యముక్కల (riffles) వెనక చేరిన గోల్డ్ కణాలను సేకరిస్తారు.

అవగాహన ప్రశ్న – 1 : భార లోహ లక్సైడ్ ముడి ఖనిజాలను ఏ పద్ధతిన గాఢ పరుస్తారు?

B) ద్రావణ క్రియా పద్ధతులు (Dissolution methods)

ప్రాథమికంగా మూడు రకాల ద్రావణ క్రియా పద్ధతులున్నాయి. అవి: a) అమాల్గమేషన్, b) సైనైడీకరణం, c) క్లోరినేషన్. గోల్డ్ వివిధ రకాల రసాయన సమ్మేళనాల నేర్పరుస్తుందనే విషయంపై ఈ పద్ధతులు ఆధారపడినాయి.

ఉదాహరణకు, a) అమాల్గమేషన్ పద్ధతిలో గోల్డ్, మెర్క్యురీ కలిసి అమాల్గమ్ ఏర్పడుతుంది, b) సైనైడీకరణం పద్ధతిలో గోల్డ్ సోడియం సైనైడ్‌తో కలిసి సోడియం అర్జెంటో సైనైడ్‌ను ఏర్పరుస్తుంది, c) క్లోరినేషన్ పద్ధతిలో గోల్డ్ క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది.

ఈ వివిధ రకాల సమ్మేళనాలను రసాయన చర్యలను జరిపించడం ద్వారా చాలా వరకు శుద్ధ స్థితిలో గోల్డ్ గ్రహించవచ్చు.

a) అమాల్గమేషన్ (Amalgamation) : ఆరిఫెరస్ క్వార్ట్జ్‌ను చిన్న ముక్కలుగా సలగ్గొడతారు. ఈ ముక్కలను ప్రత్యేక మరలలో (mill) నీటి సమక్షంలో చూర్ణం చేస్తారు. ఇలా చేస్తే నీరు చూర్ణంతో కలిసి గుజ్జుగా (Pulp) ఏర్పడుతుంది. ఈ గుజ్జును మరలలో అమర్చిన తెరల ద్వారా పంపిస్తారు. దీని వల్ల మలినాలు తొలగిపోతాయి. ఈ గుజ్జును తిరిగి కొయ్యతో చేసిన చట్టాలలో అమాల్గమేషన్ చేసిన కాపర్ ఫలకాల ద్వారా పోనిస్తారు. అపుడు గుజ్జులోని గోల్డ్ 'అమాల్గమేటెడ్ కాపర్' (amalgamated copper)తో కలిసి 'గోల్డ్ రస మిశ్రమం' (amalgamated gold) ఏర్పడుతుంది. ఈ గోల్డ్ రస మిశ్రమం లేదా అమాల్గమ్ రాగి ఫలకాలకు అంటిపెట్టుకొని ఉంటుంది. మలిన పదార్థాలు మాత్రం చట్టాల అడుగు భాగాన చేరతాయి. గోల్డ్ అమాల్గమ్‌ను తర్వాత కాపర్ ఫలకాలనుండి గీసి రిటార్టులలో స్వేదనం (distillation) చేస్తారు. మెర్క్యురీని బాష్పీకరణం చెందించి మట్టి పాత్రలలో సేకరిస్తారు. గోల్డ్ మాత్రం రిటార్టులలో మిగిలి పోతుంది. ఈ విధంగా లభించిన గోల్డ్ 60-70% శుద్ధస్థితిలో ఉంటుంది.

b) సైనైడీకరణం (Cyanidation) : సూక్ష్మరూపంలో ఉన్న ఖనిజ చూర్ణాన్ని టాంకులలోకి తీసుకొంటారు. ఈ టాంకులకు అడుగుభాగాన వడపోత అమరిక ఉంటుంది. 0.05-0.1% గాఢత గల సోడియం సైనైడ్ ద్రావణాన్ని, ఖనిజ చూర్ణం పూర్తిగా మునిగేవరకు టాంకులో పోస్తారు. ఈ ద్రావణానికి 0.01-0.05% సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ ద్రావణం కూడా కలుపుతారు. ఈ మిశ్రమ ద్రావణంలోకి గాలిని బుడగల రూపంలో (bubbled) పంపుతారు. ఈ విధానంలో ఖనిజంలోని గోల్డ్ సైనైడ్ ద్రావణంలో కరిగి 'సోడియం ఆరోసైనైడ్ సంశ్లిష్టం' (Sodium Auro Cyanide Complex) ద్రావణంగా ఏర్పడుతుంది.

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4NaOH + 4Na[Au(CN)_2]$$

ఈ సోడియం ఆరోసైనైడ్ సంశ్లిష్టం ఉన్న ద్రావణాన్ని వడపోత అమరిక గల టాంకు అడుగుభాగం ద్వారా జింక్ లోహ చూర్ణం గల పెట్టెల గుండా ప్రవహింపచేసి గోల్డ్‌ను అవక్షేపింపజేస్తారు.

BRAOU

$$4Na\,[Au(CN)_2] + 2Zn \longrightarrow Na_2\,[Zn(CN)_2] + 4Au$$

అధిక పరిమాణంలో ఉన్న జింక్‌ను సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో చర్య జరిపింపజేసి తొలగిస్తారు.

మన దేశంలోని కోలార్ బంగారు క్షేత్రాల వద్ద బంగారాన్ని అమాల్గమేషన్, సైనైడీకరణం పద్ధతులద్వారా సంగ్రహిస్తున్నారు.

c) క్లోరినీకరణం (Chloridation) : సల్ఫైడ్, ఆర్సినైడ్ ఖనిజాల నుండి గోల్డ్‌ను ఈ పద్ధతిలో సంగ్రహిస్తారు. ముడి ఖనిజాన్ని చూర్ణంచేసి (Pulverise), భర్జనం చేస్తారు. దీనిని తిరుగుతూ ఉన్న స్థూపాకారపు పాత్రలలో ఉంచి క్లోరిన్ వాయువును ప్రవేశపెడతారు. ఈ విధంగా క్లోరిన్ వాయువును 36 గంటలు పంపిస్తారు. ఖనిజంలోని గోల్డ్ క్లోరిన్‌తో చర్యనొంది గోల్డ్ (III) క్లోరైడ్ ($AuCl_3$) ఏర్పడుతుంది.

$$2Au + 3Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$$

గోల్డ్ (III) క్లోరైడ్ ద్రావణాన్ని తొట్టెలలోకి తీసికొని ఫెర్రస్ సల్ఫేట్‌ను కలిపి గోల్డ్‌ను అవక్షేపింపజేస్తారు.

$$AuCl_3 + 3FeSO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Au\downarrow + FeCl_3$$

ఈ అవక్షేపాన్ని వేరుచేసి కడ్డీలు (rods)గా పోత పోస్తారు.

18.3.4 గోల్డ్ శుద్ధికరణ (Purification of Gold)

మూడు పద్ధతులలో ఏ పద్ధతిలోనైన సంగ్రహించిన గోల్డ్ 60-70% శుద్ధస్థితిలో ఉంటుంది. ఇంకా దీనిని శుద్ధిచేయవలసిన అవసరముంటుంది. రసాయనికంగాగాని, విద్యుద్విశ్లేషణ పద్ధతిలో గాని శుద్ధిచేస్తారు.

