രസതന്ത്രം

പാർട്ട് 1

XII

കേരളസർക്കാർ
പൊതുവിദ്യാഭ്യാസവകുപ്പ്

തയാറാക്കിയത്

സംസ്ഥാന വിദ്യാഭ്യാസ ഗവേഷണ പരിശീലന സമിതി (SCERT), കേരളം
2019

Prepared by: State Council of Educational
Research & Training (SCERT)
Poojappura, Thiruvananthapuram -12, Kerala.
E-mail:scertkerala@gmail.com

Type setting by: SCERT Computer Lab.

©
Government of Kerala
Education Department
2019

ആമുഖം

ഏതു വിജ്ഞാനവും മാതൃഭാഷയിൽ പഠിക്കാനും പ്രകാശനം ചെയ്യാനും സാധിക്കും. അതിനുള്ള അവസരം പഠിതാക്കൾക്ക് ഒരുക്കേണ്ടത്, ഏതൊരു പഠന സമ്പ്രദായത്തിന്റെയും അനിവാര്യതയാണ്. അതിന്റെ തുടക്കമെന്ന നിലയ്ക്കാണ് ഹയർസെക്കന്ററി തലത്തിൽ ഭാഷേതര വിഷയങ്ങളിലെ പാഠപുസ്തകങ്ങൾ മലയാളത്തിൽ പ്രസിദ്ധീകരിക്കുന്നത്.

മാതൃഭാഷയിലൂടെയുള്ള വിദ്യാഭ്യാസം, ജ്ഞാനസമ്പാദനത്തിനുള്ള സുഗമമാർഗം എന്നതിനോടൊപ്പം സാംസ്കാരികത്തനിമയുടെ തിരിച്ചറിയൽ കൂടിയാണ്. അതുകൊണ്ടാണ് വികസിതരാജ്യങ്ങൾ മാതൃഭാഷയെ മുഖ്യബോധന മാധ്യമമായി സ്വീകരിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഇന്ത്യയിലാകട്ടെ, ദേശീയതലത്തിലുള്ള പ്രധാന പരീക്ഷകളെല്ലാം പ്രാദേശിക ഭാഷകളിൽക്കൂടി നടത്തുന്നതിനുള്ള സംവിധാനവും ഉണ്ടായി വരികയാണ്. ഈയൊരു സാഹചര്യത്തിൽ നമ്മുടെ കുട്ടികളും മാതൃഭാഷയുടെ ശക്തിസൗന്ദര്യങ്ങൾ തിരിച്ചറിഞ്ഞ് വിവിധ വിഷയങ്ങളിൽ ജ്ഞാനനിർമിതിയിൽ ഏർപ്പെടേണ്ടതുണ്ട്. അതിന് അവരെ സജ്ജരാക്കുകയാണ് ഈ പാഠപുസ്തകങ്ങളുടെ മുഖ്യ ലക്ഷ്യം.

പരിഭാഷപ്പെടുത്തിയ പുസ്തകങ്ങളിൽ അതത് വിഷയങ്ങളിലെ സാങ്കേതിക പദങ്ങൾ പരമാവധി മലയാളത്തിലാക്കിയിട്ടുണ്ട്. നമ്മുടെ ഭാഷയിൽ ചിരപരിചിതമായ ഇംഗ്ലീഷ് പദങ്ങളെ അതേപടി സ്വീകരിച്ചിട്ടുമുണ്ട്. വിവർത്തനത്തിന് തീർത്തും വഴങ്ങാത്ത പദങ്ങളെ അതേരീതിയിൽ തന്നെ ഉപയോഗിച്ചിരിക്കുന്നു. മാതൃഭാഷയിൽ പഠിക്കുന്നവർക്ക് ആശയഗ്രഹണം സുഗമമാക്കുന്ന വിധത്തിലാണ് പാഠപുസ്തകരചന നടത്തിയിരിക്കുന്നത്. അതോടൊപ്പം മലയാളഭാഷയുടെ വളർച്ചയ്ക്കും ഈ പ്രവർത്തനം സഹായകമാകുമെന്ന് കരുതുന്നു.

പാഠപുസ്തകവിവർത്തന രംഗത്ത് നമ്മുടെ രാജ്യത്ത് നടന്ന വലിയൊരു കാൽവെപ്പാണ് ഇത്. പ്രഥമ സംരംഭമെന്നനിലയിൽ പല പരിമിതികളും പരിഭാഷയിൽ വന്നിട്ടുണ്ടാകാം. ക്ലാസ്മുറിയിൽ പ്രയോഗത്തിൽ വരുമ്പോഴാണ് അവയെല്ലാം കൂടുതൽ ബോധ്യപ്പെടുക. തുടർന്ന് വരുന്ന ഘട്ടങ്ങളിൽ അവയൊക്കെ പരിഹരിക്കുന്നതിന് എല്ലാ അഭ്യുദയകാംക്ഷികളിൽ നിന്നും വിശിഷ്യ അധ്യാപകർ, വിദ്യാർത്ഥികൾ എന്നിവരിൽ നിന്നും അഭിപ്രായങ്ങളും നിർദേശങ്ങളും പ്രതീക്ഷിക്കുന്നു.

ഡോ. ജെ. പ്രസാദ്
ഡയറക്ടർ
എസ്.സി.ഇ.ആർ.ടി. കേരളം

Foreword

The National Curriculum Framework (NCF), 2005 recommends that children's life at school must be linked to their life outside the school. This principle marks a departure from the legacy of bookish learning which continues to shape our system and causes a gap between the school, home and community. The syllabi and textbooks developed on the basis of NCF signify an attempt to implement this basic idea. They also attempt to discourage rote learning and the maintenance of sharp boundaries between different subject areas. We hope these measures will take us significantly further in the direction of a child-centred system of education outlined in the National Policy on Education (1986).

The success of this effort depends on the steps that school principals and teachers will take to encourage children to reflect on their own learning and to pursue imaginative activities and questions. We must recognise that, given space, time and freedom, children generate new knowledge by engaging with the information passed on to them by adults. Treating the prescribed textbook as the sole basis of examination is one of the key reasons why other resources and sites of learning are ignored. Inculcating creativity and initiative is possible if we perceive and treat children as participants in learning, not as receivers of a fixed body of knowledge.

These aims imply considerable change in school routines and mode of functioning. Flexibility in the daily time-table is as necessary as rigour in implementing the annual calender so that the required number of teaching days are actually devoted to teaching. The methods used for teaching and evaluation will also determine how effective this textbook proves for making children's life at school a happy experience, rather than a source of stress or boredom. Syllabus designers have tried to address the problem of curricular burden by restructuring and reorienting knowledge at different stages with greater consideration for child psychology and the time available for teaching. The textbook attempts to enhance this endeavour by giving higher priority and space to opportunities for contemplation and wondering, discussion in small groups, and activities requiring hands-on experience.

The National Council of Educational Research and Training (NCERT) appreciates the hard work done by the textbook development committee responsible for this book. We wish to thank the Chairperson of the advisory group in science and mathematics, Professor J.V. Narlikar and the Chief Advisor for this book, Professor B. L. Khandelwal for guiding the work of this committee. Several teachers contributed to the development of this textbook; we are grateful to their principals for making this possible. We are indebted to the institutions and organisations which have generously permitted us to draw upon their resources, material and personnel. As an organisation committed to systemic reform and continuous improvement in the quality of its products, NCERT welcomes comments and suggestions which will enable us to undertake further revision and refinement.

Director
National Council of Educational
Research and Training

New Delhi
20 December 2005

Textbook Development Committee

Chairperson, Advisory Group for Textbooks in Science and Mathematics

J.V. Narlikar, *Emeritus Professor,* Chairman, Advisory Committee, Inter University Centre for Astronomy and Astrophysics (IUCCA), Ganeshbhind, Pune University, Pune

Chief Advisor

B.L. Khandelwal, *Professor (Retd.), Emeritus Scientist,* CSIR; *Emeritus Fellow,* AICTE and formerly Chairman, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, New Delhi

Members

A. S. Brar, *Professor,* Indian Institute of Technology, Delhi

Anjni Koul, *Lecturer,* DESM, NCERT, New Delhi

H.O. Gupta, *Professor,* DESM, NCERT, New Delhi

I.P. Aggarwal, Professor, Regional Institute of Education, NCERT, Bhopal

Jaishree Sharma, *Professor,* DESM, NCERT, New Delhi

M. Chandra, *Professor,* DESM, NCERT, New Delhi

Poonam Sawhney, *PGT* (Chemistry), Kendriya Vidyalaya, Vikas Puri, New Delhi

R.K. Parashar, *Lecturer,* DESM NCERT, New Delhi

S.K. Dogra, *Professor,* Dr. B.R Ambedkar Centre for Biomedical Research Delhi University, Delhi

S.K. Gupta, *Reader,* School of Studies in Chemistry, Jiwaji University, Gwalior

Sadhna Bhargava, *PGT* (Chemistry), Sardar Patel Vidyalaya, Lodhi Estate, New Delhi

Shubha Keshwan, *Headmistress,* Demonstration School, Regional Institute of Education, NCERT, Mysore

Sukhvir Singh, *Reader,* DESM, NCERT, New Delhi

Sunita Malhotra, *Professor,* School of Sciences, IGNOU, Maidan Garhi, New Delhi

V.K. Verma, *Professor* (Retd.) Institute of Technology, Banaras Hindu University, Varanasi

V.P. Gupta, *Reader,* Regional Institute of Education, NCERT, Bhopal

Member-Coordinator

Alka Mehrotra, *Reader,* DESM, NCERT, New Delhi

ശിൽപ്പശാലയിൽ പങ്കെടുത്തവർ

1. **അനിൽകുമാർ.കെ.എൽ**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (എച്ച്.ജി)
ഗവ. എച്ച്.എസ്.എസ്., അഷ്ടമുടി, കൊല്ലം

2. **അനിൽ.ഡി**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (എച്ച്.ജി)
ഗവ. എച്ച്.എസ്.എസ്., വിളവൂർക്കൽ, തിരുവനന്തപുരം

3. **ആനന്ദ്.എൻ.സത്യശീലൻ**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (സെലക്ഷൻ ഗ്രേഡ്)
എസ്.വി.എച്ച്.എസ്.എസ്., ക്ലാപ്പന, കൊല്ലം

4. **തെരേസ ആലീസ്.ഇ.ജെ**
പ്രിൻസിപ്പാൾ (റിട്ട.) സെന്റ് സെബാസ്റ്റ്യൻ എച്ച്.എസ്.എസ്. ഗോതുരുത്ത്, എറണാകുളം

5. **മനോജ്.എ**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി
എം.ആർ.എം.കെ.എം.എം.എച്ച്.എസ്.എസ്., ഇടവ, തിരുവനന്തപുരം

6. **രതീഷ്.ബി**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (എച്ച്.ജി)
ഗവ. എച്ച്.എസ്.എസ്., പുത്തൂർ, കൊല്ലം

7. **ശ്രീനിവാസൻ.എസ്**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (എച്ച്.ജി)
ഗവ. എച്ച്.എസ്.എസ്., വാക്കനാട്, കൊല്ലം

8. **സജീവ് തോമസ്**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (സെലക്ഷൻ ഗ്രേഡ്)
ഗവ. മോഡൽ എച്ച്.എസ്.എസ്., തൈക്കാട്, തിരുവനന്തപുരം

9. **സുജിത് ഗോപൻ**
എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി (എച്ച്.ജി)
എം.എം.എച്ച്.എസ്.എസ്., ഉപ്പൂട്, കൊല്ലം

10. **അഭിലാഷ്.ടി.കെ**
വി.എച്ച്.എസ്.എസ്.റ്റി
ജി.വി.എച്ച്.എസ്.എസ് പയ്യോളി

വിദഗ്ധർ

1. **ഡോ. എ. സലാഹുദ്ദീൻകുഞ്ഞ്**
പ്രിൻസിപ്പാൾ (റിട്ട.)
യൂണിവേഴ്സിറ്റി കോളേജ്, തിരുവനന്തപുരം

2. **ഡോ. എം.എസ്. സുശീലൻ**
പ്രിൻസിപ്പാൾ (റിട്ട.)
ഗവ. കോളേജ്, ആറ്റിങ്ങൽ, തിരുവനന്തപുരം

3. **ഡോ. ജി. കൃഷ്ണൻ**
പ്രിൻസിപ്പാൾ (റിട്ട.)
ഗവ. കോളേജ്, ചവറ, കൊല്ലം

4. **ടി.ജെ. സെബാസ്റ്റ്യൻ ലൂക്കോസ്**
കെമിസ്ട്രി പ്രൊഫസർ (റിട്ട.)
യൂണിവേഴ്സിറ്റി കോളേജ്, തിരുവനന്തപുരം

5. **കെ.ജെ. അബ്രഹാം**
അസ്സോസിയേറ്റ് പ്രൊഫസർ (റിട്ട.)
മഹാരാജാസ് കോളേജ്, എറണാകുളം

6. **ഡോ. വിജു കുമാർ.വി.ജി**
അസി. പ്രൊഫസർ ഓഫ് കെമിസ്ട്രി
യൂണിവേഴ്സിറ്റി കോളേജ്, തിരുവനന്തപുരം

7. **ഡോ. രാജേഷ്.കെ**
അസി. പ്രൊഫസർ ഓഫ് കെമിസ്ട്രി
യൂണിവേഴ്സിറ്റി കോളേജ്, തിരുവനന്തപുരം

8. **ഡോ. ശ്യാംചന്ദ്**
അസി. പ്രൊഫസർ ഓഫ് കെമിസ്ട്രി
യൂണിവേഴ്സിറ്റി കോളേജ്, തിരുവനന്തപുരം

9. **ബി. രാമചന്ദ്രൻ പിള്ള**
അസ്സോസിയേറ്റ് പ്രൊഫസർ (റിട്ട.)
മലയാളവിഭാഗം, യൂണിവേഴ്സിറ്റി കോളേജ്, തിരുവനന്തപുരം

അക്കാദമിക് കോഡിനേറ്റർ

സജീവ് തോമസ്
റിസർച്ച് ഓഫീസർ, എസ്.സി.ഇ.ആർ.ടി

ഉള്ളടക്കം

C4C8V2

യൂണിറ്റ് 1 ഖരാവസ്ഥ 11-45

1.1 ഖരാവസ്ഥയുടെ പൊതുസവിശേഷതകൾ
1.2 അമോർഫസ് ഖരങ്ങളും പരൽരൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളും
1.3 പരൽരൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളുടെ വർഗീകരണം
1.4 പരൽജാലികകളും യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളും
1.5 ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം
1.6 നിബിഡ സങ്കലിത ഘടനകൾ
1.7 സങ്കലിതക്ഷമത
1.8 യൂണിറ്റ് സെൽ അളവുകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന കണക്ക് കൂട്ടലുകൾ
1.9 ഖരവസ്തുക്കളിലെ അപൂർണതകൾ
1.10 വൈദ്യുത ഗുണങ്ങൾ
1.11 കാന്തികഗുണങ്ങൾ

യൂണിറ്റ് 2 ലായനികൾ 46-75

2.1 വിവിധതരം ലായനികൾ
2.2 ലായനികളുടെ ഗാഢത പ്രകടിപ്പിക്കാനുള്ള മാർഗങ്ങൾ
2.3 ലേയത്വം
2.4 ദ്രാവകലായനികളുടെ ബാഷ്പമർദം
2.5 ആദർശലായനികളും അനാദർശ ലായനികളും
2.6 കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമങ്ങളും മോളാർ പിണ്ഡനിർണയവും
2.7 അസാധാരണ മോളാർ പിണ്ഡങ്ങൾ

യൂണിറ്റ് 3 വൈദ്യുതരസതന്ത്രം 76-110

3.1 വൈദ്യുത രാസസെല്ലുകൾ
3.2 ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ
3.3 നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം
3.4 ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനികളുടെ ചാലകത
3.5 വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളും വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണവും
3.6 ബാറ്ററികൾ
3.7 ഫ്യൂവൽ സെല്ലുകൾ
3.8 ലോഹനാശനം

യൂണിറ്റ് 4 രാസഗതികം 111–138

4.1 രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക്

4.2 രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ

4.3 സമാകലിത നിരക്കു സമവാക്യങ്ങൾ

4.4 കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം

4.5 രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന് താപനിലയിലുള്ള ആശ്രയത്വം

4.6 രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ കൂട്ടിമുട്ടൽ സിദ്ധാന്തം

യൂണിറ്റ് 5 പ്രതല രസതന്ത്രം 139–170

5.1 അധിശോഷണം

5.2 ഉൽപ്രേരണം

5.3 കൊളോയിഡുകൾ

5.4 കൊളോയിഡുകളുടെ വർഗീകരണം

5.5 എമൽഷനുകൾ

5.6 നമുക്കു ചുറ്റുമുള്ള കൊളോയിഡുകൾ

യൂണിറ്റ് 6 മൂലകങ്ങളുടെ വേർതിരിക്കലിനുള്ള പൊതുതത്വങ്ങളും പ്രക്രിയകളും 171–194

6.1 ലോഹങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം

6.2 അയിരിന്റെ സാന്ദ്രണം

6.3 സാന്ദ്രീകരിച്ച അയിരിൽനിന്ന് അസംസ്കൃത ലോഹത്തെ വേർതിരിക്കൽ

6.4 ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിലെ താപഗതിക തത്വങ്ങൾ

6.5 ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിലെ വൈദ്യുത രാസതത്വങ്ങൾ

6.6 ഓക്സീകരണം നിരോക്സീകരണം

6.7 ശുദ്ധീകരണം

6.8 അലൂമിനിയം, കോപ്പർ, സിങ്ക്, അയൺ എന്നിവയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

യൂണിറ്റ് 7 *p* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ 195–243

7.1 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

7.2 ഡൈനൈട്രജൻ

7.3 അമോണിയ

7.4 നൈട്രജന്റെ ഓക്സൈഡുകൾ

7.5 നൈട്രിക് അമ്ലം

7.6 ഫോസ്ഫറസ് – രൂപാന്തരങ്ങൾ

7.7 ഫോസ്ഫീൻ

7.8 ഫോസ്ഫറസ് ഹാലൈഡുകൾ

7.9 ഫോസ്ഫറസിന്റെ ഓക്സോ അമ്ലങ്ങൾ

7.10 16–ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

7.11 ഡൈ ഓക്സിജൻ

7.12 ലഘു ഓക്സൈഡുകൾ

7.13 ഓസോൺ

7.14 സൾഫർ – രൂപാന്തരങ്ങൾ

7.15 സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ്

7.16 സൾഫറിന്റെ ഓക്സോ അമ്ലങ്ങൾ

7.17 സൾഫ്യൂരിക് അമ്ലം

7.18 17–ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

7.19 ക്ലോറിൻ

7.20 ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡ്

7.21 ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സോ അമ്ലങ്ങൾ

7.22 അന്തർ ഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങൾ

7.23 18–ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

യൂണിറ്റ് 8 *d, f* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ 244–276

8.1 ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ സ്ഥാനം

8.2 d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

8.3 സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ പൊതുസ്വഭാവങ്ങൾ

8.4 സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങൾ

8.5 ലാന്തനോയിഡുകൾ

8.6 ആക്റ്റിനോയിഡുകൾ

8.7 d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടേയും f ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടേയും ചില പ്രായോഗിക ഉപയോഗങ്ങൾ

യൂണിറ്റ് 9 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ 278–306

9.1 വെർണറിന്റെ ഉപസംയോജക സംയുക്ത സിദ്ധാന്തം

9.2 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ചില പ്രധാന പദങ്ങളുടെ നിർവചനങ്ങൾ

9.3 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമകരണം

9.4 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ സമാവയവത

9.5 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനം

9.6 ലോഹകാർബണൈലുകളിലെ രാസബന്ധനം

9.7 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സ്ഥിരത

9.8 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രാധാന്യവും ഉപയോഗങ്ങളും

പദസൂചിക 307–316

യൂണിറ്റ്

1

ഖരാവസ്ഥ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ,

- ഖരാവസ്ഥയുടെ പൊതുസവിശേഷതകൾ വിവരിക്കാം;
- അമോർഫസ്‌രൂപത്തിലും പരൽരൂപത്തിലുമുള്ള വസ്തുക്കളെ തമ്മിൽ വിവേചിക്കാം;
- പരൽ രൂപത്തിലുള്ള വസ്തുക്കളെ അവയുടെ ബന്ധനബലങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വർഗീകരിക്കാം;
- പരൽജാലിക (crystal lattice), യൂണിറ്റ് സെൽ (unit cell) എന്നിവ നിർവചിക്കാം;
- കണങ്ങളുടെ ഞെരുക്കി അടുക്കൽ (close packing) വിശദീകരിക്കാം;
- വ്യത്യസ്ത തരത്തിലുള്ള ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളും (voids) ഞെരുക്കി അടുക്കപ്പെട്ട ഘടനകളും വിവരിക്കാം;
- വ്യത്യസ്ത ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെ അടുക്കൽക്ഷമത (packing efficiency) കണ്ടുപിടിക്കാം;
- ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ സാന്ദ്രതയും അതിന്റെ യൂണിറ്റ് സെൽ ഗുണങ്ങളും തമ്മിലുള്ള പരസ്പര ബന്ധം മനസ്സിലാക്കാം;
- ഖരപദാർഥങ്ങളിലെ അപൂർണതകളും, അത് അവയുടെ ഗുണങ്ങളിൽ വരുത്തുന്ന മാറ്റങ്ങളും വിവരിക്കാം;
- ഖരവസ്തുക്കളുടെ വൈദ്യുതകാന്തിക സ്വഭാവങ്ങളും അവയുടെ ഘടനയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം മനസിലാക്കാം;

'ഉയർന്ന താപനിലാ അതിചാലകങ്ങൾ, സിലിക്കൺ ചിപ്പുകൾ, മെമ്മറി സംഭരണ ഉപാധികൾ തുടങ്ങിയ സംവിധാനങ്ങളിലൂടെ ഖരപദാർഥങ്ങൾക്കും ശാസ്ത്രത്തിന്റെ ഭാവി പുരോഗതിയിൽ നിസ്തുലമായ പങ്കാണ് വഹിക്കാനുള്ളത്.'

ദ്രാവകങ്ങളെയും വാതകങ്ങളെയും ദ്രവങ്ങൾ (fluids) എന്ന് വിളിക്കുന്നതിനുള്ള കാരണം അവയുടെ ഒഴുകാനുള്ള കഴിവാണ് എന്ന് മുൻ പാഠങ്ങളിൽ നിന്ന് നാം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ട്. ഈ രണ്ടു അവസ്ഥകളിലെയും ദ്രവത്വത്തിന് കാരണം അതിന്റെ തന്മാത്രകളുടെ സ്വതന്ത്രമായി ചലിക്കാനുള്ള കഴിവാണ്. നേരെ മറിച്ച്, ഖരവസ്തുക്കളുടെ ഘടകകണങ്ങൾക്കു സ്ഥിരമായ സ്ഥാനങ്ങളുണ്ട്. അതിനാൽ അവയ്ക്കു യഥാസ്ഥാനത്തുനിന്ന് കമ്പനം ചെയ്യാനേ സാധിക്കൂ. ഖരവസ്തുക്കളുടെ ദൃഢതയ്ക്ക് കാരണം ഇതാണ്. ഖരവസ്തുക്കളുടെ ഗുണങ്ങൾ അവയിലടങ്ങിയിരിക്കുന്ന കണങ്ങളുടെ സ്വഭാവം, അവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധനബലം എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഘടനയും ഗുണധർമങ്ങളും തമ്മിലുള്ള പാരസ്പര്യം പ്രത്യേക ഗുണധർമങ്ങളുള്ള ഖരപദാർഥങ്ങളുടെ കണ്ടുപിടിത്തത്തിനു സഹായിച്ചു. ഉദാഹരണത്തിന് കാർബൺ നാനോ ട്യൂബ് എന്ന പുതിയ പദാർഥത്തിന് സ്റ്റീലിനേക്കാൾ കാഠിന്യവും അലുമിനിയത്തേക്കാൾ ഭാരക്കുറവും കോപ്പറിനേക്കാൾ വൈദ്യുത ചാലകതയും ഉണ്ട്. ഇത്തരം പദാർഥങ്ങൾ ഭാവിയിൽ ശാസ്ത്രത്തിന്റെയും സമൂഹത്തിന്റെയും വളർച്ചയ്ക്ക് പ്രധാന പങ്ക് വഹിക്കുന്നവയാകാം. ഭാവിയിൽ വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട പങ്കുവഹിക്കുമെന്ന് കരുതപ്പെടുന്ന മറ്റു പദാർഥങ്ങളാണ് ഉയർന്ന താപനിലയിലും അതിചാലകത കാണിക്കുന്ന പദാർഥങ്ങൾ, കാന്തികപദാർഥങ്ങൾ, പൊതിഞ്ഞ് കെട്ടാൻ ഉപയോഗിക്കാവുന്ന ജൈവ ദ്രവണ വിധേയമാകുന്ന ബഹുലകങ്ങൾ, ശസ്ത്രക്രിയ വഴി സ്ഥാപിക്കാൻ കഴിയുന്ന ജൈവപൂരക പദാർഥങ്ങൾ എന്നിവ. അതിനാൽ ഇന്നത്തെ കാലഘട്ടത്തിൽ ഖരാവസ്ഥയെക്കുറിച്ചുള്ള പഠനം വളരെ പ്രാധാന്യം അർഹിക്കുന്നു.

ഈ യൂണിറ്റിൽ (i) ഘടകകണങ്ങളുടെ വിവിധതരം ക്രമീകരണം മൂലം വ്യത്യസ്ത ഘടനകൾ ഉണ്ടാകുന്നത് എപ്രകാരമെന്നും (ii) ഘടകയൂണിറ്റുകളുടെ വ്യത്യസ്ത ക്രമീകരണംമൂലം അവയുടെ സ്വഭാവങ്ങൾ എങ്ങനെ വ്യത്യസ്തമാകുന്നുവെന്നും (iii) ഘടനാപരമായ അപൂർണതയാലും നേരിയ അളവിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യംമൂലവും അവയുടെ സ്വഭാവങ്ങൾ മാറ്റപ്പെടുന്നത് എങ്ങ

നെയെന്നും (iv) ഘടകകണങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള പാരസ്പര്യം ഖരങ്ങളുടെ സ്വഭാവവുമായി എപ്രകാരം ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നുവെന്നും നാം ചർച്ച ചെയ്യുന്നു.

1.1 ഖരാവസ്ഥയുടെ പൊതു സവിശേഷതകൾ

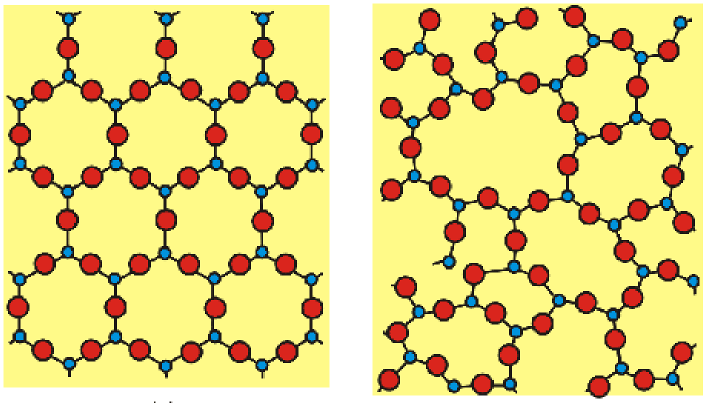
ദ്രവ്യത്തിന് ഖരം, ദ്രാവകം, വാതകം എന്നീ മൂന്ന് പ്രധാന അവസ്ഥകളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യാൻ കഴിയും എന്ന് പതിനൊന്നാം ക്ലാസ്സിൽ നിങ്ങൾ പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഒരു പ്രത്യേക താപനിലയിലും മർദത്തിലും ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ ഏത് അവസ്ഥയിലാണ് സ്ഥിരതയുള്ളത് എന്നത് രണ്ടു വിപരീതബലങ്ങളുടെ പ്രഭാവങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഒന്ന് അവയുടെ തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണ ശക്തിയും മറ്റൊന്ന് തന്മാത്രകളുടെ താപോർജവും ആണ്. തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണശക്തി അവയെ അടുപ്പിച്ചു നിർത്തുകയും താപോർജം അവയെ അകറ്റി നിർത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ താപോർജം വളരെ കുറവായിരിക്കുകയും തന്മാത്രാന്തര ബലങ്ങൾ അവയെ അടുപ്പിച്ചുകൊണ്ടുവരികയും അവതമ്മിൽ പരസ്പരം ചേർന്ന് സ്ഥിരസ്ഥാനങ്ങളിൽ പ്രതിഷ്ഠിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ആ അവസ്ഥയിലും കണികകൾക്കു യഥാസ്ഥാനത്തു കമ്പനം ചെയ്യാൻ സാധിക്കുകയും ആ വസ്തു ഖരാവസ്ഥയിൽ തുടരുകയും ചെയ്യുന്നു.

ഖരാവസ്ഥയുടെ സവിശേഷ ഗുണങ്ങൾ താഴെപ്പറയുന്നവയാണ്.

1. അവയ്ക്ക് നിശ്ചിതമായ മാസും വ്യാപ്തവും ആകൃതിയും ഉണ്ട്.
2. തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള അകലം കുറവാണ് .
3. തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണബലം കൂടുതൽ ആണ്.
4. അവയുടെ ഘടക കണികകൾക്ക് (ആറ്റങ്ങൾ, തന്മാത്രകൾ, അയോണുകൾ എന്നിവ) നിശ്ചിത സ്ഥാനം ഉണ്ടാകുകയും അവയ്ക്ക് യഥാസ്ഥാനത്തെ ആസ്പദമാക്കി കമ്പനം ചെയ്യാൻ മാത്രം സാധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.
5. അവ സങ്കോചിപ്പിക്കാൻ സാധ്യമല്ലാത്തവയും ദൃഢതയുള്ളവയുമാണ്.

1.2. അമോർഫസ് ഖരങ്ങളും പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളും.

ഘടകകണങ്ങളുടെ ക്രമീകരണത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഖരങ്ങളെ പരലുകൾ എന്നും അമോർഫസ് എന്നും വർഗീകരിക്കുന്നു. ഒരു പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരം സ്ഥിര ജ്യാമിതീയ ഘടനയുള്ള ധാരാളം ചെറു പരലുകളാൽ നിർമിതമാണ്. പരലിൽ ഘടക കണങ്ങൾ (ആറ്റങ്ങൾ, തന്മാത്രകൾ അല്ലെങ്കിൽ അയോണുകൾ) ക്രമത്തിൽ അടുക്കിയിരിക്കുകയും ത്രിമാനതലത്തിൽ ആവർത്തിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഒരു പരലിൽ ഒരു മേഖലയിലെ ക്രമരൂപം മനസ്സിലാക്കിയാൽ പരലിലെ മറ്റൊരു മേഖല എത്ര ദൂരെയാണെങ്കിലും കണങ്ങളുടെ യഥാർഥ സ്ഥാനം നമുക്ക് പ്രവചിക്കാൻ കഴിയും.

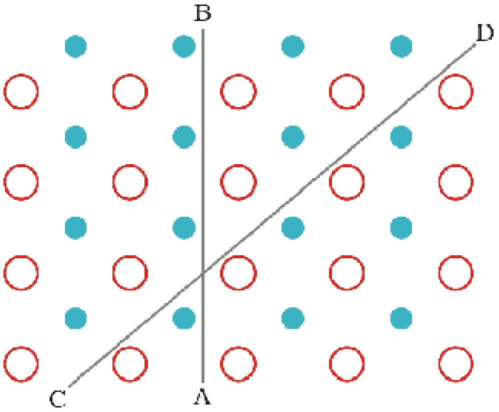


(a) (b)

ചിത്രം 1.1 ദ്വിമാന ഘടനകൾ (a) ക്വാർട്സ് (b) ക്വാർട്സ് ഗ്ലാസ്

പരൽ ഘടനയിൽ കണികകൾക്കു ദീർഘപരിധിക്രമം (long range order) ആണുള്ളത്. ദീർഘപരിധി ക്രമം എന്നാൽ സമാനമായ രീതിയിൽ കണങ്ങളുടെ ക്രമരൂപങ്ങൾ പരൽ മുഴുവൻ ആവർത്തിച്ച് ക്രമീകരിക്കുന്നതാണ്. സോഡിയം ക്ലോറൈഡ്, ക്വാർട്സ് എന്നിവ പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾക്കു ഉദാഹരണങ്ങൾ ആണ്. ഗ്ലാസ്, റബർ, പ്ലാസ്റ്റിക്കുകൾ എന്നിവ ദ്രാവകാവസ്ഥയിൽ നിന്ന് തണുപ്പിച്ച് ഖരമാക്കുമ്പോൾ പരലുകൾ ലഭിക്കുന്നില്ല. ഇവയെ അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ എന്നുവിളിക്കുന്നു. അമോർഫസ് (amorphous) ഒരു ഗ്രീക്ക് പദമാണ്. (ഗ്രീക്കിൽ അമോർഫസ് എന്നാൽ ആകൃതി ഇല്ലാത്തത് എന്നർഥം.) അത്തരം ഖരങ്ങളിൽ കണങ്ങൾക്ക് (ആറ്റം, തന്മാത്ര, അയോൺ) ഹ്രസ്വപരിധി ക്രമമാണുള്ളത് (short range order). ഈ ക്രമീകരണത്തിൽ സമാനമായ ആവർത്തനക്രമരൂപ രീതി ചെറിയ ദൈർഘ്യത്തിൽ മാത്രമാണുള്ളത്. ഇത് പല

ഭാഗങ്ങളിലായി വ്യാപിച്ചു കിടക്കുന്നതിനോടൊപ്പം അവയ്ക്കിടയിലുള്ള കണികകളുടെ ക്രമീകരണവും ക്രമരഹിതമാണെന്നു കാണാം. ചിത്രം 1.1 a, b എന്നിവയിൽ യഥാക്രമം ക്വാർട്സിന്റെ പരൽ ഘടനയും ക്വാർട്സ് ഗ്ലാസിന്റെ അമോർഫസ് ഘടനയും ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. രണ്ടു ഘടനകളും ഏകദേശം ഒരുപോലെയാണെങ്കിലും അമോർഫസ് ഗ്ലാസ് ക്വാർട്സിൽ ദീർഘപരിധി ക്രമം ഇല്ല. അമോർഫസ് ഖരങ്ങളുടെ ഘടന ദ്രാവകങ്ങളുടേതിന് സമാനമാണ്. (ഗ്ലാസ്,റബ്ബർ, പ്ലാസ്റ്റിക് എന്നിവ അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾക്കു ഉദാഹരണങ്ങൾ ആണ്.) ഘടക കണങ്ങളുടെ ക്രമീകരണ രീതിയിലുള്ള വ്യത്യാസം കൊണ്ട് ഈ രണ്ടു ഖരങ്ങളും അവയുടെ ഗുണങ്ങളിൽ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം **1.2:** *കണികകൾക്ക് വിവിധ ദിശകളിൽ വ്യത്യസ്ത ക്രമീകരണമുള്ളതുമൂലം പരലുകളിൽ ഉണ്ടാകുന്ന അസമദൈശികത*

പരൽ ഖരങ്ങൾക്കു കൃത്യമായ ദ്രവനില (melting point) ആണുള്ളത്. ഒരു സവിശേഷ താപനിലയിൽ പെട്ടെന്ന് ഉരുകി ദ്രാവകമാകുന്നു. എന്നാൽ അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ താപനിലയുടെ ഒരു പ്രത്യേക പരിധിയിൽ മൃദുവാകുകയും ഉരുകി ഒഴുകാൻ തുടങ്ങുകയും ചെയ്യുന്നു. കൂടാതെ നിശ്ചിത താപപരിധിയിൽ അവയെ വ്യത്യസ്ത ആകൃതിയിൽ രൂപപ്പെടുത്താനും കഴിയും. അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾക്ക് ദ്രാവകങ്ങളുടേതുപോലുള്ള ഘടനാസ്വഭാവം ഉള്ളതിനാൽ അവയെ സൗകര്യത്തിനായി വളരെ ശ്യാനതയുള്ള ദ്രാവകമായിട്ടാണ് പരിഗണിക്കുന്നത്. ഏതെങ്കിലും ഒരു താപനിലയിൽ അതിന് പരൽരൂപത്തിലും സ്ഥിതി ചെയ്യാൻ കഴിയും. പുരാതന സംസ്കാര അവശിഷ്ടങ്ങളിൽ നിന്ന് കിട്ടിയ ഗ്ലാസ്സ് വസ്തുക്കൾ പാൽ നിറത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നത് അവയിൽ കുറച്ചു പരൽ രൂപീകരണം നടക്കുന്നതുകൊണ്ടാണ്. ദ്രാവകങ്ങളെപ്പോലെ അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾക്ക് ഒഴുകാനുള്ള ഒരു പ്രവണതയുണ്ട്, അത്യന്തം സാവധാനമാണെന്നു മാത്രം. അതിനാൽ ചിലപ്പോൾ ഇവയെ കപട (pseudo) ഖരങ്ങൾ എന്നോ അതിശീതീകൃത ദ്രാവകങ്ങൾ (super cooled liquids) എന്നോ പറയും. അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾക്ക് സമദൈശികസ്വഭാവ (isotropic) മാണുള്ളത്. അവയുടെ ഗുണധർമങ്ങളായ യാന്ത്രികശക്തി, അപവർത്തനാങ്കം, താപചാലകത മുതലായവ എല്ലാ ദിശകളിലും ഒരേ മൂല്യമായിരിക്കും. ഇതിനുകാരണം ഇവിടെ ദീർഘപരിധിക്രമം (long range order) ഇല്ല എന്നതും കണങ്ങളുടെ ക്രമീകരണം വ്യത്യസ്ത ദിശകളിൽ ക്രമരഹിതമായിരിക്കും എന്നുള്ളതുമാണ്. അതിനാൽ എല്ലാ ദിശകളിലേയും മൊത്തം ക്രമീകരണം തുല്യമൂല്യമുള്ളതായിരിക്കും. അതിനാൽ ഭൗതികഗുണധർമങ്ങൾ എല്ലാ ദിശകളിലും ഒന്നുതന്നെയായിരിക്കും.

പരൽ ഖരങ്ങൾ അസമദൈശികതയുള്ളതാണ് (anistoropic) അതായത് അവയുടെ ഭൗതിക ഗുണങ്ങളായ വൈദ്യുത പ്രതിരോധം, അപവർത്തനാങ്കം (refractive index) തുടങ്ങിയവ ഒരേ പരലിനുള്ളിൽ വ്യത്യസ്ത ദിശകളിൽ അളക്കുമ്പോൾ വ്യത്യസ്ത മൂല്യങ്ങൾ തരുന്നു. ഇതിനു കാരണം കണങ്ങൾക്കു വ്യത്യസ്ത ദിശകളിൽ വ്യത്യസ്ത ക്രമീകരണം ഉള്ളതിനാലാണ്. ചിത്രം 1.2.ൽ ഇത് കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. കണങ്ങളുടെ ക്രമീകരണം വിവിധ ദിശകളിൽ വ്യത്യസ്തമായതിനാൽ ഒരേ ഭൗതിക ഗുണം ഓരോ ദിശയിലും വ്യത്യസ്തമായിരിക്കും. ഈ ചിത്രം രണ്ട് തരം ആറ്റങ്ങളുടെ ദ്വിമാനതലത്തിലുള്ള ഒരു ക്രമീകരണം മാത്രമാണ്. യാന്ത്രിക ഗുണധർമത്തിൽപ്പെട്ട അപരൂപണ പ്രതിരോധക്ഷമത (shearing stress) ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ രണ്ടുതരത്തിൽ തന്നെയായിരിക്കും. CD ദിശയിലുള്ള രൂപമാറ്റത്തിന് രണ്ട് തരത്തിലുള്ള ആറ്റങ്ങളെ സ്ഥാനാന്തരം ചെയ്യുമ്പോൾ AB ദിശയിൽ ഒരു തരത്തിലുള്ള ആറ്റങ്ങൾക്കെ സ്ഥാനാന്തരം സംഭവിക്കുന്നുള്ളൂ. അമോർഫസ് ഖരങ്ങളും പരൽ ഖരങ്ങളും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങൾ പട്ടിക 1.1 ൽ ചുരുക്കി വിശദീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1.1 പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളും അമോർഫസ് ഖരങ്ങളും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം

ഗുണം	പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾ	അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ
ആകൃതി	നിശ്ചിതമായ സവിശേഷ ജ്യാമിതീയ ആകൃതി	ക്രമരഹിതമായ ആകൃതി
ദ്രവനില	കൃത്യവും സവിശേഷവുമായ താപനിലയിൽ ഉരുകുന്നു	ഒരു താപപരിധിയിൽ ക്രമേണ മൃദുവാകുന്നു
വിഭജന സവിശേഷത	മുറിക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന പുതിയ പ്രതലങ്ങൾ മിനുസമുള്ളതും നിരപ്പായതും ആയി കാണപ്പെടുന്നു	വിഭജിക്കുമ്പോൾ ക്രമരഹിതമായ പ്രതലങ്ങളുള്ള ചെറുകഷണങ്ങളായി മാറുന്നു
ദ്രവീകരണ താപം	അവയ്ക്ക് നിശ്ചിതവും സവിശേഷവുമായ ദ്രവീകരണ എൻഥാൽപി ഉണ്ട്	നിശ്ചിതമായ ദ്രവീകരണ എൻഥാൽപി ഇല്ല
അസമദൈശിക സ്വഭാവം	അസമദൈശിക സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു	സമദൈശിക സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു
സ്വഭാവം	യഥാർഥ ഖരങ്ങൾ	കപട ഖരങ്ങൾ അല്ലെങ്കിൽ അതിശീതീകൃത ദ്രാവകങ്ങൾ
ഘടക കണങ്ങളുടെ ക്രമീകരണം	ദീർഘപരിധി ക്രമം	ഹ്രസ്വപരിധി ക്രമം

പരലുകളെയും അമോർഫസ് ഖരങ്ങളെയും കൂടാതെ, അമോർഫസ് രൂപമുള്ളതും സൂക്ഷ്മ പരൽഘടനയോടുള്ളതുമായ ചില ഖരവസ്തുക്കളും കണ്ടുവരുന്നു. ഇവയെ ബഹുപരലീകൃതഖരങ്ങൾ (polycrystalline solids) എന്ന് വിളിക്കുന്നു. ലോഹങ്ങൾ പലപ്പോഴും ബഹുപരലീകൃത അവസ്ഥയിലാണ്. വ്യതിരിക്തമായ പരലുകൾ ക്രമരഹിതമായി ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ ലോഹസാമ്പിളുകൾ സമദൈശിക സ്വഭാവം കാണിക്കുമ്പോൾ, പരലുകൾ അസമദൈശികതയുള്ളതും ആയിരിക്കും.

വളരെയധികം ഉപയോഗങ്ങൾ ഉള്ള പദാർഥങ്ങളാണ് അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ. ഗ്ലാസ്സ്, റബ്ബർ, പ്ലാസ്റ്റിക് തുടങ്ങിയവകൾക്കു നമ്മുടെ നിത്യജീവിതത്തിൽ വളരെയധികം ഉപയോഗങ്ങൾ ഉണ്ട്. സൂര്യപ്രകാശം വൈദ്യുതിയാക്കിമാറ്റാൻ ഇന്ന് ലഭ്യമായ ഏറ്റവും നല്ല പ്രകാശവിദ്യുച്ഛക്തി ജനക (പ്രകാശവോൾട്ടായിക്) പദാർഥമാണ് അമോർഫസ് സിലിക്കൺ.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

1.1 എന്തുകൊണ്ടാണ് ഖരവസ്തുക്കൾക്ക് ദൃഢതയുള്ളത്?

1.2 എന്തുകൊണ്ടാണ് ഖരങ്ങൾക്കു നിശ്ചിത വ്യാപ്തം ഉള്ളത്?

1.3 താഴെ തന്നിരിക്കുന്നവയെ പരൽ രൂപ ഖരങ്ങൾ എന്നും അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ എന്നും വർഗീകരിക്കുക.

പോളിയൂറിത്തേൻ, നാഫ്തലീൻ, ബെൻസോയിക് ആസിഡ്, ടെഫ്‌ലോൺ, പൊട്ടാസ്യം നൈട്രേറ്റ്, സെല്ലോഫേൻ, പോളി വിനൈൽ ക്ലോറൈഡ്, ഫൈബർ ഗ്ലാസ്സ്, കോപ്പർ.

1.4 ഒരു ഖരപദാർഥത്തിന് എല്ലാ ദിശകളിലും ഒരേ അപവർത്തനാങ്കമാണ്. അതിന്റെ സ്വഭാവത്തെക്കുറിച്ച് പ്രതിപാദിക്കുക. ആ ഖരപദാർഥം വിഭജനസവിശേഷത (cleavage property) കാണിക്കുമോ?

1.3. പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളുടെ വർഗീകരണം

ഭാഗം 1.2 ൽ അമോർഫസ് പദാർഥങ്ങളെക്കുറിച്ചും അവയ്ക്ക് പരിധികുറഞ്ഞ ക്രമം (short range order) മാത്രമാണുള്ളതെന്നും നമ്മൾ മനസ്സിലാക്കിക്കഴിഞ്ഞു. എന്നിരുന്നാലും മിക്ക ഖരവസ്തുക്കളും പരൽ സ്വഭാവമുള്ളവയാണ്. ഉദാഹരണമായി അയൺ, കോപ്പർ, സിൽവർ തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങൾ സൾഫർ, ഫോസ്ഫറസ്, അയോഡിൻ തുടങ്ങിയ അലോഹങ്ങൾ, സോഡിയം ക്ലോറൈഡ്, സിങ്ക് സൾഫൈഡ്, നാഫ്തലീൻ തുടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങൾ എന്നിവ പരൽ സ്വഭാവമുള്ളവയാണ്.

വ്യത്യസ്ത രീതിയിൽ പരൽഖരങ്ങളെ വർഗീകരിക്കാം. ഇതിനുള്ള മാർഗം ആവശ്യകതയ്ക്ക് അനുസൃതമായിരിക്കും. ഇവിടെ നമ്മൾ പ്രധാനപ്പെട്ട പരൽഖര പദാർഥങ്ങളെ

ഘടക കണങ്ങളുടെ തന്മാത്രാന്തര ബലത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലും അല്ലെങ്കിൽ അവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധനത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലും വർഗീകരിക്കുന്നു. അവയാണ് (i) വാൻഡർ-വാൾസ്ബലങ്ങൾ (ii) അയോണികബന്ധനങ്ങൾ (iii) സഹസംയോജക ബന്ധനങ്ങൾ (iv) ലോഹീയബന്ധനങ്ങൾ. ഇതിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ പരൽഖരങ്ങളെ നാലായി തരംതിരിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയാണ് തന്മാത്രാ, അയോണിക, ലോഹീയ, സഹസംയോജകഖരങ്ങൾ. ഈ വിഭാഗങ്ങളെക്കുറിച്ച് പഠിക്കാം.

1.3.1. തന്മാത്രാ ഖരങ്ങൾ

തന്മാത്രാ ഖരങ്ങളിലെ ഘടക കണികകൾ തന്മാത്രകളാണ്. ഇവയെ വീണ്ടും താഴെപ്പറയുന്ന രീതിയിൽ വിഭജിച്ചിരിക്കുന്നു.

1. *അധ്രുവീയ തന്മാത്രാ ഖരങ്ങൾ (non polar molecular solids):* ഇവയിൽ Ar, He പോലുള്ള ആറ്റങ്ങളോ അധ്രുവീയ സഹസംയോജക ബന്ധനം ഉള്ള തന്മാത്രകളോ ആകാം. ഉദാഹരണത്തിന് H_2, Cl_2, I_2 എന്നിവ. ഈ ഖരങ്ങളിൽ ആറ്റങ്ങൾ അഥവാ തന്മാത്രകൾ ദുർബലമായ പരിക്ഷേപണ ബലങ്ങൾ അഥവാ ലണ്ടൻ ബലങ്ങളാൽ ബന്ധപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. ഈ ബലങ്ങളെക്കുറിച്ചു XI-ാം ക്ലാസ്സിൽ നിങ്ങൾ പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഈ ഖരങ്ങളെല്ലാം മൃദുവും വിദ്യുത്രോധികളുമാണ്. അവയ്ക്കു വളരെക്കുറഞ്ഞ ദ്രവനിലയാണുള്ളത്, മാത്രമല്ല അവ സാധാരണ ഉഷ്മാവിലും മർദത്തിലും ദ്രാവകാവസ്ഥയിലോ വാതകാവസ്ഥയിലോ കാണപ്പെടുന്നവയുമാണ്.
2. *ധ്രുവീയ തന്മാത്രാ ഖരങ്ങൾ (polar molecular solids):* HCl, SO_2 തുടങ്ങിയ പദാർത്ഥങ്ങളുടെ തന്മാത്രകൾ ധ്രുവീയ സഹസംയോജക ബന്ധനം വഴിയാണ് ഉണ്ടാകുന്നത്. ഈ ഖരങ്ങളിലെ തന്മാത്രകൾ ചേർന്നിരിക്കുന്നത് താരതമ്യേന ശക്തിയുള്ള ദ്വിധ്രുവ - ദ്വിധ്രുവ പാരസ്പര്യം വഴിയാണ്. ഇത്തരം ഖരങ്ങൾ താരതമ്യേന മൃദുവും വിദ്യുത്രോധിയുമാണ്. അവയുടെ ദ്രവനിലകൾ അധ്രുവീയ ഖരങ്ങളെക്കാൾ കൂടിയതാണ്. എങ്കിലും ഇവയിൽ ഏറിയപങ്കും സാധാരണ ഉഷ്മാവിലും മർദ്ദത്തിലും ദ്രാവകങ്ങളോ വാതകങ്ങളോ ആണ്. ഖര SO_2, ഖര NH_3 തുടങ്ങിയവ ഇവയ്ക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.
3. *ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധന ഖര തന്മാത്രകൾ (hydrogen bonded molecular solids):* ഇത്തരം ഖരങ്ങളുടെ തന്മാത്രകളിൽ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ F, O അഥവാ N ആറ്റങ്ങളുമായി ധ്രുവീയ സഹസംയോജക ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. H_2O (ഐസ്) പോലുള്ള അത്തരം ഖരങ്ങളിൽ ശക്തിയേറിയ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം തന്മാത്രകളെ ഒരുമിപ്പിച്ചു നിർത്തുന്നു. അവ വിദ്യുത്രോധികളാണ്. പൊതുവെ അവ സാധാരണ അന്തരീക്ഷ ഉഷ്മാവിലും മർദത്തിലും ബാഷ്പ സ്വഭാവമുള്ള ദ്രാവകങ്ങളോ മൃദുഖരങ്ങളോ ആയി കാണപ്പെടുന്നു.

1.3.2 അയോണിക ഖരങ്ങൾ (Ionic Solids)

അയോണിക ഖരങ്ങളുടെ ഘടകകണികകൾ അയോണുകൾ ആണ്. ഇത്തരത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത് പോസിറ്റീവ് അയോണുകളുടെയും നെഗറ്റീവ് അയോണുകളുടെയും ശക്തിയേറിയ കൂളോംബിക് (വൈദ്യുതാകർഷണ) ബല ഫലമായി രൂപപ്പെടുന്ന ത്രിമാനതല ക്രമീകരണത്തിലാണ്. ഈ ഖരങ്ങൾ പൊതുവെ കട്ടിയുള്ളവയും പെട്ടെന്ന് പൊട്ടിപ്പോവുന്നവയുമാണ്. അവയ്ക്ക് ഉയർന്ന ദ്രവനിലയും തിളനിലയുമാണുള്ളത്. അവയിലെ അയോണുകൾക്കു ചലിക്കാൻ സാധിക്കാത്തതിനാൽ ഖരാവസ്ഥയിൽ അവ വിദ്യുത്രോധികളാണ്. പക്ഷെ ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലോ ജലീയലായനിയിലോ, അയോണുകൾക്ക് സ്വതന്ത്രമായ ചലനശേഷിയുള്ളതിനാൽ അവ വൈദ്യുതി കടത്തിവിടും.

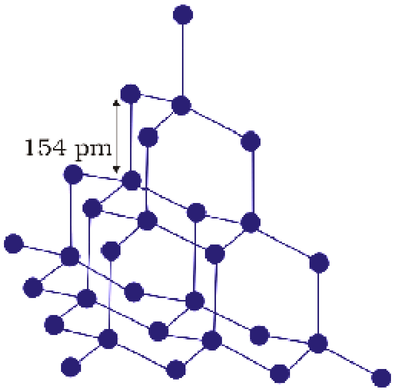
1.3.3 ലോഹീയ ഖരങ്ങൾ (Metallic Solids)

ക്രമമായ ഒരു കൂട്ടം പോസിറ്റീവ് അയോണുകളും അവയെ ചുറ്റുന്നതും പിടിച്ചുനിർത്തുന്നതുമായ സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ഒരു സാഗരവും ചേർന്നതാണ് ലോഹങ്ങൾ. ഈ ഇലക്ട്രോണുകൾ ചലിക്കുന്നവയും പരൽ മുഴുവൻ തുല്യമായി വ്യാപിച്ചിരിക്കുന്നവയുമാണ്. ഓരോ ലോഹ ആറ്റവും ഒന്നോ അതിലധികമോ ഇലക്ട്രോണുകളെ

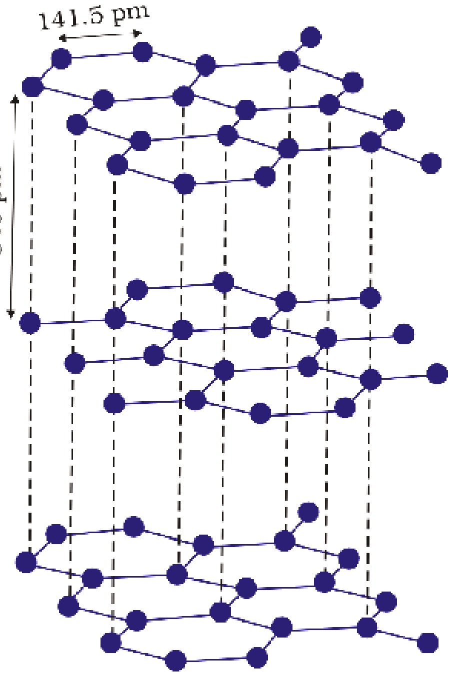
ഈ ഇലക്ട്രോൺ സാഗരത്തിലേക്ക് സംഭാവന ചെയ്യുന്നു. ലോഹങ്ങളുടെ ഉയർന്ന താപ-വൈദ്യുത ചാലകതയ്ക്ക് കാരണം ഈ സ്വതന്ത്രവും ചലിക്കുന്നതുമായ ഇലക്ട്രോണുകൾ ആണ്. ഒരു വൈദ്യുത മണ്ഡലം (electrical field) പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ ഈ ഇലക്ട്രോണുകൾ പോസിറ്റീവ് അയോണുകളുടെ ശൃംഖലയിലൂടെ ചലിക്കുന്നു. അതുപോലെ ലോഹത്തിന്റെ ഒരു ഭാഗത്തു താപം കൊടുക്കുമ്പോൾ താപോർജം ഒരേപോലെ ലോഹത്തിൽ എല്ലായിടത്തും ഈ സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകളാൽ വിസരിക്കപ്പെടുന്നു. ലോഹത്തിന്റെ മറ്റൊരു സവിശേഷത അതിന്റെ ലോഹദ്യുതിയും ചിലവയിലെ നിറവുമാണ്. ഇതിന് കാരണം അവയിലുള്ള സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ്. ലോഹങ്ങൾ അടിച്ചു പരത്താവുന്നതും (malleable) വലിച്ചു നീട്ടാവുന്നതുമാണ് (ductile).

1.3.4 സഹസംയോജക അല്ലെങ്കിൽ ശൃംഖലാ ഖരങ്ങൾ (Covalent or Network Solids)

അടുത്തടുത്ത ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ സഹസംയോജക ബന്ധനം ഖരത്തിന്റെ എല്ലാ ഭാഗത്തും ഉണ്ടാകുന്നതുവഴി ധാരാളം അലോഹങ്ങളുടെ പരൽഖരങ്ങൾ രൂപപ്പെടുന്നുണ്ട്. അവയെ ഭീമാകാര തന്മാത്രകൾ എന്നും വിളിക്കുന്നു. സഹസംയോജക ബന്ധനങ്ങൾ വളരെ ശക്തിയേറിയതും ദിശാസ്വഭാവമുള്ളതുമായതിനാൽ ആറ്റങ്ങൾ അവയുടെ സ്ഥാനങ്ങളിൽ ശക്തമായി നിർത്തപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അത്തരത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾ വളരെ കട്ടിയുള്ളതും എന്നാൽ പൊട്ടിക്കാവുന്നതുമാണ്. അവയ്ക്ക് വളരെയധികം ഉയർന്ന ദ്രവനിലയാണ് ഉള്ളത്. അതിനാൽ ഉരുകുന്നതിനു മുൻപ് തന്നെ ചിലത് വിഘടിച്ചു പോകാം. അവ കുചാലകങ്ങൾ ആണ്. വജ്രം (ചിത്രം 1.3), സിലിക്കൺ കാർബൈഡ് എന്നിവ അത്തരത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾക്കു ഉദാഹരണങ്ങൾ ആണ്. ഈ കൂട്ടത്തിൽപ്പെടുന്നതാണെങ്കിലും ഗ്രാഫൈറ്റ് മൃദുവും വൈദ്യുത ചാലകവുമാണ്. അതിന്റെ അസാധാരണ ഗുണങ്ങൾക്കു കാരണം ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെ പ്രത്യേക ഘടനയാണ്. (ചിത്രം 1.4). ഗ്രാഫൈറ്റിൽ കാർബൺ ആറ്റങ്ങളെ വ്യത്യസ്ത പാളികളിൽ ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. ഓരോ പാളിയിലെയും ഓരോ കാർബൺ ആറ്റവും അടുത്തടുത്തുള്ള മറ്റ് മൂന്ന് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുമായി സഹസംയോജക ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഓരോ ആറ്റത്തിലെയും നാലാമത്തെ സംയോജക ഇലക്ട്രോൺ വ്യത്യസ്ത പാളികൾക്കിടയിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ഇവ സ്വതന്ത്രമായി ചലിക്കുന്നു. ഈ സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകൾ ഗ്രാഫൈറ്റിനെ ഒരു നല്ല വൈദ്യുത ചാലകമാക്കി മാറ്റുന്നു. വ്യത്യസ്ത കാർബൺ പാളികൾ മറ്റൊന്നിനുമേൽ തെന്നി നീങ്ങുന്നതിനാൽ ഗ്രാഫൈറ്റ് ഒരു മൃദുഖരവും നല്ലൊരു ഖര സ്നേഹകവുമാണ്.



ചിത്രം 1.3: വജ്രത്തിന്റെ നെറ്റ്‌വർക്ക് ഘടന



ചിത്രം 1.4: ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെ ഘടന

നാലു തരത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളുടെ സവിശേഷതകൾ പട്ടിക 1.2 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1.2 വ്യത്യസ്ത തരത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾ

ഖരങ്ങളുടെ ഇനം	ഘടക കണികകൾ	ബന്ധനം/ ആകർഷണ ബലങ്ങൾ	ഉദാഹരണങ്ങൾ	ഭൗതിക സ്വഭാവം	വൈദ്യുത ചാലകത	ദ്രവണാങ്കം
(1) തന്മാത്ര ഖരങ്ങൾ (i) അധ്രുവീയ	തന്മാത്രകൾ	പരിക്ഷേപണബലം അല്ലെങ്കിൽ ലണ്ടൻ ബലം	Ar, CCl_4, H_2, I_2, CO_2	മൃദുവായത്	കുചാലകം	വളരെ കുറവ്
(ii) ധ്രുവീയ		ദ്വിധ്രുവ-ദ്വിധ്രുവ പാരസ്പര്യം	HCl, SO_2	മൃദുവായത്	കുചാലകം	കുറവ്
(iii) ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനസ്ഥം		ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം	H_2O (ഐസ്)	ദൃഢമായത്	കുചാലകം	കുറവ്
(2) അയോണിക ഖരങ്ങൾ	അയോണുകൾ	കൂളോംബിക് അല്ലെങ്കിൽ സ്ഥിത വൈദ്യുതാകർഷണം	NaCl, MgO, ZnS, CaF_2	ദൃഢമായത് പക്ഷെ പൊട്ടിപ്പോകുന്നത്	ഖരാവസ്ഥയിൽ കുചാലകവും ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലോ ജലീയലായനിയിലോ സുചാലകവും	ഉയർന്നത്
(3) ലോഹീയ ഖരങ്ങൾ	വികേന്ദ്രീകൃതപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോൺ സാഗരത്തിൽ ചുറ്റപ്പെട്ട ധന അയോണുകൾ	ലോഹീയ ബന്ധനം	Fe, Cu, Ag, Mg	ദൃഢമായത് പക്ഷെ അടിച്ചു പരത്താവുന്നതും വലിച്ചു നീട്ടാവുന്നതും	ഖരാവസ്ഥയിലും ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലും സുചാലകങ്ങൾ	സാമാന്യം ഉയർന്നത്
(4) സഹസംയോജക അല്ലെങ്കിൽ ശൃംഖലാ ഖരങ്ങൾ	ആറ്റങ്ങൾ	സഹസംയോജക ബന്ധനം	SiO_2 (ക്വാർട്സ്), SiC, C (വജ്രം), AlN,	കട്ടിയുള്ളത്	കുചാലകം	വളരെ കൂടുതൽ
			C(ഗ്രാഫൈറ്റ്)	മൃദുവായത്	സുചാലകം (മറ്റുള്ളവയിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തം)	

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

1.6 തന്മാത്രാന്തര ബലത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന ഖരങ്ങളെ വർഗീകരിക്കുക.
പൊട്ടാസ്യം സൾഫേറ്റ്, ടിൻ, ബെൻസീൻ, യൂറിയ, അമോണിയ, ജലം, സിങ്ക് സൾഫൈഡ്, ഗ്രാഫൈറ്റ്, റുബീഡിയം, ആർഗൺ, സിലിക്കൺ കാർബൈഡ്.

1.7 A എന്ന ഖരം വളരെ ദൃഢവും ഖരാവസ്ഥയിലും ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലും വൈദ്യുത രോധിയും, വളരെ ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ ഉരുകുന്നതും ആണ്. ഏതു തരത്തിലുള്ള ഖരമാണ് അത്?

1.8 അയോണിക ഖരങ്ങൾ ഉരുകിയ അവസ്ഥയിൽ വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുന്നു. പക്ഷേ, ഖരാവസ്ഥയിൽ അങ്ങനെ ചെയ്യുന്നില്ല. എന്തുകൊണ്ട്?

1.9 ഏത് തരത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളാണ് ഒരേ സമയം വൈദ്യുത ചാലകങ്ങളായും, അടിച്ചു പരത്താവുന്നവയായും വലിച്ചു നീട്ടാവുന്നവയായും കാണപ്പെടുന്നത്?

1.4 പരൽ ജാലികകളും യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളും (Crystal Lattices and Unit Cells)

ഒരു പ്രതലം ആവരണം ചെയ്യുന്നതിന് ഓട് പതിക്കുമ്പോൾ ആവർത്തനക്രമം ഉണ്ടാകുന്നത് നിങ്ങൾ ശ്രദ്ധിച്ചിട്ടുണ്ടാകും. ഓട് പതിച്ചതിനുശേഷം എല്ലാ ഓടുകളുടെയും ഒരേ സ്ഥാനത്ത് (ഉദാ: ഓടിന്റെ കേന്ദ്രഭാഗത്ത്) ഒരു ബിന്ദു അടയാളപ്പെടുത്തുക, അതിനുശേഷം ഓടുകളെ ഒഴിവാക്കി പരിശോധിച്ചാൽ നമുക്ക് ഒരു കൂട്ടം ബിന്ദുക്കൾ ലഭിക്കും. ഈ ബിന്ദുക്കളുടെ കൂട്ടം ഓടുകൾ അടുക്കിവെച്ച ക്രമരൂപത്തിൽ തന്നെയായിരിക്കും. ഒരു ദ്വിമാനജാലികയിൽ ഘടനായൂണിറ്റുകൾ (ഇവിടെ ഓടുകൾ) ബിന്ദുക്കളിൽ അടുക്കി ഒരു ദ്വിമാനക്രമരൂപം സൃഷ്ടിക്കാം. ഈ ഘടനായൂണിറ്റുകളെ (ഓടുകൾ) അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റ് (motif) എന്നുവിളിക്കുന്നു. അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകളെ ത്രിമാനജാലികയിലെ ബിന്ദുക്കളിൽ വെയ്ക്കുമ്പോൾ ഒരു ക്രമരൂപം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നു. ഒരു പരൽ ഘടനയിൽ അടിസ്ഥാനയൂണിറ്റുകൾ എന്നത് തന്മാത്രകളോ, ആറ്റങ്ങളോ, അയോണുകളോ ആണ്. പരലുകളിലെ അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകളുടെ സ്ഥാനത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന ബിന്ദുക്കളുടെ ക്രമരൂപത്തെയാണ് ത്രിമാനജാലിക (Space lattice) അല്ലെങ്കിൽ ക്രിസ്റ്റൽ ജാലിക എന്നുവിളിക്കുന്നത്. മറ്റൊരുതരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ ത്രിമാന ജാലിക എന്നത് പരൽഘടനയ്ക്കായുള്ള അമൂർത്ത തട്ടുകളുടെ വിന്യാസമാണ്. ത്രിമാനജാലികയിൽ അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകളെ ഒരേ രീതിയിൽ ബിന്ദുക്കളിൽ പ്രതിഷ്ഠിച്ചാൽ നമുക്ക് ഒരു പരൽ ഘടന ലഭിക്കുന്നു. അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകൾ ദ്വിമാന ജാലികയിൽ പ്രതിഷ്ഠിച്ചാൽ ലഭിക്കുന്ന പരികൽപിത ദ്വിമാന പരൽഘടനയേയും ചിത്രം (1.5) ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

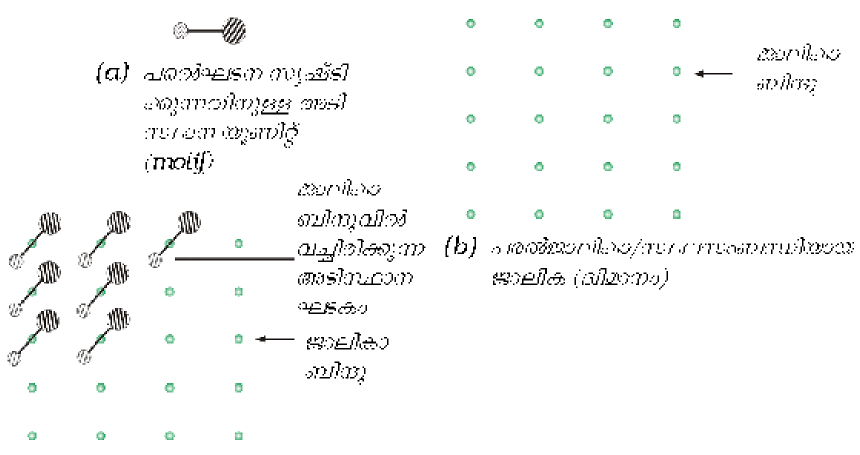


Fig.1.5: (a) അടിസ്ഥാനഘടകം (b) സ്ഥലസംബന്ധിയായ ജാലിക (ദ്വിമാനം) (c) പരികൽപിത ദ്വിമാന പരൽഘടന

ജാലികാബിന്ദുക്കളുടെ സ്ഥലസംബന്ധിയായ ക്രമീകരണം വ്യത്യസ്ത ഇനം ജാലികകളെ സൃഷ്ടിക്കുന്നു. ചിത്രം (1.6) രണ്ട് വ്യത്യസ്ത ജാലികകളിലെ ബിന്ദുക്കളുടെ ക്രമീകരണത്തെ കാണിക്കുന്നു.

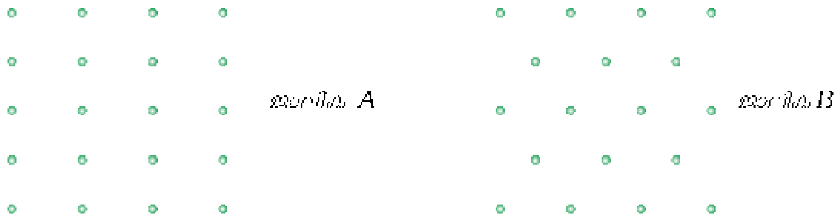


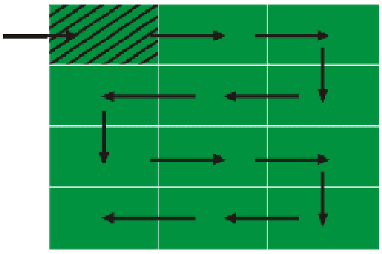
Fig.1.6: രണ്ടു വ്യത്യസ്ത ജാലികകളിൽ ബിന്ദുക്കളുടെ ക്രമീകരണം

പരൽഖരങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ സ്ഥലസംബന്ധിയായ ജാലിക/ത്രിമാനജാലിക എന്നത്, ത്രിമാന തലത്തിലുള്ള ബിന്ദുക്കളുടെ ക്രമീകരണമാണ്. ജാലികാബിന്ദുക്കളിൽ ഘടനാപരമായ അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകളെ കൂട്ടിച്ചേർത്താൽ പരൽഘടന ലഭിക്കുന്നു. ആവർത്തിച്ചുവരുന്ന അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകൾക്ക് പരലിലെ മറ്റുള്ളവയെപോലെതന്നെ ഒരേ ഘടനയും ഒരേ ത്രിമാന ക്രമീകരണവും ഉണ്ടായിരിക്കും. പരലിന്റെ പ്രതലത്തിലൊഴികെ മറ്റ് എല്ലായിടത്തും അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റുകൾ ഒരേ പരിസ്ഥിതിയിലായിരിക്കും. താഴെ പറയുന്നവയാണ് പരൽജാലികയുടെ പ്രത്യേകതകൾ.

(a) ഒരു പരൽ ജാലികയിലെ ഓരോ ബിന്ദുവിനെയും ജാലികാബിന്ദു അഥവാ ജാലികാസ്ഥാനം എന്നുവിളിക്കുന്നു.

(b) ഒരു പരൽ ജാലികയിലെ ഓരോ ബിന്ദുവും ഒരു ഘടക കണികയെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. ഈ കണിക ഒരു ആറ്റമോ തന്മാത്രയോ (ആറ്റങ്ങളുടെ കൂട്ടം) അയോണോ ആകാം.

(c) ജാലികാബിന്ദുക്കൾ നേർരേഖാവഴി യോജിപ്പിച്ചാൽ ആ ജാലികയുടെ ജ്യാമിതി ലഭിക്കുന്നു.



ചിത്രം.1.7: *ചതുരങ്ങളെ അവയുടെ വശങ്ങളുടെ ദിശയിൽ നീക്കി കൊണ്ട് ഒരു പരികല്പിത ദ്വിമാന പരൽഘടന നിർമിക്കുന്ന രീതി*

ഒരു പരലിനെ പൂർണമായി വ്യക്തമാക്കുന്നതിന് ത്രിമാന ജാലികയിലെ ഒരു ചെറിയ ഭാഗം മാത്രമെ നമുക്ക് ആവശ്യമായി വരുന്നുള്ളു. ഈ ചെറിയ ഭാഗത്തെ യൂണിറ്റ് സെൽ എന്നു പറയുന്നു. ഒരാൾക്ക് വ്യത്യസ്ത തരത്തിൽ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളെ പരിഗണിക്കാം. സാധാരണയായി ലംബവശങ്ങൾക്ക് ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ നീളമുള്ള ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിനെ തിരഞ്ഞെടുക്കുന്നു. ത്രിമാനതലത്തിൽ അത്തരം സെല്ലുകളുടെ തിരശ്ചീനസ്ഥാനമാറ്റം വഴി പൂർണമായ പരൽ നിർമിക്കുകയും ചെയ്യാം. ഒരു പൂർണമായ പരൽ ഘടന സൃഷ്ടിക്കുന്നതിനായി ഒരു ദ്വിമാന ജാലികയിലെ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ ചലനം, ചിത്ര (1.7) ത്തിലൂടെ വ്യക്തമാകും. യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾക്കിടയിൽ യാതൊരു സ്ഥലവും ഒഴിവില്ലാതെ ജാലികയെ പൂർണമായി നിറയ്ക്കുന്നതിന്, യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾക്ക് നിശ്ചിത ആകൃതിയുണ്ടായിരിക്കും.

നീളം 'a' യും വീതി 'b' യും വക്കുകൾക്കിടയിലുള്ള കോൺ 'γ' ഉം ആയിട്ടുള്ള ഒരു സാമാന്തരികത്തെയാണ് ദ്വിമാനതലത്തിൽ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലായി പരിഗണിക്കുന്നത്. ദ്വിമാനതലത്തിൽ സാധ്യമാകുന്ന യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളെ ചിത്രം (1.8) ൽ കാണാം.

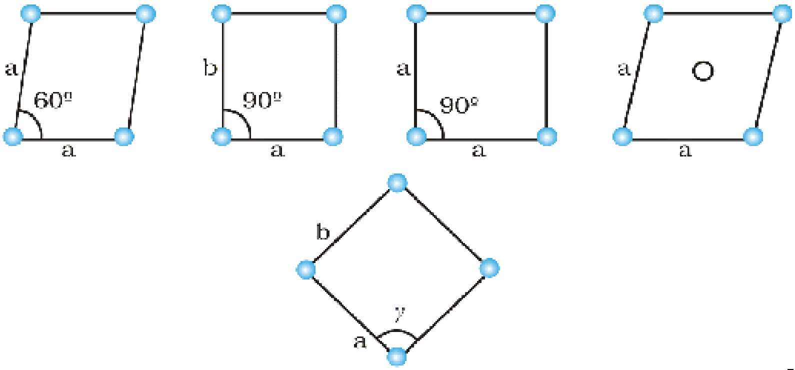
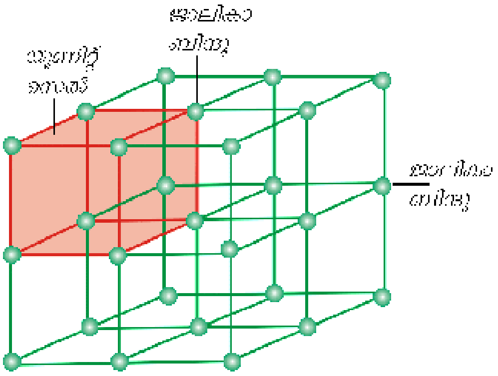
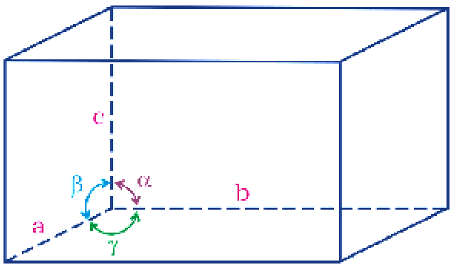


Fig.1.8: *ദ്വിമാനതലത്തിൽ സാധ്യമാകുന്ന യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ*



ചിത്രം. *1.9: ഒരു പരൽ ജാലികയുടെ ത്രിമാന ക്യൂബിക് ഘടനയുടെ ഒരു ഭാഗവും അതിന്റെ യൂണിറ്റ് സെല്ലും*

ത്രിമാന പരൽജാലികയുടെ ഒരു ഭാഗവും അതിലെ യൂണിറ്റ് സെല്ലും ചിത്രത്തി (1.9) ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം. *1.10: ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സവിശേഷതകളുടെ ചിത്രീകരണം*

ത്രിമാനതലത്തിൽ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ പ്രത്യേകതകളാണ്.

1. മൂന്ന് വക്കുകളിൽ അവയുടെ അളവ് a, b, c എന്നിവയാണ്, ഈ വക്കുകൾ പരസ്പരം ലംബമോ അല്ലാതിരിക്കുകയോ ആവാം.
2. വക്കുകൾക്കിടയിലുള്ള കോണുകൾ α ('b' യ്ക്കും 'c' യ്ക്കും ഇടയിൽ), β ('a' യ്ക്കും 'c' യ്ക്കും ഇടയിൽ) γ ('a' യ്ക്കും 'b' യ്ക്കും ഇടയിൽ) എന്നിവയാണ്. അതായത് ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിനെ തിരിച്ചറിയുന്നത് ആറ് അളവുകളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ് a, b, c യും α, β, γ യും. ഒരു മാതൃകായൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സവിശേഷതകൾ ചിത്രം (1.10) ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

1.4.1 ആദിമവും കേന്ദ്രീകൃതവുമായ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ (Primitive and Centred Unit Cells)

സാമാന്യമായി യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളെ രണ്ടായി തരംതിരിക്കാം, ആദിമം എന്നും കേന്ദ്രീകൃതം എന്നും.

a. ആദിമ യൂണിറ്റ് സെൽ (primitive unit cell)

ഘടകകണങ്ങൾ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ മൂലകളിൽ മാത്രം കാണപ്പെടുന്നെങ്കിൽ അതിനെ ആദിമ യൂണിറ്റ് സെൽ എന്ന് പറയുന്നു.

b. കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ (Centred unit cell)

ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഘടക കണങ്ങൾ മൂലകളിൽ മാത്രമല്ലാതെ മറ്റ് സ്ഥലങ്ങളിലും കൂടി കാണപ്പെടുകയാണെങ്കിൽ അതിനെ കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ എന്ന് പറയുന്നു. കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ മൂന്ന് തരത്തിൽ ഉണ്ട്.

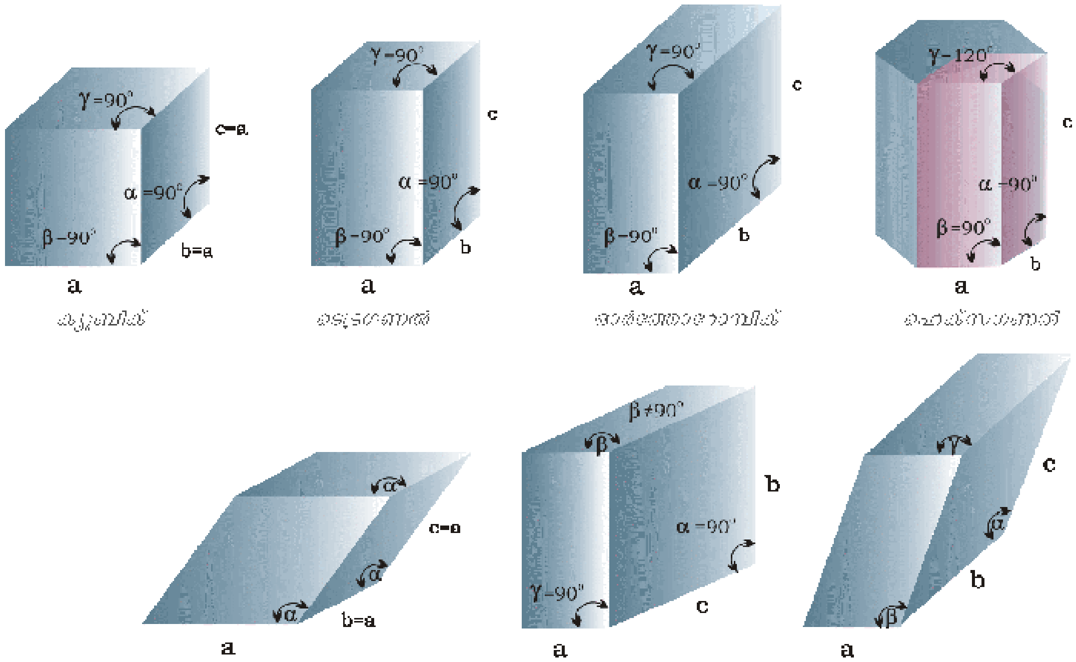
i. *അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ (body centred unit cells):* ഇത്തരം യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിൽ മൂലകളിൽ കാണപ്പെടുന്ന കണികകളെ കൂടാതെ ഒരു കണിക (ആറ്റം, തന്മാത്ര, അയോൺ) അതിന്റെ അന്തർ കേന്ദ്രത്തിലും കാണപ്പെടുന്നു.

ii. *മുഖ കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ (face centred unit cells):* ഇത്തരം യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിൽ മൂലകളിലെ കണങ്ങളെ കൂടാതെ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ ഓരോ മുഖമധ്യത്തിലും ഓരോ കണിക കാണപ്പെടുന്നു.

iii. *അഗ്ര കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ (end centred unit cells):* ഇത്തരം യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിൽ മൂലകളിലെ കണങ്ങളെ കൂടാതെ ഓരോ കണങ്ങൾ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ ഏതെങ്കിലും രണ്ട് എതിർ മുഖങ്ങളുടെ മധ്യത്തിലും കാണപ്പെടുന്നു.

വ്യത്യസ്ത ഇനം പരലുകളുടെ പരിശോധനയിൽനിന്ന് എത്തിയ നിഗമനപ്രകാരം, എല്ലാ പരലുകളും ഏഴ് ക്രമീകൃതരൂപങ്ങളുടെ അനുരൂപമാണെന്നാണ്. ഈ അടിസ്ഥാന ക്രമീകൃത (*Regular*) രൂപങ്ങളെ ഏഴ് പരൽ വ്യൂഹങ്ങൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഏത് വ്യൂഹത്തിലാണ് ഒരു പരൽ ഉൾപ്പെടുന്നത് എന്ന് തീരുമാനിക്കുന്നത്, വശങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള കോണിനെ അളന്നും കൂടാതെ ആ ആകൃതിയുടെ അടിസ്ഥാന ഗുണങ്ങളെ വിശദമാക്കാൻ എത്ര അക്ഷങ്ങൾ വേണം എന്നതിൽ നിന്നുമാണ്.

ഈ ഏഴ് പരൽവ്യൂഹങ്ങളാണ് ചിത്രം 1.11 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്.



ചിത്രം 1.11 ഏഴ് പരൽവ്യൂഹങ്ങൾ

പ്രധാനമായും 14 ത്രിമാന ജാലികകളാണ് ഉള്ളത് എന്ന് ഫ്രഞ്ച് ഗണിതശാസ്ത്രജ്ഞനായ ബ്രവൈസ് തെളിയിച്ചു. ഇവയെ ബ്രവൈസ് ജാലികകൾ എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഈ ലാറ്റിസുകളുടെ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന പട്ടികയിൽ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.

അവയുടെ ആദിമ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെയും അതിൽനിന്നു രൂപപ്പെടാവുന്ന കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെയും സവിശേഷതകൾ താഴെ പട്ടികപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. (പട്ടിക 1.3)

പട്ടിക 1.3 ഏഴ് ആദിമ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളും അവയുടെ വ്യത്യസ്തതരത്തിലുള്ള കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളും

പരൽ വ്യൂഹം	സാധ്യമായ ഘടനകൾ	അക്ഷങ്ങളിലെ ദൂരം അല്ലെങ്കിൽ വക്കുകളുടെ നീളം	അക്ഷങ്ങളുടെ കോൺ	ഉദാഹരണങ്ങൾ
ക്യൂബിക്	ആദിമം അന്തർകേന്ദ്രീകൃതം മുഖകേന്ദ്രീകൃതം	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	NaCl, സിങ്ക് ബ്ലെൻഡ്, Cu
ടെട്രഗണൽ	ആദിമം അന്തർകേന്ദ്രീകൃതം	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	വെളുത്ത ടിൻ, SnO_2, TiO_2, $CaSO_4$
ഓർത്തോ റോംബിക്	ആദിമം അന്തർകേന്ദ്രീകൃതം മുഖകേന്ദ്രീകൃതം അഗ്രകേന്ദ്രീകൃതം	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	റോംബിക് സൾഫർ, KNO_3, $BaSO_4$
മോണോക്ലിനിക്	ആദിമം അഗ്രകേന്ദ്രീകൃതം	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$	മോണോക്ലിനിക് സൾഫർ $Na_2SO_4 . 10H_2O$
റോംബോഹീഡ്രൽ അല്ലെങ്കിൽ ട്രൈഗണൽ	ആദിമം	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	കാൽസൈറ്റ് ($CaCO_3$) സിന്നബാർ (HgS)
ഹെക്സഗണൽ	ആദിമം	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90° \gamma = 120°$	ഗ്രാഫൈറ്റ്, ZnO, CdS
ട്രൈക്ലിനിക്	ആദിമം	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 . 5H_2O$, H_3BO_3

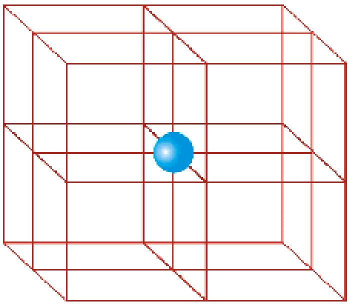
1.5 ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം

ഓരോ പരൽ ജാലികയും ഉണ്ടാക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നത് അനേകം യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളാലാണ് എന്നും ഓരോ ജാലികാ ബിന്ദുവിലും ഓരോ ഘടക കണം (ആറ്റം, തന്മാത്ര, അയോൺ) ഉണ്ട് എന്നും നമുക്കറിയാം. ഇനി ഓരോ ഘടക കണത്തിന്റെയും എത്ര ഭാഗമാണ് ഒരു പ്രത്യേക യൂണിറ്റ് സെല്ലിന് ലഭിക്കുന്നത് എന്ന് കണ്ടുപിടിക്കാം.

മൂന്ന് തരത്തിലുള്ള ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ നമുക്ക് പരിശോധിക്കാം. എളുപ്പത്തിന് വേണ്ടി ഘടക കണങ്ങൾ ആറ്റങ്ങൾ ആണ് എന്ന് സങ്കല്പിക്കാം.

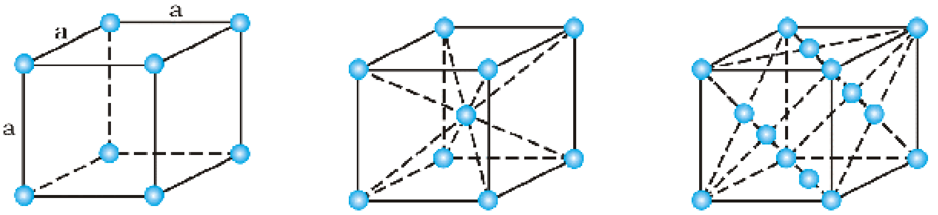
1.5.1 ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ (Primitive Cubic Unit Cell)

ഇത്തരം യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിൽ മൂലകളിൽ മാത്രമാണ് ആറ്റങ്ങൾ ഉള്ളത്. ചിത്രം 1.12 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഒരു മൂലയിലെ ഓരോ ആറ്റവും അടുത്തുള്ള എട്ടു യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുമായി പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അവയിൽ നാല് യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ അതേ പാളിയിലും, നാലെണ്ണം മുകളിൽ അല്ലെങ്കിൽ താഴത്തെ പാളിയിലും കാണപ്പെടുന്നു. അതിനാൽ ഒരാറ്റത്തിന്റെ (തന്മാത്രയുടെ/ അയോണിന്റെ) $\frac{1}{8}$ ഭാഗം മാത്രമേ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന് യഥാർഥത്തിൽ ലഭിക്കുന്നുള്ളൂ. ചിത്രം 1.13 ൽ ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ മൂന്ന് തരത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ചിത്രം 1.13 a യിൽ കണങ്ങളുടെ കേന്ദ്ര ഭാഗം മാത്രമേ കാണിച്ചിട്ടുള്ളൂ,



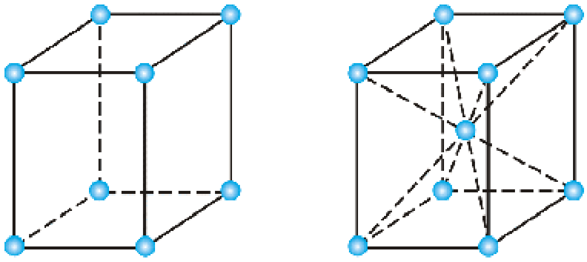
ചിത്രം 1.12: ഒരു ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഓരോ ആറ്റവും 8 യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിലായി പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

14 തരം ബ്രവൈസ് ജാലികകളുടെ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ



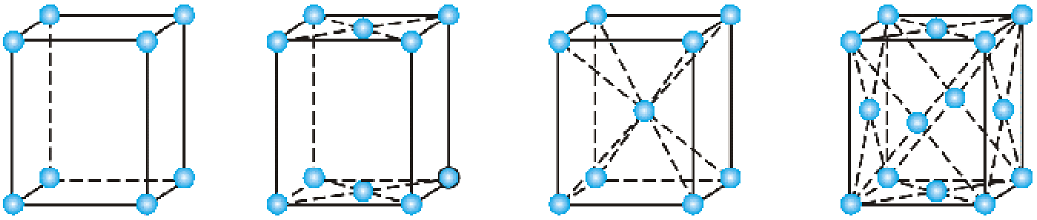
ആദിമ (ലളിതം) | അന്തർകേന്ദ്രീകൃതം | മുഖകേന്ദ്രീകൃതം

മൂന്ന് ക്യൂബിക് ജാലികകൾ. എല്ലാ വശങ്ങളും തുല്യനീളം ഉള്ളവ
അവയ്ക്കിടയിലുള്ള കോണുകൾ എല്ലാം 90°



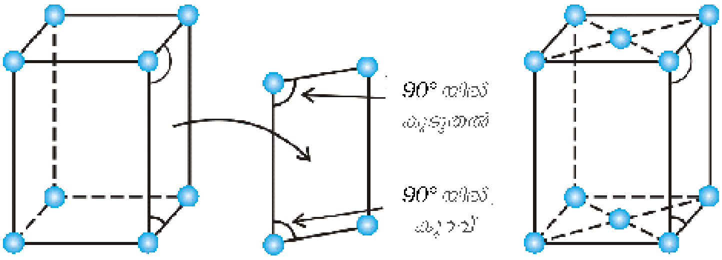
ആദിമ | അന്തർകേന്ദ്രീകൃതം

രണ്ട് ടെട്രാഗോണൽ ജാലികകൾ: ഒരു വശത്തിന്റെ നീളം മറ്റുള്ളവയിൽനിന്ന് വ്യത്യസ്തം.
രണ്ട് വശങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള കോണുകൾ എല്ലാം 90°.



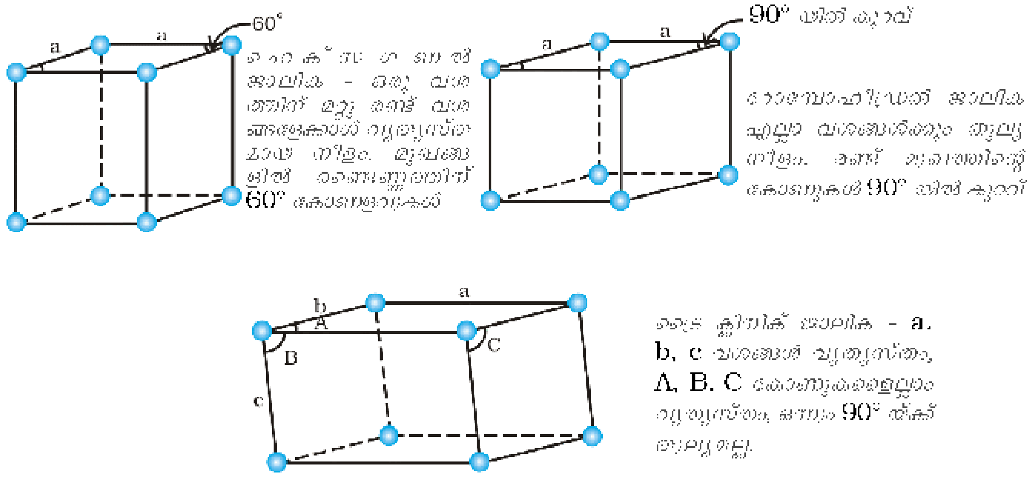
ആദിമ | അന്ത്യകേന്ദ്രീകൃതം | അന്തർകേന്ദ്രീകൃതം | മുഖകേന്ദ്രീകൃതം

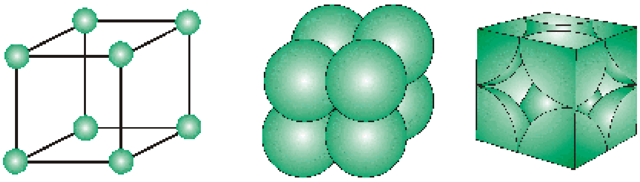
നാല് ഓർത്തോറോംബിക് ജാലികകൾ: ഫലകങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള കോണുകൾ 90°.
വശങ്ങൾ എല്ലാം വ്യത്യസ്തം.