1. విద్యుద్విశ్లేషణ పద్ధతి (Electrolytic method)

అపరిశుద్ధ గోల్డ్‌ను ఆనోడ్‌గా, పరిశుద్ధమైన గోల్డ్‌ను కాథోడ్‌గా తీసికొంటారు. గోల్డ్ సైనైడ్ ద్రావణాన్ని విద్యుద్విశ్లేష్యంగా వాడతారు. ఆనోడ్‌నందు గల స్వచ్ఛమైన గోల్డ్ విద్యుద్విశ్లేషణ క్రియలో కాథోడ్ వద్దకు చేరుతుంది.

2. రసాయన పద్ధతులు (Chemical methods)

a) గలన ప్రక్రియ (Fusion process) : మలిన బంగారాన్ని బొరాక్స్, పొటాషియం నైట్రేట్‌తో కలిపి మూసలో గలనం (fusion) చేస్తారు. కాపర్, బిస్మత్, లెడ్ వంటి మలిన లోహాలు ఆక్సైడ్‌లుగా మారి తెట్టుగా ఏర్పడటం వల్ల వీనిని తొలగించవచ్చు. మిగిలినది స్వచ్ఛమైన గోల్డ్‌గా ఉంటుంది.

b) విభాజన ప్రక్రియ (Parting Process) : మలిన బంగారాన్ని సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం, క్లోరిన్ వాయువులతో చర్య జరపడం వల్ల సిల్వర్ వంటి లోహాలు వాటి సమ్మేళనాలుగా ఏర్పడుతాయి. వీనిని వేరుచేస్తే మిగిలిన గోల్డ్ స్వచ్ఛంగా ఉంటుంది.

18.3.5 గోల్డ్ ఉపయోగాలు

1. బ్యాంకులలో బంగారాన్ని మూలధనంగా వాడతారు.
2. కాపర్, నికెల్ వంటి లోహ ఆభరణాలపై పూత (covering) వేయడానికి వాడతారు.
3. కొల్లాయిడ్ స్థితిలోని గోల్డ్‌ను (Purple of cassius) గాజు, పింగాణీ వస్తువులకు రంగు రావడానికి వాడతారు.
4. ఔషధాలలో కూడా ఉపయోగిస్తారు.

B R A O U

18.4 క్రోమియం సంగ్రహణం

18.4.1 పరిచయం

క్రోమియం సమ్మేళనాల రూపంలోనే ప్రకృతిలో లభిస్తుంది. ఇది రంగుగల సమ్మేళనాల నేర్పరుస్తున్నందున దీనిని 'క్రోమియం' (Chromium) అని పిలుస్తున్నారు. "క్రోమా" (Chroma) అనే గ్రీకు పదానికి అర్థం "రంగు" (Colour). వాక్యులిన్ (**Vauquelin**) అనే ఫ్రెంచి శాస్త్రజ్ఞుడు దీనిని మొదట 1797లో కనుక్కొన్నాడు. **1897లో డివిల్లి (Deville)** దాదాపు దీనిని శుద్ధస్థితిలో తయారుచేసాడు. మోయిస్సాన్ (**Moissan**) 1894లో క్రోమియంను రసాయనికంగా శుద్ధస్థితిలో తయారుచేసాడు.

18.4.2 ఉనికి

ఆక్సైడ్ రూపంలో క్రోమియం విస్తృతంగా లభిస్తుంది. ముఖ్యమైన ఖనిజాలివి :

a) క్రోమైట్ లేక క్రోమ్ ఐరన్ స్టోన్ (Chromite or Chrome Iron Stone)	FeO, Cr_2O_3 లేక $(FeCr_2O_4)$
b) క్రోమ్ ఓకర్ (Chrome Ochre)	Cr_2O_3
c) క్రోమైటైట్ (Chromitite)	$Fe_2O_3, 2Cr_2O_3$
d) క్రొకాయిసైట్ (Crocoisite)	$PbCrO_4$

క్రోమియం ఖనిజాలు టర్కీ, రొడీషియా (ప్రస్తుతం జింబాబ్వే), దక్షిణాఫ్రికా, క్యూబా, ఇండియా, రష్యా దేశాలలో విరివిగా ఉన్నాయి. ఇండియాలో ఆంధ్రప్రదేశ్, బీహార్, కర్నాటక, మహారాష్ట్ర, తమిళనాడు, ఒరిస్సా రాష్ట్రాలలో క్రోమియం ఖనిజాలున్నాయి.

18.4.3 సంగ్రహణం

క్రోమియంను ముఖ్యంగా క్రోమైట్ (FeO, Cr_2O_3) ఖనిజం నుండి సంగ్రహిస్తారు.

గురుత్వాధార సాంద్రీకరణ పద్ధతులలో ఒకటైన విల్ ఫ్లే (Wilfle) పద్ధతిలో క్రోమైట్ ఖనిజాన్ని గాఢత చెందిస్తారు. గాఢత చెందించిన ముడిఖనిజపు చూర్ణానికి సోడియం కార్బోనేట్, పొడి సున్నాన్ని (Quick lime) కలిపి రివర్బరేటరీ కొలిమిలో భర్జనం చేస్తారు. ఈ ప్రక్రియలో సోడియం క్రోమేట్ ఏర్పడుతుంది.

$$4FeO.Cr_2O_3 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2$$

ఏర్పడిన సోడియం క్రోమేట్‌ను నీటిలో కరగించి, సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంతో చర్య జరిపిస్తారు. అపుడు సోడియం డై క్రోమైట్ ఏర్పడుతుంది.

$$Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

ఏర్పడిన సోడియం సల్ఫేటును ఆంశిక స్ఫటికీకరణం (fractional crystallisation)తో వేరుచేస్తారు. తరువాత సోడియం డై క్రోమేట్ అవశేషాన్ని (residue) రంపపుపొట్టు (saw dust)తో లేదా కొయ్య బొగ్గు (coke)తో కలిపి అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద వేడిచేస్తే క్రోమియం ట్రై ఆక్సైడ్ ఏర్పడుతుంది.

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

ఈ విధంగా ఏర్పడిన క్రోమియం ట్రై ఆక్సైడ్‌ను కార్బన్ చూర్ణంతో లేదా అల్యూమినియం లోహంతో కాని క్షయకరణం చెందిస్తే (గోల్డ్‌ష్మిట్ అల్యూమినో థర్మైట్ ప్రక్రియ) శుద్ధస్థితిలో క్రోమియం లభిస్తుంది.

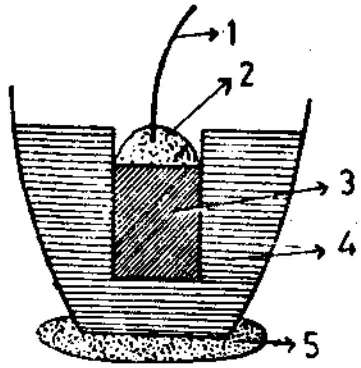
BRAOU

a) కార్బన్‌తో క్షయకరణం : బాగా చూర్ణం చేసిన కార్బన్‌తో క్రోమియం ట్రయాక్సైడ్‌ను 1400°C వద్ద రివర్బరేటరీ కొలిమిలో వేడిచేస్తారు. దీంట్లో క్షయకరణ ప్రక్రియ జరిగి క్రోమియం ఏర్పడుతుంది.

$$Cr_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Cr + 3CO$$

b) అల్యూమినియంతో క్షయకరణం : అగ్నిమట్టితో (fire clay) చేసిన మూసను ఈ ప్రక్రియలో వాడతారు. దీన్ని ఫ్లోర్‌స్పార్ (Flourspar)తో (4) నింపుతారు. ఫ్లోర్‌స్పార్ ఉష్ణనిరోధకంగా (insulator) పనిచేస్తుంది. దాని మధ్యభాగాన డొల్ల (cavity)గా చేసి దాంట్లో ఫ్లోర్‌స్పార్, క్రోమియం ట్రై ఆక్సైడ్, అల్యూమినియం పొడిని (3) ఉంచుతారు.