ആദിമ | അന്ത്യകേന്ദ്രീകൃതം

രണ്ടു മോണോക്ലിനിക് ജാലികകൾ: വശങ്ങൾ വ്യത്യസ്തം. രണ്ടു ഫലകങ്ങൾക്കിടയിലെ
കോണുകൾ 90° അല്ല.





(a) (b) (c)

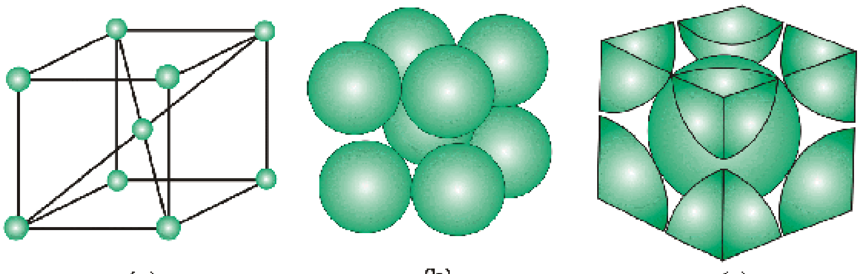
ചിത്രം **1.13:** ഒരു ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ *(a)* തുറന്ന ഘടന *(b)* ത്രിമാന പൂരണ ഘടന *(c)* ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഉൾപ്പെടുന്ന യഥാർഥ ആറ്റ ഭാഗങ്ങൾ

അതിന്റെ യഥാർഥ വലിപ്പം കാണിച്ചിട്ടില്ല. അത്തരം ഘടനകളെ തുറന്ന ഘടനകൾ (open structures) എന്ന് പറയുന്നു. ഇതിൽ ക്രമീകരണം എളുപ്പത്തിലും വ്യക്തമായും മനസ്സിലാക്കാം. ചിത്രം 1.13 b യിൽ ത്രിമാന പൂരണ മാതൃകയാണ് (space filling model) കാണിച്ചിട്ടുള്ളത്. ഇതിൽ കണികകളുടെ യഥാർഥ വലിപ്പം ആണ് കാണിച്ചിട്ടുള്ളത്. ചിത്രം 1.13 c യിൽ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഉൾപ്പെടുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ യഥാർഥ ഭാഗങ്ങൾ മാത്രം കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

പൊതുവെ ഓരോ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിലും മൂലകളിലായി 8 ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടെങ്കിലും, ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഉള്ള ആകെ ആറ്റങ്ങൾ = $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ആറ്റം

1.5.2 അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ (Body Centred Cubic Unit Cell)

ഈ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിൽ (bcc) ഓരോ മൂലയിലും ഉള്ള ആറ്റത്തോടൊപ്പം സെല്ലിന്റെ അന്തർകേന്ദ്രത്തിലും ഒരു ആറ്റം കാണപ്പെടുന്നു. ചിത്രം 1.14 a യിൽ തുറന്ന ഘടനയും b യിൽ ത്രിമാന പൂരണ മാതൃകയും c യിൽ യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ കാണപ്പെടുന്ന യഥാർഥ ആറ്റ ഭാഗങ്ങളും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ അന്തർഭാഗത്തു കാണപ്പെടുന്ന ആറ്റം അതേ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന് മാത്രം അവകാശപ്പെട്ടതാണ്. അതുകൊണ്ടു അന്തർകേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ,



(a) (b) (c)

ചിത്രം **1.14:** ഒരു അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ *(a)* തുറന്ന ഘടന *(b)* ത്രിമാന പൂരണ മാതൃക *(c)* ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഉൾപ്പെടുന്ന യഥാർഥ ആറ്റ ഭാഗങ്ങൾ

(i) മൂലകളിലെ 8 ആറ്റങ്ങൾ × $\frac{1}{8}$ ആറ്റം/യൂണിറ്റ് സെൽ $= 8 \times \frac{1}{8}$ = 1 ആറ്റം

(ii) ഒരു അന്തരകേന്ദ്രീകൃത ആറ്റം = 1 × 1 = 1 ആറ്റം

അതുകൊണ്ടു ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ മൊത്തം ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം = 2 ആറ്റം

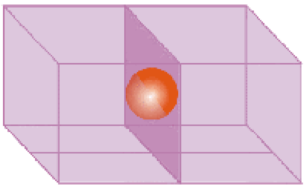
1.5.3 മുഖ കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ (Face Centred Cubic Unit Cell)

ഇത്തരം യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിൽ (fcc) എല്ലാ മൂലകളിലും കൂടാതെ ക്യൂബുകളുടെ എല്ലാ മുഖങ്ങളുടെയും മധ്യത്തിലും ആറ്റങ്ങൾ കാണപ്പെടുന്നു. ചിത്രം 1.15 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ മുഖമധ്യത്തിൽ ഇരിക്കുന്ന ഒരാറ്റം അടുത്തടുത്ത രണ്ടു യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ പങ്കുവയ്ക്കുകയും ഓരോ ആറ്റത്തിന്റെയും പകുതി ഭാഗം ഓരോ യൂണിറ്റ് സെല്ലിനും ലഭിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ചിത്രം 1.16 a യിൽ തുറന്ന ഘടനയും b യിൽ ത്രിമാന അപൂരണ മാതൃകയും c യിൽ യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഉൾപ്പെടുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ/ യഥാർഥ ഭാഗങ്ങളും ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ടു ഒരു ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ,

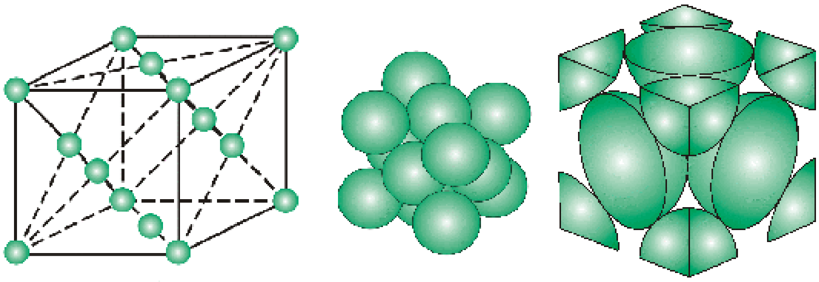
(i) മൂലകളിലെ 8 ആറ്റങ്ങൾ × $\frac{1}{8}$ ആറ്റം/യൂണിറ്റ് സെൽ $= 8 \times \frac{1}{8}$ = 1 ആറ്റം

(ii) 6 മുഖ മധ്യത്തിലെ ആറ്റങ്ങൾ × $\frac{1}{2}$ ആറ്റം/യൂണിറ്റ് സെൽ $= 6 \times \frac{1}{2}$ = 3 ആറ്റങ്ങൾ

∴ യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ മൊത്തം ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം = 4 ആറ്റങ്ങൾ



ചിത്രം **1.15:** മുഖ മധ്യത്തിലെ ഒരാറ്റം രണ്ടു യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളിലായി പങ്കുവയ്ക്കുന്നു.



(a) (b) (b)

ചിത്രം **1.16:** ഒരു മുഖ കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ **(a)** തുറന്ന ഘടന **(b)** ത്രിമാന പൂരണ മാതൃക **(c)** യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഉൾപ്പെടുന്ന യഥാർഥ ആറ്റ ഭാഗങ്ങൾ.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

1.10 ജാലികാ ബിന്ദുവിന്റെ പ്രാധാന്യം വിശദമാക്കുക.

1.11 ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സവിശേഷത വ്യക്തമാക്കുന്ന അളവുകളുടെ പേരുകൾ പറയുക.

1.12 താഴെ പറയുന്നവ വിവേചിക്കുക

i. ഹെക്സഗണൽ യൂണിറ്റ് സെല്ലും മോണോക്ലിനിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലും

ii. ഫലക കേന്ദ്രീകൃതവും അഗ്ര കേന്ദ്രീകൃതവും ആയ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ

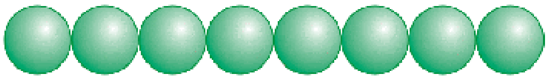
1.13 ഒരു ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ മൂലയിലും, അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്തും ഉള്ള ഓരോ ആറ്റത്തിന്റെയും എത്രഭാഗമാണ് തൊട്ടടുത്തുള്ള ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന് ലഭിക്കുക?

1.6 നിബിഡ സങ്കലിത ഘടനകൾ (Close Packed Structures)

ഖരവസ്തുക്കളിലെ കണികകൾ വളരെക്കുറച്ചു മാത്രം ശൂന്യസ്ഥലം അവശേഷിപ്പിച്ചുകൊണ്ട് നിബിഡ സങ്കലിതമായാണ് (close packed) സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നത്. ഘടക കണികകളെ ഒരേ വലിപ്പമുള്ള ദൃഢ ഗോളങ്ങളായി സങ്കല്പിച്ചുകൊണ്ടു ഖര വസ്തുക്കളുടെ ഒരു ത്രിമാനതല ഘടന മൂന്ന് ഘട്ടങ്ങളിലായി നമുക്ക് നിർമിക്കാം.

a. ഏകമാനതല നിബിഡസങ്കലിത ഘടന (close packing in one dimension)

ഒരു തരത്തിൽ മാത്രമേ നമുക്ക് ഏകമാന തലത്തിൽ ഗോളങ്ങളെ ക്രമീകരിക്കാൻ സാധിക്കൂ. ചിത്രം 1.17 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ അത് ഒരു നിരയിൽ പരസ്പരം ഒന്നിനോടൊന്ന് ചേർത്തുവച്ചാണ്.



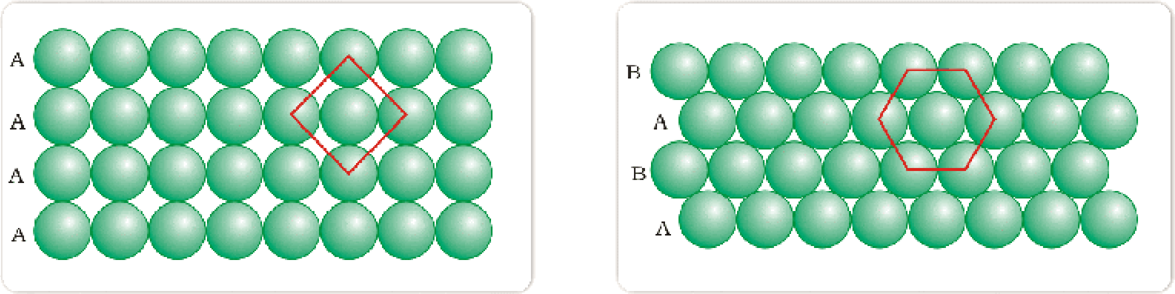
ചിത്രം 1.17 ഗോളങ്ങളുടെ ഏകമാന തല നിബിഡ സങ്കലിതം.

ഈ ക്രമീകരണത്തിൽ ഓരോ ഗോളവും തൊട്ടടുത്ത രണ്ടു ഗോളങ്ങളുമായി സമ്പർക്കത്തിലാണ്. ഒരു ഗോളം തൊട്ടടുത്ത എത്ര ഗോളങ്ങളുമായി സമ്പർക്കത്തിലാണ് എന്നുള്ളത് അതിന്റെ ഉപസംയോജക സംഖ്യയെ (coordination number) സൂചിപ്പിക്കുന്നു. അങ്ങനെയെങ്കിൽ ഏകമാനതല നിബിഡ സങ്കലിതത്തിൽ ഉപസംയോജക സംഖ്യ 2 ആണ്.

b. ദ്വിമാനതല നിബിഡസങ്കലിതം (close packing in two dimensions)

ഏകമാനതല നിബിഡസങ്കലിത ഗോളങ്ങളുടെ നിരയെ ചേർത്തുവച്ചാൽ ദ്വിമാന തല നിബിഡസങ്കലിത ക്രമീകരണം ഉണ്ടാക്കാം. ഇത് രണ്ടു രീതിയിൽ ചെയ്യാം.

i. രണ്ടാം നിര ഗോളങ്ങളെ ഒന്നാം നിര ഗോളങ്ങളുടെ നേരെ മുകളിൽ വയ്ക്കാം. രണ്ടു നിരയിലെയും ഗോളങ്ങൾ പരസ്പരം ലംബമായും തിരശ്ചീനമായും നേർരേഖയിലായിരിക്കും. ആദ്യ നിര ഗോളങ്ങളെ നമ്മൾ A നിര എന്ന് വിളിച്ചാൽ, അതേപോലെയുള്ള രണ്ടാം നിരയെയും നമുക്ക് A എന്ന് വിളിക്കാം. ഇത്തരം കൂടുതൽ നിരകളെ ചേർത്തുവച്ചാൽ ലഭിക്കുന്ന ക്രമീകരണത്തെ AAA...... ക്രമീകരണം എന്ന് വിളിക്കാം (ചിത്രം 1.18 a).



(a) (b)

ചിത്രം 1.18 (a) ദ്വിമാന തലത്തിലെ സമചതുര നിബിഡസങ്കലിതം
(b) ദ്വിമാനതലത്തിലെ ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിതം

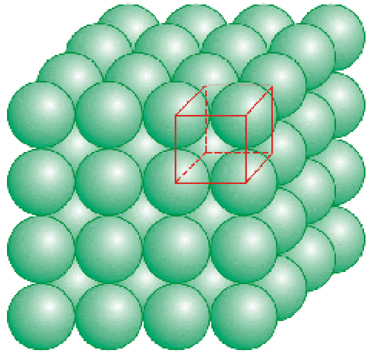
ഈ ക്രമീകരണത്തിൽ ഓരോ ഗോളവും തൊട്ടടുത്തുള്ള മറ്റു നാല് ഗോളങ്ങളുമായി സമ്പർക്കത്തിലായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു ദ്വിമാന തലത്തിൽ ഉപസംയോജക സംഖ്യ 4 ആയിരിക്കും. അതുപോലെതന്നെ ഈ നാലു ഗോളങ്ങളുടെ കേന്ദ്രങ്ങൾ തമ്മിൽ നേർരേഖകൾ കൊണ്ട് യോജിപ്പിച്ചാൽ ഒരു സമചതുരം ലഭിക്കും. അതിനാൽ ഈ സങ്കലിതത്തെ (packing) ദ്വിമാന തലത്തിലെ സമചതുര നിബിഡസങ്കലിതം എന്ന് പറയും. (square close packing in two dimensions)

ii. രണ്ടാം നിര ഗോളങ്ങളെ ഒന്നാം നിര ഗോളങ്ങളുടെ നിമ്നതാ ഭാഗങ്ങളിൽ ക്രമീകരിക്കാം. ആദ്യ നിരയിലെ ഗോളങ്ങളുടെ നിരയെ A എന്ന് വിളിക്കാമെങ്കിൽ, രണ്ടാം നിര ഗോളങ്ങളെ B എന്ന് വിളിക്കാം. മൂന്നാം നിര ഗോളങ്ങളെ അന്തരിതരൂപത്തിൽ ക്രമീകരിക്കുകയാണെങ്കിൽ അത് ഒന്നാം നിരയിലെ ഗോളങ്ങൾക്കു സമാനമായിരിക്കുകയും, ഈ നിരയെയും A എന്ന് സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യാം. ഇതുപോലെ അന്തരിതരൂപത്തിൽ ക്രമീകരിക്കുന്ന നാലാം നിര ഗോളങ്ങൾ രണ്ടാം നിരയ്ക്ക് സമാനമായിരിക്കുകയും ആ നിരയെ B എന്ന് സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യാം. അതിനാൽ ഈ ക്രമീകരണത്തെ ABABAB...... ക്രമീക

രണം എന്ന് വിളിക്കാം. ഈ ക്രമീകരണത്തിൽ വളരെക്കുറച്ചു ശൂന്യ സ്ഥലം മാത്രമേ അവശേഷിക്കുന്നുള്ളു എന്നതിനാൽ ഇത് സമചതുര നിബിഡസങ്കലിതത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ ക്ഷമതയുള്ളതാണ്. ഓരോ ഗോളവും തൊട്ടടുത്ത 6 ഗോളങ്ങളുമായി സമ്പർക്കത്തിലായതിനാൽ ഉപസംയോജക സംഖ്യ 6 ആയിരിക്കും. 6 ഗോളങ്ങളുടെയും കേന്ദ്രങ്ങൾ ഒരു ഷഡ്ഭുജത്തിന്റെ മൂലകളിൽ ആയതിനാൽ (ചിത്രം 1.18 b) ഈ ക്രമീകരണത്തിനെ ദ്വിമാനതല ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിതം (hexagonal close packing in two dimension) എന്ന് പറയുന്നു. ചിത്രം 1.18 b യിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ, ഈ പാളിയിൽ ചില ശൂന്യ സ്ഥലങ്ങൾ കാണാൻ സാധിക്കും. ഇവയ്ക്ക് ത്രികോണ രൂപമാണ് ഉള്ളത്. രണ്ടു തരത്തിലുള്ള ത്രികോണ ശൂന്യ സ്ഥലങ്ങൾ കാണാൻ സാധിക്കും. ഒരു നിരയിൽ ശീർഷകം മുകളിലേക്കും അടുത്ത നിരയിൽ ശീർഷകം താഴേക്കും ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

c. *ത്രിമാന തല നിബിഡ സങ്കലിതം (close packing in three dimensions)*

എല്ലാ യഥാർഥ ഘടനകളും ത്രിമാനതല ഘടനകളാണ്. ദ്വിമാനതല ഘടനകളെ ഒന്നിന് മുകളിൽ ചേർത്തുവച്ചാണ് ഇവ ഉണ്ടാക്കുന്നത്. കഴിഞ്ഞ ഭാഗത്തു നമ്മൾ ചർച്ച ചെയ്തത് രണ്ടു തരത്തിലുള്ള ദ്വിമാനനിബിഡസങ്കലിതങ്ങളാണ്. സമചതുര നിബിഡസങ്കലിതവും ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിതവും. ഇവയിൽ നിന്ന് ഏതൊക്കെ തരത്തിലുള്ള ത്രിമാനതല ഘടനകൾ ലഭിക്കുമെന്ന് നോക്കാം.



ചിത്രം 1.19 AAA ..... എന്ന ക്രമീകരണത്തിൽ [illegible] ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് ജാലിക

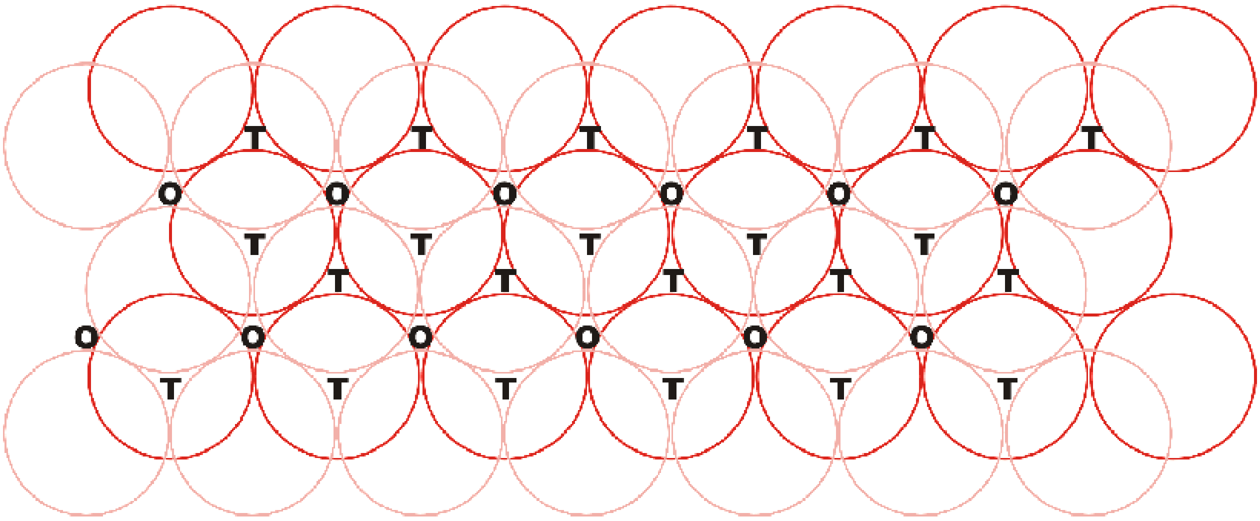
i. *ദ്വിമാനതല സമചതുര നിബിഡസങ്കലിതത്തിൽ നിന്ന് ത്രിമാനതല നിബിഡസങ്കലിതം:* ദ്വിമാനതല സമചതുര നിബിഡസങ്കലിത പാളി ഒന്നിന് മുകളിൽ ഒന്നായി വയ്ക്കുമ്പോൾ ഗോളങ്ങളുടെ നിരകൾ ഒന്നിന് സമീപം മറ്റൊന്ന് വച്ച അതെ നിയമം തന്നെയാണ് പിന്തുടരേണ്ടത്. രണ്ടാം നിര പാളി ഒന്നാം നിര പാളിയുടെ നേരെ മുകളിൽ ആണ് വയ്ക്കുന്നത്. ചിത്രം 1.19 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത് പോലെ ഗോളങ്ങൾ ലംബമായും തിരശ്ചീനമായും നേർരേഖയിൽ വരുന്നു. തുടർച്ചയായി പാളികൾ ഒന്നിന് മുകളിൽ ഒന്നായി വയ്ക്കുകയും ആദ്യ പാളിയെ A എന്ന് സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്താൽ, ഈ ക്രമീകരണം AAA ..... എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നു. ഇത്തരം ജാലികയെ സിംപിൾ ക്യൂബിക് ജാലിക എന്നും ഇതിന്റെ യൂണിറ്റ് സെല്ലിനെ ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ എന്നും വിളിക്കുന്നു. (ചിത്രം 1.19 കാണുക).

ii *ദ്വിമാനതല ഷഡ്ഭുജനിബിഡസങ്കലിതത്തിൽ നിന്ന് ത്രിമാനതല നിബിഡസങ്കലിതം:*

ദ്വിമാനതല പാളികൾ ഒന്നിന് മുകളിൽ ഒന്നായി വച്ച് ത്രിമാനതല നിബിഡസങ്കലിതങ്ങൾ നിർമിക്കാം.

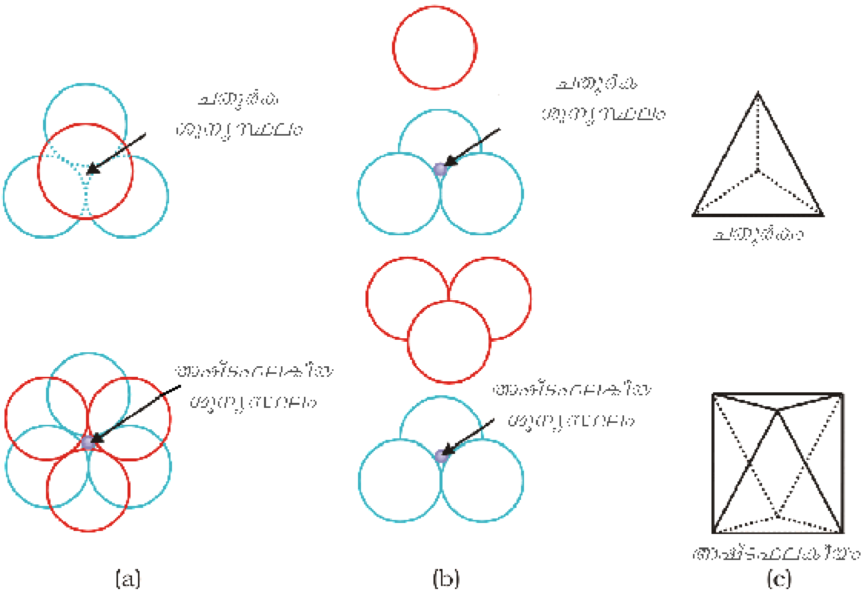
a. *രണ്ടാം പാളി ഒന്നാം പാളിക്ക് മുകളിൽ വയ്ക്കൽ. (placing second layer over the first layer)*

A എന്ന ഒരു ദ്വിമാനതല ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിത പാളിക്കു മുകളിൽ അതുപോലെയുള്ള മറ്റൊരു പാളി അതിലെ ഗോളങ്ങൾ ഒന്നാം നിര ഗോളങ്ങളുടെ നിമ്ന ഭാഗത്തു വരത്തക്കവിധം വയ്ക്കുക. രണ്ടാം പാളി ഒന്നാമത്തേതിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമായതിനാൽ ഇതിനെ B എന്ന് വിളിക്കാം. ചിത്രം 1.20 നോക്കിയാൽ മനസ്സിലാകുന്നത് ആദ്യ പാളിയിലെ എല്ലാ ത്രികോണ ശൂന്യങ്ങളും രണ്ടാം പാളിയിലെ ഗോളങ്ങളാൽ മൂടപ്പെട്ടിട്ടില്ല എന്നുള്ളതാണ്. എവിടെയൊക്കെ രണ്ടാം പാളിയിലെ ഗോളങ്ങൾ ആദ്യപാളിയിലെ ഗോളങ്ങളുടെ ശൂന്യസ്ഥലത്തിനു മുകളിൽ വരുന്നുവോ (നേരെ തിരിച്ചും)



ചിത്രം **1.20:** *ഗോളങ്ങൾ രണ്ടു പാളികളിൽ നിബിഡസങ്കലിതത്തിൽ വച്ചിരിക്കുന്നതും അവയിൽ രൂപപ്പെടുന്ന ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളും T = ടെട്രാഹീഡ്രൽ ശൂന്യസ്ഥലം ; O = അഷ്ടകീയ ശൂന്യസ്ഥലം*

അവിടെയെല്ലാം ഒരു ചതുർക (tetrahedral) ശൂന്യസ്ഥലം രൂപപ്പെടുന്നു. ഇവയെ ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലം (tetrahedral void) എന്ന് വിളിക്കുന്നതിന് കാരണം ഈ നാലു ഗോളങ്ങളുടെ കേന്ദ്രങ്ങൾ നേർരേഖകളാൽ യോജിപ്പിക്കുമ്പോൾ ഒരു ചതുർകം (tetrahedron) രൂപപ്പെടുന്നതാണ്. ചിത്രം 1.20 ൽ ഇവയെ T എന്ന് അടയാളപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. ചിത്രം 1.21 ൽ അത്തരം ഒരു ശൂന്യ സ്ഥലം പ്രത്യേകം കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം **1.21:** *ചതുർകം, അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ*
(a) മുകളിൽ നിന്നുള്ള കാഴ്ച
(b) വിഘടിതസമന്വയത്തിൽ ഒരു ഗോളത്തിനുള്ള കാഴ്ച
(c) ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെ ജ്യാമിതീയ രൂപം

മറ്റു സ്ഥലങ്ങളിൽ രണ്ടാമത്തെ പാളിയിലെ ത്രികോണ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ ഒന്നാം പാളിയിലെ ത്രികോണശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾക്ക് മുകളിൽ ആയിരിക്കും. ഇവയിൽ ഒരു ത്രികോണത്തിന്റെ ശീർഷകം (apex) മുകളിലേക്കും മറ്റൊന്ന് താഴേക്കും ആണ്. ചിത്രം 1.20 ൽ ഈ ശൂന്യസ്ഥലത്തെ O എന്ന് കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഈ ശൂന്യസ്ഥലം 6 ഗോളങ്ങളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കുകയും ഇതിനെ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലം (octahedral) എന്ന് പറയുകയും ചെയ്യുന്നു. ചിത്രം 1.21 ൽ അത്തരത്തിലൊരു ശൂന്യസ്ഥലം പ്രത്യേകം കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഈ രണ്ടു ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണവും നിബിഡസങ്കലിതത്തിലെ ഗോളങ്ങളുടെ എണ്ണത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

നിബിഡസങ്കലിത ഗോളങ്ങളുടെ എണ്ണം N എന്നിരിക്കട്ടെ.

അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണം = N

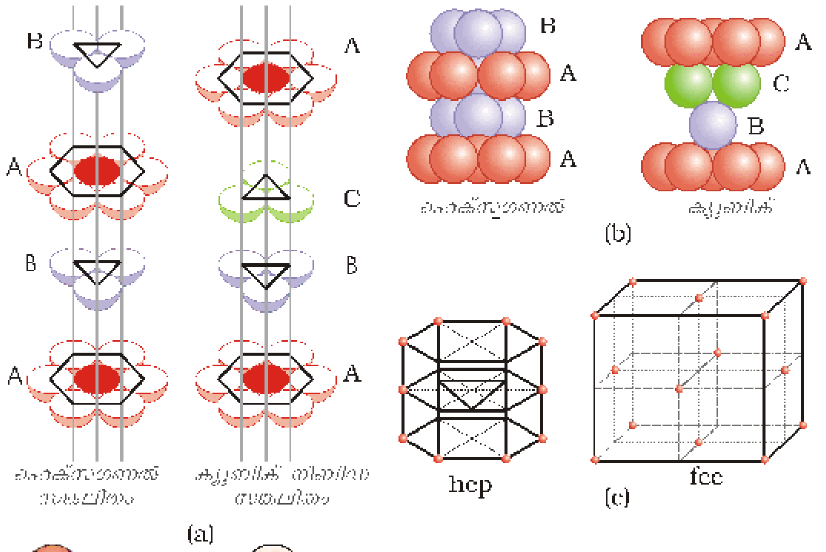
ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണം = $2N$

b. *രണ്ടാം പാളിക്ക് മുകളിൽ മൂന്നാം പാളി വയ്ക്കൽ (placing third layer over the second layer)*

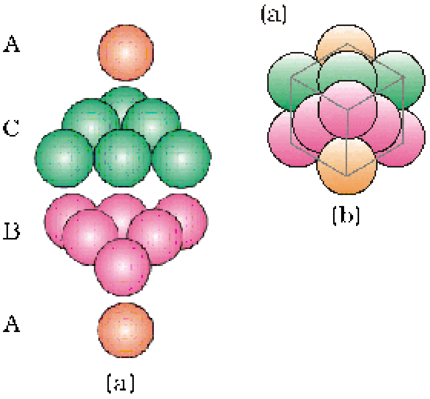
ഇതിനു രണ്ടു സാധ്യതകളാണ് ഉള്ളത്.

i. *ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളെ മൂടുന്ന രീതിയിൽ (covering tetrahedral voids):*

രണ്ടാം പാളിയിലെ ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളെ മൂന്നാം പാളിയിലെ ഗോളങ്ങൾ കൊണ്ട് മറയ്ക്കാം. ഈ അവസ്ഥയിൽ മൂന്നാം പാളിയിലെ ഗോളങ്ങൾ ഒന്നാം പാളിയിലെ ഗോളങ്ങൾക്കു നേരെ വരുന്നു. ഗോളങ്ങളുടെ ഈ ക്രമീകരണ രീതി ഒന്നിടവിട്ട പാളികളിലേക്കു ആവർത്തിക്കുന്നു. ഈ രീതിയെ പൊതുവെ ABAB.... എന്നെഴുതുന്നു. ഈ ഘടനയെ ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിത ഘടന (hexagonal close packing) എന്ന് പറയുന്നു (ചിത്രം 1.20). ഈ തരത്തിലുള്ള ക്രമീകരണം മഗ്നീഷ്യം, സിങ്ക് തുടങ്ങിയ ധാരാളം ലോഹങ്ങളിൽ കാണപ്പെടുന്നു.



ചിത്രം 1.22:
(a) ഹെക്സഗണൽ നിബിഡ സങ്കലിതം. ഗോളങ്ങളുടെ വിവിധ പാളികൾ വേർതിരിച്ചു കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.
(b) ഓരോ ഇനത്തിലും നാല് പാളികൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.
(c) സങ്കലിതത്തിന്റെ ജ്യാമിതീയ രൂപം



ചിത്രം 1.23:
(a) അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലം ആവരണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ പാളികളുടെ ക്രമീകരണമായ ABCABC...
(b) ഈ ക്രമീകരണം മുഖമുദ്രയാകുന്ന ക്യൂബിക് നിബിഡ സങ്കലിതത്തിന്റെ അല്ലെങ്കിൽ ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് ഘടനയുടെ ഒരു ഭാഗം.

ii. *അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളെ മൂടൽ (covering octahedral voids):*

മൂന്നാം പാളി രണ്ടാം പാളിക്ക് മുകളിൽ വയ്ക്കുമ്പോൾ മൂന്നാം പാളിയിലെ ഗോളങ്ങൾ രണ്ടാം പാളിയിലെ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾക്കു മുകളിൽ വയ്ക്കാം. ഇങ്ങനെ ക്രമീകരിച്ചാൽ മൂന്നാം പാളി ഒന്നാം പാളിക്കോ രണ്ടാം പാളിക്കോ സമാനമായി വരില്ല. ഈ പാളിയെ C എന്ന് വിളിക്കാം. നാലാമത്തെ പാളി വയ്ക്കുമ്പോൾ മാത്രമാണ് അത് ഒന്നാം പാളിക്ക് സമാനമായി വരുന്നത്. ചിത്രം 1.22 ലും 1.23 ലും ഇത് കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഈ ക്രമീകരണ രീതിയെ പലപ്പോഴും ABCABC.... എന്ന് പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. ഈ ഘടനയെ ക്യൂബിക് നിബിഡസങ്കലിതമെന്നോ (cubic close packing)

ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് എന്നോ പറയും (face centred cubic). കോപ്പർ, സിൽവർ തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങൾ ഇത്തരത്തിലുള്ള ക്രമീകരണരീതി അവലംബിക്കുന്നു.

ഈ രണ്ടു നിബിഡസങ്കലിതവും ഒരേപോലെ ഫലപ്രദമാണ്. പരലുകളിലെ 74% സ്ഥലവും കണികകളാൽ നിറയുന്നു. ഈ രണ്ടു ക്രമീകരണത്തിലും ഓരോ ഗോളവും മറ്റു 12 ഗോളങ്ങളുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ ആയിരിക്കും. അതിനാൽ അവയുടെ ഉപസംയോജക സംഖ്യ 12 ആയിരിക്കും.

1.6.1 ഒരു സംയുക്തത്തിന്റെ സൂത്രവാക്യവും നിറയുന്ന ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണവും. (Formula of a Compound and Number of Voids Filled)

കണങ്ങളുടെ നിബിഡസങ്കലിതത്തിന്റെ ഫലമായി ccp അഥവാ hcp ഘടനകളുണ്ടാകുകയും, രണ്ടു തരത്തിലുള്ള ശൂന്യ സ്ഥലങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. നിബിഡസങ്കലിത കണങ്ങളുടെ എണ്ണത്തിന് തുല്യമായ എണ്ണം അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളും അവയുടെ ഇരട്ടി ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നു. അയോണിക ഖരങ്ങളിൽ വലിയ അയോണുകൾ (സാധാരണ നെഗറ്റീവ് അയോണുകൾ) നിബിഡസങ്കലിത ഘടനയുണ്ടാക്കുകയും ചെറിയ അയോണുകൾ (സാധാരണ പോസിറ്റീവ് അയോണുകൾ (positive ions)) ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിൽ ഇരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. പോസിറ്റീവ് അയോണുകൾ വളരെ ചെറുതാണെങ്കിൽ അവ ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിൽ ഇരിക്കുകയും, വലുതാണെങ്കിൽ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിൽ ഇരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. എല്ലാ ചതുർക, അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളും നിറയണമെന്നില്ല. തന്നിരിക്കുന്ന ഒരു സംയുക്തത്തിൽ ഉപയോഗിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന ചതുർക, അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ ഭിന്നകം ആ സംയുക്തത്തിന്റെ രാസസൂത്രത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഉദാഹരണങ്ങളിൽ നിന്ന് ഇത് മനസിലാക്കാം.

ഉദാഹരണം 1.1 X , Y എന്നീ മൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് ഒരു സംയുക്തം ഉണ്ടാകുന്നു. Y മൂലകത്തിന്റെ ആറ്റം (ഋണ അയോണുകളായി) ccp ഘടന ഉണ്ടാക്കുകയും X മൂലകത്തിന്റെ ആറ്റം (ധന അയോണുകളായി) എല്ലാ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിലും പ്രവേശിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. സംയുക്തത്തിന്റെ രാസസൂത്രവാക്യം കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം ccp ജാലിക രൂപപ്പെടുത്തുന്നത് Y എന്ന മൂലകത്തിന്റെ ആറ്റങ്ങൾ ആണ്. അവിടെയുണ്ടാകുന്ന അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണം അതിലെ Y ആറ്റങ്ങൾക്കു തുല്യമായിരിക്കും. എല്ലാ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിലും X ആറ്റം പ്രവേശിക്കുന്നതിനാൽ, അവയുടെ എണ്ണം Y ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണത്തിന് തുല്യം ആയിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു ഈ സംയുക്തത്തിൽ X, Y എന്നീ ആറ്റങ്ങളുടെ അനുപാതം 1:1 ആയിരിക്കും. അതിനാൽ പ്രസ്തുത സംയുക്തത്തിന്റെ രാസസൂത്രം XY.

ഉദാഹരണം 1.2 B എന്ന മൂലകത്തിന്റെ ആറ്റങ്ങൾ ഒരു hcp ജാലികയിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുകയും A എന്ന മൂലകത്തിന്റെ ആറ്റങ്ങൾ 2/3 ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിൽ പ്രവേശിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. A യും B യും ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന സംയുക്തത്തിന്റെ രാസസൂത്രം എഴുതുക.

ഉത്തരം ഇവിടെ രൂപപ്പെടുന്ന ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണം B ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണത്തിന്റെ ഇരട്ടി ആയിരിക്കുകയും അതിൽ 2/3 ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളിൽ മാത്രമാണ് A ആറ്റങ്ങൾ പ്രവേശിക്കുന്നത്. അതിനാൽ A, B എന്നീ ആറ്റങ്ങളുടെ അനുപാതം $2 \times 2/3 : 1$ അല്ലെങ്കിൽ $4 : 3$ ആയതിനാൽ രാസസൂത്രവാക്യം A_4B_3

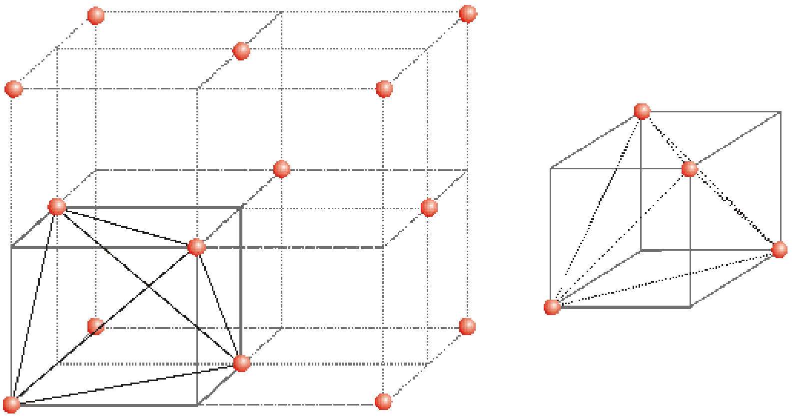
ചതുർക-അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ നിർണയിക്കൽ (Locating Tterahedral and Octahedral Voids)

നിബിഡസങ്കലിത ഘടനകൾക്കു ചതുർക, അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ ഉണ്ട് എന്ന് നമുക്കറിയാം. നമുക്ക് ccp (fcc) ഘടന എടുത്തു അതിലെ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ നിർണയിക്കാം.

a. ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ നിർണയിക്കൽ. (locating tterahedral voids)

ഒരു ccp അല്ലെങ്കിൽ fcc യൂണിറ്റ് സെൽ സങ്കല്പിക്കുക.(ചിത്രം.1.a). യൂണിറ്റ് സെൽ 8 ചെറിയ ക്യൂബുകളായി വിഭജിച്ചിരിക്കുന്നു. ഓരോ ചെറിയ ക്യൂബിനും ഒന്നിടവിട്ട മൂലകളിൽ ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ട്. മൊത്തത്തിൽ ഓരോ ചെറിയ ക്യൂബിനും നാല് ആറ്റങ്ങൾ വീതമുണ്ട്. ഈ നാല് ആറ്റങ്ങളെയും നേർരേഖ വഴി

യോജിപ്പിച്ചാൽ നമുക്ക് ഒരു ചതുർക ലഭിക്കും. അതായതു ഓരോ ചെറിയ ക്യൂബുകളിലും ഓരോ ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലവും മൊത്തത്തിൽ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ 8 ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും. ccp ഘടനയിലെ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ഓരോ ചെറിയ ക്യൂബിലും ഒന്നു വീതം ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലം ഉണ്ടായിരിക്കും. ccp ഘടനയിലെ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ 4 ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണം ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണത്തിന്റെ ഇരട്ടി ആയിരിക്കും.



(a) (b)

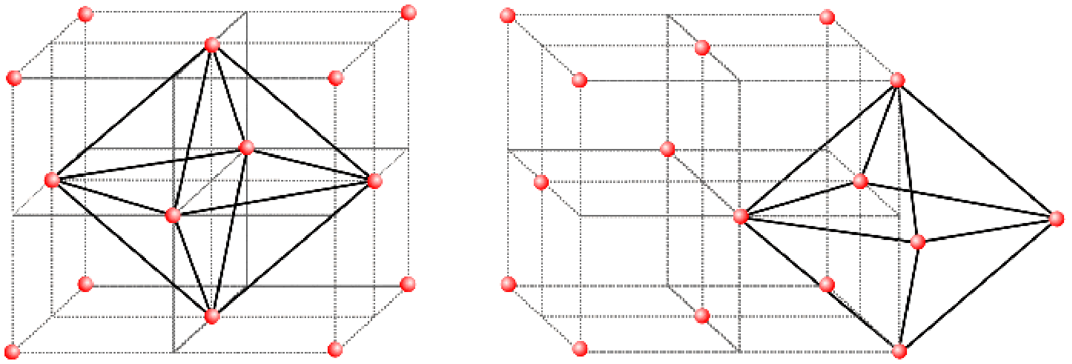
ചിത്രം 1.(a) ccp ഘടനയിലെ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ എട്ടു ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലങ്ങൾ

(b) ഒരു ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെ ജ്യാമിതി കാണിച്ചിരിക്കുന്നു

b. അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ നിർണയം. (locating octahedral voids)

ഒരിക്കൽകൂടി ccp അല്ലെങ്കിൽ fcc യൂണിറ്റ് സെൽ പരിഗണിക്കുക. (ചിത്രം.2.a). ക്യൂബിന്റെ അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്ത് ആറ്റങ്ങൾ ഇല്ല. പക്ഷെ ഈ ഭാഗം മുഖ കേന്ദ്രത്തിലുള്ള ആറു ഗോളങ്ങളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഈ മുഖ കേന്ദ്രങ്ങൾ നേർരേഖയിൽ യോജിപ്പിച്ചാൽ നമുക്ക് ഒരു അഷ്ടഫലകീയം ലഭിക്കും. അതുകൊണ്ട് ഈ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്തു ഒരു അഷ്ട ഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലം ഉണ്ടായിരിക്കും.

അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗം കൂടാതെ 12 വക്കുകളിൽ ഓരോ വക്കിന്റെ മധ്യത്തിലും ഓരോ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യ സ്ഥലം ഉണ്ടായിരിക്കും.(ചിത്രം.2.b). ഈ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലത്തെ ചുറ്റി ആറ് ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇതിൽ നാലെണ്ണം അതേ യൂണിറ്റ് സെല്ലിലും (രണ്ടെണ്ണം മൂലകളിലും രണ്ടെണ്ണം മുഖമധ്യത്തിലും) മറ്റ് രണ്ടെണ്ണം തൊട്ടടുത്ത യൂണിറ്റ് സെല്ലിലും ആണ്. ക്യൂബിന്റെ ഓരോ വക്കും തൊട്ടടുത്ത നാല് യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുമായി പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതിനാൽ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യ സ്ഥലങ്ങളും അതേ രീതിയിൽ പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഓരോ ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെയും 1/4 ഭാഗം മാത്രമേ ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന് അവകാശപ്പെട്ടതാകുന്നുള്ളൂ.



(a) (b)

ചിത്രം 2 ഒരു ccp അല്ലെങ്കിൽ fcc യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ ജാലികയിലെ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെ സ്ഥാനം. (a) ക്യൂബിന്റെ അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്ത് (b) ഓരോ വക്കിന്റെയും മധ്യത്തിൽ (ഒരു ശൂന്യസ്ഥലം മാത്രം കാണിച്ചിരിക്കുന്നു).

അതുകൊണ്ട് ക്യൂബിക് നിബിഡസങ്കലിത ഘടനയിൽ

ക്യൂബിന്റെ അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഘടനയിലെ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലം = 1

നാല് യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുമായി പങ്കുവയ്ക്കപ്പെടുന്നതും ഓരോ വക്കിലുമായി കേന്ദ്രീകരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതുമായ 12 അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലത്തിൽനിന്ന് ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിനു ലഭിക്കുന്ന

വിഹിതം $= 12 \times \frac{1}{4} = 3$

$\therefore$ അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെ മൊത്തം എണ്ണം = 4

ccp ഘടനയിലെ ഓരോ യൂണിറ്റ് സെല്ലിലും 4 വീതം ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ട്. അതായത്, അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെ മൊത്തം എണ്ണവും ഇതുതന്നെ ആയിരിക്കും.

1.7 സങ്കലിത ക്ഷമത (Packing Efficiency)

ഘടക കണികകൾ (ആറ്റങ്ങൾ, തന്മാത്രകൾ, അയോണുകൾ) എങ്ങനെ സങ്കലനം ചെയ്താലും ശൂന്യസ്ഥലത്തിന്റെ രൂപത്തിൽ അല്പം ഒഴിഞ്ഞ സ്ഥലം അവശേഷിക്കും. സങ്കലിത ക്ഷമത എന്നത് ആകെ സ്ഥലത്തിൽ കണികകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സ്ഥലത്തിന്റെ ശതമാനമാണ്. വ്യത്യസ്ത ഘടനകളിലെ സങ്കലിത ശതമാനം കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് എങ്ങനെയെന്ന് നോക്കാം.

1.7.1 hcp, ccp ഘടനകളിലെ സങ്കലിത ശതമാനം. (Packing Efficiency in hcp and ccp Structures)

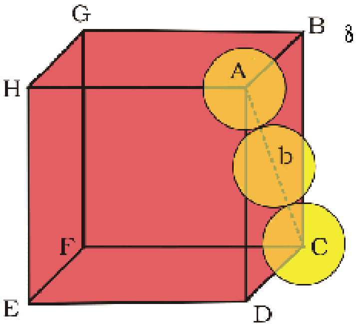
രണ്ടു തരത്തിലുള്ള നിബിഡസങ്കലിതവും ഒരേ ക്ഷമതയുള്ളതാണ്. ccp ഘടനയിലെ സങ്കലിത ശതമാനം കണ്ടുപിടിക്കാം. ചിത്രം 1.24 ൽ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വക്ക് a, മുഖകർണം AC = b.

ΔABC യിൽ, $AC^2 = b^2 = BC^2 + AB^2$

$$= a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$b = \sqrt{2}a$$

r എന്നത് ഗോളത്തിന്റെ ആരം ആണെങ്കിൽ, $b = 4r = \sqrt{2}a$



ചിത്രം1.24 ക്യൂബിക് നിബിഡ സങ്കലിതം. വ്യക്തതയ്ക്കുവേണ്ടി മറ്റു ഗോളങ്ങളിലെ ഗോളങ്ങൾ ഒഴിവാക്കിയിരിക്കുന്നു.

ര $a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r$ (ഇതിനെ മറ്റൊരുതരത്തിൽ എഴുതിയാൽ $r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$)

ccp ഘടനയിലെ ഓരോ യൂണിറ്റ് സെല്ലിലും ഫലപ്രദമായ നാല് ഗോളങ്ങൾ വീതമുണ്ട് എന്ന് നമുക്കറിയാം. നാല് ഗോളങ്ങളുടെയും മൊത്തം വ്യാപ്തം എന്നത് $4 \times (4/3)\pi r^3$ ഉം ക്യൂബിന്റെ വ്യാപ്തം a^3 അല്ലെങ്കിൽ $(2\sqrt{2}r)^3$ ഉം ആണ്.

അതുകൊണ്ട്,

$$\text{സങ്കലിതക്ഷമത} = \frac{\text{യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ നാല് ഗോളങ്ങളുടെ വ്യാപ്തം} \times 100}{\text{യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വ്യാപ്തം}}\%$$

$$= \frac{4 \times (4/3)\pi r^3 \times 100}{(2\sqrt{2}r)^3}\%$$

$$= \frac{(16/3)\pi r^3 \times 100}{16\sqrt{2}r^3}\% = 74\%$$

1.7.2 അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് ഘടനയിലെ സങ്കലിത ക്ഷമത (Efficiency of Packing in BodyCentred Cubic Structures)

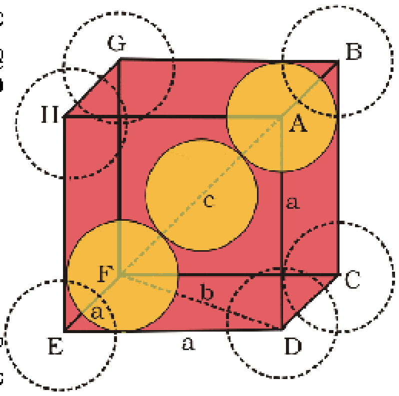
ചിത്രം 1.25 ൽ കേന്ദ്ര ഭാഗത്തിരിക്കുന്ന ആറ്റം കോണോടു കോൺ ഇരിക്കുന്ന മറ്റ് രണ്ടു ആറ്റങ്ങളുമായി സ്പർശിക്കുന്നു എന്ന് വ്യക്തമാണ്. ΔEFD യിൽ $b^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$

$$b = \sqrt{2}a$$

അതുപോലെ ΔAFD

$$c^2 = a^2 + b^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

$$c = \sqrt{3}a$$



ചിത്രം **1.25:** അന്തർകേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ ആന്തരിക കർണ്ണത്തിലെ ഗോളങ്ങൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

c എന്ന അന്തർകേന്ദ്രീകൃത കർണ്ണത്തിന്റെ നീളം 4r ആണ്. അതിൽ r എന്നത് ഗോളത്തിന്റെ ആരം ആണ്. കോണോടു കോണിരിക്കുന്ന ഗോളങ്ങളും പരസ്പരം സ്പർശിക്കുന്നു.

$$\therefore \sqrt{3}a = 4r$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

അതുപോലെ തന്നെ, $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

ഈ ഘടനയിൽ മൊത്തം ആറ്റത്തിന്റെ എണ്ണം 2 ഉം, അവയുടെ മൊത്തം വ്യാപ്തം $2 \times \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3$.

ക്യൂബിന്റെ വ്യാപ്തം, $a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3$.

$$\text{സങ്കലിതക്ഷമത} = \frac{\text{യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ രണ്ട് ഗോളങ്ങളുടെ വ്യാപ്തം} \times 100}{\text{യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വ്യാപ്തം}}\%$$

$$= \frac{2 \times (4/3)\pi r^3 \times 100}{\left[\left(4/\sqrt{3}\right)r\right]^3}\%$$

$$= \frac{(8/3)\pi r^3 \times 100}{64/\left(3\sqrt{3}\right)r^3}\% = 68\%$$

1.7.3 ആദി ക്യൂബിക് ജാലികയിലെ സങ്കലിത ക്ഷമത (Packing Efficiency in Simple Cubic Lattice)

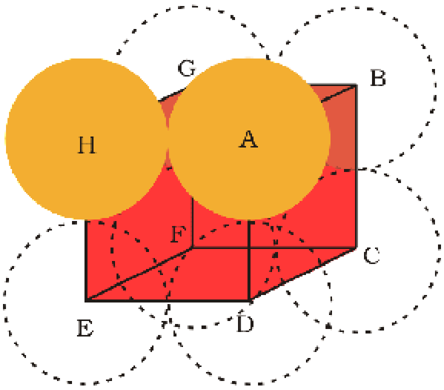
ആദി ക്യൂബിക് ജാലിക ആറ്റങ്ങൾ ക്യൂബിന്റെ മൂലകളിൽ മാത്രം കാണപ്പെടുന്നു. വക്കുകളിൽ മാത്രമാണ് ആറ്റങ്ങൾ പരസ്പരം സ്പർശിക്കുന്നത്. (ചിത്രം. 1.26) അതുകൊണ്ടു ക്യൂബിന്റെ വക്കിന്റെ നീളം a യും ഗോളങ്ങളുടെ ആരം r ഉം തമ്മിലുള്ള ബന്ധം

$$a = 2r$$

ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വ്യാപ്തം = $a^3 = (2r)^3 = 8r^3$

ആദി ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ ഒരു ആറ്റം മാത്രമാണുള്ളത് എന്നതിനാൽ,

ക്യൂബിക് സെല്ലിന്റെ ഉപയോഗിക്കപ്പെട്ട വ്യാപ്തം = $\frac{4}{3}\pi r^3$



ചിത്രം **1.26** : ആദിമ ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ ഗോളങ്ങൾ വക്കുകളിൽ കൂടി പരസ്പരം തൊട്ടു ചേർന്നിരിക്കുന്നു.

∴ സങ്കലിതക്ഷമത

$$= \frac{\text{ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ വ്യാപ്തം}}{\text{ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വ്യാപ്തം}} \times 100\%$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100$$

$$-52.36\% - 52.4\%$$

hcp, ccp ഘടനകൾക്ക് പരമാവധി സങ്കലിത ക്ഷമതയാണുള്ളതെന്നു നമുക്ക് അനുമാനിക്കാം.

1.8 യൂണിറ്റ് സെൽ അളവുകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന കണക്കുകൂട്ടലുകൾ (Calculations Involving Unit Cell Dimensions)

യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെ അളവുകളിൽ നിന്ന് അതിന്റെ വ്യാപ്തം കണ്ടുപിടിക്കുക എന്നത് സാധ്യമാണ്. ലോഹങ്ങളുടെ സാന്ദ്രത അറിയാമെങ്കിൽ നമുക്ക് ആ യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ മാസ് കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. ഒരാറ്റത്തിന്റെ മാസ് കണ്ടുപിടിച്ചാൽ അതിൽ നിന്ന് അവോഗാഡ്രോ സ്ഥിര സംഖ്യ (N_A) കൃത്യമായി കണക്കാക്കാം. X-റേ കിരണ പഠനങ്ങൾ വഴി ഒരു ക്യൂബിക് ക്രിസ്റ്റലിന്റെ വക്കിന്റെ നീളം കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടത് a എന്നിരിക്കട്ടെ, d എന്നത് വസ്തുവിന്റെ സാന്ദ്രതയും M, മോളാർ മാസും ആണെങ്കിൽ,

ആ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വ്യാപ്തം = a^3

യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ മാസ് = യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം × ഓരോ ആറ്റത്തിന്റെയും മാസ് = $z \times m$

(ഇവിടെ z എന്നത് ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണവും m എന്നത് ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ മാസുമാണ്.)

യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ഒരാറ്റത്തിന്റെ മാസ്, $m = \frac{M}{N_A}$ (M മോളാർ മാസ്)

യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സാന്ദ്രത = $= \frac{z.m}{a^3} = \frac{z.M}{a^3 N_A}$

അതായത്, $d = \frac{zM}{a^3 N_A}$

യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സാന്ദ്രത എന്നത് ആ പദാർഥത്തിന്റെ സാന്ദ്രതയാണെന്നുള്ളത് പ്രത്യേകം ഓർക്കുക. മറ്റു രീതികൾ ഉപയോഗിച്ച് ഖരങ്ങളുടെ സാന്ദ്രത നമുക്ക് കണ്ടുപിടിക്കാം. അഞ്ചു ഘടകങ്ങളിൽ (d, z, M, a , N_A) ഏതെങ്കിലും നാലെണ്ണം

ഉദാഹരണം 1.3 അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് ഘടനയുള്ള (bcc) ഒരു മൂലകത്തിന്റെ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വക്കിന്റെ നീളം 288pm ആണ്. മൂലകത്തിന്റെ സാന്ദ്രത 7.2 g / cm^3. മൂലകത്തിന്റെ 208 ഗ്രാമിൽ എത്ര ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും?

ഉത്തരം യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വ്യാപ്തം $- (288 \text{ pm})^3$

$$- (288 \;\; 10^{-12} \text{ m})^3 - (288 \;\; 10^{-10} \text{ cm})^3$$

$$- 2.39 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

208 g മൂലകത്തിന്റെ വ്യാപ്തം

$$\frac{\text{മാസ്}}{\text{സാന്ദ്രത}} = \frac{208\,g}{7.2\,g\,cm^{-3}} = 28.88\,cm^3$$

ഈ വ്യാപ്തത്തിലെ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെ എണ്ണം

$$= \frac{28.88cm^3}{2.39\times10^{-23}cm^3\,/\,unit\ cell} = 12.08\times10^{23} \text{ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ}$$

ഓരോ bcc ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലിലും 2 ആറ്റങ്ങൾ വീതമാണ് ഉള്ളത്. അതിനാൽ 208g മൂലകത്തിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം = 2 (ആറ്റം/ യൂണിറ്റ് സെൽ) x 12.08 x 10^{23} യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ

$= 24.16\times10^{23}$ ആറ്റങ്ങൾ

ഉദാഹരണം 1.4

X രശ്മി വിഭംഗന പഠനങ്ങൾ കാണിക്കുന്നത് കോപ്പർ പരലീകരിക്കുന്നത് വക്കിന് 3.068 x 10^{-8} cm നീളമുള്ള fcc യൂണിറ്റ് സെല്ലായിട്ടാണ് എന്നാണ്. മറ്റൊരു പരീക്ഷണത്തിൽ കോപ്പറിന്റെ സാന്ദ്രത 8.92g cm^{-3} ആണ് എന്ന് കണ്ടെത്തിയിരിക്കുന്നു, എങ്കിൽ കോപ്പറിന്റെ അറ്റോമിക ഭാരം കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

fcc ജാലികയുടെ കാര്യത്തിൽ യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം, z = 4 ആറ്റം

$$\therefore\ M = \frac{dN_A a^3}{z}$$

$$= \frac{8.92\,g\,cm^{-3}\times6.022\times10^{23}\,atoms\,mol^{-1}\times(3.608\times10^{-8}\,cm)^3}{4\,atoms}$$

$= 63.1\ \ g/mol$

കോപ്പറിന്റെ അറ്റോമിക ഭാരം = 63.1u

ഉദാഹരണം 1.5

സിൽവർ ആറ്റങ്ങൾ ccp ജാലിക ആയി ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നു. X-കിരണ പഠനങ്ങൾ കാണിക്കുന്നത് യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വക്കിന്റെ നീളം 408.6 pm ആണെന്നാണ്. എങ്കിൽ സിൽവറിന്റെ സാന്ദ്രത കണ്ടുപിടിക്കുക? (അറ്റോമിക ഭാരം = 107.9u).

ഉത്തരം

ജാലിക ccp ആയതിനാൽ, യൂണിറ്റ് സെല്ലിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണം = z = 4

സിൽവറിന്റെ അറ്റോമിക ഭാരം = 107.9 g mol^{-1} = 107.9×10^{-3} kg mol^{-1}

യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വക്ക് = a = 408.6 pm = 408.6×10^{-12} m

$$\text{സാന്ദ്രത } d = \frac{z.M}{a^3.N_A}$$

$$= \frac{4\times(107.9\times10^{-3}\,kg\,mol^{-1})}{(408.6\times10^{-12}\,m)^3\,(6.022\times10^{23}\,mol^{-1})} = 10.5\times10^3\,kg\,m^{-3}$$

$= 10.5\ g\ cm^{-3}$

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

1.14 ഒരാറ്റത്തിന്റെ സമചതുര നിബിഡസങ്കലിതപാളിയിൽ ദ്വിമാനതല ഉപസംയോജക സംഖ്യ എത്രയാണ്?

1.15 ഒരു സംയുക്തം ഷഡ്ഭുജ നിബിഡ സങ്കലിത ഘടന ഉണ്ടാക്കുന്നു. 0.5 മോളിലെ അതിന്റെ മൊത്തം ശൂന്യസ്ഥലങ്ങളുടെ എണ്ണം എത്ര? ഇതിൽ എത്ര എണ്ണം ചതുർകം ആണ്?

1.16 M, N എന്നീ മൂലകങ്ങൾ ചേർന്ന് ഒരു സംയുക്തം ഉണ്ടാകുന്നു. N എന്ന മൂലകം ccp ജാലികകളും, M മൂലകം 1/3 ചതുർക ശൂന്യസ്ഥലത്തും ഇരിക്കുന്നു. ആ സംയുക്തത്തിന്റെ സൂത്രവാക്യം എഴുതുക.

1.17 താഴെത്തന്നിരിക്കുന്നതിൽ ഏത് ജാലികയ്ക്കാണ് സങ്കലിത ക്ഷമത ഏറ്റവും കൂടുതൽ? i. ലളിത ക്യൂബിക് ii. അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക്. iii. ഷഡ്ഭുജ നിബിഡ സങ്കലിതം.

1.18 മോളാർ മാസ് 2.7×10^{2} kg mol^{1} ആയ ഒരു മൂലകം, വക്ക് 405pm നീളമുള്ള ഒരു ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെൽ ഉണ്ടാക്കുന്നു. അതിന്റെ സാന്ദ്രത 2.7×10^{3} kgm^{3} ആണെങ്കിൽ അത് ഏതു തരത്തിലുള്ള ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലാണ്.

1.9 ഖരവസ്തുക്കളിലെ അപൂർണതകൾ (Imperfections in Solids)

അറിയാമെങ്കിൽ അഞ്ചാമത്തേത് കണ്ടുപിടിക്കാം.

പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങളിൽ ഘടക കണികകളുടെ ക്രമീകരണത്തിൽ പരിധി കൂടിയ ക്രമവും പരിധികുറഞ്ഞ ക്രമവും ഉണ്ടെങ്കിലും അവ സമ്പൂർണമല്ല. അവയിൽ പല ന്യൂനതകളും കാണപ്പെടുന്നു. സാധാരണഗതിയിൽ ഖരങ്ങളിൽ വളരെയധികം ചെറിയ പരലുകൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ഈ ചെറിയ പരലുകളിൽ ന്യൂനതകൾ ഉണ്ട്. ഇത് സംഭവിക്കുന്നത് പരൽ രൂപീകരണം വളരെ വേഗതയിലോ സാമാന്യം വേഗതയിലോ നടക്കുമ്പോഴാണ്. ഒറ്റ പരൽ (single crystal) രൂപപ്പെടുന്നത് പരൽ രൂപീകരണം വളരെ കുറഞ്ഞ വേഗതയിൽ നടക്കുമ്പോഴാണ്. ഇത്തരം പരലുകൾ പോലും ന്യൂനതകളിൽ നിന്ന് മുക്തമല്ല. അടിസ്ഥാനപരമായി ഘടക കണികകളുടെ ക്രമീകരണത്തിലുള്ള ക്രമവിരുദ്ധതകളാണ് ന്യൂനതകൾ. പൊതുവെ പറഞ്ഞാൽ ന്യൂനതകൾ രണ്ടു തരത്തിൽ ഉണ്ട്, ബിന്ദു ന്യൂനതകളും രേഖാ ന്യൂനതകളും. ഒരു പരൽ വസ്തുവിൽ ഒരു ബിന്ദു അല്ലെങ്കിൽ ഒരു ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും ഉണ്ടാകുന്ന ഘടക കണങ്ങളുടെ ക്രമവിരുദ്ധതയാണ് അല്ലെങ്കിൽ ആദർശ ഘടനയിൽ നിന്നുള്ള വ്യതിയാനമാണ് ബിന്ദു ന്യൂനത. ഒരു പരലിൽ നിരകളിലായി ജാലിക ബിന്ദുക്കൾക്കുണ്ടാകുന്ന ക്രമവിരുദ്ധതയാണ് അല്ലെങ്കിൽ ആദർശ ഘടനയിൽ നിന്നുള്ള വ്യതിയാനമാണ് രേഖാ ന്യൂനത. ഈ ക്രമവിരുദ്ധതകളെ പരൽ ന്യൂനതകൾ എന്ന് പയുന്നു. നമ്മുടെ ചർച്ച തൽക്കാലം ബിന്ദു ന്യൂനതയിൽ നിർത്തുന്നു.

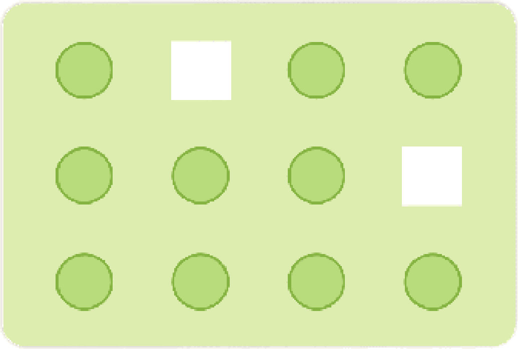
1.9.1 വ്യത്യസ്തതരം ബിന്ദു ന്യൂനതകൾ (Types of Point Defects)

ബിന്ദു ന്യൂനതകളെ മൂന്നായി തരംതിരിക്കാം. i. രാസസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ ii. അപദ്രവ്യ ന്യൂനതകൾ iii. രാസ അസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ.

a. *രാസസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ (stoichiomteric defects)*

പരലിൽ രാസസമീകരണമിതിക്ക് മാറ്റമുണ്ടാക്കാത്ത ബിന്ദു ന്യൂനതകളാണ് ഇവ. ഇവയെ ആന്തരിക ന്യൂനതകൾ അല്ലെങ്കിൽ താപഗതിക (Thermodynamic) ന്യൂനതകൾ എന്ന് പറയുന്നു. അടിസ്ഥാനപരമായി ഇവ രണ്ടുതരത്തിൽ ഉണ്ട്, ഒഴിവ് ന്യൂനതകളും അന്തർസ്ഥാനീയ ന്യൂനതകളും.

i. *ഒഴിവ് ന്യൂനതകൾ (vacancy defects)*: ചില ജാലികാ സ്ഥാനങ്ങൾ (lattice sites) കണികകളില്ലാതെ ഒഴിഞ്ഞിരിക്കുകയാണെങ്കിൽ, അത്തരം പരലിന് ഒഴിവ് ന്യൂനതകൾ ഉണ്ട് എന്ന് പറയുന്നു. (ചിത്രം 1.27). ഇത് പദാർഥത്തിന്റെ സാന്ദ്രത കുറയ്ക്കുന്നു. പദാർഥങ്ങൾ ചൂടാക്കിയാലും ഇത്തരം ന്യൂനതകൾ ഉണ്ടാകാവുന്നതാണ്.



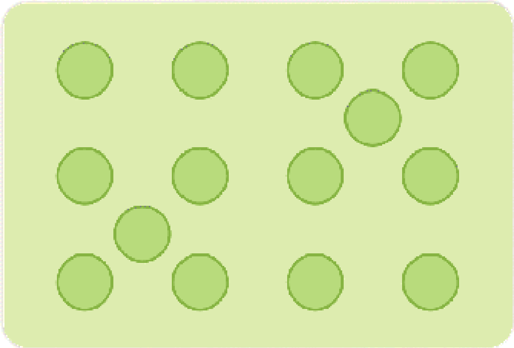
ചിത്രം.1.27 ഒഴിവ് ന്യൂനത

ii. *അന്തർസ്ഥാനീയ ന്യൂനതകൾ (interstitial defects)*: അന്തർസ്ഥാനീയ ഭാഗത്തു ചില ഘടക കണങ്ങൾ (ആറ്റങ്ങൾ, തന്മാത്രകൾ) ഇരുന്നാൽ, അത്തരം പരലുകൾക്കു അന്തർസ്ഥാനീയ ന്യൂനതകൾ ഉണ്ട് എന്ന് പറയുന്നു. (ചിത്രം 1.28). ഈ ന്യൂനത പദാർഥത്തിന്റെ സാന്ദ്രത വർധിപ്പിക്കുന്നു.

മുകളിൽപ്പറഞ്ഞ ന്യൂനതകൾ അയോണികമല്ലാത്ത ഖരങ്ങളും കാണിക്കുന്നു. അയോണിക ഖരങ്ങൾ വൈദ്യുതപരമായി നിർവീര്യമായിരിക്കും. അവയിൽ ഒഴിവു ന്യൂനതകൾ, അന്തർസ്ഥാനീയ ന്യൂനതകൾ എന്നിവ ഫ്രാങ്കൽ ന്യൂനതകൾ, ഷോട്കി ന്യൂനതകൾ എന്നീ രൂപത്തിലാണ് കാണപ്പെടുന്നത്.

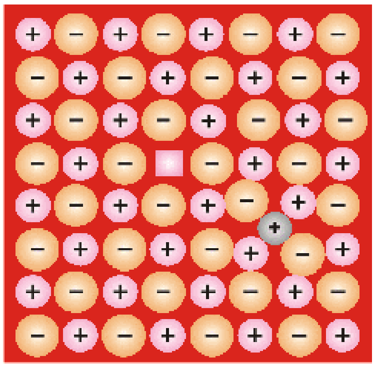
iii. *ഫ്രങ്കെൽ ന്യൂനത (frenkel defect)*: അയോണിക ഖരങ്ങൾ ആണ് ഇത്തരം ന്യൂനത കാണിക്കുന്നത്. ചെറിയ അയോൺ (സാധാരണയായി പോസിറ്റീവ് അയോൺ) അതി

ന്റെ യഥാർഥ സ്ഥാനത്തു നിന്നും മാറി അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്തു കാണപ്പെടുന്നു. (ചിത്രം 1.29). ഇത് അതിന്റെ യഥാർഥ സ്ഥാനത്ത് ഒരു ഒഴിവു ന്യൂനതയുണ്ടാക്കുകയും പുതിയ സ്ഥലത്തു ഒരു അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ന്യൂനതയുണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഫ്രെങ്കൽ ന്യൂനതയെ സ്ഥാനഭ്രംശ ന്യൂനത എന്നും പറയുന്നു. ഇത് പദാർഥത്തിന്റെ സാന്ദ്രതയ്ക്ക് മാറ്റം ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല. അയോണുകൾ തമ്മിൽ വലിയ വലിപ്പ വ്യത്യാസമുള്ള അയോണിക പദാർഥങ്ങൾ ആണ് ഫ്രെങ്കൽ ന്യൂനതകൾ കാണിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി ZnS, AgCl, AgBr, AgI തുടങ്ങിയവയിൽ Zn^{2+}, Ag^+ എന്നീ അയോണുകൾ ചെറുതാണ്.

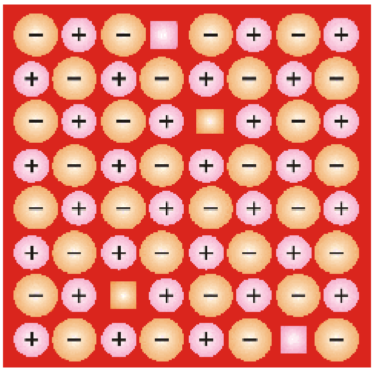


ചിത്രം 1.28 അന്തർ സ്ഥാനീയ ന്യൂനതകൾ

iv. *ഷോട്ട്കി ന്യൂനത (schottky defect)*: ഇത് അടിസ്ഥാനപരമായി അയോണിക ഖരങ്ങളിലെ ഒരു ഒഴിവു ന്യൂനതയാണ്. വൈദ്യുതപരമായ നിർവീര്യത നിലനിർത്തുന്നതിനുവേണ്ടി നഷ്ടപ്പെടുത്തുന്ന നെഗറ്റീവ് അയോണുകളുടെയും പോസിറ്റീവ് അയോണുകളുടെയും എണ്ണം തുല്യമായിരിക്കും. (ചിത്രം 1.30).

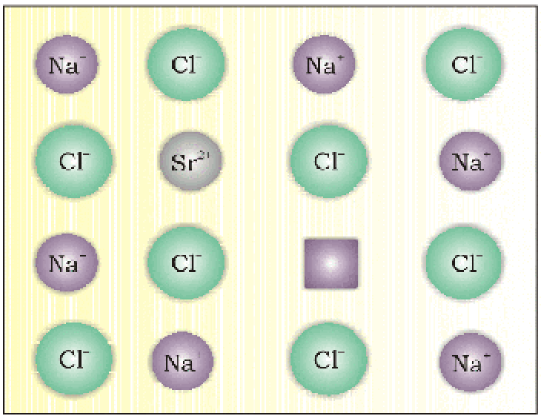


ചിത്രം 1.29 ഫ്രെങ്കൽ ന്യൂനതകൾ



ചിത്രം 1.30 ഷോട്ട്കി ന്യൂനതകൾ

ലഘു ഒഴിവു ന്യൂനതകളെപ്പോലെ ഷോട്ട്കി ന്യൂനതയും വസ്തുക്കളുടെ സാന്ദ്രത കുറയ്ക്കുന്നു. അയോണിക പദാർഥങ്ങളിലെ അത്തരം ന്യൂനതകളുടെ എണ്ണം വളരെ പ്രസക്തമാണ്. ഉദാഹരണമായി അന്തരീക്ഷ താപനിലയിൽ 1cm^3 NaCl ൽ ഏകദേശം 10^6 ഷോട്ട്കി ജോഡികൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. 1cm^3 ൽ ഏകദേശം 10^{22} അയോണുകൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. അതിനാൽ 10^{16} അയോണുകളിൽ ഒരു ഷോട്ട്കി ന്യൂനത ഉണ്ടായിരിക്കും. പോസിറ്റീവ് അയോണും നെഗറ്റീവ് അയോണും ഏകദേശം തുല്യവലുപ്പമുള്ള അയോണിക വസ്തുക്കളിലാണ് ഷോട്ട്കി ന്യൂനത കാണപ്പെടുന്നത്. ഉദാഹരണമായി NaCl, KCl, CsCl, AgBr തുടങ്ങിയവ. ഒരു കാര്യം ശ്രദ്ധിക്കേണ്ടത് AgBr നു ഫ്രെങ്കൽ ന്യൂനതയും ഷോട്ട്കി ന്യൂനതയും കാണിക്കാൻ സാധിക്കും എന്നുള്ളതാണ്.



ചിത്രം 1.31 NaCl ഫലകിൽ Na^+ അയോണിനെ നീക്കം ചെയ്ത് Sr^{2+} പ്രവേശിച്ചു ഉണ്ടാകുന്ന ധന അയോൺ ന്യൂനത

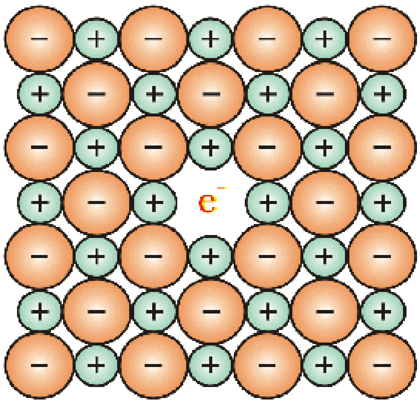
b. *അപദ്രവ്യ ന്യൂനതകൾ (impurity defects)*:

ഉരുകിയ NaCl ൽ കുറച്ചു $SrCl_2$ ചേർത്ത് പരൽ നിർമിച്ചാൽ കുറെ Na^+ അയോണുകൾ മാറ്റി അവയുടെ സ്ഥാനത്തു Sr^{2+} അയോണുകൾ പ്രവേശിക്കും. (ചിത്രം.1.31). ഓരോ Sr^{2+} അയോണും രണ്ടു Na അയോണുകളെ നീക്കം ചെയ്യും. Sr^{2+} അയോൺ ഒരു Na^+ അയോണിന്റെ സ്ഥലത്തു പ്രവേശിക്കുകയും മറ്റേ Na അയോണിന്റെ സ്ഥലം ശൂന്യമായി നിൽക്കുകയും ചെയ്യും. ഇപ്രകാരം ഉണ്ടാകുന്ന പോസിറ്റീവ് അയോൺ ഒഴിവുകളുടെ എണ്ണം അതിലെ Sr^{2+} അയോണുകളുടെ എണ്ണത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും. മറ്റൊരു ഉദാഹരണം $CdCl_2$ ന്റെയും AgCl ന്റെയും ഖര ലായനിയാണ്.

c. *രാസ അസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ (non stoichiomteric defects)*

ഇതുവരെ ചർച്ച ചെയ്ത ന്യൂനതകൾ പരൽ വസ്തുക്കളുടെ രാസസമീകരണമിതിയെ ബാധിക്കാത്തവയാണ്. പക്ഷെ പരൽ ഘടനയിലെ ന്യൂനതകൾ കൊണ്ട് ഘടകമൂലകങ്ങളുടെ രാസ അസമീകരണ അനുപാതത്തിന്റെ ഫലമായി ധാരാളം രാസ അസമീകരണ അകാർബണിക ഖരങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നുണ്ട്. ഈ ന്യൂനതകൾ രണ്ടു തരത്തിൽ ഉണ്ട്. i. ലോഹാധികന്യൂനതയും ii. ലോഹാഭാവന്യൂനതയും.

i. *ലോഹാധികന്യൂനത (metal excess defect)*



ചിത്രം 1.32 ഒരു പരലിലെ F സെന്റർ

- ആനയോൺ ഒഴിവു മൂലമുണ്ടാകുന്ന അധികലോഹ ന്യൂനത: NaCl, KCl തുടങ്ങിയ ആൽക്കലി ഹാലൈഡുകൾ ഇത്തരം ന്യൂനതകൾ കാണിക്കുന്നു. NaCl പരലുകളെ സോഡിയം ബാഷ്പത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ചൂടാക്കിയാൽ, സോഡിയം ആറ്റങ്ങൾ NaCl പരലുകളുടെ ഉപരിതലത്തിലേക്ക് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നു. പരലിനുള്ളിലെ Cl^- അയോണുകൾ ഉപരിതലത്തിലേക്ക് അതിവ്യാപനത്തിലൂടെ എത്തുകയും അവിടെവച്ചു Na ആറ്റങ്ങളുമായി കൂടിച്ചേരുകയും NaCl ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. Na ആറ്റം ഒരു ഇലക്ട്രോൺ നഷ്ടപ്പെടുത്തി Na^+ അയോണായി മാറുന്നതുകൊണ്ടാണ് ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോണുകൾ അതിവ്യാപനത്തിലൂടെ പരലിനുള്ളിൽ എത്തിച്ചേരുകയും ആനയോണുകളുടെ സ്ഥാനത്തു ഇരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. (ചിത്രം 1.32). ഇതിന്റെ ഫലമായി പരലിന് അധികമായി ഒരു സോഡിയം ലഭിക്കുന്നു. ഒറ്റ ഇലക്ട്രോണുകൾ പ്രവേശിച്ച ആനയോൺ സ്ഥാനങ്ങളെ F സെന്ററുകൾ എന്ന് വിളിക്കുന്നു. (നിറത്തിനുള്ള ജർമൻ വാക്കായ ഫാർബെൻസെന്ററിൽ നിന്നും). ഈ ഇലക്ട്രോണുകൾ NaCl പരലിന് മഞ്ഞ നിറം നൽകുന്നു. പരലിൽ പതിക്കുന്ന ദൃശ്യ പ്രകാശത്തിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുന്ന ഊർജം വഴി ഈ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്നതിനാലാണ് പരലിന് മഞ്ഞ നിറം ലഭിക്കുന്നത്. ഇതുപോലെ അധികമായുള്ള ലിഥിയം ലോഹം LiCl ന് പിങ്ക് നിറം നൽകുകയും അധികമായുള്ള പൊട്ടാസിയം KCl ന് വയലറ്റ് (ലൈലാക്) നിറം നൽകുകയും ചെയ്യുന്നു.
- *പോസിറ്റീവ് അയോണുകൾ അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത സ്ഥലത്തു വരുന്നത് മൂലമുണ്ടാകുന്ന അധിക ലോഹ ന്യൂനത.* അന്തരീക്ഷ ഊഷ്മാവിൽ ZnO നു വെളുത്ത നിറമാണ്. ചൂടാക്കുമ്പോൾ അത് ഓക്സിജൻ നഷ്ടപ്പെടുത്തുകയും മഞ്ഞ നിറമായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$ZnO \longrightarrow Zn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$$

ഇപ്പോൾ പരലിൽ അധികം Zn ആറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും അതിന്റെ സൂത്രവാക്യം $Zn_{1+x}O$ എന്നായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. അധികം വരുന്ന Zn^{2+} അയോണുകൾ അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്തേക്ക് നീങ്ങുകയും ഇലക്ട്രോണുകൾ തൊട്ടടുത്ത അന്തർകേന്ദ്രീകൃത സ്ഥലങ്ങളിൽ പ്രവേശിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

ii. *ലോഹാഭാവ ന്യൂനത (metal deficiency defect)*

രാസസമീകരണമിതിയ അനുപാതത്തിൽ നിർമ്മിക്കാൻ പറ്റാത്ത ധാരാളം ഖരവസ്തുക്കൾ ഉണ്ട്. അവയിൽ ലോഹ ആറ്റങ്ങളുടെ അളവ് രാസസമീകരണമിതിയ അനുപാതത്തേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി FeO. ഇത് കാണപ്പെടുന്നത് മുഖ്യമായും $Fe_{0.95}O$ എന്നാണ്. 0.93 മുതൽ 0.96 വരെ വ്യാപ്തിയിൽ ഇത് കാണപ്പെടാം. FeO പരലുകളിൽ ചില Fe^{2+} അയോണുകൾ നഷ്ടപ്പെടുകയും, കുറയുന്ന പോസിറ്റീവ് ചാർജിനെ ആവശ്യമായ Fe^{3+} അയോണുകളുടെ സാന്നിധ്യം മൂലം നികത്തുകയും ചെയ്യുന്നു.

1.10 വൈദ്യുത ഗുണങ്ങൾ (Eletcrical Properties)

ഖരങ്ങൾ വ്യത്യസ്ത തരത്തിലുള്ള വൈദ്യുത ചാലകതയാണ് പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നത്. ഇതിന്റെ അളവ് 10^{-20} മുതൽ 10^{7} ohm^{-1} m^{-1} വരെ വ്യാപിച്ചുകിടക്കുന്നു (അതായത് ഏതാണ്ട് 10^{27} അളവിലുള്ള വ്യതിയാനം). ചാലകതയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഖരവസ്തുക്കളെ മൂന്നായി വർഗീകരിക്കാം.

1. ചാലകങ്ങൾ : 10^4 മുതൽ 10^7 ohm^{-1} m^{-1} വരെ ചാലകതയുള്ള ഖരങ്ങളെ ചാലകങ്ങൾ എന്ന് പറയുന്നു. ലോഹങ്ങളുടെ കണ്ടക്റ്റിവിറ്റി ഏകദേശം 10^7 ohm^{-1} m^{-1} ആണ്. അവ നല്ല ചാലകങ്ങൾ ആണ്.
2. കുചാലകങ്ങൾ : 10^{-20} മുതൽ 10^{-10} ohm^{-1} m^{-1} വരെ വളരെക്കുറഞ്ഞ ചാലകതയുള്ള ഖരങ്ങളെ കുചാലകങ്ങൾ എന്ന് പറയുന്നു.
3. അർധചാലകങ്ങൾ : 10^{-6} മുതൽ 10^4 ohm^{-1} m^{-1} വരെ ചാലകതയുള്ള ഖരങ്ങളെ അർധചാലകങ്ങൾ എന്ന് പറയുന്നു.

1.10.1 ലോഹങ്ങളിലെ വൈദ്യുത ചാലകത (Conduction of Eletcrictiy in Metals)

ഒരു ചാലകം വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുന്നത് ഇലക്ട്രോണുകളുടെ അല്ലെങ്കിൽ അയോണുകളുടെ ചലനം വഴിയാണ്. ലോഹ ചാലകങ്ങൾ ആദ്യ വിഭാഗത്തിലും. ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ രണ്ടാമത്തെ വിഭാഗത്തിലും വരുന്നു.

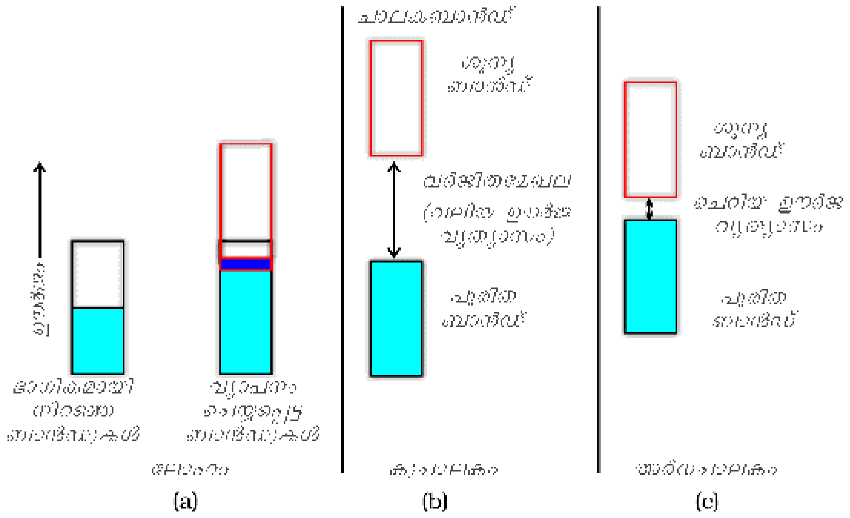
ലോഹങ്ങൾ ഖരാവസ്ഥയിലും ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലും വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുന്നു. ലോഹത്തിന്റെ ചാലകത അതിലെ ആറ്റത്തിന്റെ സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ലോഹ ആറ്റങ്ങളിലെ ഓർബിറ്റലുകൾ കൂടിച്ചേർന്നു മോളിക്യൂലർ ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുകയും അവയുടെ ഊർജം വളരെ അടുത്തായതിനാൽ ഒരു ഊർജ നാട (ബാൻഡ്) ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. ഈ ബാൻഡ് ഭാഗികമായി നിറഞ്ഞതായിരിക്കുകയോ അല്ലെങ്കിൽ ഉയർന്ന ഉർജനിലയിലുള്ള ശൂന്യമായ ചാലക ബാൻഡിലേക്കു വ്യാപനം ചെയ്യുകയോ ചെയ്താൽ, പ്രയോഗിക്കപ്പെട്ട ഒരു വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ ഫലമായി ഇലക്ട്രോണുകൾ എളുപ്പത്തിൽ ഒഴുകുകയും ലോഹം ഒരു ചാലകമായി പ്രവർത്തിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. (ചിത്രം 1.33a).

പൂർണമായും നിറഞ്ഞ ഒരു സംയോജക ബാൻഡും തൊട്ടടുത്ത ഉയർന്ന ശൂന്യമായ ചാലക ബാൻഡും തമ്മിലുള്ള അകലം കൂടുതൽ ആണെങ്കിൽ, ഇലക്ട്രോണുകൾക്ക് അതിലേക്ക് ചാടുവാൻ കഴിയാതെവരികയും, അന്തരത്തിലുള്ള വസ്തു വളരെ കുറഞ്ഞ ചാലകത കാണിക്കുകയും ഒരു കുചാലകമായി വർത്തിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. (ചിത്രം 1.33b).

1.10.2 അർധചാലകങ്ങളിലെ വൈദ്യുത ചാലകത (Conduction of Eletcrictiy in Semi-conductors)

അർധ ചാലകങ്ങളിൽ സംയോജക ബാൻഡും ചാലക ബാൻഡും തമ്മിലുള്ള വിടവ് ചെറുതാണ്. (ചിത്രം 1.33.c). അതിനാൽ ചില ഇലക്ട്രോണുകൾ ചാലക ബാൻഡിലേക്കു ചാടുകയും അത് കുറച്ചു ചാലകത കാണിക്കുകയും ചെയ്യും. ഊഷ്മാവ് കൂടുന്നതിനനുസരിച്ചു കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ ചാലക ബാൻഡിലേക്കു ചാടുന്നതിനാൽ, അർധചാലകങ്ങളുടെ ചാലകത കൂടുന്നു. സിലിക്കൺ, ജർമേനിയം തുടങ്ങിയ വസ്തുക്കൾ ഈ സ്വഭാവം കാണിക്കുകയും അവയെ ആന്തരിക അർധചാലകങ്ങൾ എന്ന് പറയുകയും ചെയ്യുന്നു.