దీనిపై థర్మైట్ మిశ్రమం అంటే బేరియం పెరాక్సైడ్ (లేక పొటాషియం క్లోరేట్), మెగ్నీషియం మిశ్రమాన్ని (2) ఉంచుతారు. ఈ జ్వలనకారి (Igniter)గా పనిచేస్తుంది, ఈ మిశ్రమంలోకి మెగ్నీషియం తీగను (1) గుచ్చి దాని చివరి భాగాన అంటించి మూసను వేడిచేస్తారు. ఈ ప్రక్రియలో వెలువడే ఉష్ణం వల్ల అల్యూమినియం, క్రోమియం ట్రై ఆక్సైడ్‌లు చర్యనొందుతాయి. ఈ చర్య ఉష్ణమోచక చర్య కావడం వల్ల విపరీతమైన ఉష్ణోగ్రత (2500°C—3000°C) వెలువడుతుంది.



పట్టిక 18.2 గోల్డ్‌స్మిట్ అల్యూమినో థర్మైట్ ప్రక్రియ
5. ఇసుక

$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Cr + 130$ కి.కాలరీ. ఈ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద క్రోమియం కరిగి దానిపై అల్యూమినా (Al_2O_3) తేలుతుంది. దీనిని తీసివేస్తే క్రోమియం దాదాపు శుద్ధస్థితిలో లభిస్తుంది.

18.4.4 క్రోమియం శుద్ధికరణ

క్రోమిక్ ఆమ్లం, సల్ఫేట్ అయాన్‌లు గల ద్రావణాన్ని విద్యుద్విశ్లేష్యంగా వాడతారు. శుద్ధస్థితిలోని లెడ్‌ను ఆనోడ్‌గాను, కాపర్‌ను కాథోడ్‌గాను ఉపయోగించి విద్యుద్విశ్లేషణ గావిస్తారు. 85°C వద్ద విద్యుద్విశ్లేషణ గావిస్తే పరిశుద్ధమైన స్థితిలో కాథోడ్ వద్ద క్రోమియం నిక్షిప్త (deposit)మవుతుంది.

18.4.5 క్రోమియం ఉపయోగాలు

1. ఉక్కు పరిశ్రమలో క్రోమియంను మిశ్రమలోహాల తయారీలో ఉపయోగిస్తారు.
2. అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద కూడా తట్టుకొనే (resist) శక్తి ఉన్నందున దీనిని కొలుములలో (furnaces) పోర్ట్‌లను తయారు చేయడానికి వాడతారు.
3. పెయింట్లలో రంజన పదార్థాలుగా (Coloring materials) క్రోమియం లవణాలను వాడతారు.
4. చర్మ పరిశ్రమలో క్రోమియం లవణాలను బాగా వాడతారు.
5. గాజు, పింగాణీ పరిశ్రమలలో క్రోమియం లవణాలను రంజన పదార్థాలుగా వాడతారు.

18.5 నికెల్ సంగ్రహణం

18.5.1 పరిచయం

క్రోన్‌స్టెడ్ (Kronstedt) అనే జర్మన్ శాస్త్రవేత్త మొదటిసారి నికెల్‌ను సంగ్రహించి దానికి 'నికెల్' (Nickel) అని నామకరణం చేశాడు. కాని బెర్గ్‌మన్ (Bergmann), ముడిఖనిజం నుండి నికెల్‌ను శుద్ధస్థితిలో

BRAOU

వేరుచేసి దాని ధర్మాలను సవివరంగా అధ్యయనం చేశాడు. నికెల్‌ను ఉత్పత్తిచేసే దేశాలలో కెనడా, ఆస్ట్రేలియా ముఖ్యమైనవి. ఫిన్లాండ్, రష్యా, గ్రీస్ దేశాలలో నికెల్ ముడిఖనిజ నిక్షేపాలు (Ore deposits)న్నాయి. మన దేశంలో రాజస్థాన్ రాష్ట్రంలో ఈ లోహం నిక్షేపాలున్నట్లు కనుగొన్నారు.

18.5.2 ఉనికి

నికెల్ ప్రకృతిలో ముఖ్యంగా సల్ఫర్, ఆర్సెనిక్, ఆంటిమొని, కోబాల్ట్, కాపర్, ఐరన్ లతో కలిసి సమ్మేళన రూపంలో దొరుకుతుంది. ముఖ్యమైన నికెల్ ఖనిజాలివి :

a) నికెల్ గ్లాన్స్ (Nickel glance) NiAsS

b) మిల్లిరైట్ (Millerite, Nickel blende) NiS

c) క్యుఫర్ నికెల్ లేక నికెలైట్ (Kupfer Nickel or Nickolite) NiAs

d) పెంట్లాండైట్ (Pentlandite) $(Ni, Cu, Fe)_9 S_8$

నికెల్ స్వాభావిక స్థితిలో చాలా తక్కువ పరిమాణాలలో ఉల్కలలో (Meteorites) దొరుకుతుంది.

18.5.3 సంగ్రహణం

ఈ లోహాన్ని సాధారణంగా సల్ఫైడ్ ముడిఖనిజమైన పెంట్లాండైట్ లేదా మరే యితర సల్ఫైడ్ ఖనిజాన్నుండైనా సంగ్రహిస్తారు. ముడి ఖనిజాన్ని చూర్ణం చేసి ప్లవన పద్ధతి (Flotation) ప్రకారం గాఢత చెందిస్తారు. గాఢత చెందించిన ఖనిజాన్ని కుప్పలుగా పోసి కొన్ని వారాల పాటు మండిస్తారు. ఈ భర్జన ప్రక్రియలో ముడిఖనిజంలోని ఐరన్, ఐరన్ ఆక్సైడ్‌గా మారుతుంది. కాగా నికెల్, కాపర్ లు సల్ఫైడ్ లుగానే ఉంటాయి.

$$2FeS_2 + 5O_2 \longrightarrow 2FeO + 4SO_2$$

భర్జనం చెందించిన ఖనిజానికి కోక్, ద్రవకారులను (lime stone, quartz) కలిపి బ్లాస్ట్ ఫర్నేస్‌లో ప్రగలనం (Smelting) చేస్తారు. భర్జన ప్రక్రియలో ఏర్పడ్డ FeO, సిలికాన్ డై ఆక్సైడ్‌తో కలిసి ఫెర్రస్ సిలికేట్ గా మారుతుంది. లైమ్‌స్టోన్ వియోగం వల్ల ఏర్పడిన CaO, ఎక్కువ మొత్తంలో నున్న SiO_2తో కలిసి కాల్షియం సిలికేట్ ఏర్పడుతుంది. ఈ ఫెర్రస్ సిలికేట్, కాల్షియం సిలికేట్ లు లోహ మలం (Slag)గా ఏర్పడతాయి.

$$FeO + SiO_2 \longrightarrow FeSiO_3$$

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

లోహమలం వేరుచేయగా మిగిలిన ద్రవ్యరాశిని "మాట్" (Matte) అంటారు. దీంట్లో కాపర్ సల్ఫైడ్, నికెల్ సల్ఫైడ్ లు ఎక్కువగాను, ఐరన్ సల్ఫైడ్ చాలా తక్కువ పరిమాణంలో ఉంటాయి.