ഈ ആന്തരിക അർധചാലകങ്ങളുടെ ചാലകത പ്രായോഗികമായി ഉപയോഗമില്ലാത്ത വിധത്തിൽ വളരെ കുറവാണ്. അനുയോജ്യമായ അളവിൽ ഉചിതമായ അപദ്രവ്യങ്ങൾ (impurities) ചേർത്ത് അവയുടെ ചാലകത വർധിപ്പിക്കാം. ഈ പ്രക്രിയയെ ഡോപിങ്



ചിത്രം 1.33
(a) ലോഹങ്ങൾ
(b) കുചാലകങ്ങൾ
(c) അർധചാലകങ്ങൾ
എന്നിവയിലെ വ്യത്യാസം ഓരോന്നിലും ഷെയ്ഡ് ചെയ്യാത്ത ഭാഗം ചാലക ബാൻഡിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

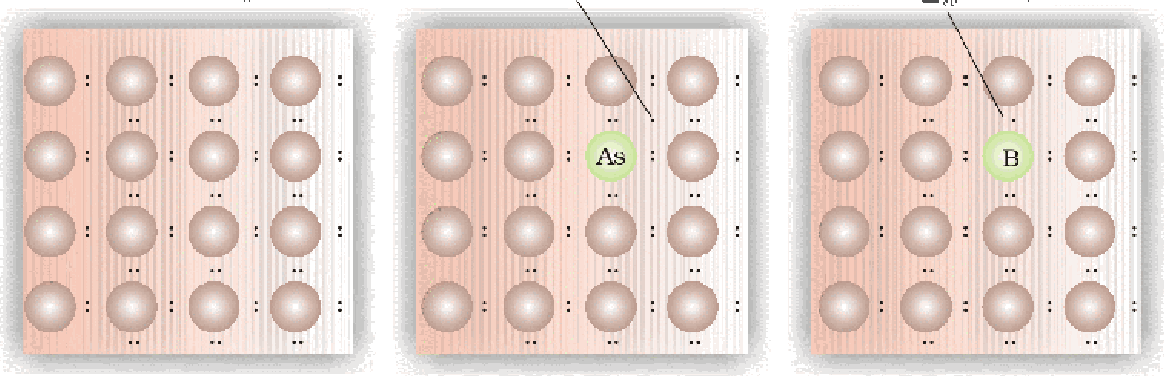
(Doping) എന്ന് പറയുന്നു. ആന്തരിക അർധചാലകങ്ങളായ സിലിക്കൺ അല്ലെങ്കിൽ ജർമേനിയം എന്നിവയെ താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോൺ സമ്പുഷ്ടമോ, ഇലക്ട്രോൺ ന്യൂനതയുള്ളതോ ആയ അപദ്രവ്യങ്ങൾ കൊണ്ട് ഡോപിങ് നടത്താവുന്നതാണ്. അത്തരത്തിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങൾ അവയിൽ ഇലക്ട്രോണിക് ന്യൂനതകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.

a. ഇലക്ട്രോൺ-സമ്പുഷ്ട അപദ്രവ്യങ്ങൾ (eletcron rich impurities)

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളായ സിലിക്കനും ജർമേനിയത്തിനും ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിൽ നാല് ഇലക്ട്രോണുകൾ വീതം ആണ് ഉള്ളത്. അവയുടെ പരലുകളിലെ ഓരോ ആറ്റവും മറ്റു നാല് ആറ്റങ്ങളുമായി സഹസംയോജക ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്നു. (ചിത്രം 1.34a). അഞ്ചു സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകൾ അടങ്ങിയിട്ടുള്ള P, As എന്നിവ പോലുള്ള 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ഡോപിങ് നടത്തിയാൽ ആ ആറ്റങ്ങൾ സിലിക്കണിന്റെയോ ജർമേനിയത്തിന്റെയോ കുറെ ജാലിക സ്ഥലങ്ങളിൽ പ്രവേശിക്കുന്നു. (ചിത്രം 1.34b). അഞ്ചിൽ നാല് ഇലക്ട്രോണുകളും നാല് സമീപ സിലിക്കൺ ആറ്റങ്ങളുമായി നാല് സഹസംയോജക ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്നു. അഞ്ചാമത്തെ ഇലക്ട്രോൺ അധികമാകുകയും വിസ്ഥാനീകരിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെ വിസ്ഥാനീകരിക്കപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോണുകൾ ഡോപ് ചെയ്യപ്പെട്ട സിലിക്കണിന്റെ (ജെർമേനിയത്തിന്റെ) ചാലകത വർധിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവിടെ ചാലകത വർധിച്ചത് നെഗറ്റീവ് (negative) ചാർജുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യത്താലാണ്. അതിനാൽ സമ്പുഷ്ട ഇലക്ട്രോൺ അപദ്രവ്യങ്ങൾ കൊണ്ട് ഡോപ് ചെയ്ത സിലിക്കണിനെ n- ടൈപ് അർധ ചാലകം എന്ന് പറയുന്നു.

b. ഇലക്ട്രോൺ-ന്യൂന അപദ്രവ്യങ്ങൾ (electron deficit impurities)

സിലിക്കണിനെയോ ജർമേനിയത്തെയോ 13 ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളായ B, Al, Ga തുടങ്ങിയവുമായി ഡോപ് ചെയ്യാവുന്നതാണ്. 13-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിൽ മൂന്ന് ഇലക്ട്രോണുകൾ വീതമാണ് ഉള്ളത്. നാലാമത്തെ സംയോജക ഇലക്ട്രോൺ കാണാത്ത സ്ഥലത്തെ ഇലക്ട്രോൺ ഹോൾ എന്നോ ഇലക്ട്രോൺ ശൂന്യത എന്നോ പറയും. (ചിത്രം 1.34c). തൊട്ടു സമീപത്തുള്ള ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ഈ ശൂന്യത നികത്തിയാൽ, ഒരു പുതിയ ശൂന്യത അത് ഇരുന്ന സ്ഥലത്തു ഉണ്ടാക്കും. അങ്ങനെ സംഭവിക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോൺ സഞ്ചരിക്കുന്ന ദിശയ്ക്ക് വിപരീതമായി ശൂന്യത ചലിക്കുന്നതായി തോന്നും. ഒരു വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ സ്വാധീനത്തിൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ള പ്ലേറ്റിലേക്കു ശൂന്യതകളിൽ കൂടി സഞ്ചരിക്കുന്നു. ശൂന്യതകൾക്ക് പോസിറ്റീവ് ചാർജ് ഉള്ളതായും അതിനാൽ അവ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ള ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് സഞ്ചരിക്കുന്നതായി തോന്നുകയും ചെയ്യും. ഇത്തരത്തിലുള്ള അർധചാലകങ്ങളെ p ടൈപ് അർധ ചാലകങ്ങൾ എന്ന് പറയുന്നു.



(a) (b) n-ടൈപ് (c) p-ടൈപ്

ചിത്രം.1.34 : 15, 13 എന്നീ ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ഡോപ് ചെയ്ത് രൂപീകരിക്കപ്പെട്ട n-ടൈപ്, p-ടൈപ് അർധചാലകങ്ങൾ

n, p ടൈപ് അർധചാലകങ്ങളുടെ പ്രയോജനങ്ങൾ (applications of n-type and p-type semiconductors)

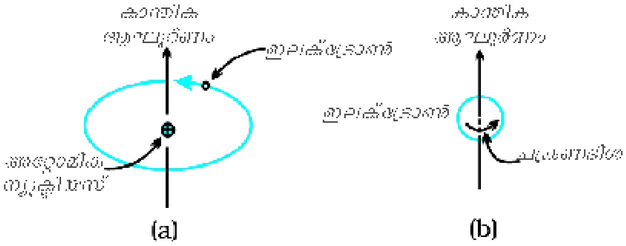
ഇലക്ട്രോണിക് ഉപകരണങ്ങളുടെ ഘടകങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കാൻ n ടൈപ് p ടൈപ് അർധചാലകങ്ങളുടെ വ്യത്യസ്ത സംയോഗങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഡയോഡ് എന്നത് n-ടൈപ് p ടൈപ് അർധചാലകങ്ങളുടെ ഒരു സംയോഗം ആണ്. അത് ഒരു റെക്റ്റിഫയർ ആയി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ട്രാൻസിസ്റ്ററുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നത് ഒരു തരം അർധചാലക പാളി മറ്റൊരുതരം അർധചാലകത്തിന്റെ രണ്ടു പാളികൾക്കിടയിൽ ചേർത്തുവച്ചിട്ടാണ്. റേഡിയോ ഓഡിയോ സിഗ്നലുകൾ കണ്ടുപിടിക്കാനും ശക്തീകരിക്കാനും npn, pnp തരത്തിലുള്ള ട്രാൻസിസ്റ്ററുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. സോളാർ സെൽ ഫലപ്രദമായി പ്രകാശോർജം വൈദ്യുതോർജമായി മാറ്റാനുപയോഗിക്കുന്ന ഒരു ഫോട്ടോ ഡയോഡാണ്.

പതിനാലാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളായ സിലിക്കോണും ജർമേനിയവും വജ്രത്തിന്റേതുപോലെ നാലു ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു, കാരണം അവയ്ക്കു നാല് സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. ഖരാവസ്ഥാ വസ്തുക്കൾ ധാരാളമായി 13, 15 ഗ്രൂപ്പുകളുടെ അല്ലെങ്കിൽ 12, 16 ഗ്രൂപ്പുകളുടെ സംയോഗം വഴി നിർമ്മിക്കുന്നുണ്ട്. കാരണം ഇവയിൽ സിലിക്കൺ ജെർമേനിയം എന്നിവയിലേതുപോലെ ശരാശരി സംയോജകത നാലായിരിക്കും.സവിശേഷമായ 13,15 ഗ്രൂപ്പ് സംയുക്തങ്ങളാണ് InSb, AlP, GaAs. വേഗത്തിലുള്ള പ്രതികരണം കാരണം, ഗാലിയം അർസിനൈഡ് (GaAs), അർധചാലക ഉപകരണങ്ങളുടെ രൂപകല്പനയിൽ വിപ്ലവകരമായ മാറ്റങ്ങളാണ് വരുത്തിയത്. ഗ്രൂപ്പ് 12 -16 സംയുക്തങ്ങൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ് ZnS, CdS, CdSe, HgTe എന്നിവ. ഈ സംയുക്തങ്ങളിൽ ബന്ധനങ്ങൾ പൂർണമായും സഹസംയോജകമായിരിക്കില്ല. അവയുടെ അയോണിക സ്വഭാവം രണ്ടു മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

വൈദ്യുത ഗുണങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സൈഡുകൾ വളരെ വ്യത്യസ്തത പുലർത്തുന്നു എന്നുള്ളത് വളരെ രസകരമായ കാര്യമാണ്. TiO, CrO_2, ReO_3 തുടങ്ങിയവ ലോഹ സ്വഭാവം കാണിക്കുന്നു. ചാലകതയിലും കാഴ്ചയിലും ReO_3 കോപ്പർ ലോഹത്തെപ്പോലെയാണ്. മറ്റു ചില ഓക്സൈഡുകളായ VO, VO_2, VO_3, TiO_3 എന്നിവ താപനിലയനുസരിച്ച് ലോഹത്തിന്റെ സ്വഭാവമോ കുചാലകത്തിന്റെ സ്വഭാവമോ കാണിക്കുന്നു.

1.11. കാന്തിക ഗുണങ്ങൾ (Magnetic Properties)

എല്ലാ വസ്തുക്കൾക്കും അവയുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ചില കാന്തിക ഗുണങ്ങൾ ഉണ്ട്. വസ്തുക്കളിലെ ഇലക്ട്രോണുകളിലാണ് ഈ ഗുണങ്ങളുടെ ഉത്ഭവം. ആറ്റത്തിലെ ഓരോ ഇലക്ട്രോണും ഒരു ചെറിയ കാന്തം പോലെ പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോണുകളുടെ രണ്ടു തരത്തിലുള്ള ചലനങ്ങളിൽ നിന്നാണ് കാന്തിക ആഘൂർണം (magnetic moment) ഉണ്ടാകുന്നത്, (i). ന്യൂക്ലിയസിനു ചുറ്റുമുള്ള ഓർബിറ്റൽ ചലനവും (orbital motion) ii. സ്വന്തം അക്ഷത്തിനു ചുറ്റുമുള്ള ഭ്രമണവും (spin). (ചിത്രം 1.35). ഇത്തരം ചലനങ്ങൾ നടത്തുന്ന ചാർജുള്ള കണമായ ഇലക്ട്രോണിനെ കാന്തിക ആക്കം വഹിക്കുന്ന വൈദ്യുത പ്രവാഹത്തിന്റെ ഒരു ചെറിയ വളയമുള്ള കുരുക്കായി കണക്കാക്കാം. അതായതു ഓരോ ഇലക്ട്രോണിനും അതുമായി ബന്ധപ്പെട്ടു ഒരു ചക്രണ കാന്തിക ആഘൂർണവും ഓർബിറ്റൽ കാന്തിക ആഘൂർണവും ഉണ്ടായിരിക്കും (spin magnetic moment and orbital magnetic moment). കാന്തിക ആഘൂർണത്തിന്റെ വലിപ്പം വളരെ ചെറുതും അത് അളക്കുന്നത് ബോർ മാഗ്നെറ്റോൺ (Bohr magneton, μ_B) എന്ന അളവിലുമാണ്. അതിന്റെ മൂല്യം 9.27×10^{-24} A m^2 ആണ്.



ചിത്രം **1.35:** *കാന്തിക ആഘൂർണ ചിത്രീകരണം (a) ഓർബിറ്റലിൽ ചലിക്കുന്ന ഒരു ഇലക്ട്രോൺ (b) ഒരു ചക്രണ ഇലക്ട്രോൺ*

കാന്തിക ഗുണങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വസ്തുക്കളെ അഞ്ചായി തിരിക്കാം. i. അനുകാന്തികം ii. പ്രതികാന്തികം iii. ഫെറോകാന്തികം iv. വിപരീതഫെറോകാന്തികം v. ഫെറികാന്തികം

(i) *അനുകാന്തികം (paramagnetism)*: അനുകാന്തിക വസ്തുക്കളെ ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രം ദുർബലമായി ആകർഷിക്കുന്നു. അവ ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിൽ അതേ ദിശയിൽ കാന്തവൽക്കരിക്കപ്പെടുന്നു.

കാന്തിക മണ്ഡലത്തിന്റെ അഭാവത്തിൽ അവയുടെ കാന്തികത നഷ്ടപ്പെടുന്നു. കാന്തിക

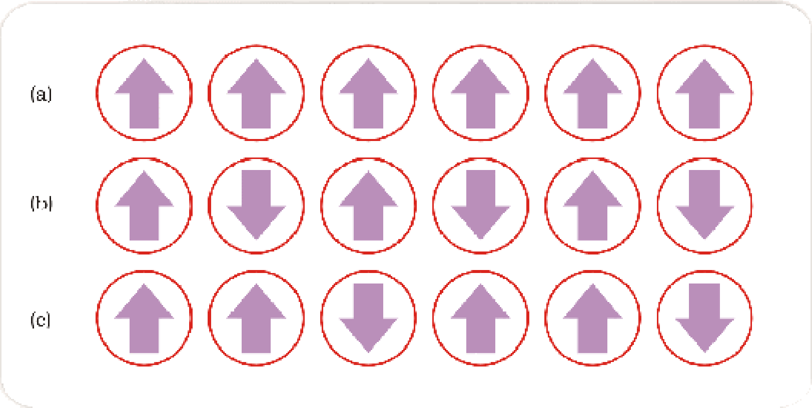
മണ്ഡലത്താൽ ആകർഷിക്കപ്പെടുന്ന ഒന്നോ അതിലധികമോ ജോഡിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ (ഒറ്റ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ) സാന്നിധ്യമാണ് അനുകാന്തികത്തിനു കാരണം. അത്തരത്തിലുള്ള ചില പദാർഥങ്ങൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ് O_2, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} .

(ii) *പ്രതികാന്തികം (diamagnetism)* : പ്രതികാന്തിക വസ്തുക്കൾ ഒരു കാന്തിക മണ്ഡലത്തിൽ ദുർബലമായി വികർഷിക്കപ്പെടുന്നു. H_2O, NaCl, C_6H_6 തുടങ്ങിയവ അത്തരത്തിലുള്ള പദാർഥങ്ങൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. അവ ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിൽ എതിർ ദിശയിൽ ദുർബലമായി കാന്തികവൽക്കരിക്കപ്പെടുന്നു. പ്രതികാന്തികം കാണപ്പെടുന്നത് എല്ലാ ഇലക്ട്രോണുകളും ജോഡികരിച്ച പദാർഥങ്ങളിലാണ്. ഇവിടെ ജോഡികരിക്കാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ടായിരിക്കില്ല. ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ജോഡികരണം അവയുടെ മാഗ്നറ്റിക് മൊമന്റ് ദുർബലപ്പെടുത്തുകയും കാന്തികത നഷ്ടമാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

(iii) *ഫെറോകാന്തികം (ferromagnetism)* : അയൺ, കൊബാൾട്, നിക്കൽ, ഗഡോലിനിയം, CrO_2 മുതലായ ചില വസ്തുക്കളെ കാന്തിക ക്ഷേത്രം ശക്തിയായി ആകർഷിക്കുന്നു. അത്തരം വസ്തുക്കളെ ഫെറോകാന്തിക വസ്തുക്കൾ എന്ന് പറയുന്നു. ശക്തിയേറിയ ആകർഷണത്തിനു പുറമെ ഈ വസ്തുക്കളെ സ്ഥിരമായി കാന്തികമാക്കാം. ഖരാവസ്ഥയിൽ ഫെറോകാന്തിക വസ്തുക്കളുടെ ലോഹ അയോണുകൾ ഡൊമൈനുകൾ എന്ന ചെറിയ മേഖലകളായി ഒന്നിച്ചു ചേർന്നിരിക്കും. അങ്ങനെ ഓരോ ഡൊമൈനും ഒരു ചെറിയ കാന്തമായി പ്രവർത്തിക്കും. കാന്തികവൽക്കരിക്കാത്ത ഒരു ഫെറോകാന്തിക വസ്തുവിൽ ഈ ഡൊമൈനുകൾ ക്രമമില്ലാതെ വിവിധ ദിശകളിൽ കാണപ്പെടുകയും അവയുടെ കാന്തിക ആഘൂർണങ്ങൾ റദ്ദുചെയ്യപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ വസ്തു ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിൽ വയ്ക്കുമ്പോൾ എല്ലാ ഡൊമൈനുകളും കാന്തിക മണ്ഡലത്തിന്റെ ദിശയിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുകയും ശക്തിയേറിയ കാന്തിക പ്രഭാവം രൂപപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. (ചിത്രം 1.36 a). ഡൊമൈനുകളുടെ ഈ ക്രമീകരണം കാന്തിക മണ്ഡലം പിൻവലിച്ചാലും നിലനിൽക്കുകയും ആ വസ്തു ഒരു സ്ഥിര കാന്തമായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.

(iv) *വിപരീതഫെറോകാന്തികം (antiferromagnetism)*: വിപരീതഫെറോകാന്തികം കാണിക്കുന്ന MnO പോലുള്ള വസ്തുക്കൾക്ക് ഫെറോകാന്തിക വസ്തുക്കളുടേതുപോലുള്ള ഡൊമൈൻ ഘടന ആയിരിക്കുമെങ്കിലും അവ തുല്യമായി വിപരീത ദിശകളിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതിനാൽ മാഗ്നറ്റിക് മൊമന്റുകൾ പരസ്പരം റദ്ദുചെയ്യപ്പെടും. (ചിത്രം 1.36 b).

(v) *ഫെറികാന്തികം (ferrimagnetism)*: വസ്തുക്കളിലെ ഡൊമൈനുകളുടെ മാഗ്നറ്റിക് മൊമന്റുകൾ സമാന്തരമായും എതിർദിശകളിലായും വ്യത്യസ്ത എണ്ണത്തിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുമ്പോൾ ഫെറികാന്തികം ഉണ്ടാകുന്നു. (ചിത്രം 1.36.c). ഫെറോകാന്തിക വസ്തുക്കളെ അപേക്ഷിച്ചു ഇവയെ ദുർബലമായാണ് കാന്തിക ക്ഷേത്രം ആകർഷിക്കുന്നത്. Fe_3O_4 (മാഗ്നെറ്റൈറ്റ്), ഫെറൈറ്റുകൾ $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ തുടങ്ങിയവ ഇത്തരം വസ്തുക്കൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഈ പദാർഥങ്ങളുടെ ഫെറികാന്തിക സ്വഭാവം നഷ്ടപ്പെടുകയും അനുകാന്തികമായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം **1.36:** *മാഗ്നെറ്റിക് മൊമെന്റുകളുടെ ക്രമീകരണത്തിന്റെ ചിത്രരൂപം (a) ഫെറോമാഗ്നെറ്റിക് (b) ആന്റിഫെറോമാഗ്നെറ്റിക് (c) ഫെറിമാഗ്നെറ്റിക്*

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

1.19 ഒരു ഖരവസ്തു ചൂടാക്കുമ്പോൾ എന്ത് തരത്തിലുള്ള ന്യൂനതകൾ ആണ് ഉണ്ടാകാവുന്നത്? ഏതു ഭൗതിക ഗുണമാണ് ഇതിനാൽ ബാധിക്കപ്പെടുന്നത്? ഏതു രീതിയിൽ?

1.20 ഏതു തരത്തിലുള്ള രാസസമീകരണമിതി ന്യൂനതകളാണ് താഴെ തന്നിരിക്കുന്നവ കാണിക്കുന്നത്?

i. ZnS ii. AgBr

1.21 അയോണിക ഖരങ്ങളിൽ ഉയർന്ന സംയോജകതയുള്ള ധന അയോണുകൾ അപദ്രവ്യങ്ങളായി ചേർക്കുമ്പോൾ ഒഴിവുകൾ രൂപപ്പെടുന്നത് എങ്ങനെയെന്ന് വിശദമാക്കുക?

1.22 ലോഹാധികന്യൂനതമൂലം ആനയോണിക് ഒഴിവുകൾ ഉണ്ടാകുന്ന അയോണിക ഖരങ്ങളിൽ എന്തുകൊണ്ട് നിറമുണ്ടാകുന്നു? ഉദാഹരണസഹിതം വിശദീകരിക്കുക.

1.23 ഉചിതമായ ഒരു അപദ്രവ്യം കൊണ്ട്, ഒരു 14ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകത്തെ ഡോപിങ് വഴി ഒരു n-ടൈപ്പ് അർധചാലകമായി മാറ്റുന്നു. ഈ അപദ്രവ്യം ഏതു ഗ്രൂപ്പിലുൾപ്പെട്ടതാണ്?

1.24 ഏതു തരത്തിലുള്ള വസ്തുക്കളാണ് നല്ല സ്ഥിരകാന്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നത്, ഫെറോമാഗ്നെറ്റിക്കോ അതോ ആന്റി ഫെറിമാഗ്നെറ്റിക്കോ? നിങ്ങളുടെ ഉത്തരത്തെ സാധൂകരിക്കുക.

സംഗ്രഹം

ഖരങ്ങൾക്കു നിശ്ചിത പിണ്ഡവും വ്യാപ്തവും ആകൃതിയും ഉണ്ട്. ഇതിനു കാരണം അവയുടെ ഘടക കണികകളുടെ നിശ്ചിത സ്ഥാനവും, കണികകൾ തമ്മിലുള്ള ദൂരക്കുറവും അവതമ്മിലുള്ള ശക്തിയേറിയ പാരസ്പര്യവുമാണ്. അമോർഫസ് ഖരങ്ങളിൽ ഘടക കണികകളുടെ ക്രമീകരണം പരിധി കുറഞ്ഞതാണ്. അതിനാൽ അവ അതിശീതീകൃത ദ്രാവകങ്ങളെപ്പോലെ പെരുമാറുന്നു. കൃത്യമായ ദ്രവനിലയില്ലാത്ത അവ, സമദൈശികമായിരിക്കും. പരൽ ഖരങ്ങളിൽ ഘടകകണങ്ങളുടെ പരിധി കൂടിയ ക്രമമാണുള്ളത്. അവയ്ക്ക് കൃത്യമായ ദ്രവനിലയും അസമദൈശികതയും അവയുടെ കണികകൾക്കു സവിശേഷമായ ആകൃതിയും ഉണ്ടായിരിക്കും. പരൽ ഖരങ്ങളുടെ ഗുണങ്ങൾ അവയുടെ ഘടകകണങ്ങളുടെ പാരസ്പര്യ സ്വഭാവത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലായിരിക്കും. ഈ സ്വഭാവത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ പരൽ ഖരങ്ങളെ തന്മാത്രാഖരങ്ങൾ, അയോണികഖരങ്ങൾ, ലോഹീയഖരങ്ങൾ, സഹസംയോജകഖരങ്ങൾ എന്നിങ്ങനെ നാലായി തരംതിരിക്കാം. അവ സ്വഭാവങ്ങളിൽ വ്യത്യസ്തത പുലർത്തുന്നു.

ഒരു പരൽ ഖരത്തിലെ ഘടകകണങ്ങൾ ത്രിമാനതലത്തിൽ ഒരു പ്രത്യേക ക്രമത്തിൽ ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. ഈ ക്രമീകരണം വിവരിക്കുന്നത് പരൽ ജാലിക എന്നു വിളിക്കുന്ന ത്രിമാനതലത്തിലെ ബിന്ദുക്കളുടെ ഒരു നിരയായിട്ടാണ്. ഓരോ ജാലികാ ബിന്ദുവും ത്രിമാനതലത്തിലെ ഒരു കണത്തിന്റെ സ്ഥാനം കാണിക്കുന്നു. മൊത്തത്തിൽ ബ്രവൈസ് ജാലികകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്ന പതിനാലു ജാലികകൾ സാധ്യമാണ്. ഓരോ ജാലികയുമുണ്ടാകുന്നത് അവയുടെ തനതുസ്വഭാവമുള്ള ചെറിയ ഭാഗങ്ങളായ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെ ആവർത്തനം വഴിയാണ്. ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സവിശേഷതകളാണ് അവയുടെ വക്കുകളുടെ നീളവും അവയ്ക്കിടയിലുള്ള മൂന്ന് കോണുകളും. യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ ഒന്നുകിൽ മൂലകളിൽ മാത്രം കണങ്ങൾ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്ന ആദിമയൂണിറ്റ് സെല്ലുകളോ അല്ലെങ്കിൽ കേന്ദ്രീകൃതമോ ആകാം. കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾക്ക് അധിക കണങ്ങൾ അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്തോ, ഓരോ മുഖത്തിന്റെയും മധ്യഭാഗത്തോ (ഫലക കേന്ദ്രീകൃതം), എതിർ മുഖങ്ങളുടെ മധ്യഭാഗത്തോ (അഗ്ര കേന്ദ്രീകൃതം) ആകാം. ഏഴു തരത്തിലുള്ള ആദിമയൂണിറ്റ് സെല്ലുകളാണ് ഉള്ളത്. കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളെക്കൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ മൊത്തം പതിനാല് തരത്തിലുള്ള യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളാണ് ഉള്ളത്. അവയാണ് പതിനാല് ബ്രാവൈസ് ജാലികകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നത്.

കണങ്ങളുടെ നിബിഡസങ്കലിതം വളരെ ക്ഷമത കൂടിയ ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിതം (hcp). ക്യൂബിക് നിബിഡ സങ്കലിതം (ccp) എന്നി രണ്ടു ജാലികകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. രണ്ടാമത്തേതിനെ മുഖ കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് ജാലിക എന്നും പറയുന്നു. ഈ രണ്ടു ജാലിക സങ്കലിതത്തിലും 74% സ്ഥലം നിറയുന്നു. ബാക്കി വരുന്ന ഒഴിഞ്ഞ സ്ഥലം രണ്ടു തരത്തിലുള്ള ശൂന്യസ്ഥലം ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഒന്ന് അഷ്ടമുഖ ശൂന്യസ്ഥലം എന്നും മറ്റൊന്ന് ചതുർമുഖ ശൂന്യസ്ഥലം എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു. മറ്റുതരത്തിലുള്ള സങ്കലിതങ്ങൾ

നിബിഡമല്ല. അവയുടെ ക്ഷമത വളരെക്കുറവാണ്. അന്തർകേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ (bcc) 68 % സ്ഥലം നിറയുന്നു. ആദിമ ക്യൂബിക് ജാലികയിൽ 52.4% സ്ഥലം നിറയുന്നു.

ഖരങ്ങളുടെ ഘടന പൂർണമല്ല. അവയിൽ വ്യത്യസ്ത തരത്തിലുള്ള അപൂർണതകൾ അല്ലെങ്കിൽ ന്യൂനതകൾ ഉണ്ട്. ബിന്ദു ന്യൂനതകളും രേഖാ ന്യൂനതകളുമാണ് സാധാരണ രണ്ടു തരത്തിലുള്ള ന്യൂനതകൾ. ബിന്ദു ന്യൂനതകൾ മൂന്ന് തരത്തിലാണ് ഉള്ളത് – രാസസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ, അപദ്രവ്യ ന്യൂനതകൾ, രാസഅസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ എന്നിവയാണ് അവ. ഒഴിവു ന്യൂനതകളും അന്തർസ്ഥാനീയ ന്യൂനതകളുമാണ് രണ്ടു അടിസ്ഥാന രാസസമീകരണമിതീയ ബിന്ദു ന്യൂനതകൾ. അയോണിക ഖരങ്ങളിൽ ഈ ന്യൂനതകൾ ഫ്രങ്കൽ ന്യൂനതകൾ എന്നും ഷോട്ക്കി ന്യൂനതകൾ എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു. പരലുകളിലെ അപദ്രവ്യങ്ങൾ കൊണ്ട് അപദ്രവ്യ ന്യൂനതകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. അയോണിക ഖരങ്ങളിൽ, അപദ്രവ്യ അയോണിന് പ്രധാന അയോണിനെക്കാൾ വ്യത്യസ്ത സംയോജകതയാണെങ്കിൽ കുറച്ചു ഒഴിവുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. രാസഅസമീകരണമിതീയ ന്യൂനതകൾ രണ്ടു തരത്തിൽ ഉണ്ട് ലോഹാധികന്യൂനതയും ലോഹാഭാവ ന്യൂനതയും. ചിലപ്പോൾ നിശ്ചിത അളവിൽ അപദ്രവ്യങ്ങൾ അർധചാലകങ്ങളിൽ ഡോപിങ് വഴി ചേർക്കുന്നത് അവയുടെ വൈദ്യുത ഗുണങ്ങളിൽ ഗുണകരമായ മാറ്റങ്ങൾ വരുത്തുന്നു. ഇലക്ട്രോണിക് വ്യവസായങ്ങളിൽ ഇത്തരം പദാർത്ഥങ്ങൾ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഖരങ്ങൾ വ്യത്യസ്ത തരത്തിലുള്ള കാന്തിക ഗുണങ്ങളായ അനുകാന്തികം, പ്രതികാന്തികം, ഫെറോകാന്തികം, ആന്റി ഫെറോകാന്തികം, ഫെറി കാന്തികം എന്നിവ കാണിക്കുന്നു. ഓഡിയോ, വീഡിയോ, മറ്റു റെക്കോർഡിങ് ഉപകരണങ്ങൾ എന്നിവയിൽ ഈ ഗുണങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഈ ഗുണങ്ങളെല്ലാം ആ വസ്തുക്കളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തെയും ഘടനയെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കും.

പരിശീലനചോദ്യങ്ങൾ

1.1 അമോർഫോസ് എന്ന പദം നിർവചിക്കുക. അമോർഫസ്ഖരവസ്തുക്കൾക്ക് കുറച്ചു ഉദാഹരണങ്ങൾ നൽകുക.

1.2 ക്വാർട്സ് പോലുള്ള പദാർത്ഥത്തിൽനിന്ന് എങ്ങനെയാണ് ഗ്ലാസ് വ്യത്യസ്തമാകുന്നത്? ഏതെല്ലാം സാഹചര്യങ്ങളിലാണ് ക്വാർട്സ് ഗ്ലാസ്സായി മാറുന്നത്?

1.3 തന്നിരിക്കുന്ന ഓരോ ഖരത്തെയും അയോണിക, ലോഹീയ, തന്മാത്രാ, ശൃംഖലാ (സഹസംയോജക) അല്ലെങ്കിൽ അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ എന്ന് വർഗീകരിക്കുക.

(i) ടെട്രാ ഫോസ്ഫറസ് ഡെക്കോക്സൈഡ് (P_4O_{10})

(ii) അമോണിയം ഫോസ്ഫേറ്റ് $(NH_4)_3PO_4$

(iii) SiC	(iv) I_2	(v) P_4
(vi) പ്ലാസ്റ്റിക്സ്	(vii) ഗ്രാഫൈറ്റ്	(viii) ബ്രാസ്
(ix) Rb	(x) LiBr	(xi) Si

1.4 (i) ഉപസംയോജക സംഖ്യ എന്ന പദം കൊണ്ട് എന്താണർഥമാക്കുന്നത്?

(ii) ചുവടെ തന്നിരിക്കുന്നവയിൽ ആറ്റങ്ങളുടെ ഉപസംയോജക സംഖ്യ എന്താണ്?

a. ഒരു ക്യൂബിക് നിബിഡസങ്കലിത ഘടനയിൽ

b. ഒരു അന്തരകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് ഘടനയിൽ

1.5 ഒരു ലോഹത്തിന്റെ സാന്ദ്രതയും അതിന്റെ യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ അളവുകളും അറിയാമെങ്കിൽ എപ്രകാരം അതിന്റെ അറ്റോമിക മാസ് കണ്ടുപിടിക്കാം? വിശദീകരിക്കുക?

1.6 ഒരു പരലിന്റെ സ്ഥിരത അതിന്റെ ദ്രവണാങ്കത്തിന്റെ വലിപ്പത്തിൽ പ്രതിഫലിക്കപ്പെടുന്നു. വ്യാഖ്യാനിക്കുക. ഐസിന്റെയും, ഈതൈൽ ആൽക്കഹോളിന്റെയും, ഡൈ ഈതൈൽ ഈതറിന്റെയും മീതേന്റെയും ദ്രവണാങ്കം ഒരു ഡാറ്റ പുസ്തകത്തിൽ നിന്ന് കണ്ടെത്തുക. ഇവയിലെ തന്മാത്രാന്തര ബലത്തെക്കുറിച്ചു നിങ്ങളുടെ അഭിപ്രായം പറയുക.

1.7 തന്നിരിക്കുന്ന പദ ജോഡികളെ നിങ്ങൾ എങ്ങനെ വിവേചിക്കും?

i. ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കലിതവും ക്യൂബിക് നിബിഡസങ്കലിതവും

ii. പരൽ ജാലികയും യൂണിറ്റ് സെല്ലും

iii. ചതുർക ശൂന്യതയും അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യതയും

1.8. താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന ഒരു യൂണിറ്റ് സെല്ലിൽ എത്ര ജാലികാ ബിന്ദുക്കൾ ഉണ്ട്?

i. ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക്

ii. ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ടെട്രഗണൽ

iii. അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക്

1.9 താഴെപ്പറയുന്നവ വിശദീകരിക്കുക

i. ലോഹീയവും അയോണികവുമായ പരലുകളുടെ സാദൃശ്യത്തിന്റെയും വ്യത്യാസത്തിന്റെയും അടിസ്ഥാനം.

ii. അയോണിക ഖരങ്ങൾ ദൃഢവും എളുപ്പത്തിൽ പൊട്ടിപ്പോകുന്നതുമാണ്.

1.10 താഴെപ്പറയുന്ന ലോഹീയ പരലുകളുടെ സങ്കലിതക്ഷമത കണ്ടുപിടിക്കുക.

i. ആദിമ ക്യൂബിക്

ii. അന്തർ കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക്

iii. ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് (ആറ്റങ്ങളെല്ലാം പരസ്പരം തൊട്ടിരിക്കുന്നു എന്ന് സങ്കല്പിക്കുക.)

1.11 സിൽവർ fcc ജാലികയിൽ പരലീകരിക്കപ്പെടുന്നു. യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വക്കിന്റെ നീളം 4.07×10^{-8}cm ഉം സാന്ദ്രത 10.5 g cm^{-3} ഉം ആണെങ്കിൽ സിൽവറിന്റെ അറ്റോമിക മാസ് കണ്ടുപിടിക്കുക?

1.12 P, Q എന്നീ മൂലകങ്ങൾ ചേർന്ന് ഒരു ക്യൂബിക് ഖരം ഉണ്ടാകുന്നു. Q ആറ്റങ്ങൾ ക്യൂബിന്റെ മൂലകളിലും P അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ഭാഗത്തും. ഈ സംയുക്തത്തിന്റെ സൂത്രവാക്യം എന്ത്? P യുടെയും Q വിന്റേയും ഉപസംയോജക സംഖ്യ എത്ര?

1.13 നിയോബിയം അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് ഘടനയിൽ പരലീകരിക്കപ്പെടുന്നു. അതിന്റെ സാന്ദ്രത 8.55g cm^{-3}, അറ്റോമിക് മാസ് 93u വും ആണെങ്കിൽ നിയോബിയത്തിന്റെ അറ്റോമിക ആരം കണ്ടുപിടിക്കുക.

1.14 ഒരു അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യതയുടെ ആരം r ഉം നിബിഡ സങ്കലനം ചെയ്തിരിക്കുന്ന ആറ്റത്തിന്റെ ആരം R ഉം ആണെങ്കിൽ, അവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം നിർധാരണം ചെയ്യുക.

1.15 കോപ്പർ fcc ജാലികയിൽ പരലീകരിക്കപ്പെടുന്നു. വക്കിന്റെ നീളം 3.61×10^{-8} cm. കണക്കാക്കപ്പെട്ട സാന്ദ്രത അതിന്റെ അളന്നുകിട്ടിയ സാന്ദ്രതയായ 8.92 g cm^{-3} നു യോജിച്ചതാണെന്നു തെളിയിക്കുക.

1.16 വിശകലനം കാണിക്കുന്നത് നിക്കൽ ഓക്സൈഡിന്റെ സൂത്രവാക്യം $Ni_{0.98}O_{1.00}$ എന്നാണ്. അങ്ങനെയെങ്കിൽ Ni^{2+}/Ni^{3+} അയോണുകളുടെ ഭിന്നകത്തിന്റെ അനുപാതം കണ്ടുപിടിക്കുക.

1.17 എന്താണ് ഒരു അർധചാലകം? രണ്ടു പ്രധാനതരത്തിലുള്ള അർധചാലകങ്ങളെക്കുറിച്ചു വിശദീകരിക്കുക. അവയുടെ ചാലകരീതി താരതമ്യം ചെയ്യുക.

1.18 രാസഅസമീകൃത കുപ്രസ്ഓക്സൈഡിനെ പരീക്ഷണ ശാലയിൽ തയാറാക്കാം. ഈ ഓക്സൈഡിൽ കോപ്പർ ഓക്സിജൻ അനുപാതം 2:1 നേക്കാൾ അല്പം കുറവാണ്. ഇതൊരു p ടൈപ്പ് അർധ ചാലകം ആണെന്ന് നിങ്ങൾക്കു വിശദീകരിക്കാമോ?

1.19 ഫെറിക് ഓക്സൈഡിൽ ഓക്സൈഡ് അയോൺ ഷഡ്ഭുജ നിബിഡ സങ്കലിത രീതിയിൽ പരലീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതിൽ 2/3 അഷ്ടഫലകീയ ശൂന്യതകളിൽ ഫെറിക് അയോണുകൾ ഇരിക്കുന്നു എങ്കിൽ ഫെറിക് ഓക്സൈഡിന്റെ സൂത്രവാക്യം കണ്ടുപിടിക്കുക.

1.20 താഴെ തന്നിരിക്കുന്നവയെ p ടൈപ്പ്, n ടൈപ്പ് അർധചാലകങ്ങൾ എന്നിങ്ങനെ വർഗീകരിക്കുക.

i. ഇൻഡിയത്താൽ ഡോപ് ചെയ്യപ്പെട്ട ജർമേനിയം

ii. ബോറോണിനാൽ ഡോപ് ചെയ്യപ്പെട്ട സിലിക്കൺ

1.21 ഗോൾഡ് (അറ്റോമിക ആരം = 0.144nm) ഫലക കേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക് യൂണിറ്റ് സെല്ലുക ളായി പരലീകരിക്കപ്പെടുന്നു. സെല്ലിന്റെ ഒരു വശത്തിന്റെ നീളം എത്ര?

1.22 ബാൻഡ് സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വിശദീകരിക്കുക.

i. ചാലകവും കുചാലകവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം

ii. ഒരു ചാലകവും അർധ ചാലകവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം.

1.23 താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന പദങ്ങളെ ഉചിതമായ ഉദാഹരണങ്ങളോട് കൂടി വിശദീകരിക്കുക.

i. ഷോട്ക്കി ന്യൂനത ii. ഫ്രെങ്കൽ ന്യൂനത iii. അന്തരസ്ഥാനീയങ്ങൾ iv. F സെന്റർ

1.24 അലുമിനിയം ccp ഘടനയിൽ പരലീകരിക്കപ്പെടുന്നു. അതിന്റെ ലോഹീയ ആരം 125pm ആണ്.

i. യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ വശത്തിന്റെ നീളം എത്ര?

ii. $1cm^3$ അലുമിനിയത്തിൽ എത്ര യൂണിറ്റ് സെല്ലുകൾ ഉണ്ട്?

1.25 NaCl നെ 10^{-3} mol% $SrCl_2$ വച്ച് ഡോപ് ചെയ്താൽ ധന അയോണുകളുടെ ഒഴിവുകളുടെ ഗാഢത എത്ര?

1.26 താഴെ തന്നിരിക്കുന്നവയെ ഉചിതമായ ഉദാഹരണങ്ങളോട് കൂടി വിശദീകരിക്കുക.

i. ഫെറോകാന്തികം

ii. അനുകാന്തികം

iii. ഫെറികാന്തികം

iv. വിപരീത ഫെറോകാന്തികം

v. 12-16 , 13-15 ഗ്രൂപ്പ് സംയുക്തങ്ങൾ

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

1.14 4

1.15 ആകെ ശൂന്യതകളുടെ എണ്ണം $= 9.033 \times 10^{23}$

ചതുർക ശൂന്യതകളുടെ എണ്ണം $= 6.022 \times 10^{23}$

1.16 M_2N_3

1.18 ccp

N6P1M8

യൂണിറ്റ് 2

ലായനികൾ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ:

- വ്യത്യസ്ത തരം ലായനികളുണ്ടാകുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- വ്യത്യസ്ത ഏകകങ്ങളിൽ ലായനികളുടെ ഗാഢത സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- ഹെൻറി നിയമം, റൗൾ നിയമം എന്നിവ പ്രസ്താവിക്കാനും വിശദീകരിക്കാനും കഴിയുന്നു.
- ആദർശലായനികൾ, അതല്ലാത്തവ എന്നിവയെ വേർതിരിച്ച് മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- യഥാർഥ ലായനികൾക്ക് റൗൾ നിയമത്തിൽ നിന്നുമുള്ള വ്യതിയാനം വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങൾ വിശദീകരിക്കാനും അവ ലീനങ്ങളുടെ തന്മാത്രാമാസുമായി ബന്ധപ്പെടുത്താനും കഴിയുന്നു.
- ചില ലീനങ്ങൾ ലായനികളിൽ പ്രകടിപ്പിക്കുന്ന അസാധാരണ കോളിഗേറ്റീവ് ധർമങ്ങൾ വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.

"ഭൂരിഭാഗം ജീവൽ പ്രവർത്തനങ്ങളും ഏതെങ്കിലും ഒരു തരത്തിലുള്ള ലായനിയിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്."

നിത്യജീവിതത്തിൽ അപൂർവമായി മാത്രമാണ് നാം ശുദ്ധ പദാർഥങ്ങൾ കാണാറുള്ളത്. ഭൂരിഭാഗവും രണ്ടോ അതിലധികമോ ശുദ്ധ പദാർഥങ്ങൾ ചേർന്ന മിശ്രിതങ്ങളാണ്. അവയുടെ ഉപയോഗം അഥവാ പ്രാധാന്യം അവയിൽ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഘടകങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി പിച്ചള (ബ്രാസ്) യുടെ (കോപ്പർ, സിങ്ക് എന്നിവയുടെ മിശ്രിതം) ഗുണധർമങ്ങൾ ജർമൻ സിൽവർ (കോപ്പർ, സിങ്ക്, നിക്കൽ എന്നിവയുടെ മിശ്രിതം), ഓട് (ബ്രോൺസ്) (കോപ്പർ, ടിൻ എന്നിവയുടെ മിശ്രിതം) എന്നിവയുടെ ഗുണധർമങ്ങളിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമാണ്.

ജലത്തിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ഫ്ളൂറൈഡ് അയോണുകളുടെ ഗാഢത 1ppm ആണെങ്കിൽ അത് ദന്തക്ഷയം തടയുന്നു. എന്നാൽ ഫ്ളൂറൈഡ് അയോൺ ഗാഢത 1.5ppm ആയാൽ അത് പല്ലിൽ പുള്ളിക്കുത്തു വീഴുന്നതിനു കാരണമാകുന്നു. വളരെ കൂടിയ അളവിൽ ഫ്ളൂറൈഡ് സാന്നിധ്യം വിഷകരമായിരിക്കുകയും ചെയ്യും. (ഉദാ: സോഡിയം ഫ്ളൂറൈഡ് എലിവിഷത്തിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു.) അതുപോലെ സിരയിൽ നേരിട്ട് നൽകുന്ന കുത്തിവയ്പിനുള്ള മരുന്നുകൾ, നിശ്ചിത ലവണാംശമുള്ള ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ച് രക്തത്തിലെ പ്ലാസ്മയുടെ ഗാഢതയുമായി സാമ്യമുള്ളതാക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ലായനികളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട നിരവധി ഉദാഹരണങ്ങൾ ഉണ്ട്.

ഈ യൂണിറ്റിൽ ദ്രാവക ലായനികൾ അവയുടെ രൂപീകരണം എന്നിവയെക്കുറിച്ചാണ് പ്രധാനമായും പരിഗണിക്കുന്നത്. തുടർന്ന് ബാഷ്പമർദം, കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങൾ എന്നിങ്ങനെയുള്ള ലായനികളുടെ ഗുണധർമങ്ങളെപ്പറ്റി പഠിക്കും. തുടക്കത്തിൽ പലതരം ലായനികളെപ്പറ്റിയും അതിനുശേഷം ദ്രാവകലായനിയിലെ ലീനത്തിന്റെ ഗാഢത സൂചിപ്പിക്കാവുന്ന വിവിധ രീതികളെക്കുറിച്ചുമാണ് പ്രസ്താവിക്കുന്നത്.

2.1 വിവിധതരം ലായനികൾ

രണ്ടോ അതിലധികമോ ഘടകപദാർഥങ്ങൾ ചേർന്ന ഏകാത്മക മിശ്രിതങ്ങളാണ് ലായനികൾ. ഏകാത്മക മിശ്രിതമെന്നാൽ അതിന്റെ ഘടകാനുപാതവും ഗുണധർമങ്ങളും മിശ്രിതമുടനീളം ഏകസമാനമായിരിക്കും എന്നാണ്. പൊതുവേ, കൂടുതൽ അളവിലുള്ള ഘടകമാണ് ലായകം (solvent) എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ലായകമാണ് ലായനിയുടെ ഭൗതികാവസ്ഥ നിർണയിക്കുന്നത്. ലായകമൊഴികെയുള്ള ഒന്നോ അതിലധികമോ ഘടകങ്ങളെ ലീനങ്ങൾ (solutes) എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഈ യൂണിറ്റിൽ പരി

ഗണിക്കുന്നത് ദ്വയാംഗലായനികളെ (binary solutions) കുറിച്ച് മാത്രം (അതായത് രണ്ട് ഘടകങ്ങൾ മാത്രം ഉള്ളത്). രണ്ട് ഘടകങ്ങളിൽ ഓരോന്നും ഖരം, ദ്രാവകം, വാതകം എന്നീ അവസ്ഥകളിലാകാം. അപ്രകാരമുള്ള ലായനികളുടെ വിശദാംശങ്ങൾ പട്ടിക 2.1 ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക **2.1**: വിവിധതരം ലായനികൾ

ലായനി വിഭാഗം	ലീനം	ലായകം	ഉദാഹരണങ്ങൾ
വാതകലായനികൾ	വാതകം	വാതകം	ഓക്സിജൻ, നൈട്രജൻ വാതകങ്ങളുടെ മിശ്രിതം
	ദ്രാവകം	വാതകം	ക്ലോറോഫോം ചേർത്തിട്ടുള്ള നൈട്രജൻ വാതകം
	ഖരം	വാതകം	കർപ്പൂരം ലയിപ്പിച്ച നൈട്രജൻ വാതകം
ദ്രാവക ലായനികൾ	വാതകം	ദ്രാവകം	ഓക്സിജൻ ജലത്തിൽ ലയിച്ച മിശ്രിതം
	ദ്രാവകം	ദ്രാവകം	എഥനോളിന്റെ ജലത്തിലുള്ള ലായനി
	ഖരം	ദ്രാവകം	ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ ജലത്തിലുള്ള ലായനി
ഖര ലായനികൾ	വാതകം	ഖരം	ഹൈഡ്രജന്റെ പലേഡിയത്തിലുള്ള ലായനി
	ദ്രാവകം	ഖരം	രസവും സോഡിയവും ചേർന്ന അമാൽഗം
	ഖരം	ഖരം	ചെമ്പിന്റെ സ്വർണത്തിലുള്ള ലായനി

2.2 ലായനികളുടെ ഗാഢത പ്രകടിപ്പിക്കാനുള്ള മാർഗങ്ങൾ

ഒരു ലായനിയിലെ ഘടകങ്ങളുടെ അളവ് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഗാഢതയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ്. ഗാഢത എന്നത് ഗുണാധിഷ്ഠിതമായോ, പാരിമാണികമായോ പ്രകടിപ്പിക്കാം. ഉദാഹരണത്തിന്, ഒരു ലായനി, നേർത്തതെന്നോ (ലീനത്തിന്റെ അളവ് താരതമ്യേന കുറവ്) ഗാഢമെന്നോ (താരതമ്യേന കൂടുതൽ അളവിൽ ലീനം ചേർന്നത്) സൂചിപ്പിക്കുമ്പോൾ അത് ഗുണാധിഷ്ഠിത വിവരണമാണ്. എന്നാൽ പ്രായോഗികതലത്തിൽ, ഇപ്രകാരമുള്ള ഗുണാധിഷ്ഠിത വിവരണം പലവിധ ആശയക്കുഴപ്പങ്ങളുണ്ടാക്കുമെന്നതിനാൽ പാരിമാണിക വിവരണങ്ങൾ ആവശ്യമായി വരുന്നു.