ఈ 'మాట్'ను క్షారంతో పూయబడిన 'బెసిమర్ పరివర్తకం' (Besemer Convertor)లోకి మార్చి 'సిలికా' అనే ద్రవకారిని కలుపుతారు. 'మాట్' ద్వారా గాలిని ఊదినట్లుగా పంపుతారు. ఈ ప్రక్రియలో సల్ఫర్ అధికభాగం SO_2గా ఆక్సీకరణం చెందుతుంది. ఫెర్రస్ సల్ఫైడ్ పూర్తిగా ఫెర్రస్ ఆక్సైడ్ (FeO)గా మారుతుంది. ఈ FeO సిలికాతో కలిసి ఐరన్ సిలికేట్‌గా ఏర్పడుతుంది. దీన్ని మలినంగా తీసివేస్తారు. మిగిలిన 'మాట్'లో చాలావరకు నికెల్ సల్ఫైడ్, కాపర్ సల్ఫైడ్ లుంటాయి. **నికెల్ 55-60%**, కాపర్ 25-30% వరకు వీటిలో ఉంటాయి.

మాట్ నుండి నికెల్ సాధన (Recovery of Nickel from Matte)

మాట్ నుండి నికెల్‌ను రెండు ప్రక్రియల ద్వారా పొందవచ్చు.

a) ఓర్‌ఫర్డ్ (Oreford Process) ప్రక్రియ

b) మాండ్ (Mond's Process) ప్రక్రియ

B R A O U

a) ఓర్‌ఫర్డ్ ప్రక్రియ : ఈ ప్రక్రియ కింది వాస్తవిక విషయాలపై ఆధారపడి ఉంది.

1. కాపర్ సల్ఫైడ్, ద్రవీభవించిన (molten) సోడియం సల్ఫైడ్‌లో కరుగుతుంది. నికెల్ సల్ఫైడ్ సోడియం సల్ఫైడ్‌లో కరగదు.

2. కాపర్ సల్ఫైడ్‌లో కరిగియున్న సోడియం సల్ఫైడ్ సాంద్రతకన్న నికెల్ సల్ఫైడ్ సాంద్రత ఎక్కువ.

3. నికెల్ సల్ఫైడ్ ఆక్సిజన్ సమక్షంలో ఆక్సీకరణానికి లోనై నికెల్ ఆక్సైడ్‌గా మారుతుంది.

4. నికెల్ ఆక్సైడ్‌ను కార్బన్‌తో కలిపి అధిక ఉష్ణోగ్రతల వద్ద గ్రాఫైట్ మూస (Cruscble)లో వేడిచేస్తే నికెల్ ఏర్పడుతుంది.

$$2NiS + 3O_2 \longrightarrow 2NiO + 2SO_2$$

$$2NiO + 2C \longrightarrow 2Ni + 2CO$$

b) మాండ్ ప్రక్రియ : మాట్ నుండి నికెల్‌ను ఈ ప్రక్రియ ద్వారానే ఎక్కువగా సంగ్రహిస్తారు.

ఈ ప్రక్రియ కింది వాస్తవిక విషయాలపై (facts) ఆధారపడిఉంది.

1. నికెల్ కార్బన్ మోనాక్సైడ్‌తో 80°C వద్ద చర్యనొంది బాష్పశీలి $Ni(CO)_4$ను ఏర్పరుస్తుంది. ఇదే పరిస్థితులలో కాపర్, ఐరన్ లోహాలు కార్బొనైల్‌లను ఏర్పరచవు.

2. నికెల్ కార్బొనైల్ $Ni(CO)_4$ 180°C వద్ద వియోగం చెంది నికెల్‌ను శుద్ధ స్థితిలో యిస్తుంది.

కాపర్ సల్ఫైడ్, నికెల్ సల్ఫైడ్‌లను ఈ ప్రక్రియలో వాటి అనురూప (Corresponding) ఆక్సైడ్‌లుగా మార్చుతారు.

$$Cu_2S + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + SO_2$$

$$2NiS + 3O_2 \longrightarrow 2NiO + 2SO_2$$

ఈ ఆక్సైడ్ మిశ్రమాన్ని వేడి సజల సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లంలో కరిగిస్తారు. కాపర్ ఆక్సైడ్ దానిలో కరిగి కాపర్ సల్ఫేట్ ఏర్పడుతుంది. నికెల్ ఆక్సైడ్ మాత్రం అలాగే ఉంటుంది.

$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

ఈ నికెల్ ఆక్సైడ్‌ను పడపోత విధానంలో వేడిచేసి, ఎత్తుగా ఉండే క్షయీకరణ టవర్ (Reducing tower)ల లోనికి ప్రవేశపెడతారు. టవర్ పైభాగం 300°C ఉష్ణోగ్రత ఉండేట్లు వేడిచేస్తారు. టవర్ అడుగుభాగం మాత్రం శీతలీకరణం (Cooling) చేస్తారు. టవర్ అడుగుభాగంనుండి వాటర్ గ్యాస్ (watergas $CO + H_2$) ను పంపుతారు. ఈ వాటర్ గ్యాస్ నికెల్ ఆక్సైడ్‌ను నికెల్‌గా (టవర్ పై భాగాన) క్షయీకరిస్తుంది.

$$2NiO + (CO + H_2) \longrightarrow 2Ni + H_2O + CO_2$$

ఈ విధంగా ఏర్పడిన నికెల్ సూక్ష్మ విభాజిత (finely divided) స్థితిలో ఉంటుంది. దీనిని వోలటిలైజర్ టవర్ (volatilizer tower)లోకి పంపుతారు. దీని ఉష్ణోగ్రత 80°C వద్ద ఉంటుంది. కార్బన్ మోనాక్సైడ్ వాయువును ఈ టవర్‌లోకి కింది నుండి పంపుతారు. నికెల్ ఈ కార్బన్ మోనాక్సైడ్‌తో కలిసి $Ni(CO)_4$ను ఏర్పరుస్తుంది.

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

BRAOU

ఈ విధంగా ఏర్పడిన బాష్పశీలి నికెల్ కార్బోనైల్‌ను మూడో టవర్ (decomposing tower)లోకి పంపుతారు. ఈ టవర్‌లో నికెల్ కణికలు (granulated nickel)గా ఉంటుంది. నికెల్ కార్బోనైల్ ఈ కణికాకార నికెల్‌తో సంపర్కం చెందినపుడు వియోగం చెంది తనలోని నికెల్‌ను కణికలపై నిక్షేపం (deposit) చేస్తుంది. అపుడు కణికల పరిమాణం పెరుగుతుంది. ఈ ప్రక్రియ ద్వారా లభించిన నికెల్ 99.9% శుద్ధ స్థితిలో ఉంటుంది.

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{Ni} Ni + 4CO$$

అవగాహన ప్రశ్న – 2 : 80°C వద్ద నున్న నికెల్ పైకి కార్బన్ మోనాక్సైడ్ వాయువును పంపిన ఏమవుతుంది?

18.5.4 నికెల్ శుద్ధీకరణం

విద్యుద్విశ్లేషణ పద్ధతిలో నికెల్‌ను శుద్ధిచేస్తారు. అపరిశుద్ధ నికెల్‌ను ఆనోడ్‌గా శుద్ధస్థితిలోని నికెల్‌ను కాథోడ్‌గా, నికెల్ అమ్మోనియా సల్ఫేటును విద్యుద్విశ్లేష్యంగా వాడతారు. ఉష్ణోగ్రత వద్ద జరిపే విద్యుద్విశ్లేషణ ప్రక్రియలో దాదాపు శుద్ధస్థితిలో కాథోడ్ వద్ద నికెల్ లభిస్తుంది.

18.5.5 నికెల్ మిశ్రమలోహాలు (Alloys of Nickel)

నికెల్ అనేకమైన మిశ్రమాల నేర్పరుస్తుంది. అవి : జర్మన్ సిల్వర్, నిక్రోమ్, ప్లాటినైట్, మోనెల్ మెటల్, క్యూప్రో నికెల్.

జర్మన్ సిల్వర్ (German Silver) : దీనిలో 50.5% కాపర్, 10.30% నికెల్, 20-30% జింక్ ఉంటాయి. ఇంటి సామగ్రి తయారీలో ఈ మిశ్రమలోహాన్ని వాడతారు.

నిక్రోమ్ (Nichrome) : దీనిలో 60% నికెల్, 25% ఐరన్, 15% క్రోమియం ఉంటాయి. దీనిని నిరోధన తీగెలు (resistance wires) తయారు చేయడానికి వాడతారు.

ప్లాటినైట్ (Platinite) : దీనిలో 60% ఐరన్, 40% నికెల్ ఉంటాయి. దీనికి, గాజుకు ఒకే ఉష్ణ వ్యాకోచ గుణకం (Coefficient of expansion) ఉంటుంది. కావున దీనిని విద్యుద్బల్బులు తయారుచేయడానికి వాడతారు.

B R A O U

మోనెల్ మెటల్ (Monel Metal) : ఇందులో 70% నికెల్, 30% కాపర్ ఉంటాయి. ఈ మిశ్రమలోహం క్షారాల చర్యను నిరోధిస్తుంది. కావున దీన్ని రసాయన పరిశ్రమలో పెద్ద పెద్ద పాత్రల తయారీలో వాడతారు.

క్యూప్రో నికెల్ (Cupro Nickel) : దీనిలో 75% కాపర్, 25% నికెల్ ఉంటాయి. నాణాల తయారీలో దీన్ని వినియోగిస్తారు.

18.5.6 నికెల్ ఉపయోగాలు

1. నికెల్ ద్యుతిమాన లోహం (bright appearance) కాబట్టి దీన్ని ఇనుము వంటి హీనలోహాల (base metals) పై పూతగా మలామా చేయడానికి వాడతారు. ఇలా చేయడం వల్ల త్రుప్పుపట్టే అవకాశం కూడా ఉండదు.

2. సూక్ష్మ విభాజిత నికెల్‌ను క్షయకరణ చర్యలలో ఉత్ప్రేరకంగా వాడతారు. నూనెల హైడ్రోజనీకరణం (hydrogenation of oils)లో దీనిని ఉత్ప్రేరకంగా వాడతారు.

3. మిశ్రమలోహాల తయారీలో నికెల్‌ను ఉపయోగిస్తారు.

18.6 యురేనియం సంగ్రహణం

18.6.1 పరిచయం

పిచ్ బ్లెండ్ అనే ముడిఖనిజం నుండి క్లాప్‌రాత్ (Klaproth) అనే శాస్త్రవేత్త 1789లో యురేనియం (Uranium) అనే మూలకాన్ని కనిపెట్టినాడు. అప్పుడే 1781లో కొత్తగా కనిపెట్టబడిన 'యురేనస్' (Uranus) అనే గ్రహం జ్ఞాపకార్థం నామకరణం చేశారు. ప్రస్తుత రోజుల్లో యురేనియంను అణుశక్తి (Atomic energy) ఉత్పాదనలో విరివిగా వాడుతున్నారు. మనదేశంలోని కేరళ రాష్ట్రంలోని ట్రావెంకూర్ (Travencore) ప్రాంతంలో లభించే 'మోనజైట్' (monazite) ఇసుకలో యురేనియం ఉన్నది. బీహార్, రాజస్థాన్ రాష్ట్రాల్లో కూడా యురేనియం ఖనిజాలున్నాయి.

18.6.2 ఉనికి

యురేనియం ముఖ్య ఖనిజాలివి :

1. పిచ్‌బ్లెండ్ (Pitch blende U_3O_8). ఇందులో థోరియా (Thoria ThO_2), లెడ్, ఐరన్, విరళ మృత్తికలు (rare earths) మలినాలుగా ఉంటాయి. ఈ ఖనిజం ముఖ్యంగా కెనడా, బెల్జియం, దక్షిణాఫ్రికా దేశాలలో లభ్యమవుతున్నది.
2. కార్నొటైట్ (Carnotite) $K_2O, 2UO_3, V_2O_5, nH_2O$. ఇది కెనడాలో లభ్యమవుతున్నది.
3. ఆటునైట్ (Autunite) $CaO, 2UO_3, P_2O_5, nH_2O$.

18.6.3 యురేనియం సంగ్రహణం

యురేనియం సంగ్రహణ పద్ధతి రెండు ఘట్టాలుగా జరుపుతారు. అవి :

a) ముడిఖనిజాన్ని గాఢత చెందించడం, దానిలోని U_3O_8ని పరిశుద్ధ స్థితిలో వేరుచేయడం.

b) U_3O_8ను క్షయకరణం గావించి పరిశుద్ధ యురేనియంను పొందడం.

గాఢత చెందించిన ముడిఖనిజాన్ని i) రసాయన అవక్షేపనం చెందించడం లేదా ii) అయాన్-వినిమయ ప్రక్రియ (Ion-exchange Process)కు లోను చేయడం లేదా iii) ద్రావణి నిష్కర్షణ పద్ధతికైనా (Solvent extraction)లోను చేస్తారు. అపుడు పరిశుద్ధమైన U_3O_8 లభిస్తుంది.

ముడిఖనిజాన్ని గాఢత చెందించే పద్ధతులు దాని సంఘటనం (composition)పై ఆధారపడి ఉంటాయి. ఖనిజం దొరికే ప్రదేశాన్ని బట్టి ఖనిజ సంఘటనం మారుతుంటుంది.

ముడిఖనిజాన్ని మెత్తగా చూర్ణం చేసి అయస్కాంత వేర్పాటు పద్ధతుల ద్వారా అయస్కాంత మలిన పదార్థాలను (మాగ్నటైట్, Magnetite) తొలగిస్తారు. ప్లవనక్రియ (Floatation Process) ద్వారా సల్ఫైడ్ మలినాలను తొలగిస్తారు.

పై మలినాలను తొలగించిన ఖనిజాన్ని భర్జనం చేస్తారు. ఈ భర్జన క్రియ (Roasting Process)లో కార్బొనేట్‌లు, సల్ఫైడ్‌లు వియోగం చెంది CO_2, SO_2లుగా వెళ్ళగొట్ట బడతాయి. భర్జనం చేసిన ఖనిజాన్ని 'ఆమ్ల నిక్షాళనం' (Acid leaching) లేదా 'క్షార నిక్షాళనం' (Alkali leeaching) చేస్తారు.