ഒരു ലായനിയുടെ ഗാഢത പാരിമാണികമായി സൂചിപ്പിക്കാൻ ധാരാളം മാർഗങ്ങളുണ്ട്.

(i) *മാസ്ശതമാനം* (w/w)(Mass Percentage): ഒരു ലായനിയിലുള്ള ഏതെങ്കിലും ഒരു ഘടകത്തിന്റെ *മാസ്ശതമാനമെന്നത്* ഇപ്രകാരം നിർവചിക്കാം:

ഒരു ഘടകത്തിന്റെ *മാസ്ശതമാനം*

$$= \frac{\text{ലായനിയിലെ ഘടകത്തിന്റെ മാസ്}}{\text{ലായനിയുടെ മാസ്}} \times 100 \qquad (2.1)$$

ഉദാഹരണം: മാസ് ശതമാനം 10% ഉള്ള ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ ജലീയ ലായനി എന്നതുകൊണ്ടർഥമാക്കുന്നത് 10 ഗ്രാം ഗ്ലൂക്കോസ് 90 ഗ്രാം ജലത്തിൽ ലയിച്ചുകിട്ടുന്ന 100 ഗ്രാം ലായനിയെന്നാണ്. മാസ് ശതമാനത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലുള്ള ഗാഢതാവിവരണങ്ങൾ പൊതുവെ വ്യാവസായികമായ രാസപ്രായോഗികതലങ്ങളിൽ ഉപയോഗിച്ചുവരുന്നു. ഉദാഹരണമായി, വിപണിയിൽ ലഭിക്കുന്ന ബ്ലീച്ചിംഗ് ലായനി 3.62 മാസ് ശതമാനമുള്ള സോഡിയം ഹൈപോക്ലോറൈറ്റിന്റെ ജലീയ ലായനിയാണ്.

(ii) *വ്യാപ്തശതമാനം $^{V}/_{V}$ (Volume percentage) :*

$$\text{ഒരു ഘടകത്തിന്റെ വ്യാപ്തശതമാനം} = \frac{\text{ഘടകത്തിന്റെ വ്യാപ്തം}}{\text{ലായനിയുടെ ആകെ വ്യാപ്തം}} \times 100 \quad (2.2)$$

ഉദാഹരണം: 10% എഥനോളിന്റെ ജലീയലായനി എന്നതുകൊണ്ടർഥമാക്കുന്നത്, 10 mL എഥനോൾ ജലത്തിൽ ലയിച്ച് ലഭിക്കുന്ന ലായനിയുടെ ആകെ വ്യാപ്തം 100 mL ആകണമെന്നാണ്. ദ്രാവകഘടകങ്ങൾ ചേർന്ന ലായനികളുടെ ഗാഢത സൂചിപ്പിക്കാനാണ് ഈ രീതി ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, വാഹനങ്ങളുടെ എൻജിൻ തണുപ്പിക്കുന്നതിനുപയോഗിക്കുന്ന പ്രതിശീതീകാരി (antifreeze) ആണ് 35% (v/v) എതിലീൻ ഗ്ലൈക്കോൾ ലായനി. ഈ ഗാഢതയിൽ പ്രതിശീതീകാരി ജലത്തിന്റെ ഖരനില (freezing point) 255.4K(-17.6°C) ആയി കുറയ്ക്കുന്നു.

(iii) *മാസ് പ്രതി വ്യാപ്ത ശതമാനം (Mass by volume percentage) (w/v):* ഔഷധങ്ങളിലും ഔഷധവിദ്യയിലും പൊതുവെ ഉപയോഗിക്കുന്ന ഏകകമാണ് പിണ്ഡ പ്രതി വ്യാപ്ത ശതമാനം. ഇത് 100 mL ലായനിയിൽ ലയിച്ചു ചേർന്നിട്ടുള്ള ലീനത്തിന്റെ പിണ്ഡമാണ്.

(iv) *പ്രതിദശലക്ഷാംശം (Parts per million):* ലീനത്തിന്റെ അളവ് തീരെ കുറവായിരിക്കുമ്പോൾ, പ്രതിദശലക്ഷാംശത്തിൽ **(ppm)** ഗാഢത പ്രകടിപ്പിക്കുന്നതാണ് സൗകര്യപ്രദം. അതിന്റെ നിർവചനം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

ഒരു ഘടകത്തിന്റെ പ്രതിദശലക്ഷാംശം =

$$= \frac{\text{ഘടകത്തിന്റെ അംശങ്ങളുടെ എണ്ണം}}{\text{ലായനിയിലെ എല്ലാ ഘടകങ്ങളുടെയും ആകെ അംശങ്ങളുടെ എണ്ണം}} \times 10^{6} \quad (2.3)$$

ശതമാനത്തെപ്പോലെ, പ്രതിദശലക്ഷാംശത്തിലുള്ള ഗാഢത പിണ്ഡത്തിന് പിണ്ഡത്തിനോടും വ്യാപ്തത്തിന് വ്യാപ്തത്തിനോടും പിണ്ഡത്തിന് വ്യാപ്തത്തിനോടും എന്ന രീതിയിലും പ്രകടിപ്പിക്കാം. ഒരു ലിറ്റർ സമുദ്രജലത്തിൽ (ഭാരം 1030 g) ഏകദേശം 6×10^{-3} g ഓക്സിജൻ (O_2) ലയിച്ചു ചേർന്നിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെയുള്ള നേരിയ ഗാഢത 10^{6} g സമുദ്രജലത്തിൽ 5.8g ഓക്സിജൻ അതായത് 5.8 ppm എന്ന് സൂചിപ്പിക്കാം.

(v) *മോൾഭിന്നം (Mole fraction):* സാധാരണയായി മോൾ ഭിന്നത്തെ സൂചിപ്പിക്കാൻ x എന്ന പ്രതീകമാണുപയോഗിക്കുന്നത്. xന്റെ വലത്ത് ചുവടെ ഉള്ള എഴുത്ത്, അത് ഏത് ഘടകത്തിന്റേതെന്നും സൂചിപ്പിക്കുന്നു. മോൾ ഭിന്നത്തെ ഇങ്ങനെ നിർവചിക്കാം.

ഒരു ഘടകത്തിന്റെ മോൾ ഭിന്നം =

$$\frac{\text{ഘടകത്തിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{\text{എല്ലാ ഘടകങ്ങളുടെയും കൂടി ആകെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}} \quad (2.4)$$

ഉദാഹരണമായി, ഒരു ദ്വയാംഗ മിശ്രിതത്തിൽ A, B എന്നീ ഘടകങ്ങളുടെ മോളുകളുടെ എണ്ണം, യഥാക്രമം, n_A യും n_B യും ആയാൽ, A യുടെ മോൾ ഭിന്നം,

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (2.5)$$

i എണ്ണം ഘടകങ്ങളുള്ള ഒരു ലായനിയെ സംബന്ധിച്ച്,

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2.6)$$

ഒരു ലായനിയിലെ എല്ലാ ഘടകങ്ങളുടെയും മോൾ ഭിന്നങ്ങളുടെ തുക ഒന്ന് ആയിരിക്കുമെന്ന് കാണാൻ കഴിയും.

$$x_1 + x_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + x_i = 1 \qquad (2.7)$$

ലായനികളുടെ ബാഷ്പമർദം പോലെയുള്ള ചില ഭൗതിക ഗുണങ്ങളെ ലായനിയുടെ ഗാഢതയുമായി ബന്ധപ്പെടുത്താൻ മോൾഭിന്നം വളരെ സഹായകമാണ്. അതുപോലെതന്നെ വാതകമിശ്രിതങ്ങൾ സംബന്ധിച്ച കണക്കുകൂട്ടലുകളിലും ഇത് വളരെ ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

ഉദാഹരണം 2.1

മാസ് ശതമാനം 20% ഉള്ള എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളി ($C_2H_6O_2$) ന്റെ ജലീയലായനിയിൽ ഉള്ള എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളിന്റെ മോൾ ഭിന്നം കാണുക.

ഉത്തരം

100 g ലായനി പരിഗണിച്ചാൽ, (പ്രാരംഭഗാഢതയായി എത്ര ഗ്രാം ലായനിവേണമെങ്കിലും എടുക്കാം. കാരണം ലഭിക്കുന്ന ഫലം എപ്പോഴും തുല്യമായിരിക്കും.) അതിൽ 20 g എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോളും 80 g ജലവും ഉണ്ടായിരിക്കും.

$C_2H_6O_2$ ന്റെ മോളാർ മാസ് $= 12 \times 2 + 1 \times 6 + 16 \times 2 = 62\ g\ mol^{-1}$.

$C_2H_6O_2$ ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം $= \dfrac{20\ g}{62\ g\ mol^{-1}} = 0.322\ mol$

H_2O ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം $= \dfrac{80\ g}{18\ g\ mol^{-1}} = 4.444\ mol$

$$x_{\text{ഗ്ലൈക്കോൾ}} = \frac{C_2H_6O_2 \text{ ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{C_2H_6O_2 \text{ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം} + H_2O\text{ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}$$

$$= \frac{0.322\ mol}{0.322\ mol + 4.444\ mol} = 0.068$$

അതുപോലെ $x_{\text{ജലം}} = \dfrac{4.444}{0.322 + 4.444} = 0.932$

H_2O ന്റെ മോൾഭിന്നം കാണാൻ മറ്റൊരു മാർഗം: $1 - 0.068 = 0.932$

(vi) *മൊളാരിറ്റി (M)*: ഒരു ലിറ്റർ (ഒരു ക്യുബിക് ഡെസിമീറ്റർ) ലായനിയിൽ ലയിച്ചു ചേർന്നിട്ടുള്ള ലീനത്തിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണത്തെ, ആ ലായനിയുടെ മൊളാരിറ്റി എന്നുപറയാം.

$$\text{മൊളാരിറ്റി } (M) = \frac{\text{ലീനത്തിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{\text{ലായനിയുടെ ലിറ്ററിലുള്ള വ്യാപ്തം}} \qquad (2.8)$$

ഉദാഹരണമായി $0.25\ mol\ L^{-1}$ (അഥവാ 0.25 M) NaOH ലായനി എന്നാൽ ഒരു ലിറ്റർ ലായനിയിൽ 0.25 mol NaOH ലയിച്ചു ചേർന്നിരിക്കുന്നു എന്നാണ്.

ഉദാഹരണം 2.2

450 mL ലായനിയിൽ 5 g NaOH ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നുവെങ്കിൽ, ലായനിയുടെ മൊളാരിറ്റി കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

NaOH ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം $= \dfrac{5\ g}{40\ g\ mol^{-1}} = 0.125\ mol$

ലിറ്ററിലുള്ള ലായനിയുടെ വ്യാപ്തം $= 450\ mL\ /\ 1000\ mL\ L^{-1}$

സമവാക്യം (2.8) പ്രകാരം,

$$\text{മൊളാരിറ്റി} = \frac{0.125\ mol \times 1000\ mL\ L^{-1}}{450\ mL} = 0.278\ M$$

$$= 0.278\ mol\ L^{-1}$$

$$= 0.278\ mol\ dm^{-3}$$

(vii) *മൊളാലിറ്റി:* മൊളാലിറ്റി (m) എന്നു പറയുന്നത് ഒരു കിലോഗ്രാം (1 kg) ലായകത്തിൽ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന ലീനത്തിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണമാണ്. അതിനെ ഇപ്രകാരം സൂചിപ്പിക്കാം:

$$\text{മൊളാലിറ്റി (m)} = \frac{\text{ലീനത്തിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{\text{kg ൽ ഉള്ള ലായകത്തിന്റെ പിണ്ഡം}} \qquad (2.9)$$

ഉദാഹരണമായി, 1.00 mol kg^{-1} (or 1.00 m) KCl ലായനിയെന്നാൽ 1kg ജലത്തിൽ 1 mol (74.5 g) KCl ലയിച്ചുചേർന്നിരിക്കുന്നുവെന്നാണ്.

ലായനികളുടെ ഗാഢത സൂചിപ്പിക്കാനുപയോഗിക്കുന്ന ഓരോ രീതിക്കും അതിന്റേതായ മെച്ചവും ന്യൂനതയുമുണ്ട്. മാസ് ശതമാനം, പ്രതിദശലക്ഷാംശം (ppm), മോൾ ഭിന്നം, മൊളാലിറ്റി എന്നിവയെ താപനില സ്വാധീനിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ മൊളാരിറ്റി താപനിലയുടെ ഒരു ഫലനമാണ്. ഇതിനു കാരണം വ്യാപ്തം താപനിലയാൽ സ്വാധീനപ്പെടാറുണ്ട് എന്നതും പിണ്ഡം അങ്ങനെയല്ലാ എന്നുള്ളതുമാണ്.

ഉദാഹരണം 2.3

2.5 g എഥനോയിക് ആസിഡ് (CH_3COOH), 75 g ബെൻസീനിൽ ലയിച്ചിരിക്കുന്നുവെങ്കിൽ, ലായനിയുടെ മൊളാലിറ്റി കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

CH_3COOH ന്റെ മോളാർ മാസ് = $(12 \times 2 + 1 \times 4 + 16 \times 2)\ g\ mol^{-1} = 60\ g\ mol^{-1}$

$$CH_3COOH \text{ ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം} = \frac{2.5\ g}{60\ g\ mol^{-1}} = 0.0417\ mol$$

ബെൻസീന്റെ kg ൽ ഉള്ള പിണ്ഡം = 75×10^{-3} kg

$$CH_3COOH \text{ ന്റെ മൊളാലിറ്റി} = \frac{CH_3COOH \text{ ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{\text{kg ൽ ഉള്ള ബെൻസീന്റെ പിണ്ഡം}} = \frac{0.0417\ mol}{75 \times 10^{-3}\ kg}$$

$$= 0.556\ mol\ kg^{-1}$$

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

21 22g ബെൻസീൻ (C_6H_6) 122 g കാർബൺ ടെട്രാക്ലോറൈഡിൽ (CCl_4) ലയിച്ചു ചേർന്നിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ ബെൻസീന്റെയും കാർബൺ ടെട്രാക്ലോറൈഡിന്റെയും മാസ് ശതമാനം കണക്കാക്കുക.

22 30% മാസ് ശതമാനമുള്ള ബെൻസീന്റെ കാർബൺടെട്രാക്ലോറൈഡിലുള്ള ലായനിയിലെ, ബെൻസീന്റെ മോൾഭിന്നം കണക്കാക്കുക.

23 താഴെ തന്നിട്ടുള്ള ഓരോ ലായനിയുടെയും മൊളാരിറ്റി കണക്കാക്കുക.
(a) 30 g $Co(NO_3)_2$. $6H_2O$ 4.3 L ലായനിയിൽ ലയിപ്പിച്ചത് (b) 30 mL , 0.5 M H_2SO_4 നെ 500 mL ആയി നേർപ്പിച്ച ലായനി.

24 2.5 kg, 0.25 മൊളാൽ ജലീയ ലായനിയുണ്ടാക്കാൻ ആവശ്യമായ യൂറിയയുടെ (NH_2CONH_2) പിണ്ഡം കണക്കാക്കുക.

25 പിണ്ഡശതമാനം 20% ആയ KI ന്റെ ജലീയലായനിയുടെ സാന്ദ്രത 1.202 g mL^{-1} ആയാൽ KI യുടെ (a) മൊളാലിറ്റി (b) മൊളാരിറ്റി (c) മോൾഭിന്നം എന്നിവ കണക്കാക്കുക.

2.3 ലേയത്വം (Solubility)

നിർദിഷ്ടതാപനിലയിൽ നിശ്ചിത അളവ് ലായകത്തിൽ ലയിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ പരമാവധി അളവാണ് അതിന്റെ ലേയത്വം. ഇത് ലീനത്തിന്റെയും ലായകത്തിന്റെയും സ്വഭാവം, താപനില, മർദം എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഒരു ദ്രാവകത്തിലെ ഒരു ഖരത്തിന്റെയോ ഒരു വാതകത്തിന്റെയോ ലയനത്തിൽ ഈ ഘടകങ്ങളുടെ പ്രഭാവം നമുക്ക് പരിശോധിക്കാം.

2.3.1 ഒരു ഖരപദാർഥത്തിന് ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വം

എല്ലാ ഖരപദാർഥങ്ങളും ഒരു നിർദിഷ്ട ദ്രാവകത്തിൽ ലയിക്കില്ല. സോഡിയം ക്ലോറൈഡും പഞ്ചസാരയും ജലത്തിൽ നന്നായി ലയിക്കും. എന്നാൽ നാഫ്തലീനും ആന്ത്രസീനും ജലത്തിൽ ലയിക്കില്ല. മറിച്ച് നാഫ്തലീനും ആന്ത്രസീനും ബെൻസീനിൽ ലയിക്കും. എന്നാൽ സോഡിയം ക്ലോറൈഡും പഞ്ചസാരയും അതിൽ ലയിക്കില്ല. ധ്രുവീയലീനങ്ങൾ (Polar solutes), ധ്രുവീയലായകങ്ങളിൽ ലയിക്കുമെന്നും അധ്രുവീയ ലീനങ്ങൾ അധ്രുവീയ ലായകങ്ങളിലും ലയിക്കുമെന്നുമാണ് ഇവിടെ നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടത്. പൊതുവെ പറഞ്ഞാൽ, ഒരു ലീനം ലായകത്തിൽ ലയിക്കണമെങ്കിൽ രണ്ടിലുമുള്ള തന്മാത്രാന്തരബലങ്ങൾ, ഒരുപോലെയായിരിക്കണം അല്ലെങ്കിൽ നമുക്ക് പറയാൻ കഴിയുന്നത്, സമാനമായത് സമാനമായതിനെ ലയിപ്പിക്കും (like dissolves like) എന്നാണ്.

ഒരു ഖരലീനം ലായകത്തിലേക്ക് ചേർക്കുമ്പോൾ, കുറച്ച് ലീനം ലയിക്കുകയും ലായനിയിലെ അതിന്റെ ഗാഢത കൂടുകയും ചെയ്യും. ഈ പ്രക്രിയയാണ് ലയനം എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ലായനിയിലുള്ള കുറച്ച് ലീനകണങ്ങൾ ലയിക്കാതെ കിടക്കുന്ന ഖര ലീനകണങ്ങളുമായി കൂട്ടിയിടിക്കുകയും ലായനിയിൽനിന്നും വേർതിരിക്കപ്പെട്ട് ഖരാവസ്ഥയിലേക്ക് മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രക്രിയയെ ക്രിസ്റ്റലീകരണം എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഒരു ഘട്ടത്തിൽ ഈ രണ്ടു പ്രക്രിയകളും ഒരേ നിരക്കിലെത്തുന്നു. ഇത്തരം സാഹചര്യത്തിൽ ലയനത്തിനു വിധേയമാകുന്ന ലീനകണങ്ങളുടെ എണ്ണവും ക്രിസ്റ്റലീകരിക്കപ്പെടുന്ന ലീനകണങ്ങളുടെ എണ്ണവും തുല്യമാവുകയും ഒരു ഗതിക സന്തുലനത്തിൽ (dynamic equilibrium) എത്തിച്ചേരുകയും ചെയ്യുന്നു.

ലീനം + ലായകം Π ലായനി (2.10)

ഈ ഘട്ടത്തിൽ താപനില, മർദം എന്നിവയുടെ നിർദിഷ്ട സാഹചര്യങ്ങളിൽ ലായനിയിലുള്ള ലീനത്തിന്റെ ഗാഢത സ്ഥിരമായി നിൽക്കുന്നു. വാതകങ്ങൾ, ദ്രാവകലായകങ്ങളിൽ ലയിക്കുമ്പോഴും ഇതുപോലെയുള്ള പ്രക്രിയ തന്നെയാണ് നടക്കുന്നത്. ഒരു പ്രത്യേക താപനിലയിലും മർദത്തിലും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഇത്തരം ലായനിയിൽ വീണ്ടും കൂടുതലായി ലീനത്തെ ലയിപ്പിക്കാൻ കഴിയില്ല. ഇതിനെ പൂരിതലായനി എന്നുവിളിക്കുന്നു. നിർദിഷ്ട സാഹചര്യങ്ങളിൽ വീണ്ടും വീണ്ടും ലീനത്തെ ലയിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്ന ലായനിയെ അപൂരിതലായനി എന്നുവിളിക്കുന്നു. അലേയലീനവുമായി ഗതികസന്തുലനത്തിലുള്ള ലായനിയാണ് പൂരിതലായനി. അതിൽ ഒരു നിശ്ചിത അളവ് ലായകത്തിൽ ലയിക്കാൻ കഴിയുന്നതിന്റെ പരമാവധി അളവിൽ ലീനം ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്, ഇത്തരം ലായനിയിലുള്ള ലീനത്തിന്റെ ഗാഢത തന്നെയാണ് അതിന്റെ ലേയത്വം.

ഒരു പദാർഥത്തിന് മറ്റൊന്നിലുള്ള ലേയത്വം, അവയുടെ സ്വഭാവങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുവെന്ന് മുമ്പ് നിരീക്ഷിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇത്തരം സ്വഭാവങ്ങളെ കൂടാതെ മറ്റ് രണ്ട് ഘടകങ്ങളായ താപനിലയും മർദവും കൂടി ഈ പ്രതിഭാസത്തെ (ലേയത്വത്തെ) നിയന്ത്രിക്കുന്നു.

താപനിലയുടെ സ്വാധീനം

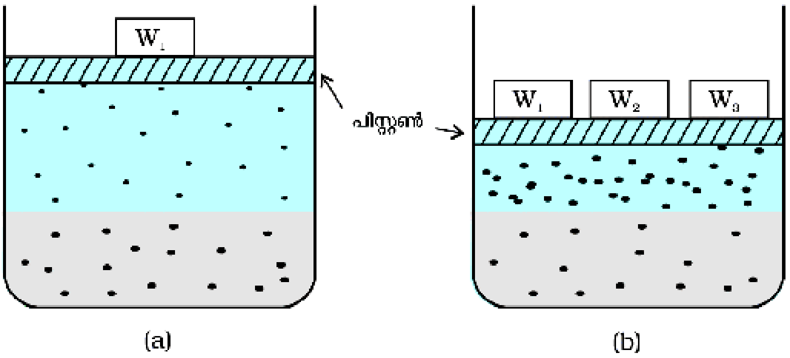
ഒരു ദ്രാവകത്തിലുള്ള ഒരു ഖരപദാർഥത്തിന്റെ ലേയത്വത്തെ താപനിലയിലുള്ള വ്യതിയാനങ്ങൾ സാരമായി ബാധിക്കുന്നു. സമവാക്യം 2.10 ൽ പ്രതിനിധീകരിച്ചിട്ടുള്ള സന്തുലനം പരിഗണിക്കുക. ഇതൊരു ഗതികസന്തുലനമായതുകൊണ്ട് ലേ-ഷാറ്റ്ലിയർ തത്വം അനുസരിക്കും. പൊതുവെ പറഞ്ഞാൽ, ഒരു ഏകദേശ പൂരിത ലായനിയിൽ, ലയനപ്രക്രിയ താപശോഷകം ($\Delta_{sol} H > 0$) ആണെങ്കിൽ, താപനില കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ലേയത്വം കൂടണം. എന്നാൽ അത് താപമോചകമാണെങ്കിൽ($\Delta_{sol} H < 0$) ലേയത്വം കുറയണം. പരീക്ഷണങ്ങളിലും ഇതേ പ്രവണതകളാണ് നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളത്.

2.3.2 ഒരു വാതകത്തിന് ഒരു ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വം

മർദത്തിന്റെ സ്വാധീനം (Effect of pressure)

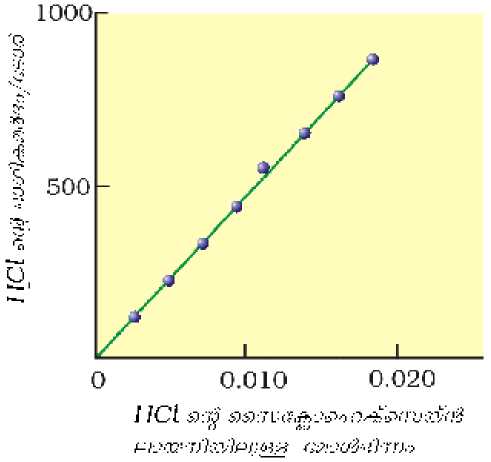
ഖരപദാർഥത്തിന് ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വത്തിൽ മർദത്തിന് കാര്യമായ സ്വാധീനമില്ല. അതിനു കാരണം ഖര, ദ്രാവക അവസ്ഥകൾ ഒട്ടും ചുരുങ്ങാത്തവയായതിനാൽ പ്രായോഗികമായി, മർദവ്യതിയാനം അവയെ സ്വാധീനിക്കുന്നില്ല എന്നതാണ്.

ധാരാളം വാതകങ്ങൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നു. ഓക്സിജൻ കുറഞ്ഞ അളവിൽ മാത്രമാണ് ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെ ലയിച്ചു ചേർന്നിട്ടുള്ള ഓക്സിജനാണ് ജലത്തിൽ ജീവൻ നിലനിർത്തുന്നത്. നേരെമറിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡ് വാതകം [HCl] ജലത്തിൽ കൂടുതലായി ലയിക്കുന്നതാണ്. വാതകങ്ങളുടെ ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വത്തെ താപനില, മർദം എന്നിവ വളരെയധികം സ്വാധീനിക്കുന്നു. മർദം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് വാതകലേയത്വം കൂടുന്നു. ഒരു ലായകത്തിലെ വാതകങ്ങളുടെ ലയനത്തെ സംബന്ധിച്ച് ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള ചിത്രം (2.1) പരിഗണിക്കുക.



ചിത്രം 2.1: ഒരു വാതകത്തിന്റെ ലേയത്വത്തിൽ മർദത്തിനുള്ള സ്വാധീനം. ലയിച്ചുചേർന്ന വാതകത്തിന്റെ ഗാഢത, ലായനിയുടെ മുകളിലുള്ള വാതകമർദത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലാണ്.

ചിത്രത്തിൽ (a). താഴത്തെ ഭാഗം ലായനിയും മുകൾ ഭാഗം വാതകവുമാണ്. വാതകത്തിന്റെ മർദം p യും താപനില T യുമാണ്. ഈ വ്യൂഹം ഒരു ഗതികസന്തുലനത്തിലാണെന്ന് കരുതുക. അതായത് ഈ സാഹചര്യങ്ങളിൽ വാതകകണികകൾ ലായനിയുടെ പ്രാവസ്ഥയിലേയ്ക്ക് പ്രവേശിക്കുന്നതും മടങ്ങുന്നതും ഒരേ നിരക്കിലാണ്. ഇനി ലായനിക്കുമുകളിലുള്ള വാതകത്തെ ഒരു കുറഞ്ഞ വ്യാപ്തത്തിലേക്ക് അമർത്തി മർദം കൂട്ടുക. [ചിത്രം 2.1 (b)]. ഇത് ലായനിക്കുമുകളിൽ യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തത്തിലുള്ള വാതകകണികകളുടെ എണ്ണം കൂട്ടുന്നു. ഒപ്പം ലായനിയിലേക്ക് കടക്കാൻ അതിന്റെ ഉപരിതലത്തിലുള്ള കണങ്ങളുടെ ഇടിയുടെ നിരക്കും കൂടും. തുടർന്ന് ഒരു പുതിയ സന്തുലനാവസ്ഥ പ്രാപിക്കുന്നതുവരെ വാതകലേയത്വം കൂടുകയും തൽഫലമായി ലായനിയുടെ മുകളിലുള്ള വാതകമർദം കൂടുകയും അങ്ങനെ അതിന്റെ ലേയത്വം കൂടുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം 2.2: 293 K ൽ HCl വാതകത്തിന്റെ സൈക്ലോഹെക്സെയ്നിൽ ഉള്ള ലേയത്വം സൂചിപ്പിക്കുന്ന പരീക്ഷണഫലങ്ങൾ. ഗ്രാഫിന്റെ ചരിവ് ഹെൻറി നിയമസ്ഥിരാങ്കം, K_H ന് തുല്യമാണ്

ഹെൻറി എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ്, ആദ്യമായി വാതകത്തിന്റെ മർദവും ലായകത്തിലെ ലേയത്വവും തമ്മിലുള്ള പാരിമാണികബന്ധം മുന്നോട്ടുവച്ചത്. ഇത് ഹെൻറി നിയമം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഹെൻറി നിയമം ഇപ്രകാരം പ്രസ്താവിക്കാം. ഒരു സ്ഥിരതാപനിലയിൽ, **ഒരു വാതകത്തിന് ഒരു ലായകത്തിലുള്ള ലേയത്വം, വാതകത്തിന്റെ ഭാഗികമർദത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.** ഹെൻറിയുടെ സമകാലികനായിരുന്ന ഡാൾട്ടണും സ്വതന്ത്രമായി നിഗമനത്തിലെത്തിയത് ഇപ്രകാരമാണ്. ഒരു ദ്രാവകലായനിയുള്ള വാതകത്തിന്റെ ലേയത്വം എന്നത് ആ വാതകത്തിന്റെ ഭാഗികമർദത്തിന്റെ ഒരു ഫലനമാണ്. ലായനിയിലുള്ള വാതകത്തിന്റെ മോൾഭിന്നം അതിന്റെ ലേയത്വത്തിന്റെ അളവായി പരിഗണിച്ചാൽ, **ലായനിയിലുള്ള വാതകത്തിന്റെ മോൾഭിന്നം, ലായനിയുടെ മുകളിലുള്ള ആ വാതകത്തിന്റെ ഭാഗികമർദത്തിന് ആനുപാതികമായിരിക്കുമെന്നും പ്രസ്താവിക്കാം.** സർവസാധാരണമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ഹെൻറി നിയമത്തിന്റെ പ്രസ്താവന ഇപ്രകാരമാണ് **ബാഷ്പാവസ്ഥയിലുള്ള വാതകത്തിന്റെ ഭാഗികമർദം (p) ലായനിയിലുള്ള അതിന്റെ മോൾഭിന്നത്തിന് (x) നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.**

$$p = K_H \, x \tag{2.11}$$

ഇവിടെ K_H എന്നത് ഹെൻറി നിയമ സ്ഥിരാങ്കം ആണ്. വാതകത്തിന്റെ ഭാഗിക മർദവും ലായനിയിലുള്ള വാതകത്തിന്റെ മോൾഭിന്നവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം ഗ്രാഫിന്റെ രൂപത്തിൽ ചിത്രം 2.2 ൽ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.

വ്യത്യസ്ത വാതകങ്ങൾക്ക് ഒരേ താപനിലയിൽ വ്യത്യസ്ത K_H മൂല്യങ്ങളാണ് ഉള്ളത് (പട്ടിക 2.2). ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് K_H, വാതകത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുവെന്നാണ്.

പട്ടിക 2.2: ചില വാതകങ്ങൾക്ക് ജലീയ ലായനിയുള്ള ഹെൻറി നിയമ സ്ഥിരാങ്കമൂല്യങ്ങൾ

വാതകം	താപനില/K	K_H/kbar	വാതകം	താപനില/K	K_H/kbar
He	293	144.97	ആർഗൺ	298	40.3
H_2	293	69.16	CO_2	298	1.67
N_2	293	76.48	ഫോർമാൽഡിഹൈഡ്	298	1.83×10^{-5}
N_2	303	88.84	മീഥെയ്ൻ	298	0.413
O_2	293	34.86	വിനൈൽ ക്ലോറൈഡ്	298	0.611
O_2	303	46.82			

സമവാക്യം 2.11 ൽ നിന്ന് വ്യക്തമാകുന്നത്, K_H ന്റെ മൂല്യം കൂടുതലാണെങ്കിൽ നിശ്ചിത മർദത്തിൽ, വാതകത്തിന് ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വം കുറവായിരിക്കുമെന്നാണ്. പട്ടിക 2.2 ൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയുന്നത്, താപനില കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് N_2, O_2 എന്നിവയുടെ K_H മൂല്യം കൂടുന്നുവെന്നാണ്. ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് താപനില കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് വാതകങ്ങളുടെ ലേയത്വം കൂടുന്നുവെന്നാണ്. ഇക്കാരണം കൊണ്ടാണ് ജലജീവി വർഗങ്ങൾക്ക് തണുത്തജലം ഉഷ്ണജലത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ സുഖപ്രദമാകുന്നത്.

ഉദാഹരണം 2.4

293 K ൽ N_2 വാതകം ജലത്തിലൂടെ കടത്തിവിട്ടാൽ, 1 ലിറ്റർ ജലത്തിൽ എത്ര മില്ലിമോൾ N_2 ലയിക്കും? N_2 ചെലുത്തുന്ന ഭാഗികമർദം 0.987 bar എന്ന് കരുതുക. N_2 ന്റെ 293 K ൽ ഉള്ള ഹെൻറി നിയമസ്ഥിരാങ്കം 76.48 kbar ആണ്.

ഉത്തരം

വാതകങ്ങളുടെ ലേയത്വം ജലീയലായനിയിലെ മോൾ ഭിന്നവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

ഹെൻറി നിയമപ്രകാരം $p = K_H . x$

$$x\,(\text{നൈട്രജൻ}) = \frac{p\,(\text{നൈട്രജൻ})}{K_H} = \frac{0.987\text{bar}}{76,480\text{ bar}} = 1.29\times10^{-5}$$

1 ലിറ്റർ ജലത്തിലുള്ള മോളുകളുടെ എണ്ണം = 55.5 മോൾ

N_2 ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം n ആയാൽ

$$x\,(\text{നൈട്രജൻ}) = \frac{n\text{ mol}}{n\text{ mol} + 55.5\text{ mol}} = \frac{n}{55.5} = 1.29\times10^{-5}$$

$n << 55.5$ ആയതുകൊണ്ട് $n + 55.5 = 55.5$

അതുകൊണ്ട് $n = 1.29\times10^{-5}\times55.5\text{ mol} = 7.16\times10^{-4}\text{ mol}$

$$= \frac{7.16\times10^{-4}\text{ mol}\times1000\text{ mmol}}{1\text{ mol}} = 0.716\text{ mmol}$$

ഹെൻറി നിയമത്തിന് ധാരാളം വ്യാവസായിക പ്രയോഗങ്ങളുണ്ട്. ഇത് ചില ജീവശാസ്ത്ര പ്രതിഭാസങ്ങൾ വിശദീകരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അതിൽ ശ്രദ്ധേയമായ ചിലവ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു:

- ലഘുപാനീയങ്ങളിലും സോഡാജലത്തിലും CO_2 ന്റെ ലേയത്വം കൂട്ടാൻ, ഉന്നതമർദത്തിൽ അവയുടെ കുപ്പി അടച്ചുറപ്പിക്കുന്നു.

- മുങ്ങൽ വിദഗ്ധരെ, ജലാന്തർഭാഗത്തുള്ള ഉന്നതമർദത്തിൽ ഉയർന്ന ഗാഢതയിൽ ലയിച്ചിട്ടുള്ള വാതകങ്ങൾക്കനുസരിച്ച്, ശ്വാസോച്ഛ്വാസത്തിന് സജ്ജമാക്കേണ്ടതുണ്ട്. ഉയർന്ന മർദം, കൂടുതൽ അളവിൽ അന്തരീക്ഷ വാതകങ്ങൾ രക്തത്തിൽ ലയിക്കുന്നതിന് കാരണമാകുന്നു. മുങ്ങൽ വിദഗ്ധർ ജലോപരിതലത്തിലേക്ക് ഉയർന്നു വരുമ്പോൾ, മർദം ക്രമമായി കുറഞ്ഞുവരുന്നു. തന്മൂലം ലയിച്ചുചേർന്നിട്ടുള്ള വാതകങ്ങൾ സ്വതന്ത്രമാവുകയും രക്തത്തിൽ നൈട്രജൻ കുമിളകൾ രൂപപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത് രക്തലോമികകളിൽ തടസ്സമുണ്ടാക്കുകയും ബെൻഡ്സ് എന്ന വളരെയധികം വേദനാജനകവും അപകടകരവുമായ രോഗാവസ്ഥയ്ക്ക് കാരണമാവുകയും ചെയ്യുന്നു. ബെൻഡ്സ് ഒഴിവാക്കുന്നതിനും ഒപ്പം നൈട്രജന്റെ ഉയർന്ന ഗാഢതയുണ്ടാക്കുന്ന വിഷലിപ്തത ഒഴിവാക്കുന്നതിനും മുങ്ങൽവിദഗ്ധരുടെ ശ്വസന സഹായ സംഭരണികളിൽ ഹീലിയം ചേർത്ത് നേർപ്പിച്ച (11.7% ഹീലിയം, 56.2% നൈട്രജൻ, 32.1% ഓക്സിജൻ) വായുവാണ് നിറയ്ക്കുന്നത്.
- വളരെ ഉയർന്ന സ്ഥലങ്ങളിൽ സാധാരണ ഭൂനിരപ്പിലുള്ള വായുവിലുള്ളതിനെ അപേക്ഷിച്ച് ഓക്സിജന്റെ ഭാഗികമർദം കുറവായിരിക്കും. ഇത് ഈ പ്രദേശങ്ങളിൽ ജീവിക്കുന്നവരുടെയും പർവതാരോഹരുടെയും രക്തത്തിലും കലകളിലും ഓക്സിജന്റെ ഗാഢത കുറയ്ക്കുന്നതിന് കാരണമാകുന്നു. ഇപ്രകാരം കുറഞ്ഞ അളവിലുള്ള രക്ത ഓക്സിജൻ ഇത്തരക്കാരിൽ തളർച്ചയുണ്ടാക്കുകയും ശരിയായി ചിന്തിക്കാൻ കഴിയാത്ത അവസ്ഥയുണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യും. ഇത് അനോക്സിയ *(anoxia)* എന്നറിയപ്പെടുന്ന ഒരവസ്ഥയുടെ ലക്ഷണങ്ങളാണ്.

താപനിലയുടെ സ്വാധീനം

താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് വാതകങ്ങൾക്ക് ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വം കുറയുന്നു. ലയിച്ചുകഴിയുമ്പോൾ വാതക തന്മാത്രകൾ കാണപ്പെടുന്നത് ദ്രാവക അവസ്ഥയിലായിരിക്കും. ഈ ലയനപ്രക്രിയ സാന്ദ്രീകരണത്തിന് സമാനമായി കരുതാം. ഈ പ്രക്രിയയിൽ താപം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. ലയനപ്രക്രിയയിൽ ഗതികസന്തുലനം ഉൾപ്പെടുമെന്ന് മുൻഭാഗത്ത് വിശദീകരിച്ചിട്ടുണ്ട്. അതുകൊണ്ട് തന്നെ അത് ലേ-ഷാറ്റ്ലിയർ തത്വം അനുസരിക്കണം. അതായത് ലയനപ്രക്രിയ താപമോചകമായതുകൊണ്ട്, താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് ലേയത്വം കുറയണം.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

26 ചീമുട്ടയുടെ ഗന്ധമുള്ള വിഷകരമായ H_2S വാതകം, ഗുണാത്മകവിശ്ലേഷണത്തിന് ഉപയോഗിക്കുന്നു. H_2S ന്റെ ജലത്തിലുള്ള ലേയത്വം STP യിൽ 0.195 m ആണെങ്കിൽ ഹെൻറി നിയമസ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക.

27 CO_2 ന് 298 K ൽ ജലത്തിലുള്ള ഹെൻറി നിയമസ്ഥിരാങ്കം 1.67×10^8 Pa ആണ്. 2.5 atm CO_2 മർദത്തിലും 298K താപനിലയിലും നിറച്ച 500 mL സോഡാവെള്ളത്തിലുള്ള CO_2 ന്റെ അളവ് കണക്കാക്കുക.

2.4 ദ്രാവകലായനികളുടെ ബാഷ്പമർദം

ലായകം ഒരു ദ്രാവകമാകുമ്പോഴാണ് ദ്രാവകലായനികൾ ഉണ്ടാകുന്നത്. ലീനം ഖരമോ, ദ്രാവകമോ, വാതകമോ ആകാം. വാതകങ്ങൾ ദ്രാവകത്തിൽ ലയിച്ച ലായനികളെ സംബന്ധിച്ച് ഭാഗം 2.3.2. ൽ ചർച്ച ചെയ്തിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ നമുക്ക് ഖരപദാർഥങ്ങളുടെയും ദ്രാവകങ്ങളുടെയും ദ്രാവകത്തിൽ ലയിച്ച ലായനികളെക്കുറിച്ച് ചർച്ച ചെയ്യാം. ഇങ്ങനെയുള്ള ലായനികളിൽ ഒന്നോ അതിലധികമോ ബാഷ്പശീലമുള്ള ഘടകങ്ങൾ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കും. സാധാരണയായി ദ്രാവകലായകം ബാഷ്പസ്വഭാവമുള്ളതായിരിക്കും. ലീനം ബാഷ്പശീലമുള്ളതോ അല്ലാത്തതോ ആകാം. ദ്വയാംഗലായനികളുടെ ഗുണങ്ങളാണ് നാമിവിടെ ചർച്ച ചെയ്യുന്നത്. അതായത് രണ്ട് ഘടകങ്ങൾ മാത്രമുള്ള ലായനികൾ. അവ (i) ദ്രാവകങ്ങൾ ദ്രാവകങ്ങളിലുള്ള ലായനികളും (ii) ഖരപദാർഥങ്ങൾ ദ്രാവകങ്ങളിലുള്ള ലായനികളുമാണ്.

2.4.1 ദ്രാവക-ദ്രാവക ലായനികളുടെ ബാഷ്പമർദം

ബാഷ്പശീലമുള്ള രണ്ട് ദ്രാവകങ്ങളുടെ ഒരു ദ്വയാംഗലായനി പരിഗണിക്കാം; ഘടക ദ്രാവകങ്ങൾ 1, 2 എന്നിങ്ങനെയാണെന്നിരിക്കട്ടെ. ലായനി ഒരു സംവൃത സംഭരണിയിലാണെങ്കിൽ, രണ്ടു ഘടകങ്ങളും ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെടുകയും, തുടർന്ന് ബാഷ്പ ദ്രാവകതലങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു സന്തുലനത്തിലെത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ ഘട്ടത്തിലെ ആകെ ബാഷ്പമർദം p_{total} ഉം, p_1 , p_2 എന്നിവ യഥാക്രമം 1, 2 എന്നിവയുടെ ഭാഗികമർദങ്ങളും ആയാൽ അവയ്ക്ക് 1, 2 എന്നീ ഘടകങ്ങളുടെ മോൾഭിന്നങ്ങളായ x_1, x_2 എന്നിവയുമായി ബന്ധമുണ്ടായിരിക്കും.

ഫ്രഞ്ച് രസതന്ത്രജ്ഞനായ ഫ്രാങ്കോ മാർതെ റൗൾ (1886) ആണ് ഇത് സംബന്ധിച്ച പാരിമാണികബന്ധം മുന്നോട്ടുവച്ചത്. ഇത് റൗൾ നിയമം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. റൗൾ നിയമം ഇപ്രകാരം പ്രസ്താവിക്കാം: **ബാഷ്പശീലമുള്ള ദ്രാവകങ്ങളുടെ ലായനിയിലുള്ള ഓരോ ഘടകത്തിന്റെയും ഭാഗിക ബാഷ്പമർദം അതാതിന്റെ ലായനിയിലുള്ള മോൾ ഭിന്നത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.**

ഇപ്രകാരം, 1- ാമത്തെ ഘടകത്തെസംബന്ധിച്ച്

$p_1 \propto x_1$ എന്നും

മാത്രമല്ല $\quad p_1 = p_1^0 x_1$ (2.12)

എന്നും എഴുതാം. ഇവിടെ p_1^0 എന്നത് അതേ താപനിലയിൽ ഘടകം 1 ന്റെ ശുദ്ധാവസ്ഥയിലെ ബാഷ്പമർദമാണ്.

ഇതുപോലെ 2-ാമത്തെ ഘടകത്തെ സംബന്ധിച്ച്,

$$p_2 = p_2^0 x_2 \qquad (2.13)$$

എന്നെഴുതാം. p_2^0 എന്നത് അതേ താപനിലയിൽ ഘടകം 2 ന്റെ ശുദ്ധാവസ്ഥയിലെ ബാഷ്പമർദമാകുന്നു.