ఆమ్ల నిక్షాళనం : రాతి పాత్రలలోకి భర్జనం చెందించిన ఖనిజాన్ని తీసికొని సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లం లేదా నైట్రిక్ ఆమ్లం లేదా హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లంతో నిక్షాళనం చేస్తారు. దీనికి సాధారణంగా మాంగనీస్ డై ఆక్సైడ్ వంటి ఆక్సీకరణ కారకాలను కలిపి తక్కువ శ్రేణి ఆక్సైడ్‌లను UO_3గా ఆక్సీకరిస్తారు. ఈ ఆక్సైడ్ ఆమ్లంలో కరిగి యురనైల్ సల్ఫేట్ (Uranyl Sulphate)గా మారుతుంది.

$$UO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow UO_2SO_4 + H_2O$$

BRAOU

పై ద్రావణం pHను 2.8 వద్ద ఉండేట్లు చూస్తారు. దీనికి ఇంకా $BaCl_2$ను కలిపి రేడియంను $RaSO_4$గా ($BaSO_4$తో బాటు) అవక్షేపిస్తారు. ఈ ద్రావణాన్ని వడపోసి $RaSO_4$, $BaSO_4$లను తీసివేస్తారు. ఫిల్ట్రేట్‌లో యురనైల్ సల్ఫేట్‌తో పాటు, కాపర్, ఐరన్ సల్ఫేట్‌లు కూడా ఉంటాయి. ఈ ఫిల్ట్రేట్ ద్రావణానికి సోడియం కార్బోనేట్‌ను కలిపి కాపర్, ఐరన్, మాంగనీస్ వంటి లోహాలను వాటి హైడ్రాక్సైడ్‌లుగా అవక్షేపిస్తారు. కాని యురనైల్ సల్ఫేట్, సోడియం కార్బోనేట్‌తో చర్య జరిపి కరిగే సంశ్లిష్ట యురనైల్ కార్బోనేట్ లేక కార్బోనేటో యురనేట్ ఏర్పడుతుంది. కాపర్, ఐరన్, మాంగనీస్ హైడ్రాక్సైడ్‌ల అవక్షేపాన్ని వేరుచేయగా లభించిన ద్రావణాన్ని సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ ద్రావణంతో చర్య జరిపిస్తే సోడియం డై యురనేట్ అవక్షేపమేర్పడుతుంది.

$$2Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NaOH \longrightarrow Na_2U_2O_7 + 6Na_2CO_3 + 3H_2O$$

క్షార నిక్షాళనం : ఈ ప్రక్రియలో సోడియం కార్బోనేట్ ద్రావణంతో, భర్జనం చేసిన ఖనిజం చర్యనొంది యురనైల్ కార్బోనేట్ సంశ్లిష్టం ఏర్పడుతుంది.

$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2NaOH$$

ఈ యురనైల్ కార్బోనేట్ సంశ్లిష్టం NaOHతో చర్యనొంది సోడియం డై యురనైట్ ఏర్పడుతుంది.

సోడియం డై యురనేట్ నుండి U_3O_8ను తయారుచేయడం :

హైడ్రోక్లోరికామ్లంలో సోడియం డై యురనేట్ అవక్షేపాన్ని కరిగిస్తే యురనైల్ క్లోరైడ్ ఏర్పడుతుంది. ఈ ద్రావణంలోకి H_2S వాయువును బుద్బుదీకరింపజేస్తే (bubbling) ఇంకా మిగిలి ఉన్న కాపర్, ఆర్సెనిక్‌లు సల్ఫైడ్‌లుగా అవక్షేపితమవుతాయి. అవక్షేపాన్ని వేరుచేసి ఫిల్ట్రేట్‌లో ఎక్కువగా కరిగియున్న H_2Sను వెళ్ళగొట్టాలి. తరువాత అమ్మోనియం హైడ్రాక్సైడ్‌ను కలిపితే అమ్మోనియం డై యురనేట్ అవక్షేపితమవుతుంది. దీన్ని వేరుపరచి 700°C ఉష్ణోగ్రత వద్ద వేడిచేస్తే U_3O_8 ఏర్పడుతుంది.

అయాన్ వినిమయ ప్రక్రియ (Ion Exchange Process) :

నిక్షాళన ద్రావణాలను (ఆమ్ల లేదా క్షార నిక్షాళనాల నుండి లభించిన) ఆనయాన్ వినిమయ రెజిన్ (Anion exchange resin) ద్వారా పంపితే యురేనియం సంశ్లిష్ట అయాన్‌లు మాత్రమే రెజిన్ ఉపరితలంపై వరణాత్మకంగా (Selective) శోషించబడతాయి. మలినాలు అయాన్‌ల నేర్పరచలేవు కాబట్టి రెజిన్‌పై యివి శోషించబడవు. అయాన్‌లను శోషించుకొన్న రెజిన్‌లను నిక్షాళకం (Eluant)చే చర్య జరిపితే యురేనియం సంశ్లిష్ట అయాన్‌లు ద్రావణంలోకి ప్రవేశిస్తాయి. అమ్మోనియం నైట్రేట్‌ను సాధారణంగా నిక్షాళకంగా వాడతారు. యురనైల్ సల్ఫేట్ సంశ్లిష్టం నుండి U_3O_8ను అవక్షేపక పద్ధతుల నుపయోగించి వేరుచేస్తారు.

ద్రావణి నిష్కర్షణ ప్రక్రియ (Solvent Extraction Process) :

యురేనియం లవణాలున్న జలద్రావణాన్ని ఈథర్, మిథైల్ ఐసోబ్యుటైల్ కీటోన్ వంటి కర్బన ద్రావణులతో నిష్కర్షిస్తే (extract) ఈ కర్బన ద్రావణుల్లోకి యురేనియం లవణాలు (యురనైల్ నైట్రేట్) చేరతాయి. ఈ కర్బన ద్రావణిని వేరుచేసి మళ్ళీ శుద్ధజలంతో కలిపినపుడు తిరిగి యురేనియం లవణాలు తిరిగి నీటిలోకి చేరతాయి. (లేదా నిష్కర్షించబడతాయి). ఈ విధంగా లభించిన యురనైల్ నైట్రేట్ జలద్రావణాన్ని ఇగిరిస్తే (evoporate) దాని స్ఫటికాలు లభ్యమవుతాయి. ఈ స్ఫటికాలను బాగా వేడి చేస్తే U_3O_8 ఏర్పడుతుంది.

U_3O_8 నుండి యురేనియం నిష్కర్షణ

విద్యుత్ ఆర్క్ (arc) కొలిమిలో కార్బన్‌తో క్షయకరణం చేస్తే యురేనియం లోహం లభిస్తుంది.

$$U_3O_8 + 4C \longrightarrow 3U + 4CO_2$$

BRAOU

న్యూక్లియార్ రియాక్టర్‌లలో ఉపయోగించే యురేనియంను కింది విధంగా తయారుచేస్తారు.

UO_3ని హైడ్రోజన్‌తో క్షయకరణం చేస్తే UO_2 ఏర్పడుతుంది.

$$UO_3 + H_2 \longrightarrow UO_2 + H_2O$$

UO_2, HFతో 400^oC వద్ద చర్యనొంది UF_4గా ఏర్పడుతుంది.

$$UO_2 + 4HF \longrightarrow UF_4 + 2H_2O$$

కాల్షియంతో UF_4ను క్షయీకరిస్తే యురేనియం లోహం లభిస్తుంది.

$$UF_4 + 2Ca \longrightarrow U + 2CaF_2 + 134 \text{ కి.కాలరీ.}$$

18.6.4 యురేనియం ఉపయోగాలు

1. న్యూక్లియార్ రియాక్టర్లలో అణుశక్తిని పొందడానికి యురేనియంను విచ్ఛేదనీయ పదార్థంగా (fissionable material) వాడతారు.
2. గాజు, పింగాణీ పరిశ్రమల్లో వర్ణద్రవ్యంగా (Coloring material) వాడతారు.
3. హేబర్ పద్ధతిలో అమ్మోనియా తయారీలో ఉత్ప్రేరకంగా వాడతారు.

18.7 సారాంశం

ఈ భాగంలో Ag, Au, Cr, Ni మరియు Uల వివిధ ముడిఖనిజాల సంఘటన ఇవ్వబడినది. వేరువేరు పద్ధతుల ద్వారా ఈ లోహాల సంగ్రహణ విషయం వర్ణించబడినది. పై లోహాల పరిశుద్ధీకరణ పద్ధతులు మరియు లోహాల ఉపయోగాలు తెలుపబడినవి.

18.8 మాదిరి పరీక్షా ప్రశ్నలు

I. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. లెడ్ రజత అపనయన క్రియ (Desilverisation of lead)లోని సూత్రాన్ని చర్చించండి.
2. అమాల్గమేషన్ ప్రక్రియ ద్వారా గోల్డ్‌ను ఎలా సంగ్రహిస్తారు?
3. గోల్డ్ ష్మిట్ అల్యూమినో థర్మైట్ ప్రక్రియను వర్ణించండి.
4. నికెల్‌ను దాని సల్ఫైడ్ ముడిఖనిజాలనుండి సంగ్రహించడంలో 'మాట్' ఏర్పడే అంచెలను వర్ణించండి.
5. ఓర్‌ఫర్డ్ ప్రక్రియలోని సూత్రాన్ని చర్చించండి.
6. యురేనియం ముడిఖనిజాన్ని UO_3గా ఎలా పరివర్తనం చెందిస్తారు?

II. కింది వాటిలో ప్రతిదానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. సిల్వర్, గోల్డ్‌ల సంగ్రహణాన్ని వర్ణించండి.
2. క్రోమియం ముడిఖనిజాలలో కొన్ని ముఖ్యమైన వానిని పేర్కొని వాటినుండి క్రోమియంను ఎలా సంగ్రహిస్తారో వివరించండి.
3. మాండ్ ప్రక్రియ ద్వారా నికెల్‌ను ఎలా సంగ్రహిస్తారు?
4. పిచ్ బ్లెండ్ నుండి యురేనియంను ఎలా సంగ్రహిస్తారో వివరించండి.
5. సిల్వర్, గోల్డ్ లోహ సంగ్రహణ ప్రక్రియల సామ్యాలను, భేదాలను (Compare and Contrast) తెలపండి.

BRAOU

18.9 అవగాహన ప్రశ్నలకు మాదిరి సమాధానాలు

1. భారలోహ ఆక్సైడ్ ఖనిజాలను సాధారణంగా గురుత్వ పద్ధతిన గాఢపరుస్తారు.

2. నికెల్, కార్బన్ మోనాక్సైడ్‌తో సంయోగం చెంది నికెల్ టెట్రా కార్బోనైల్, $Ni(CO)_4$ సంశ్లిష్టాన్ని ఏర్పరచును.

రచన : డా॥ వి. శేషగిరి
అనువాదం : శ్రీ వి. సంతోష్‌రెడ్డి

BRAOU

BOOKS SUGGESTED FOR FURTHER READING

1. Physical Chemistry - W.J. Moore
2. Principles of Physical Chemistry - S.H. Maron & C.F. Prutton
3. Physical Chemistry - G.M. Barrow
4. Text Book of Physical Chemistry - S. Glasstone
5. Physical Chemistry - Sheehan
6. Physical Chemistry - F. Daniels & R.A. Alberty
7. Concise Inorganic Chemistry - J.D. Lee
8. Modern Inorganic Chemistry - Liptrot
9. భౌతిక రసాయన శాస్త్రం, ప్రథమ ద్వితీయ భాగాలు - తెలుగు అకాడమి
10. మూలక రసాయన శాస్త్రం, ద్వితీయ భాగం - తెలుగు అకాడమి

B R A O U

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం

(డిగ్రీ తరగతి కోర్సులు)

మూడవ సంవత్సరం పాఠ్య ప్రణాళిక

రసాయన శాస్త్రం – కోర్సు 3

విభాగం – ఎ : భౌతిక రసాయన శాస్త్రం

ఖండం – 1 : ఉష్ణగతిక శాస్త్రం

భాగం – 1 : సున్న, మొదటి ఉష్ణగతిక శాస్త్ర నియమాలు

భాగం – 2 : ఉష్ణ రసాయన శాస్త్రం

భాగం – 3 : ఉష్ణగతిక శాస్త్ర రెండవ నియమం

ఖండం – 2 : విద్యుత్ రసాయన శాస్త్రం

భాగం – 4 : విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత

భాగం – 5 : గాల్వానిక్ ఘటాలు, విద్యుచ్చాలక బలం

భాగం – 6 : విద్యుద్విశ్లేష్యాల వాహకత సిద్ధాంతాలు

ఖండం – 3 : రసాయన గతిక శాస్త్రం

భాగం – 7 : చర్యల క్రమాంకం, అణుత

భాగం – 8 : చర్య రేట్ల సిద్ధాంతాలు

ఖండం – 4 : ఉపరితల రసాయన శాస్త్రం

భాగం – 9 : అంతర తలాల ధర్మాలు

భాగం – 10 : కొల్లాయిడల్ ద్రావణాలు

ఖండం – 5 : ప్రావస్థ నియమం

భాగం – 11 : ప్రావస్థ సమతాస్థితి – ఏక అనుఘటక వ్యవస్థ

భాగం – 12 : ప్రావస్థ సమతాస్థితి – ద్వి అనుఘటక వ్యవస్థ

BRAOU

విభాగం – బి : మూలక రసాయన శాస్త్రం

ఖండం – 6 : స్ఫటిక నిర్మాణం
భాగం – 13 : X - కిరణాలు, స్ఫటిక నిర్మాణ శాస్త్రం

ఖండం – 7 : d - బ్లాకు మూలకాలు
భాగం – 14 : d-బ్లాక్ మూలకాల అధ్యయనం
భాగం – 15 : పరివర్తన లోహాల సంశ్లిష్టాలు
భాగం – 16 : లోహ బంధం

ఖండం – 8 : లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం
భాగం – 17 : లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం : సాధారణ సూత్రాలు
భాగం – 18 : సిల్వర్, గోల్డ్, క్రోమియం, నికెల్, యురేనియం ల లోహ సంగ్రహణ శాస్త్రం

విభాగం – సి : కర్బన రసాయన శాస్త్రం

ఖండం – 9 : నైట్రోజన్ సమ్మేళనాలు
భాగం – 19 : ఆల్కైల్ సైనైడ్‌లు, ఐసో సైనైడ్‌లు
భాగం – 20 : నైట్రో సమ్మేళనాలు, ఆల్కైల్ నైట్రైట్‌లు
భాగం – 21 : ఎమీన్‌లు
భాగం – 22 : అమైనో ఆమ్లాలు, ప్రోటీన్లు