ഡാൾട്ടന്റെ ഭാഗികമർദ നിയമപ്രകാരം, ഉൾക്കൊള്ളുന്ന പാത്രത്തിലെ ലായനിതലത്തിനു മുകളിലുള്ള ആകെ മർദം (p_{total}) എന്നത് ലായനിയുടെ ഘടകങ്ങളുടെ ഭാഗികമർദങ്ങളുടെ തുകയായിരിക്കും. അതായത്

$$p_{total} = p_1 + p_2 \qquad (2.14)$$

ഇവിടെ p_1 , p_2, എന്നിവയുടെ വിലകൾ മാറ്റിയെഴുതിയാൽ,

$$p_{total} = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$$

$$= (1 - x_2) p_1^0 + x_2 p_2^0 \qquad (2.15)$$

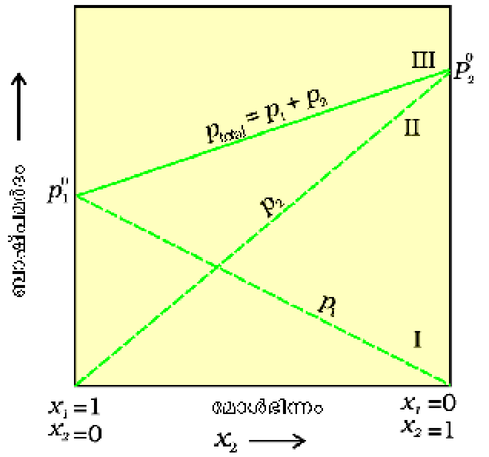
$$= p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2 \qquad (2.16)$$

സമവാക്യം (2.16) ൽ നിന്ന് താഴെ പറയുന്ന നിഗമനങ്ങളിലെത്താം.

(i) ലായനിയുടെ മുകളിലുള്ള ആകെ ബാഷ്പമർദത്തെ ഏതെങ്കിലും ഒരു ഘടകത്തിന്റെ മോൾഭിന്നവുമായി ബന്ധപ്പെടുത്താം.

(ii) ലായനിയുടെ മുകളിലുള്ള ആകെ ബാഷ്പമർദം ഘടകം 2 ന്റെ മോൾഭിന്നത്തിനനുസരിച്ച് രേഖീയമായി വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു.

(iii) 1 ഉം 2 ഉം ശുദ്ധ ഘടകങ്ങളുടെ ബാഷ്പമർദങ്ങളെ ആശ്രയിച്ച്, ഘടകം 1 ന്റെ മോൾഭിന്നം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച്, ലായനിക്കു മുകളിലുള്ള ആകെ ബാഷ്പം കുറയുകയോ കൂടുകയോ ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം. 2.3: ഒരു സ്ഥിരതാപനിലയിൽ ഒരു ആദർശലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദവും മോൾഭിന്നവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഗ്രാഫ്. മുറിഞ്ഞ വരകൾ I, II എന്നിവ ഘടകങ്ങളുടെ ഭാഗികമർദം സൂചിപ്പിക്കുന്നു. (ഗ്രാഫിൽനിന്ന്, p_1 ഉം p_2 ഉം യഥാക്രമം x_1 , x_2 എന്നിവയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലാണെന്ന് കാണാം.) III എന്ന് അടയാളപ്പെടുത്തിയ വര ലായനിയുടെ ആകെ ബാഷ്പമർദത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ഒരു ലായനിയെ സംബന്ധിച്ച് p_1 , p_2 എന്നിവയും മോൾഭിന്നങ്ങളായ x_1 , x_2 എന്നിവയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഗ്രാഫ് ചിത്രം 2.3 ൽ നൽകിയി

രിക്കുന്നു. ഈ വരകൾ (I ഉം II ഉം) x_1 , x_2 എന്നിവയുടെ മൂല്യം ഒന്ന് ആകുന്ന ബിന്ദുക്കളിൽ മുട്ടുന്നു. അതുപോലെ p_{total} ന്റെ x_2 ന് അനുസരിച്ചുള്ള വ്യതിയാനം സൂചിപ്പിക്കുന്ന വര (III) യും രേഖീയമാണെന്നു കാണാം. ഘടകം 2 നേക്കാൾ ബാഷ്പശീലം കുറഞ്ഞതാണ് ഘടകം 1 എന്ന് കരുതിയാൽ (i.e., $p_1^0 < p_2^0$) p_{total} ന്റെ കുറഞ്ഞ മൂല്യം p_1^0 ഉം കൂടിയ മൂല്യം p_2^0 ഉം ആണ്.

ലായനിയുമായി സന്തുലനത്തിലുള്ള ബാഷ്പതലത്തിലെ ഓരോ ഘടകത്തിന്റെയും അളവ്, അവയുടെ ഭാഗികമർദത്തിൽനിന്ന് കണ്ടെത്താൻ കഴിയും. y_1 , y_2 എന്നിവ യഥാക്രമം 1, 2 ഘടകങ്ങളുടെ ബാഷ്പതലത്തിലുള്ള മോൾഭിന്നങ്ങളാണെങ്കിൽ, ഡാൾട്ടന്റെ ഭാഗികമർദനിയമമനുസരിച്ച്,

$$p_1 = y_1\ p_{total} \quad (2.17)$$

$$p_2 = y_2\ p_{total} \quad (2.18)$$

സാമാന്യമായി പറഞ്ഞാൽ

$$p_i = y_i\ p_{total} \quad (2.19)$$

ഉദാഹരണം 2.5

298 K താപനിലയിൽ ക്ലോറോഫോം ($CHCl_3$) ഡൈക്ലോറോ മീഥെയ്ൻ (CH_2Cl_2) എന്നിവയുടെ ബാഷ്പമർദങ്ങൾ യഥാക്രമം 200 mm Hg ഉം 415 mm Hg ഉം ആണ്. (i) 25.5 g $CHCl_3$ യും 40 g CH_2Cl_2 ഉം 298 K ൽ മിശ്രണം ചെയ്തുണ്ടാക്കിയ ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദവും (ii) ബാഷ്പതലത്തിലെ ഓരോ ഘടകത്തിന്റെയും മോൾഭിന്നവും കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

(i) CH_2Cl_2 ന്റെ മോളാർ പിണ്ഡം = $12 \times 1 + 1 \times 2 + 35.5 \times 2 = 85\ g\ mol^{-1}$

$CHCl_3$ ന്റെ മോളാർ പിണ്ഡം = $12 \times 1 + 1 \times 1 + 35.5 \times 3 = 119.5\ g\ mol^{-1}$

CH_2Cl_2 ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം = $\dfrac{40\ g}{85\ g\ mol^{-1}} = 0.47\ mol$

$CHCl_3$ ന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം = $\dfrac{25.5\ g}{119.5\ g\ mol^{-1}} = 0.213\ mol$

ആകെ മോളുകളുടെ എണ്ണം $= 0.47 + 0.213 = 0.683\ mol$

$$x_{CH_2Cl_2} = \frac{0.47\ mol}{0.683\ mol} = 0.688$$

$$x_{CHCl_3} = 1.00 - 0.688 = 0.312$$

സമവാക്യം (2.16) ഉപയോഗിച്ചാൽ

$$p_{total} = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)\ x_2 = 200 + (415 - 200) \times 0.688$$

$$= 200 + 147.9 = 347.9\ mm\ Hg$$

(ii) സമവാക്യം (2.19), $y_i = p_i/p_{total}$, ഉപയോഗിച്ച് ഘടകങ്ങളുടെ ബാഷ്പതലത്തിലുള്ള മോൾ ഭിന്നം (y_i) കണ്ടുപിടിക്കാം.

$$p_{CH_2Cl_2} = 0.688 \times 415\ mm\ Hg = 285.5\ mm\ Hg$$

$$p_{CHCl_3} = 0.312 \times 200\ mm\ Hg = 62.4\ mm\ Hg$$

$$y_{CH_2Cl_2} = 285.5\ mm\ Hg/347.9\ mm\ Hg = 0.82$$

$$y_{CHCl_3} = 62.4\ mm\ Hg/347.9\ mm\ Hg = 0.18$$

കുറിപ്പ്: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ യെക്കാൾ ബാഷ്പശീലം കൂടിയ ഘടകമായതിനാൽ [$p^0_{CH_2Cl_2}$ = 415 mm Hg, $p^0_{CHCl_3}$ = 200 mm Hg] ബാഷ്പതലത്തിൽ കൂടുതൽ അളവിലുള്ളതും CH_2Cl_2 ആണ്. [$y_{CH_2Cl_2}$ = 0.82 and y_{CHCl_3} = 0.18] ഇതിൽനിന്ന്, സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ, ബാഷ്പതലത്തിൽ എല്ലായ്പ്പോഴും ബാഷ്പശീലം കൂടിയ ഘടകത്തിന്റെ അളവായിരിക്കും കൂടുതലുള്ളതെന്ന നിഗമനത്തിലെത്താം.

2.4.2 റൗൾ നിയമം ഹെൻറി നിയമത്തിന്റെ ഒരു പ്രത്യേക രൂപം എന്ന നിലയിൽ

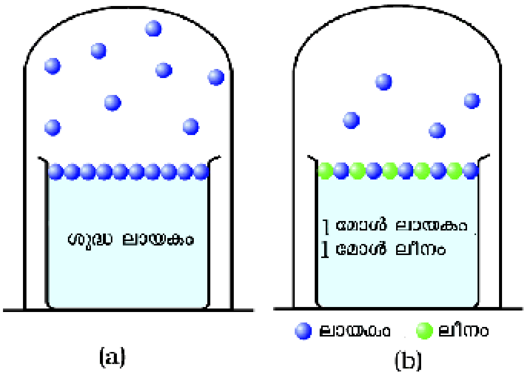
റൗൾ നിയമമനുസരിച്ച്, ഒരു ലായനിയിലെ ബാഷ്പശീലമുള്ള ഒരു ഘടകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദമാണ് $p_i = x_i\, p_i^0$. ഒരു വാതകത്തിന്റെ ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലായനിയിൽ, ഘടകങ്ങളിൽ ഒന്നിന് വാതകമായിത്തന്നെ സ്ഥിതിചെയ്യാൻ തക്ക ബാഷ്പശീലമുള്ളതാണ്. അതിന്റെ ലേയത്വം സംബന്ധിച്ച് ഹെൻറി നിയമം പറയുന്നതാണ്.

$$p = K_H\, x.$$

റൗൾ നിയമത്തിന്റെയും ഹെൻറി നിയമത്തിന്റെയും സമവാക്യങ്ങൾ താരതമ്യം ചെയ്താൽ കാണാൻ കഴിയുന്നത്, ബാഷ്പശീലമുള്ള ഘടകത്തിന്റെയോ വാതകത്തിന്റെയോ ഭാഗികമർദം അതിന്റെ ലായനിയിലുള്ള മോൾ ഭിന്നത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കുമെന്നാണ്. വ്യത്യാസമുള്ളത് അനുപാതസ്ഥിരാങ്കം K_H ഉം p_1^0 ഉം തമ്മിൽ മാത്രമാണ്. അതായത് K_H എന്നത് p_1^0 ആകുന്ന പ്രത്യേക സാഹചര്യത്തിൽ റൗൾ നിയമം ഹെൻറി നിയമത്തിന്റെ ഒരു പ്രത്യേക പതിപ്പായി മാറുന്നു.

2.4.3 ഖരപദാർഥങ്ങൾ ദ്രാവകങ്ങളിൽ ലയിച്ച ലായനികളുടെ ബാഷ്പമർദം

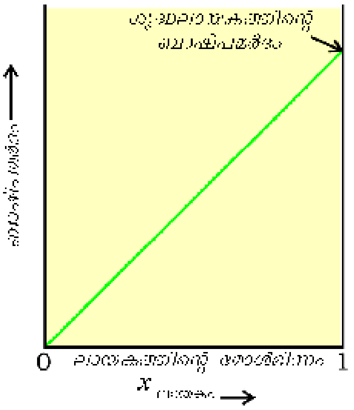
മറ്റൊരു പ്രധാനപ്പെട്ട ലായനി വിഭാഗമാണ് ഖരം ദ്രാവകത്തിൽ ലയിച്ച ലായനി. ഉദാഹരണം: സോഡിയം ക്ലോറൈഡ്, ഗ്ലൂക്കോസ്, യൂറിയ, കരിമ്പിൻ പഞ്ചസാര എന്നിവയുടെ ജലീയ ലായനികൾ, അയഡിൻ, സൾഫർ എന്നിവ കാർബൺഡൈസൾഫൈഡിൽ ലയിച്ച ലായനികൾ തുടങ്ങിയവ. ഇത്തരം ലായനികളുടെ ചില ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ ശുദ്ധ ലായകങ്ങളുടേതിൽ നിന്നും തികച്ചും വ്യത്യസ്തമാണ്. ഉദാഹരണമായി ബാഷ്പമർദം. അതിനെക്കുറിച്ച് 11-ാം ക്ലാസ്സിൽ യൂണിറ്റ് 5 ൽ നാം പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ദ്രാവകങ്ങൾ ബാഷ്പീകരണത്തിനു വിധേയമാകുമെന്നും തുടർന്ന് ഉണ്ടാകുന്ന സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ ദ്രാവകബാഷ്പം ദ്രാവകതലത്തിന്റെ മുകളിൽ പ്രയോഗിക്കുന്ന മർദമാണ് ബാഷ്പമർദമെന്നും [ചിത്രം 2.4 (a)] നമുക്കറിയാം. ഒരു ശുദ്ധദ്രാവകത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ പൂർണമായും ആ ദ്രാവകത്തിന്റെ തന്മാത്രകളായിരിക്കും സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത്. ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഒരു ലീനം ഒരു ലായകത്തിലേക്ക് ചേർത്താൽ [ചിത്രം 2.4.(b)], ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം മുഴുവനും ലായകത്തിൽ നിന്നുള്ളതായിരിക്കും. ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിലുള്ള ഈ ബാഷ്പമർദം അതേ താപനിലയിൽ, ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. ലായനിയിൽ ഉപരിതലം ലീനത്തിന്റെയും ലായകത്തിന്റെയും തന്മാത്രകൾ നിറഞ്ഞതായിരിക്കും. അതിനാൽ ലായകതന്മാത്രകൾ മാത്രമായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഉപരിതലത്തിന്റെ അളവ് കുറവായിരിക്കും. തൽഫലമായി ലായനിയുടെ ഉപരിതലത്തിൽനിന്ന് ബാഷ്പതലത്തിലേക്കെത്തുന്ന ലായകതന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം കുറയുകയും ബാഷ്പമർദം കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം 2.4: ലീനത്തിന്റെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ട് ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം കുറയുന്നു. (a) ലായകോപരിതലത്തിൽനിന്നും അവയുടെ തന്മാത്രകൾ ●, ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെടുന്നു. (b) ലായനിയിൽ, ലീന തന്മാത്രകളെ ● കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. അവയും ഉപരിപരപ്പളവിന്റെ ഒരുഭാഗം കൈയടക്കിയിരിക്കുന്നു.

ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവ്, ലായനിയിലുള്ള ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന്റെ അളവിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അത് ലീനത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. ഉദാഹരണമായി ഒരേ താപനിലയിൽ, 1.0 mol സുക്രോസ് 1kg ജലത്തിൽ ലയിപ്പിക്കുമ്പോഴും 1.0 mol യൂറിയ അതേ അളവ് ജലത്തിൽ ലയിപ്പിക്കുമ്പോഴും ഉണ്ടാകുന്ന ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തിലെ കുറവ് തുല്യമായിരിക്കും.

സാമാന്യരൂപത്തിൽ റൗൾ നിയമം ഇങ്ങനെ പ്രസ്താവിക്കാം. **ഏതൊരു ലായനിയിലെയും ബാഷ്പശീലമുള്ള ഒരോ ഘടകത്തിന്റെയും ബാഷ്പമർദം അതിന്റെ മോൾ ഭിന്നത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.**



ചിത്രം 2.5: ഒരു ലായനി എല്ലാ ഗാഢതകളിലും റൗൾട്ട് നിയമം അനുസരിക്കുമെങ്കിൽ അതിന്റെ ബാഷ്പമർദ്ദം പൂജ്യത്തിൽനിന്ന് ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദ്ദം വരെ രേഖീയമായി വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു.

ഒരു ദ്വയാംഗ ലായനിയിലെ ലായകത്തെ നമുക്ക് 1 എന്നും ലീനത്തെ 2 എന്നും സൂചിപ്പിക്കാം. ലീനം ബാഷ്പശീലമില്ലാത്തതാണെങ്കിൽ ബാഷ്പതലത്തിൽ ലായക തന്മാത്രകളുടെ സാന്നിധ്യം മാത്രമേ ഉണ്ടാവുകയുള്ളൂ. അതിനാൽ അവ മാത്രമായിരിക്കും ബാഷ്പമർദ്ദത്തിലേക്ക് സംഭാവന ചെയ്യുന്നത്. ഒരു ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദ്ദം p_1 ഉം മോൾഭിന്നം x_1 ഉം ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദ്ദം p_1^0 ഉം ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. അപ്പോൾ റൗൾട്ട് നിയമപ്രകാരം

$$p_1 \propto x_1$$

കൂടാതെ $$p_1 = x_1\ p_1^0 \qquad (2.20)$$

അനുപാത സ്ഥിരാങ്കം, ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദ്ദം p_1^0 ന് തുല്യമാണ്. ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദ്ദവും മോൾഭിന്നവും തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് രേഖീയമായിരിക്കും. (ചിത്രം 2.5).

2.5 ആദർശ ലായനികളും അനാദർശ ലായനികളും

റൗൾ നിയമത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ദ്രാവക-ദ്രാവക ലായനികളെ ആദർശ ലായനികളെന്നും അനാദർശ ലായനികളെന്നും തരംതിരിക്കാം.

2.5.1 ആദർശലായനികൾ (Ideal solutions)

ഗാഢതയുടെ എല്ലാ പരിധിയിലും, റൗൾ നിയമം അനുസരിക്കുന്ന ലായനികളെ ആദർശലായനികൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. അവയ്ക്ക് മറ്റു രണ്ട് പ്രധാന ഗുണധർമങ്ങളുണ്ട്. ശുദ്ധഘടകങ്ങൾ മിശ്രണം ചെയ്ത് ലായനിയുണ്ടാകുന്ന പ്രക്രിയയുടെ മിശ്രണ എൻഥാൽപി പൂജ്യമാണ്. അതിന്റെ മിശ്രണവ്യാപ്തവും പൂജ്യമാണ്.

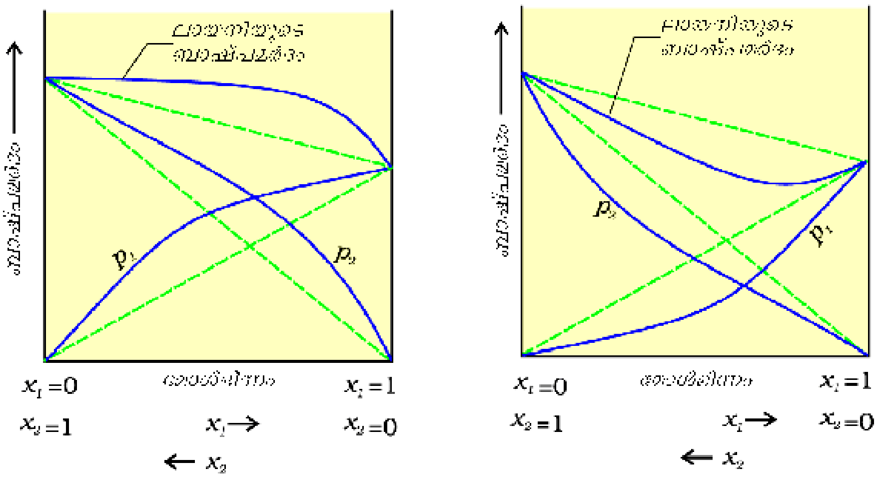
$$\Delta_{mix}H = 0, \qquad \Delta_{mix}V = 0 \qquad (2.21)$$

ഇതുകൊണ്ടർഥമാക്കുന്നത്, ലായനിയുടെ ഘടകങ്ങൾ തമ്മിൽ മിശ്രണം ചെയ്യുമ്പോൾ താപം ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുകയോ ബഹിർഗമനം നടക്കുകയോ ചെയ്യില്ല എന്നാണ്. അതുപോലെ തന്നെ ലായനിയുടെ വ്യാപ്തവും ഘടകങ്ങളുടെ ആകെ വ്യാപ്തവും തുല്യമായിരിക്കും.

തന്മാത്രാതലത്തിൽ ലായനികളുടെ ആദർശസ്വഭാവം, A, B എന്നീ രണ്ട് ഘടകങ്ങൾ പരിഗണിച്ചുകൊണ്ട് വിശദമാക്കാൻ കഴിയും. ശുദ്ധഘടകങ്ങളിൽ A യിലും B യിലുമുള്ള അന്തർ തന്മാത്രിക ആകർഷണ അന്യോന്യ ക്രിയകൾ A-A, B-B എന്നീ തരങ്ങളിലായിരിക്കുമുള്ളത്. എന്നാൽ ദ്വയാംഗലായനിയിൽ ഈ രണ്ട് അന്യോന്യക്രിയകൾക്ക് പുറമേ A-B എന്ന തരത്തിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയകളും ഉണ്ടായിരിക്കും. A-A യിലും B-B യിലുമിടയിലുള്ള അന്തർ തന്മാത്രിക ആകർഷക ബലങ്ങൾ A-B യുടെ ഇടയിലുള്ളവയോട് ഏകദേശം തുല്യമാണെങ്കിൽ അത് ആദർശലായനി ഉണ്ടാകുന്നതിലേക്ക് നയിക്കും. പരിപൂർണമായ ആദർശലായനികൾ അപൂർവമാണ്. എന്നാൽ ചില ലായനികൾ ഏറെക്കുറെ ആദർശ സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. n-ഹെക്സെയ്ൻ, n-ഹെപ്റ്റെയ്ൻ എന്നിവ ചേർന്ന ലായനി, ബ്രോമോഈഥെയ്നും ക്ലോറോ ഈഥെയ്നും ചേർന്ന ലായനി, ബെൻസീനും ടൊളുവീനും ചേർന്ന ലായനി തുടങ്ങിയവ ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്നു.

2.5.2 അനാദർശ ലായനികൾ (Nonideal solutions)

മുഴുവൻ ഗാഢതാപരിധിയിലും റൗൾ നിയമം അനുസരിക്കാത്ത ലായനിയെയാണ് അനാദർശലായനി എന്നുവിളിക്കുന്നത്. ഇത്തരം ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദ്ദം റൗൾ നിയമം (സമവാക്യം 2.16) ഉപയോഗിച്ച് പ്രവചിക്കുന്നതിനേക്കാൾ കൂടുതലോ കുറവോ ആയിരിക്കും. അത് കൂടുതലാണെങ്കിൽ ലായനി റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്നും പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നുവെന്നും കുറവാണെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നുവെന്നും പറയാം. ഇത്തരം ലായനികളുടെ ബാഷ്പമർദ്ദത്തിന് മോൾഭിന്നത്തിനനുസരിച്ചുള്ള വ്യതിയാനം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഗ്രാഫ് ചിത്രം 2.6 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

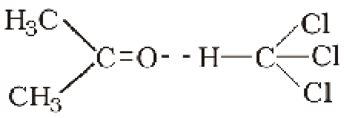


(a) (b)

ചിത്രം 2.6: ദ്വയാംഗ വ്യൂഹങ്ങളുടെ ബാഷ്പമർദ്ദത്തിന് ഘടകഭാഗ വിന്യാസത്തിനനുസരിച്ചുള്ള വ്യതിയാനം *(a)* റൗൾ നിയമത്തിൽ നിന്നും പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്ന ലായനി *(b)* റൗൾസ് നിയമത്തിൽനിന്നും നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്ന ലായനി.

ഇത്തരം വ്യതിയാനങ്ങളുടെ കാരണം തന്മാത്രാതലത്തിലുള്ള പാരസ്പര്യ സ്വഭാവങ്ങളാണ്. റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്നും പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാട്ടുന്ന കാര്യത്തിൽ, A-B പാരസ്പര്യങ്ങൾ (തന്മാത്രാന്തര ആകർഷണം), A-A അല്ലെങ്കിൽ B-B പാരസ്പര്യങ്ങളേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. അതായത് ഇവിടെ ലീനവും ലായനിയും തമ്മിലുള്ള തന്മാത്രാന്തര ആകർഷണബലങ്ങൾ, ലീനതന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ളതിനേക്കാളും ലായകതന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ളതിനേക്കാളും കുറവായിരിക്കും. ഇതിന്റെ അർഥം ഇത്തരം ലായനികളിൽ A യുടേയോ B യുടെയോ തന്മാത്രകൾക്ക് ബാഷ്പതലത്തിലേക്ക് രക്ഷപ്പെടാൻ, ശുദ്ധ അവസ്ഥയെ അപേക്ഷിച്ച് എളുപ്പമായിരിക്കും എന്നാണ്. ഇത് ബാഷ്പമർദം ഉയർത്തുന്നതിനും അതുവഴി പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നതിനും കാരണമാകുന്നു. എഥനോളിന്റെയും അസറ്റോണിന്റെയും മിശ്രിതങ്ങൾ ഇങ്ങനെയുള്ള സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. ശുദ്ധ എഥനോളിൽ തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനംമൂലം ആകർഷിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇതിലേക്ക് അസറ്റോൺ ചേർക്കുമ്പോൾ, ഇതിന്റെ തന്മാത്രകൾ എഥനോൾ തന്മാത്രകൾക്കിടയിൽ വരുന്നതിനാൽ കുറെ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനങ്ങൾ മുറിക്കപ്പെടുന്നു. തന്മൂലം തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണം കുറയുകയും ലായനി റൗൾ നിയമത്തിൽ നിന്ന് പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. [ചിത്രം. 2.6 (a)]. അസറ്റോണിലേക്ക് കാർബൺ ഡൈസൾഫൈഡ് ചേർത്തുണ്ടാകുന്ന ലായനിയിലും ലീന-ലായകതന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ബലം ലീനതന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ളതിനേക്കാളും ലായകതന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ളതിനേക്കാളും കുറവായതിനാൽ, ആ ലായനിയും റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്നും പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നു.

റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്ന് നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാട്ടുന്ന ലായനികളെ സംബന്ധിച്ച്, A-A യും B-B യും തമ്മിലുള്ള തന്മാത്രാന്തര ആകർഷണബലങ്ങൾ A-B തമ്മിലുള്ളവയുടെ ആകർഷണത്തേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. ഇത് ബാഷ്പമർദം കുറയുന്നതിനും നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനത്തിനും കാരണമാകുന്നു. ഫീനോളും അനിലീനും ചേർന്ന മിശ്രിതം ഇത്തരം ലായനിക്കുദാഹരണമാണ്. ഇവിടെ ഫീനോളിക പ്രോട്ടോണും അനിലീനിലെ നൈട്രജനിലുള്ള ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളും തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം, ഒരേതരം ഘടകതന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തേക്കാൾ ശക്തമാണ്. ഇതുപോലെ ക്ലോറോഫോമും അസറ്റോണും മിശ്രണം ചെയ്തു ലഭിക്കുന്ന ലായനി മിശ്രിതവും റൗൾ നിയമത്തിൽ നിന്ന് നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നു. ഇതിനുകാരണം ക്ലോറോഫോമും അസറ്റോണും തമ്മിലുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമാണ് (ചുവടെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.)



ഇത് ഓരോ ഘടകത്തിന്റെ തന്മാത്രകളുടെ രക്ഷപ്പെടൽ പ്രവണത കുറയ്ക്കുകയും, ബാഷ്പമർദം കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. തന്മൂലം ലായനി റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്ന് നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നു. [ചിത്രം 2.6. (b)].

ചില ദ്രാവകങ്ങൾ മിശ്രണം ചെയ്താൽ, അസിയോട്രോപ്പ് (azeotropes) എന്നറിയപ്പെടുന്ന ദ്വയാംഗമിശ്രിതങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇവയ്ക്ക് ദ്രാവക-ബാഷ്പതലങ്ങളിൽ ഒരേ ഘടകാനുപാതം ആയിരിക്കും ഉള്ളത്. മാത്രമല്ല അവ ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ തിളയ്ക്കുകയും ചെയ്യും. ഇങ്ങനെയുള്ള മിശ്രിതങ്ങളുടെ ഘടകങ്ങളെ അംശികസ്വേദനം വഴി വേർതിരിക്കാൻ കഴിയില്ല. അസിയോട്രോപ്പുകൾ രണ്ടുതരത്തിലുണ്ട്. ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ തിളനിലയുള്ള അസിയോട്രോപ്പും ഏറ്റവും കൂടിയ തിളനിലയുള്ള അസിയോട്രോപ്പും. റൗൾ നിയമത്തിൽ നിന്ന് വർധിച്ച പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനം പ്രകടിപ്പിക്കുന്ന ലായനികളാണ് ഒരു നിശ്ചിത ഘടകാനുപാതത്തിൽ ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ തിളനിലയുള്ള അസിയോട്രോപ്പുണ്ടാക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, എഥനോൾ-ജലമിശ്രിതം (പഞ്ചസാരയുടെ കിണ്വനം (fermentation) വഴിയുണ്ടാകുന്നത്.) അംശികസ്വേദനത്തിന് വിധേയമാകുമ്പോൾ ലഭ്യമാകുന്ന എഥനോളിന്റെ വ്യാപ്തശതമാനം ഏകദേശം 95% ഉള്ള ലായനിയാണ്. ഈ ഘടകാനുപാതത്തിൽ മിശ്രിതം ലഭ്യമായിക്കഴിഞ്ഞാൽ പിന്നീട് ദ്രാവക-ബാഷ്പതലങ്ങളിലുള്ള ഘടകാനുപാതം വ്യത്യാസപ്പെടുന്നില്ല എന്നതിനാൽ കൂടുതൽ വേർതിരിക്കൽ സാധ്യമല്ലാതാകുന്നു.

റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്ന് ഗണ്യമായ നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്ന ലായനികളാണ് ഒരു നിശ്ചിത ഘടകാനുപാതത്തിൽ ഏറ്റവും കൂടിയ തിളനിലയുള്ള അസിയോട്രോപ് ഉണ്ടാകുന്നത്. നൈട്രിക് അമ്ലവും ജലവും ചേർന്ന മിശ്രിതം ഇത്തരം അസിയോട്രോപ്പിന് ഒരു ഉദാഹരണമാണ്. ഈ അസിയോട്രോപ്പിൽ ഏകദേശം 68% നൈട്രിക് അമ്ലവും 32% ജലവും (പിണ്ഡശതമാനം) ആണുണ്ടാവുക. അതിന്റെ തിളനില 393.5 K ആയിരിക്കും.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

2.8 350 K താപനിലയിൽ A, B എന്നീ ശുദ്ധ ദ്രാവകങ്ങളുടെ ബാഷ്പമർദങ്ങൾ യഥാക്രമം 450, 700 mm Hg ആണ്. ഇവയുടെ ഒരു മിശ്രിതത്തിന്റെ ആകെ ബാഷ്പമർദം 600 mm Hg ആണെങ്കിൽ, അതിന്റെ ഘടകാനുപാതം കണ്ടുപിടിക്കുക. കൂടാതെ ബാഷ്പതലത്തിലെ ഘടകാനുപാതവും കണ്ടുപിടിക്കുക.

2.6 കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമങ്ങളും മോളാർ മാസ് നിർണയവും

ബാഷ്പശീലമുള്ള ഒരു ലായകത്തിലേക്ക് ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഒരു ലീനം ചേർത്ത് കിട്ടുന്ന ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം കുറയുമെന്ന് ഭാഗം 2.4.3 ൽ നാം പഠിച്ചു. ഇത്തരം ബാഷ്പമർദത്തിലെ കുറവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടുവരുന്ന മറ്റു പല ഗുണധർമങ്ങളുമുണ്ട്. അവയാണ്: (1) ലായകബാഷ്പമർദത്തിലെ ആപേക്ഷികമായ കുറയ്ക്കൽ (2) ലായകഖരനിലയിലെ ഇടിവ് (3) ലായക തിളനിലയിലെ ഉയർച്ച (4) ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം എന്നിവ. ഈ ഗുണധർമങ്ങളെല്ലാം തന്നെ ലായനിയിലെ, ലീനകണങ്ങളുടെ ആപേക്ഷിക എണ്ണത്തെയാണ് ആശ്രയിക്കുന്നത്. മറിച്ച് അവയുടെ സ്വഭാവത്തെയല്ല. ഇങ്ങനെയുള്ള ഗുണധർമങ്ങളെയാണ് കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമങ്ങളെന്ന് വിളിക്കുന്നത്. കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങൾ, കോളിഗേറ്റീവ് : ലാറ്റിൻ ഭാഷയിൽ Co എന്നാൽ ഒരുമിച്ചെന്നും ligare എന്നാൽ ബന്ധിക്കുക എന്നുമാണ് അർഥമാക്കുന്നത്. തുടർന്നുള്ള ഭാഗങ്ങളിൽ ഈ ഗുണധർമങ്ങൾ ഓരോന്നായി നമ്മൾ ചർച്ച ചെയ്യും.

2.6.1 ബാഷ്പ മർദത്തിന്റെ ആപേക്ഷിക മായ കുറ യ്ക്കൽ (Relative lowering of vapour pressure)

ബാഷ്പശീലം ഇല്ലാത്ത ലീനം ചേർത്ത ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം ശുദ്ധ ലായക ത്തിന്റേതിനേക്കാൾ കുറവായിരിക്കുമെന്ന് ഭാഗം 2.4.3 ൽ പഠിച്ചു. ബാഷ്പമർദത്തിലു ണ്ടാകുന്ന ഈ കുറവ് ലീനകണങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തെയല്ല, മറിച്ച് അവയുടെ എണ്ണത്തെ മാത്രമാണ് ആശ്രയിക്കുന്നതെന്ന് റൗൾ സ്ഥാപിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഭാഗം 2.4.3 ൽ തന്നിട്ടുള്ള സമവാക്യം (2.20), ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം, ലായകത്തിന്റെ മോൾഭിന്നം, ബാഷ്പ മർദം എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം സൂചിപ്പിക്കുന്നു. അതായത്

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (2.22)$$

ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തിലുള്ള ന്യൂനീകരണം (Δp_1) ഇപ്രകാരം നൽകാം.

$$\Delta p_1 = p_1^0 - p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_1$$

$$= p_1^0 (1 - x_1) \quad (2.23)$$

$x_2 = 1 - x_1$, ആയതിനാൽ സമവാക്യം (2.23) എന്ന് ഇങ്ങനെ ചുരുക്കാം.

$$\Delta p_1 = x_2 p_1^0 \quad (2.24)$$

കുറെയധികം ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത പല ലീനങ്ങളുള്ള ലായനിയിൽ, ബാഷ്പമർദ ത്തിലെ അവനമനം എന്നത് വിവിധ ലീനങ്ങളുടെയും മോൾ ഭിന്നങ്ങളുടെ തുകയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

സമവാക്യം (2.24) നെ ഇപ്രകാരം എഴുതുക.

$$\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (2.25)$$

ഈ സമവാക്യത്തിന്റെ ഇടതുവശത്തു കാണുന്നത്. മുമ്പു സൂചിപ്പിച്ചതുപോലെ, ബാഷ്പ മർദത്തിലെ ആപേക്ഷിക കുറയ്ക്കൽ ആണ്. ഇത് ലീനത്തിന്റെ മോൾ ഭിന്നത്തിന് തുല്യമാണ്. സമവാക്യം (2.25) നെ താഴെ കാണുന്നതുപോലെയെഴുതാം.

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \left(x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (2.26)$$

ഇവിടെ n_1 , n_2 എന്നിവ ലായകത്തിന്റേയും ലീനത്തിന്റേയും മോളുകളുടെ എണ്ണമാണ്. നേർത്ത ലായനിയെ സംബന്ധിച്ച് $n_2 << n_1$, ആയതുകൊണ്ട്, ഛേദ ത്തിലെ n_2 അവഗണിച്ചാൽ.

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.27)$$

$$\text{or} \quad \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{w_2 \times M_1}{M_2 \times w_1} \quad (2.28)$$

ഇവിടെ w_1 , w_2 എന്നിവ യഥാക്രമം ലായകത്തിന്റെയും ലീനത്തിന്റെ പിണ്ഡങ്ങളും M_1 , M_2 എന്നിവ അവയുടെ മോളാർ പിണ്ഡങ്ങളുമാണ്.

സമവാക്യം (2.28) ൽ നിന്ന് മറ്റു അളവുകൾ അറിയാമെങ്കിൽ ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് (M_2) കണക്കാക്കാൻ സാധിക്കും.

ഉദാഹരണം 2.6

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ശുദ്ധ ബെൻസീന്റെ ബാഷ്പമർദം 0.850 bar ആണ്. ഇല ക്ട്രോലൈറ്റ് അല്ലാത്ത ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഒരു ഖരത്തിന്റെ 0.5 g , 39.0 g ബെൻസീ നിലേക്ക് (മോളാർമാസ് 78 g mol^{-1}) ചേർക്കുന്നു. അപ്പോൾ ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം 0.845 bar ആയി മാറുന്നു. എങ്കിൽ ഖരപദാർഥത്തിന്റെ മോളാർ മാസെത്ര?

ഉത്തരം

നമുക്ക് അറിയാവുന്ന വിവിധ അളവുകൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രകാരമാണ്.

$p_1^0 = 0.850$ bar; $p_1 = 0.845$ bar; $M_1 = 78$ g mol^{-1}; $w_2 = 0.5$ g; $w_1 = 39$ g

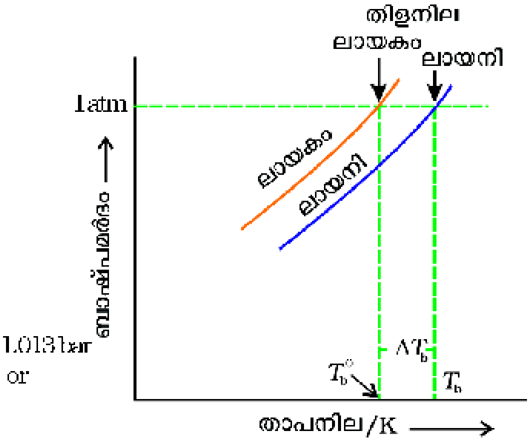
സമവാക്യം (2.28) ൽ ഇവ പകരം വച്ചാൽ

$$\frac{0.850 \text{ bar} - 0.845 \text{ bar}}{0.850 \text{ bar}} = \frac{0.5 \text{ g} \times 78 \text{ g mol}^{-1}}{M_2 \times 39 \text{ g}}$$

അതുകൊണ്ട്, $M_2 = 170$ g mol^{-1}

2.6.2 തിളനിലയുടെ ഉയർത്തൽ (Elevation of boiling point)

താപനില ഉയരുന്നതിനനുസരിച്ച് ഒരു ദ്രാവകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം ഉയരുന്നുവെന്ന് 11- ാം ക്ലാസ്സിലെ 5- ാമത്തെ യൂണിറ്റിൽ നാം പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. അത് തിളയ്ക്കുന്നത് അതിന്റെ ബാഷ്പമർദം അന്തരീക്ഷമർദത്തിന് തുല്യമാകുന്ന താപനിലയിലാണ്. ഉദാഹരണമായി, ജലം 373.15 K (100° C) ൽ തിളയ്ക്കുന്നത് എന്തെന്നാൽ ഈ താപനിലയിൽ ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം 1.013 bar (1 atmosphere) ആയതുകൊണ്ടാണ്. കൂടാതെ മുൻഭാഗത്ത് നാം കണ്ടതാണ് ഒരു ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം, ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ കുറയുമെന്നത്. ചിത്രം 2.7 ൽ ഒരു ശുദ്ധലായകത്തിന്റെയും അതിന്റെ ലായനിയുടെയും ബാഷ്പമർദത്തിന് താപനിലയ്ക്കനുസരിച്ചുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം ചിത്രീകരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി സുക്രോസിന്റെ ജലീയ ലായനിക്ക് 373.15 K താപനിലയിൽ ഉള്ള ബാഷ്പമർദം 1.013 bar നേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. ഈ ലായനി തിളയ്ക്കണമെങ്കിൽ ബാഷ്പമർദം 1.013 bar ലേക്ക് എത്തത്തക്കവിധം താപനില, അതിന്റെ ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ തിളനിലയേക്കാൾ ഉയർത്തണം. ഇപ്രകാരം, എല്ലായ്പ്പോഴും ലായനിയുടെ തിളനില ശുദ്ധലായകത്തിന്റേതിനേക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കും. ഇതും ചിത്രം 2.7 ൽ വ്യക്തമാണ്.



ചിത്രം 2.7: ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദത്തിന്റെ വക്രം ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ വക്രത്തിന് താഴെയാണുള്ളത്. ലായനിയിലെ ഒരു ലായകത്തിന്റെ തിളനിലയുടെ ഉത്ഥാപനമാണ് ΔT_b സൂചിപ്പിക്കുന്നത് എന്ന് ചിത്രം കാണിക്കുന്നു.

ബാഷ്പമർദത്തിലെ അവനമനം പോലെതന്നെ തിളനിലയിലെ ഉത്ഥാപനവും ലീനതന്മാത്രകളുടെ എണ്ണത്തെയാണ് ആശ്രയിക്കുന്നത്. അല്ലാതെ അവയുടെ സ്വഭാവത്തെയല്ല. ഒരു മോൾ സുക്രോസ് 1000g ജലത്തിൽ ലയിച്ച ലായനി 1atm മർദത്തിൽ തിളയ്ക്കുന്നത് 373.52K യിലാണ്.

T_b^0 എന്നത് ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ തിളനിലയും T_b എന്നത് ലായനിയുടെ തിളനിലയുമെന്നിരിക്കട്ടെ. തിളനിലയിലെ വർധനവ് $\Delta T_b = T_b - T_b^0$ ആണ് തിളനിലയുടെ ഉയർത്തൽ എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നത്.

നേർത്ത ലായനികളെ സംബന്ധിച്ച്, തിളനിലയുടെ ഉയർത്തൽ (ΔT_b) എന്നത് ലായനിയിലെ മോളാലിറ്റിയിലുള്ള ലീനഗാഢതയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കുമെന്നാണ് പരീക്ഷണങ്ങൾ കാണിച്ചിട്ടുള്ളത്.

ഇപ്രകാരം $\Delta T_b \propto m$ (2.29)

അഥവാ $\Delta T_b = K_b\ m$ (2.30)

ഇവിടെ m (മൊളാലിറ്റി) എന്നത് 1kg ലായകത്തിൽ ലയിച്ചു ചേർന്ന ലീനത്തിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണവും അനുപാതസ്ഥിരാങ്കം, K_b എന്നത് തിളനില ഉത്ഥാപനസ്ഥിരാങ്കം അഥവാ മോളാൽ ഉയർത്തൽ സ്ഥിരാങ്കം (എബുലിയോസ്കോപ്പിക് സ്ഥിരാങ്കം) എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു. K_b യുടെ ഏകകം K kg mol^{-1} ആണ്. പട്ടിക 2.3 ൽ ചില സാധാരണ ലായകങ്ങളുടെ K_b മൂല്യം നൽകിയിരിക്കുന്നു. M_2 മോളാർപിണ്ഡമുള്ള w_2 ഗ്രാം ലീനം w_1 ഗ്രാം ലായകത്തിൽ ലയിപ്പിച്ചാൽ ലായനിയുടെ മോളാലിറ്റി, m എന്നത്, ഇങ്ങനെ പ്രകടിപ്പിക്കാം.

$$m = \frac{w_2/M_2}{w_1/1000} = \frac{1000 \times w_2}{M_2 \times w_1} \qquad (2.31)$$

സമവാക്യം (2.30) ൽ മൊളാലിറ്റിയുടെ മൂല്യം പകരം വച്ചാൽ

$$\Delta T_b = \frac{K_b \times 1000 \times w_2}{M_2 \times w_1} \qquad (2.32)$$

$$M_2 = \frac{1000 \times w_2 \times K_b}{\Delta T_b \times w_1} \qquad (2.33)$$

അതായത് M_2 (ലീനത്തിന്റെ മോളാർമാസ്) കണക്കാക്കണമെങ്കിൽ, ഒരു നിശ്ചിത മാസ് ലീനം, K_b മൂല്യം അറിയാവുന്ന ഒരു നിശ്ചിത മാസ് ലായകത്തിൽ ചേർത്ത്, പരീക്ഷണത്തിലൂടെ ΔT_b കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉദാഹരണം 2.7 ഒരു പാത്രത്തിൽ എടുത്തിട്ടുള്ള 1 kg ജലത്തിൽ 18 g ഗ്ലൂക്കോസ് ($C_6H_{12}O_6$) ലയിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ആ ലായനി 1.013 bar മർദത്തിൽ ഏത് താപനിലയിൽ തിളയ്ക്കും? ജലത്തിന്റെ K_b എന്നത് 0.52 K kg mol^{-1} ആണ്.