ఖండం – 10 : ఆలిసైక్లిక్ మరియు విజాతీయ చక్రీయ సమ్మేళనాలు
భాగం – 23 : ఆలిసైక్లిక్ సమ్మేళనాలు
భాగం – 24 : విజాతీయ చక్రీయ సమ్మేళనాలు

ఖండం – 11 : కార్బోహైడ్రేట్‌లు
భాగం – 25 : కార్బోహైడ్రేట్‌లు - I
భాగం – 26 : కార్బోహైడ్రేట్‌లు - II

ఖండం – 12 : ధ్రువణ భ్రమణత
భాగం – 27 : ధ్రువణ భ్రమణత

ఖండం – 13 : కర్బన సమ్మేళనాల విశ్లేషణ
భాగం – 28 : కర్బన సమ్మేళనాల ప్రమేయ సమూహాల విశ్లేషణ
భాగం – 29 : కర్బన సమ్మేళనాల అణు నిర్మాణ నిర్ధారణ

BRAOU

ఆంధ్రప్రదేశ్ సార్వత్రిక విశ్వవిద్యాలయం

రసాయన శాస్త్రం

కోర్సు–3 : భౌతిక, మూలక, కర్బన రసాయన శాస్త్రాలు

మాదిరి పరీక్షా పత్రం

సమయం : 3 గంటలు] [గరిష్ట మార్కులు 75

సెక్షన్ – ఎ

క్రిందివాటిలో ఏవైనా మూడింటికి 30 పంక్తులలో సమాధానములు వ్రాయండి.
ప్రతి ప్రశ్నకు 15 మార్కులు 3 × 15 = 45

1. చర్యారేటు స్థిరాంకం, క్రమాంకం, అణుత అనే పదాలను నిర్వచించండి. ప్రథమ క్రమాంక చర్య స్థిరాంకానికి సమీకరణాన్ని వ్యుత్పన్నం చేయండి.
2. సమన్వయ సమ్మేళనాల నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యాన్ని వివరించండి.
3. రెండు సిల్వర్ ఖనిజాల సంఘటనను తెలిపి, ఒక ఖనిజం నుండి సిల్వర్ లోహాన్ని సంగ్రహించే విధానాన్ని వర్ణించండి.
4. ప్రబల విద్యుద్విశ్లేష్యాల డిబై హుకెల్ సిద్ధాంతాన్ని చర్చించండి.
5. బేయర్ స్ట్రెయిన్ సిద్ధాంతం ఉపయోగాలు, లోపాలను చర్చించండి.
6. గ్లూకోజ్ యొక్క చక్రీయ నిర్మాణాన్ని చర్చించండి.

సెక్షన్ – బి

క్రింది వాటిలో ఏవైనా ఐదింటికి ప్రతిదానికి 10 పంక్తులలో సమాధానం వ్రాయండి.
ప్రతి ప్రశ్నకు 6 మార్కులు 5 × 6 = 30

7. ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమ నియమాన్ని వ్యక్తం చేసే వివిధ రూపాలను తెలపండి.
8. పరివర్తన లోహాల అయస్కాంత ధర్మాలను చర్చించండి.
9. సిడ్జ్‌విక్ ప్రతిపాదించిన ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య భావాన్ని వివరించండి.
10. లోహ బంధము యొక్క సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతాన్ని వివరించండి.
11. రోస్టింగ్, కాల్సినేషన్, స్మెల్టింగ్ అనే పదాలను వివరించండి.
12. 'కీటో–ఈనాల్ టాటో మెరిజమ్' అనే దృగ్విషయాన్ని తగిన ఉదాహరణలతో వ్రాయండి.
13. అమైనో ఆమ్లాలనగా నేమి? వాటి సంశ్లేషణ పద్ధతులు మూడింటిని వర్ణించండి.
14. గోల్డ్ సంఖ్యను గురించి వ్రాయండి.
15. ఫ్యూరాన్ యొక్క రెజోనెన్స్ రూపాలను వ్రాయండి.
16. లైగాండ్లు అనగా నేమి? వాటి వర్గీకరణమును తెల్పండి.

B R A O U

ANDHRA PRADESH OPEN UNIVERSITY

UNDERGRADUATE COURSE - III YEAR

SUBJECT : CHEMISTRY

COURSE-3

N.B.

1. Do not copy the answer directly from any of the books.
2. As far as possible, try to answer the questions independently in your own words.
3. If it is necessary to quote from any source, give the correct reference.
4. Use your own foolscape pages for writing the assignment.
5. Leave sufficient margins for the comments of the evaluator.
6. Completion of this assignment normally should not take more than two hours time.

అభ్యాసం – 1

సెక్షన్ – ఎ

ఈ క్రింది వాటికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. హెస్ నియమాన్ని నిర్వచించండి. ఈ నియమం ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమ నియమానుసారంగా ఉన్నదని నిరూపించండి.
2. సజలీకరణలో ఒక ఎలక్ట్రోలైట్ విశిష్ట వాహకత ఎలా మారుతుంది?
3. ఒక చర్యయొక్క క్రమాంకాన్ని కనుగొను వివిధ పద్ధతులను గురించి వర్ణించండి.

సెక్షన్ – బి

ఈ క్రింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. కోల్‌రాష్ నియమమనగా నేమి? దాని ముఖ్య అనువర్తన తెలపండి.
2. కొల్లాయిడ్‌ల రక్షణ స్వభావం గురించి చర్చించండి.
3. ఆర్హీనియస్ విద్యుద్విశ్లేషక వియోజన సిద్ధాంతం గురించి రాయండి.

ఇక్కడ కత్తిరించవలెను

BRAOU

ANDHRA PRADESH OPEN UNIVERSITY

UNDERGRADUATE COURSE - III YEAR

SUBJECT : CHEMISTRY

COURSE-3

N.B.

1. Do not copy the answer directly from any of the books.
2. As far as possible, try to answer the questions independently in your own words.
3. If it is necessary to quote from any source, give the correct reference.
4. Use your own foolscape pages for writing the assignment.
5. Leave sufficient margins for the comments of the evaluator.
6. Completion of this assignment normally should not take more than two hours time.

అభ్యాసం - 2

సెక్షన్ - ఎ

ఈ క్రిందివానికి 30 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతం గురించి వివరంగా తెలియజేయండి.
2. ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసపరంగా పరివర్తన మూలకాల ఆక్సిడేషన్ స్థితులను, అయస్కాంత ధర్మాలను వివరించండి.
3. నికెల్ రెండు ఖనిజాల సంఘటనను తెలపండి. ఏదైనా ఒక ఖనిజం నుండి నికెల్ సంగ్రహించే విధానాన్ని వర్ణించండి.

సెక్షన్ - బి

ఈ క్రింది వాటికి 10 పంక్తులలో సమాధానాలు రాయండి.

1. కీలేట్లు అనగా నేమి? ఒక ఉదాహరణనివ్వండి.
2. ద్రవకారులు మరియు లోహ మలములు అనగా నేమి? ఉదాహరణ లివ్వండి.
3. లైగాండ్లు అనగా నేమి? వాటి వర్గీకరణమును తెలపండి.

ఇక్కడ కత్తిరించవలెను

BRAOU

BRAOU