ഉത്തരം

ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം = 18 g/ 180 g mol^{-1} = 0.1 mol

ലായകത്തിന്റെ മാസ് = 1 kg

$$\text{ഗ്ലൂക്കോസ് ലായനിയുടെ മൊളാലിറ്റി} = \frac{0.1\,\text{mol}}{1\,\text{kg}} = 0.1\ \text{mol kg}^{-1}$$

ലായനിയ്ക്കുണ്ടാകുന്ന തിളനില ഉയർച്ച $= \Delta T_b = K_b \times m$

$= 0.52\ \text{K kg mol}^{-1} \times 0.1\ \text{mol kg}^{-1}$

$= 0.052$ K

1.013 bar മർദത്തിൽ ജലത്തിന്റെ തിളനില, T_b^0 = 373.15 K ആയതുകൊണ്ട്

ലായനിയുടെ തിളനില T_b $= T_b^0 + \Delta T_b$

$= 373.15 + 0.052 = 373.202$ K

ഉദാഹരണം 2.8 ബെൻസീന്റെ തിളനില 353.23 K ആണ്. 1.80 g ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഒരു ലീനം 90 g ബെൻസീനിൽ ലയിപ്പിച്ചപ്പോൾ തിളനില 354.11 K ആയി ഉയർന്നു. എങ്കിൽ ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കുക. ബെൻസീന്റെ K_b = 2.53 K kg mol^{-1}

ഉത്തരം

തിളനിലയുടെ ഉയർത്തൽ ΔT_b = 354.11 K – 353. 23 K = 0.88 K

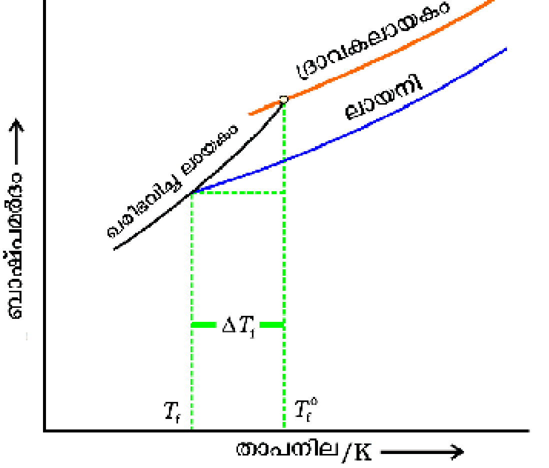
സമവാക്യം (2.33) ൽ ഈ മൂല്യങ്ങൾ പകരം വച്ചാൽ

$$M_2 = \frac{2.53\ \text{K kg mol}^{-1} \times 1.8\ \text{g} \times 1000\ \text{g kg}^{-1}}{0.88\ \text{K} \times 90\ \text{g}} = 58\ \text{g mol}^{-1}$$

അതുകൊണ്ട്, ലീനത്തിന്റെ മോളാർമാസ് M_2 = 58 g mol^{-1}

2.6.3 ഖരാങ്കത്തിന്റെ താഴ്ത്തൽ (Depression of freezing point)

ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദത്തിന്റെ അവനമനം അതിന്റെ ഖരാങ്കത്തിന്റെ അവനമനത്തിനും കാരണമാകുന്നു. ഇത് ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ ഖരാങ്കത്തിനേക്കാൾ താരതമ്യേന കുറവായിരിക്കും. (ചിത്രം 2.8). ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ ഖരാങ്കത്തിൽ അതിന്റെ ഖര-ദ്രാവകതലങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ഗതിക സന്തുലനത്തിലായിരിക്കുമെന്ന് നമുക്കറിയാം. അതായത്, ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ ദ്രാവകതലത്തിലെ ബാഷ്പമർദം ഖരതലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദവും തുല്യമാകുന്ന താപനിലയാണ് അതിന്റെ ഖരാങ്കം (freezing point) എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ഒരു ലായനി ഖരീഭവിക്കപ്പെടുന്നത്, അതിന്റെ ബാഷ്പമർദം, അതിലെ ശുദ്ധ ഖരലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തിന് തുല്യമാകുമ്പോഴാണെന്ന് ചിത്രം 2.8 വ്യക്തമാക്കുന്നു.



ചിത്രം 2.8: ഒരു ലായകം ലായനിയായി മാറുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഖരാങ്ക താഴ്ച്ച സൂചിപ്പിക്കുന്ന ചിത്രം

റൗൾ നിയമമനുസരിച്ച്, ഒരു ലായകത്തിലേക്ക് ഒരു ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഖരലീനം ചേർക്കുമ്പോൾ, ബാഷ്പമർദം കുറയും. ഇത് ഖരലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തിലേക്കെത്തണമെങ്കിൽ വീണ്ടും താഴ്ന്ന താപനിലയിലേക്ക് കൊണ്ടുവരണം. അതായത് ലായനിയുടെ ഖരനില കുറയുന്നു.

T_f^0 എന്നത് ശുദ്ധ ലായകത്തിന്റെ ഖരാങ്കവും T_f എന്നത് ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനം ചേർത്ത ലായനിയുടെ ഖരാങ്കവും ആയാൽ, ഖരനിലയിലുണ്ടാകുന്ന കുറവ്,

$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$ എന്നത് ഖരാങ്കത്തിലെ അവനമനം എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

തിളനിലയിലെ ഉയർത്തൽ പോലെ തന്നെ ഒരു നേർത്ത ലായനിയുടെ ഖരനിലയിൽ കുറയ്ക്കൽ (ΔT_f) മോളാലിറ്റിക്ക് (m) നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. അതായത്,

$$\Delta T_f \propto m$$

or $$\Delta T_f = K_f \, m \tag{2.34}$$

പട്ടിക 2.3: ചില ലായകങ്ങളുടെ മോളാൽ തിളനില ഉയർത്തൽ സ്ഥിരാങ്കവും മോളാൽ ഖരനില കുറയ്ക്കൽ സ്ഥിരാങ്കവും

ലായകം	തിളനില/K	K_b/K kg mol^{1}	ഖരനില/K	K_f/K kg mol^{1}
ജലം	373.15	0.52	273.0	1.86
എഥനോൾ	351.5	1.20	155.7	1.99
സൈക്ലോഹെക്സെയ്ൻ	353.74	2.79	279.55	20.00
ബെൻസീൻ	353.3	2.53	278.6	5.12
ക്ലോറോഫോം	334.4	3.63	209.6	4.79
കാർബൺടെട്രാക്ലോറൈഡ്	350.0	5.03	250.5	31.8
കാർബൺഡൈസൾഫൈഡ്	319.4	2.34	161.2	3.83
ഡൈഈതൈൽഈഥർ	307.8	2.02	156.9	1.79
അസെറ്റിക് അമ്ലം	391.1	2.93	290.0	3.90

ലായകസ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്ന അനുപാത സ്ഥിരാങ്കം K_f, ഖരാങ്ക അവനമന സ്ഥിരാങ്കം അഥവാ മോളാൽ ഡിപ്രഷൻ സ്ഥിരാങ്കം **(molal depression constant)**, അഥവാ ക്രയോസ്കോപ്പിക് സ്ഥിരാങ്കം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. K_f ന്റെ ഏകകം K kg mol^{1} ആണ്. ചില സാധാരണ ലായകങ്ങളുടെ K_f മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 2.3 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

w_1 ഗ്രാം ലായകത്തിൽ M_2 മോളാർ പിണ്ഡമുള്ള w_2 ഗ്രാം ലീനം ഉണ്ടാക്കുന്ന ഖരനിലയിലെ കുറയ്ക്കൽ ΔT_f ആണെങ്കിൽ ലീനത്തിന്റെ മൊളാലിറ്റി താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമവാക്യപ്രകാരം ആയിരിക്കും.

$$m = \frac{w_2 / M_2}{w_1 / 1000} \tag{2.31}$$

മൊളാലിറ്റിയുടെ മൂല്യം സമവാക്യം 2.34 ൽ പകരം വച്ചാൽ

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2 / M_2}{w_1 / 1000}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{M_2 \times w_1} \tag{2.35}$$

$$M_2 = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{\Delta T_f \times w_1} \tag{2.36}$$

അതായത് ലീനത്തിന്റെ മോളാർപിണ്ഡം നിർണയിക്കണമെങ്കിൽ K_f ന്റെ മൂല്യ ത്തോടൊപ്പം w_1, w_2, ΔT_f, എന്നിവയുടെ അളവുകളും അറിയേണ്ടതുണ്ട്.

ലായകത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്ന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളായ K_f , K_b എന്നിവ താഴെ നൽകിയിട്ടുള്ള ബന്ധങ്ങളിലൂടെ നിശ്ചയിക്കാൻ കഴിയും.

$$K_f = \frac{R \times M_1 \times T_f^2}{1000 \times \Delta_{fus}H} \qquad (2.37)$$

$$K_b = \frac{R \times M_1 \times T_b^2}{1000 \times \Delta_{vap}H} \qquad (2.38)$$

ഇവിടെ R , M_1 എന്നിവ യഥാക്രമം സാർവത്രിക വാതക സ്ഥിരാങ്കവും ലായക ത്തിന്റെ മോളാർ പിണ്ഡവുമാണ്. T_f , T_b എന്നിവ യഥാക്രമം ശുദ്ധലായകത്തിന്റെ ഖരനിലയെയും തിളനിലയെയും (കെൽവിനിലുള്ള) സൂചിപ്പിക്കുന്നു. $\Delta_{fus}H$, $\Delta_{vap}H$ എന്നിവ യഥാക്രമം ലായകത്തിന്റെ ദ്രവീകരണഎൻഥാൽപിയെയും ബാഷ്പീകരണ എൻഥാൽപിയെയും സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ഉദാഹരണം 2.9 45 g എഥിലീൻഗ്ലൈക്കോൾ ($C_2H_6O_2$) 600g ജലവും തമ്മിൽ കലർത്തിയിരിക്കുന്നു. (a) ഖരനിലയിലെ കുറയ്ക്കൽ, (b) ലായനിയുടെ ഖരനില എന്നിവ കണക്കാക്കുക.

പരിഹാരം ഖരനിലയിലെ കുറയ്ക്കൽ മൊളാലിറ്റിയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട്

$$\text{എഥിലിൻഗ്ലൈക്കോളിന്റെ മോളാലിറ്റി} = \frac{\text{എഥിലിൻഗ്ലൈക്കോളിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{\text{കിലോഗ്രാമിലുള്ള ജലത്തിന്റെ മാസ്}}$$

$$\text{എഥിലിൻഗ്ലൈക്കോളിന്റെ മോളുകളുടെ എണ്ണം} = \frac{45\ g}{62\ g\ mol^{-1}} = 0.73\ mol$$

$$\text{ജലത്തിന്റെ പിണ്ഡം കിലോഗ്രാമിൽ} = \frac{600g}{1000g\ kg^{-1}} = 0.6\ kg$$

$$\text{അതുകൊണ്ട് എഥിലിൻഗ്ലൈക്കോളിന്റെ മോളാലിറ്റി} = \frac{0.73\ mol}{0.60\ kg} = 1.2\ mol\ kg^{-1}$$

അതിനാൽ ഖരനിലയിലെ കുറയ്ക്കൽ, $\Delta T_f = 1.86\ K\ kg\ mol^{-1} \times 1.2\ mol\ kg^{-1} = 2.2\ K$

ജലീയ ലായനിയുടെ ഖരനില $= 273.15\ K - 2.2\ K = 270.95\ K$

ഉദാഹരണം2.10 1.00 g ഇലക്ട്രോലൈറ്റല്ലാത്ത ലീനം 50 g ബെൻസീനിൽ ലയിപ്പിക്കുമ്പോൾ, ബെൻസീന്റെ ഖരനില 0.40 K കുറയുന്നു. ബെൻസീന്റെ ഖരനില താഴ്ച്ചാസ്ഥിരാങ്കം 5.12 K kg mol^{-1} ആയാൽ ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം സമവാക്യം (2.36) ൽ വിവിധ മൂല്യങ്ങൾ പകരം വച്ചാൽ

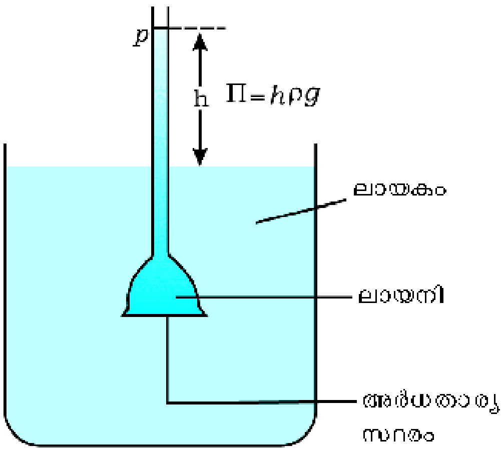
$$M_2 = \frac{5.12\ K\ kg\ mol^{-1} \times 1.00\ g \times 1000\ g\ kg^{-1}}{0.40 \times 50\ g} = 256\ g\ mol^{-1}$$

അതായത്, ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് $= 256\ g\ mol^{-1}$

2.6.4 വ്യതിവ്യാപനവും വ്യതിവ്യാപന മർദവും (Osmosis and Osmotic Pressure)

നമ്മുടെ ചുറ്റുവട്ടത്തോ വീട്ടിലോ നടക്കുന്ന ചില പ്രതിഭാസങ്ങളുടെ ഉദാഹരണങ്ങൾ ചേർത്തിരിക്കുന്നത് ശ്രദ്ധിക്കുക. ഉപ്പുവെള്ളത്തിൽ (ബ്രൈൻ) അച്ചാറിടുമ്പോൾ അസംസ്കൃത മാങ്ങ ചുരുങ്ങുന്നു, വാടിയ പൂക്കൾ ജലം തളിക്കുമ്പോൾ പൂർവ്വാവസ്ഥയിലെത്തുന്നു, ഉപ്പുജലത്തിൽ രക്താണുക്കൾ ചുരുങ്ങുന്നു മുതലായവ. ഈ പ്രക്രിയകളെല്ലാം പരിശോധിച്ചാൽ ഇവയിൽ പൊതുവെ ഉള്ള ഒരു കാര്യം കാണാം, ഇവയെല്ലാം സ്തരങ്ങളാൽ പൊതിഞ്ഞവയാണ്. ഇത്തരം സ്തരങ്ങൾ ജന്തുജന്യമോ, സസ്യജന്യമോ ആകാം. ഇവ ലഭ്യമാകുന്നത് പ്രകൃതിയിൽ നിന്നാകാം. ഉദാഹരണം

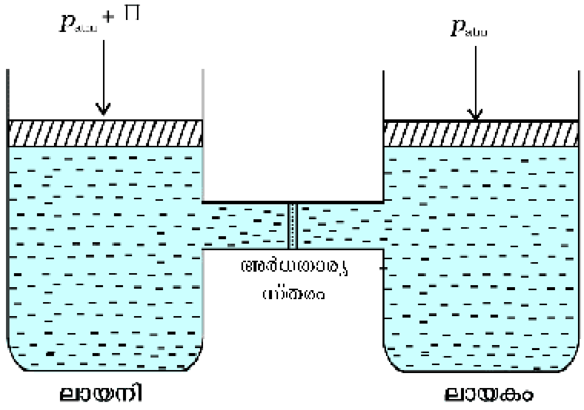
പന്നിയുടെ ബ്ലാഡർ (മൂത്രസഞ്ചി) അഥവാ ചർമ്മപത്രം തുടങ്ങിയവ. ഇവ കൃത്രിമമായി നിർമിക്കുന്നവയുമാകാം. ഉദാഹരണം സെല്ലോഫെയ്ൻ. ഇത്തരം സ്തരങ്ങൾ



ചിത്രം 2.9: തിസിൽ ഫണലിലെ ലായനിയുടെ അളവ്, ഓസ്മോസിസ്മൂലം ഉയരുന്നു.

തുടർച്ചയായ പാളികളായോ പാടകളായോ ആണ് കാണപ്പെടുന്നത്. എങ്കിലും അവയിൽ അതിസൂക്ഷ്മങ്ങളായ സുഷിരങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. ജലത്തെ പോലെയുള്ള ചെറിയ ലായകതന്മാത്രകൾക്ക് ഈ സുഷിരങ്ങളിൽ കൂടി കടന്നുപോകാൻ കഴിയും. എന്നാൽ താരതമ്യേന വലിയ ലീനതന്മാത്രകൾ ഇതിൽക്കൂടി കടന്നുപോകില്ല. ഇത്തരം സ്വഭാവ ഗുണമുള്ള സ്തരങ്ങൾ അർധതാര്യസ്തരങ്ങൾ (semipermeable membranes, SPM) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇത്തരം അർധതാര്യസ്തരങ്ങളിലൂടെ ലായകതന്മാത്രകൾ മാത്രമേ കടന്നുപോവുകയുള്ളൂ എന്നു കരുതുക. ചിത്രം 2.9 ൽ ഉള്ളതുപോലെ ഒരു ലായകത്തിന്റെയും ലായനിയുടെയും ഇടയിലായി ഒരു അർധതാര്യസ്തരം വച്ചാൽ, ശുദ്ധലായകതന്മാത്രകൾ ലായകത്തിൽനിന്ന് ലായനിയിലേക്ക് ആ സ്തരത്തിലൂടെ കടക്കുന്നു. ഇപ്രകാരമുള്ള ലായകത്തിന്റെ ഒഴുക്കിനെ വ്യതിവ്യാപനം എന്നുവിളിക്കുന്നു.

വ്യതിവ്യാപനം മൂലമുള്ള ലായകത്തിന്റെ ഒഴുക്ക്, സന്തുലനം പ്രാപിക്കുന്നതുവരെ തുടരുന്നു. ലായകത്തിന്റെ വശത്തുനിന്ന് അർധതാര്യസ്തരത്തിൽ കൂടിയുള്ള അതിന്റെ ഒഴുക്ക് തടയുന്നതിന് ലായനിയുടെ വശത്ത് കുറച്ച് അധികം മർദം പ്രയോഗിച്ചാൽ മതി. ഇപ്രകാരം ലായകത്തിന്റെ ഒഴുക്ക് തടയുന്നതിനു വേണ്ടി മാത്രം ആവശ്യമായി പ്രയോഗിക്കേണ്ടിവരുന്ന മർദത്തെ ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഗാഢത കുറഞ്ഞ ലായനിയിൽ നിന്ന് ഗാഢത കൂടിയ ലായനിയിലേക്ക് ലായകം അർധതാര്യസ്തരത്തിലൂടെ നീങ്ങുന്നതും വ്യതിവ്യാപനം മൂലമാണ്. ഇവിടെ പ്രത്യേകം ഓർമിക്കേണ്ട സംഗതി എല്ലായ്പ്പോഴും ലായകത്തിന്റെ ഒഴുക്ക് ഗാഢത കുറഞ്ഞ ലായനിയിൽനിന്ന് ഗാഢത കൂടിയതിലേക്കായിരിക്കുമെന്നതാണ്. വ്യതിവ്യാപന മർദം ലായനിയുടെ ഗാഢതയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുവെന്ന് കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്.



ചിത്രം 2.10: ലായനിയുടെ വശത്ത് വ്യതിവ്യാപന മർദത്തിന് തുല്യമായ അധികമർദം പ്രയോഗിക്കുമ്പോഴാണ് വ്യതിവ്യാപനം നിലയ്ക്കുന്നത്.

വ്യതിവ്യാപന മർദം എന്നത്, വ്യതിവ്യാപനം തടയുന്നതിന് ലായനിയുടെ വശത്ത് പ്രയോഗിക്കേണ്ടിവരുന്ന അധികമർദമാണ്. അതായത്, ലായകതന്മാത്രകൾ അർധതാര്യസ്തരത്തിലൂടെ ലായനിയിലേക്ക് കടക്കുന്നത് തടയുന്നതിനുവേണ്ടി പ്രയോഗിക്കേണ്ടിവരുന്ന മർദം. ഇത് ചിത്രം 2.10 ൽ വ്യക്തമാക്കുന്നു.

വ്യതിവ്യാപന മർദം എന്നത് ഒരു കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമമാണ്. കാരണം അത് ലീനതന്മാത്രകളുടെ എണ്ണത്തെയാണ് സ്വഭാവത്തെയല്ല ആശ്രയിക്കുന്നത്. നേർത്ത ലായനികളെ സംബന്ധിച്ച് പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ കണ്ടെത്തിയിട്ടുള്ളത്, 'T' എന്ന നിശ്ചിതതാപനിലയിൽ വ്യതിവ്യാപന മർദം ലായനികളുടെ മൊളാരിറ്റി, 'C' യ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കുമെന്നാണ്.

അതായത്, $\Pi = C\,R\,T$ (2.39)

ഇവിടെ Π എന്നത് വ്യതിവ്യാപന മർദവും R വാതകസ്ഥിരാങ്കവുമാണ്.

$$\Pi = (n_2 / V) R T \quad (2.40)$$

ഇവിടെ V എന്നത്, n_2 മോൾ ലീനം ഉൾക്കൊണ്ടിട്ടുള്ള ലായനിയുടെ ലിറ്ററിലുള്ള വ്യാപ്തമാണ്. M_2 മോളാർ പിണ്ഡമുള്ള w_2 ഗ്രാം ലീനമാണ് ലായനിയിലടങ്ങിയിട്ടുള്ള തെങ്കിൽ, $n_2 = w_2 / M_2$ ആയതിനാൽ

$$\Pi V = \frac{w_2 R T}{M_2} \quad (2.41)$$

അഥവാ $$M_2 = \frac{w_2 R T}{\Pi V} \quad (2.42)$$

ഇങ്ങനെ, w_2, T, Π, V എന്നീ അളവുകൾ അറിയാമെങ്കിൽ ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കാൻ കഴിയും.

വ്യതിവ്യാപനം മർദം അളക്കുന്നതിലൂടെ, ലീനത്തിന്റെ മോളാർപിണ്ഡം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മറ്റൊരു മാർഗമാണ് ലഭ്യമാകുന്നത്. മാംസ്യങ്ങൾ, ബഹുലകങ്ങൾ തുടങ്ങിയ സ്ഥൂലതന്മാത്രകളുടെ മോളാർപിണ്ഡം കണക്കാക്കുന്നതിന് ഈ മാർഗം വളരെ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. സാധാരണ താപനിലയിൽ വ്യതിവ്യാപന മർദം അളക്കാൻ കഴിയുമെന്നതും മോളാലിറ്റിയ്ക്കുപകരം മോളാരിറ്റിയാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത് എന്നതും ഈ മാർഗത്തെ മറ്റുള്ളവയിൽനിന്ന് മേന്മയുള്ളതാക്കുന്നു. മറ്റു കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങളെ അപേക്ഷിച്ച് വളരെ നേർത്ത ലായനികൾക്കുപോലും വ്യതിവ്യാപന മർദത്തിന്റെ വ്യാപ്തി വലുതായിരിക്കും. ഉയർന്ന താപനിലയിൽ സ്ഥിരത ഇല്ലാത്ത ജൈവതന്മാത്രകളുടെയും ലേയത്വം വളരെ കുറഞ്ഞ ബഹുലകതന്മാത്രകളുടെയും മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കുന്നതിന് വ്യതിവ്യാപന മർദമാർഗം പ്രത്യേകിച്ച് ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ, വ്യതിവ്യാപന മർദത്തിന്റെ മൂല്യം ഒരുപോലെ വരുന്ന രണ്ട് ലായനികളെ ഐസോടോണിക് ലായനികൾ എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഇത്തരം ലായനികളെ ഒരു അർധതാര്യസ്തരം കൊണ്ട് വേർതിരിച്ചാലും വ്യതിവ്യാപനം നടക്കില്ല. ഉദാഹരണമായി രക്തകോശത്തിനകത്തുള്ള ദ്രാവകത്തിന്റെ വ്യതിവ്യാപന മർദം, 0.9% (മാസ്/വ്യാപ്തം) സോഡിയം ക്ലോറൈഡ് ലായനിയുടേതിന് തുല്യമാണ്. ഈ ലായനി സാധാരണ സലൈൻ ലായനി എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഈ ലായനി സിരകളിൽ കുത്തിവയ്ക്കുന്നത് സുരക്ഷിതമാണ്. നേരെമറിച്ച് നാം ഈ രക്തകോശങ്ങളെ 0.9% (മാസ്/വ്യാപ്തം) നേക്കാൾ കൂടുതൽ ഗാഢതയുള്ള സോഡിയം ക്ലോറൈഡ് ലായനിയിൽ നിക്ഷേപിച്ചാൽ രക്തകോശത്തിനുള്ളിൽനിന്ന് ജലം പുറത്തേക്കൊഴുകും. അങ്ങനെ അവ ചുരുങ്ങിപ്പോകും. ഇത്തരം ലായനിയെ ഹൈപ്പർടോണിക് ലായനി എന്നുവിളിക്കുന്നു. എന്നാൽ ലവണഗാഢത 0.9% (മാസ്/വ്യാപ്തം) ത്തേക്കാൾ കുറ

ഉദാഹരണം 2.11 1.26 g പ്രോട്ടീൻ അടങ്ങിയ ജലീയ ലായനിയുടെ വ്യാപ്തം 200 cm^3 ആണ്. 300 K ൽ ഈ ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം 2.57×10^{-3} bar ആണ്. പ്രോട്ടീന്റെ മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$\Pi = 2.57 \times 10^{-3}$ bar,

$V = 200\ cm^3 = 0.200$ litre

$T = 300$ K

$R = 0.083\ L\ bar\ mol^{-1}\ K^{-1}$

ഈ വിലകൾ സമവാക്യം 2.42 ൽ ആരോപിച്ചാൽ

$$M_2 = \frac{1.26\ g \times 0.083\ L\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 300\ K}{2.57 \times 10^{-3} bar \times 0.200\ L} = 61,022\ g\ mol^{-1}$$

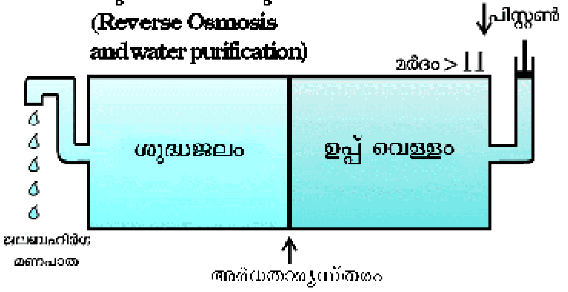
വാണെങ്കിൽ, അത് ഹൈപ്പോടോണിക് എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇത്തരം ലായനിയിലാണ് രക്തകോശമെങ്കിൽ ലായനിയിൽനിന്ന് കോശത്തിനുള്ളിലേക്ക് ജലം കടക്കുകയും അത് വീർത്തുവരുകയും ചെയ്യും.

ഈ ഭാഗം തുടങ്ങുന്നിടത്ത് സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള ചില പ്രതിഭാസങ്ങൾ വ്യതിവ്യാപനത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയും. ഗാഢ കറിയുപ്പ് ലായനിയിലിട്ടു വച്ചിട്ടുള്ള അസംസ്കൃത മാങ്ങയ്ക്കുള്ളിൽനിന്ന് വ്യതിവ്യാപനംമൂലം ജലം പുറത്തേക്കു പോകുന്നതിനാൽ അത് ചുരുങ്ങുന്നു. വാടിയ പൂക്കളിൽ ശുദ്ധജലം തളിയ്ക്കുമ്പോൾ അതിന് ഉണർവുണ്ടാകുന്നു. ഒരു കാരറ്റ് കുറച്ചധികസമയം കഴിയുമ്പോൾ, അന്തരീക്ഷത്തിലേക്ക് ജലാംശം നഷ്ടപ്പെടുന്നതിനാൽ വാടി ബലമില്ലാത്തതാകുന്നു. എന്നാൽ അത് ശുദ്ധജലത്തിലിട്ടുവയ്ക്കുമ്പോൾ, ബലമുള്ളതായി മാറുന്നു.

ഈ രണ്ടു സന്ദർഭങ്ങളിലും വ്യതിവ്യാപനംമൂലം ജലം അവയ്ക്കുള്ളിലേക്ക് കയറുന്നു. 0.9% (പിണ്ഡം/വ്യാപ്തം) ത്തേക്കാൾ കുറവ് ഗാഢതയുള്ള സോഡിയം ക്ലോറൈഡ് ലായനിയിലാണ് രക്തകോശങ്ങളിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ വ്യതിവ്യാപനംമൂലം ജലം അവയ്ക്കുള്ളിലേക്ക് കയറുന്നതിനാൽ അവ വീർത്തുവരുന്നു. ഉപ്പോ ഉപ്പു ചേർത്ത ഭക്ഷണമോ കൂടുതലായി കഴിക്കുന്നവരിൽ കോശാന്തരസ്ഥലങ്ങളിലും കലകളിലും ജലം നിറയുന്നതിനു കാരണവും വ്യതിവ്യാപനം ആണ്. തത്ഫലമായുണ്ടാകുന്ന വീർത്ത അവസ്ഥയെ നീർക്കെട്ട് (എഡിമ) എന്നു വിളിക്കുന്നു. മണ്ണിൽ നിന്ന് സസ്യങ്ങളുടെ വേരിലേക്കും തുടർന്ന് മുകൾഭാഗങ്ങളിലേക്കുമുള്ള ജലഗമനത്തിനുകാരണം ഭാഗികമായി വ്യതിവ്യാപനമാണ്. മാംസം ഉപ്പു ചേർത്തും പഴങ്ങൾ പഞ്ചസാര ചേർത്തും കേടുകൂടാതെ, ബാക്ടീരിയകളുടെ പ്രവർത്തനങ്ങളിൽനിന്ന് സംരക്ഷിക്കാം. ഇങ്ങനെ ചെയ്യുമ്പോൾ ഉപ്പിന്റെയോ പഞ്ചസാരയുടെയോ അധിക ഗാഢതമൂലം ബാക്ടീരിയ കോശങ്ങളിലെ ജലാംശം നഷ്ടപ്പെടുകയും ചുരുങ്ങി നശിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

2.6.5 പ്രതിലോമവ്യതിവ്യാപനവും ജലശുദ്ധീകരണവും (Reverse Osmosis and water purification)

വ്യതിവ്യാപന മർദത്തേക്കാൾ ഉയർന്ന മർദം ലായനിയുടെ വശത്ത് പ്രയോഗിച്ചാൽ വ്യതിവ്യാപനത്തിന്റെ ഗതി എതിർദിശയിലാക്കാൻ കഴിയും. അതായത് ശുദ്ധ ലായകം ഇവിടെ അർധതാര്യസ്തരത്തിലൂടെ ലായനിയിൽനിന്ന് പുറത്തേക്കൊഴുകുന്നു. വളരെയധികം പ്രായോഗിക ഉപയോഗങ്ങളുള്ള ഈ പ്രതിഭാസം പ്രതിലോമവ്യതിവ്യാപനം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. സമുദ്രജലത്തിന്റെ ഉപ്പുരസം ഇല്ലാതാക്കാൻ പ്രതിലോമ വ്യതിവ്യാപനം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഈ പ്രക്രിയയുടെ ഒരു രൂപരേഖ ചിത്രം 2.11 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. വ്യതിവ്യാപന മർദത്തേക്കാൾ അധികമർദം പ്രയോഗിക്കുകയാണെങ്കിൽ സമുദ്രജലത്തിൽ നിന്ന് ശുദ്ധജലം സ്തരത്തിലൂടെ (ഞെരുങ്ങി) പുറത്തുവരുന്നു. ഈ ആവശ്യത്തിനായി വിവിധതരം ബഹുലക സ്തരങ്ങൾ ലഭ്യമാണ്.



ചിത്രം 2.11: *ലായനിയിന്മേൽ, വ്യതിവ്യാപന മർദത്തേക്കാൾ ഉയർന്ന മർദം പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ റിവേഴ്സ് ഓസ്മോസിസ് സംഭവിക്കുന്നു.*

പ്രതിലോമവ്യതിവ്യാപനത്തിന് വേണ്ടിവരുന്ന മർദം വളരെ ഉയർന്നതാണ്. അനുയോജ്യമായി ബലപ്പെടുത്തിയ സെല്ലുലോസ് അസറ്റേറ്റ് പാട ഒരു അർധതാര്യ സ്തരമാണ്. സെല്ലുലോസ് അസറ്റേറ്റ് ജലത്തെ കടന്നുപോകാൻ അനുവദിക്കുന്നു. എന്നാൽ സമുദ്രജലത്തിലെ മറ്റ് അപദ്രവ്യങ്ങളോ അയോണുകളോ അതിൽകൂടി കടന്നുപോകില്ല. ഇക്കാലത്ത് ധാരാളം രാജ്യങ്ങൾ, അവരുടെ വർധിച്ച കുടിവെള്ള ആവശ്യം നിറവേറ്റുന്നതിന് ഇത്തരം ലവണാംശം ഇല്ലാതാക്കുന്ന പ്ലാന്റുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

2.9 298 K താപനിലയിൽ ശുദ്ധജലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം 23.8 mm Hg ആണ്. 50 g യൂറിയ (NH_2CONH_2), 850 g ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഈ ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം കണ്ടുപിടിക്കുക. കൂടാതെ അതിന്റെ ആപേക്ഷിക കുറയ്ക്കലും കണ്ടെത്തുക.

2.10 750 mm Hg മർദത്തിൽ ജലത്തിന്റെ തിളനില 99.63°C ആണ്. 100°C അത് തിളയ്ക്കണമെങ്കിൽ 500 g ജലത്തിലേക്ക് എത്ര സുക്രോസ് ചേർക്കണം?

2.11 അസെറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ദ്രവണാങ്കം 1.5°C കുറയ്ക്കുന്നതിന് 7.5g അസറ്റിക്ക് ആസിഡിലേക്ക് എത്ര അളവ് അസ്കോർബിക് ആസിഡ് (ജീവകം C, $C_6H_8O_6$) ലയിപ്പിക്കണം? $K_f = 3.9 \text{ K kg mol}^{-1}$

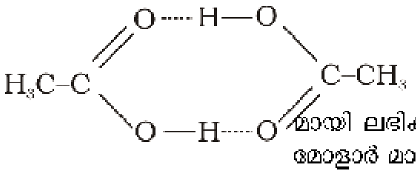
2.12 185,000 g mol^{-1} മോളാർ മാസുള്ള, 1.0 g ബഹുലകം 450 mL ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. 37°C ആണ് താപനിലയെങ്കിൽ ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം കണക്കാക്കുക.

2.7 അസാധാരണ മോളാർ മാസുകൾ (Abnormal Molar Masses)

അയോണിക സംയുക്തങ്ങൾ ജലത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ കാറ്റയോണുകളായും ആനയോണുകളായും വിഘടിക്കുമെന്ന് നമുക്കറിയാം. ഉദാഹരണമായി ഒരു മോൾ KCl (74.5 g) ജലത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ ഒരു മോൾ K^+ അയോണുകളും ഒരു മോൾ Cl^- അയോണുകളും ഉണ്ടാകുന്നു. ഇപ്രകാരം സംഭവിക്കുന്നുണ്ടെങ്കിൽ ലായനിയിൽ രണ്ട് മോൾ കണങ്ങളുണ്ടാകും. അയോണുകൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണം പരിഗണിക്കാതിരുന്നാൽ, ഒരു മോൾ KCl ഒരു കിലോഗ്രാം ജലത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ അതിന്റെ തിളനില 2×0.52 K = 1.04 K ഉയരും. എന്നാൽ ഇതിന്റെ വിഘടനത്തിന്റെ തോത് സംബന്ധിച്ച് നമുക്കറിയില്ലെങ്കിൽ 2 മോൾ കണങ്ങളുടെ മാസ് 74.5 g ആണെന്നും ഒരു മോൾ KCl ന്റെ പിണ്ഡം 37.25 g ആണെന്നും ഉള്ള നിഗമനത്തിലേക്ക് നാം എത്തിച്ചേരും. ഇത് വെളിച്ചം വീശുന്നത്, അയോണുകളായി വിഘടിക്കുന്ന ലീനങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച് പരീക്ഷണത്തിലൂടെ കണ്ടെത്തുന്ന മോളാർ മാസ് യഥാർഥ വിലയേക്കാൾ കുറവായിരിക്കുമെന്ന പ്രമാണത്തിലേക്കാണ്.

എഥനോയിക് ആസിഡ് (അസറ്റിക് ആസിഡ്) തന്മാത്രകൾ ബെൻസീൻ ലായകത്തിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനംമൂലം രണ്ട് തന്മാത്രകൾ ജോടി ചേർന്ന് ഒറ്റ കണമായി മാറുന്നു. ഇത് സാധാരണഗതിയിൽ ഡൈ ഇലക്ട്രിക് സ്ഥിരാങ്കം കുറഞ്ഞ ലായകങ്ങളിലാണ് സംഭവ്യമാകുന്നത്. ഈ ഉദാഹരണത്തിൽ രണ്ടു തന്മാത്രകൾ വീതം ചേർന്നിരിക്കുന്നതിനാൽ കണങ്ങളുടെ എണ്ണം കുറയുന്നു. തന്മാത്രകളുടെ കൂടിച്ചേരൽ താഴെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

$$2\,CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2$$



ബെൻസീനിൽ ലയിക്കുന്ന എഥനോയിക് ആസിഡ് തന്മാത്രകളെല്ലാം ഇപ്രകാരം രണ്ട് തന്മാത്രകൾ ചേർന്ന അഭിന്നകണങ്ങളായി മാറിയാൽ, ലായനിയെ സംബന്ധിച്ച് ΔT_b അല്ലെങ്കിൽ ΔT_f എന്നത് യഥാർഥവിലയുടെ നേർപകുതിയായിരിക്കുമെന്ന് നമുക്ക് നിസ്സംശയം പറയാം. ഇതുപയോഗിച്ചു കണക്കാക്കുന്ന മോളാർ മാസ് യഥാർഥ വിലയുടെ ഇരട്ടിയുമായിരിക്കും. ഇപ്രകാരം പരീക്ഷണാധിഷ്ഠിതമായി ലഭിക്കുന്ന, യഥാർഥ മൂല്യത്തിൽനിന്ന് കൂടിയോ കുറഞ്ഞോ കാണുന്ന മോളാർ മാസാണ് അസാധാരണ മോളാർമാസ് (abnormal molar mass).

1880 ൽ വാൻഹോഫ് (van't Hoff) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ, വിഘടനത്തിന്റെയോ സംയോഗത്തിന്റെയോ തോത് വിശദീകരിക്കുന്നതിന്, i, എന്ന ഒരു ഘടകം മുന്നോട്ടു വച്ചു. ഇത് വാൻഹോഫ് ഘടകം (van't Hoff factor) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിനെ ഇപ്രകാരം നിർവചിക്കാം.

$$i = \frac{\text{സാധാരണ മോളാർ മാസ്}}{\text{അസാധാരണ മോളാർ മാസ്}}$$

$$\text{അഥവാ,} \quad = \frac{\text{നിരീക്ഷിച്ച കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമം}}{\text{കണക്കാക്കിയ കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമം}}$$

$$i = \frac{\text{വിയോജനമോ, സംയോജനമോ കഴിഞ്ഞുള്ള കണങ്ങളുടെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}{\text{വിയോജനമോ, സംയോജനമോ നടക്കുന്നതിനുമുമ്പുള്ള കണങ്ങളുടെ മോളുകളുടെ എണ്ണം}}$$

ഇവിടെ അസാധാരണ മോളാർമാസ് എന്നത് പരീക്ഷണത്തിലൂടെ നിർണയിച്ച മോളാർമാസും കണക്കാക്കിയ കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമങ്ങൾ എന്നത് ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന് വിയോജനമോ സംയോജനമോ സംഭവിക്കുന്നില്ല എന്നു കരുതിയാൽ ലഭിക്കുന്ന വിലയുമാണ്. സംയോജനം നടക്കുന്ന സന്ദർഭങ്ങളിൽ 'i' എന്നത്

ഒന്നിനേക്കാൾ കുറഞ്ഞും, വിയോജനം നടക്കുമ്പോൾ അത് ഒന്നിനേക്കാൾ കൂടിയുമായിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി KCl ന്റെ ജലീയ ലായനിയിൽ 'i' ടെ മൂല്യം 2 ന് അടുത്ത സംഖ്യയായിരിക്കും. എന്നാൽ ബെൻസീനിൽ എതനോയിക് അമ്ലത്തിന്റെ i മൂല്യം 0.5 ന് അടുത്തായിരിക്കും.

i കൂടി ചേർത്തുകൊണ്ട് കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച സമവാക്യങ്ങൾ ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ളപോലെ പരിഷ്കരിക്കാം.

ലായകബാഷ്പമർദത്തിലെ ആപേക്ഷിക കുറവ്,

$$\frac{p_1^{\circ} - p_1}{p_1^{\circ}} = i.\frac{n_2}{n_1}$$

തിളനിലയിലെ ഉയർത്തൽ, $\Delta T_b = i\ K_b\ m$

ഖരാങ്കത്തിലെ അവനമനം, $\Delta T_f = i\ K_f\ m$

ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം, $\Pi = i\ n_2\ R\ T\ /\ V$

ചില പ്രബല ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ സംബന്ധിച്ച i എന്ന ഘടകത്തിന്റെ മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 2.4 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. KCl, NaCl , $MgSO_4$ എന്നിവയെ സംബന്ധിച്ച് ഗാഢത കുറയുമ്പോൾ i മൂല്യം 2 നോട് അടുക്കുന്നു. K_2SO_4 നെ സംബന്ധിച്ച് നാം പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതുപോലെ i മൂല്യം 3 നോട് അടുക്കുന്നു.

പട്ടിക **2.4:** **NaCl, KCl, $MgSO_4$, K_2SO_4** എന്നിവയുടെ, വ്യത്യസ്ത ഗാഢതയിലുള്ള 'i' യുടെ മൂല്യങ്ങൾ

ലവണം	* i മൂല്യങ്ങൾ			പൂർണമായും വിഘടനം നടന്നാലുള്ള i മൂല്യം
	0.1m	0.01 m	0.001 m	
NaCl	187	194	197	200
KCl	185	194	198	200
$MgSO_4$	121	153	182	200
K_2SO_4	232	270	281	300

* അപൂർണ്ണവിയോജനത്തിന്റെ i മൂല്യങ്ങൾ.

ഉദാഹരണം 2.12

2 g ബെൻസോയിക് അമ്ലം (C_6H_5COOH) 25 g ബെൻസീനിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ കാണിക്കുന്ന ഖരനിലയിലെ ഇടിവ് 1.62 K ആണ്. ബെൻസീന്റെ മോളാൽ കുറയ്ക്കൽ സ്ഥിരാങ്കം (Molal depression constant) 4.9 K kg mol^{-1} ആണ്. ബെൻസോയിക് ആസിഡ് ലായനിയിൽ രണ്ട് തന്മാത്ര വീതം ചേർന്നിരിക്കുമ്പോൾ അതിന്റെ സംയോജനത്തിന്റെ ശതമാനം എത്ര?

ഉത്തരം

ഇവിടെ നൽകിയിട്ടുള്ളത് : $w_2 = 2$ g; $K_f = 4.9$ K kg mol^{-1}; $w_1 = 25$ g,

$\Delta T_f = 1.62$ K

ഈ മൂല്യങ്ങൾ സമവാക്യം 2.36 ൽ പകരം വച്ചാൽ

$$M_2 = \frac{4.9\ \text{K kg mol}^{-1} \times 2\ \text{g} \times 1000\ \text{g kg}^{-1}}{25\ \text{g} \times 1.62\ \text{K}} = 241.98\ \text{g mol}^{-1}$$

അതായത് പരീക്ഷണത്തിൽനിന്നും ലഭിക്കുന്ന, ബെൻസോയിക് ആസിഡിന്റെ മോളാർ മാസ് = 241.98 g mol^{-1}

ഇപ്പോൾ താഴെ നൽകിയിട്ടുള്ള സന്തുലനം പരിഗണിക്കുക.

$$2\ C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5COOH)_2$$

x എന്നത് ലീനത്തിന്റെ സംയോജനമാത്രയായി കരുതിയാൽ, സന്തുലനത്തിൽ $1 - x$ മോൾ ബെൻസോയിക് ആസിഡ് സംയോജനം നടക്കാത്ത രൂപത്തിലും $\frac{x}{2}$ മോൾ സംയോജനം

നടന്ന രൂപത്തിലും ഉണ്ടാകും. അതുകൊണ്ട് സന്തുലനത്തിൽ ഉള്ള ആകെ കണങ്ങളുടെ മോളുകളുടെ എണ്ണം $= 1 - x + \frac{x}{2} = 1 - \frac{x}{2}$

ഇപ്രകാരം, സന്തുലനത്തിലെ കണങ്ങളുടെ മോളുകളുടെ എണ്ണം വാൻഹോഫ് ഘടകം i യ്ക്ക് തുല്യമാണ്.

എന്നാൽ, $i = \dfrac{\text{സാധാരണ മോളാർ മാസ്}}{\text{അസാധാരണ മോളാർ മാസ്}}$

$$= \frac{122 \text{ g mol}^{-1}}{241.98 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\frac{x}{2} = 1 - \frac{122}{241.98} = 1 - 0.504 = 0.496$$

$$x = 2 \times 0.496 = 0.992$$

അതുകൊണ്ട് ബെൻസീനിൽ ബെൻസോയിക് ആസിഡിന്റെ സംയോജകമാത്ര 99.2 % ആണ്.

ഉദാഹരണം 2.13

1.06 g mL^{-1} സാന്ദ്രതയുള്ള 0.6 mL അസെറ്റിക് ആസിഡ് 1 ലിറ്റർ ജലത്തിൽ ലയിപ്പിക്കുന്നു. ഈ ലായനിയുടെ ഖരനിലയിലെ കുറവ് 0.0205°C ആണ്. എങ്കിൽ വാൻഹോഫ് ഘടകവും ആസിഡിന്റെ വിഘടന സ്ഥിരാങ്കവും കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

അസെറ്റിക് ആസിഡിന്റെ മോൾ എണ്ണം $= \dfrac{0.6 \text{ mL} \times 1.06 \text{ g mL}^{-1}}{60 \text{ g mol}^{-1}}$

$$= 0.0106 \text{ mol} = n$$

മൊളാലിറ്റി, $m = \dfrac{0.0106 \text{ mol}}{1000 \text{ mL} \times 1 \text{ g mL}^{-1}} = 0.0106 \text{ mol kg}^{-1}$

സമവാക്യം (2.35) ഉപയോഗിച്ച്

$$\Delta T_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0.0106 \text{ mol kg}^{-1} = 0.0197 \text{ K}$$

വാൻഹോഫ് ഘടകം $(i) = \dfrac{\text{നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ട ഖരാങ്ക അവനമനം}}{\text{കണക്കാക്കിയ ഖരാങ്ക അവനമനം}} = \dfrac{0.0205 \text{ K}}{0.0197 \text{ K}} = 1.041$

അസെറ്റിക് ആസിഡ് ദുർബലമായ ഇലക്ട്രോലൈറ്റാണ്. അത് വിയോജിച്ച് അസറ്റേറ്റ് അയോണും ഹൈഡ്രജൻ അയോണും ഉണ്ടാകുന്നു. വിഘടനമാത്ര x ആയാൽ സന്തുലനത്തിൽ $n(1 - x)$ മോൾ വിയോജിക്കാത്ത തന്മാത്രകളും nx മോൾ വീതം അയോണുകളും ഉണ്ടാകും.

	$CH_3COOH_{(aq)}$	$\xrightleftharpoons{H_2O}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$	$+ H^+_{(aq)}$
അതായത്, തുടക്കത്തിൽ ഗാഢത	n mol		0	0
സന്തുലനം	$n(1 - x)$ mol		nx mol	nx mol

ആകെ കണങ്ങളുടെ എണ്ണം $= n(1 - x + x + x) = n(1 + x)$

$$i = \frac{n(1 + x)}{n} = 1 + x = 1.041$$

അതായത്, വിയോജനമാത്ര, $x = 1.041 - 1.000 = 0.041$

അപ്പോൾ $[CH_3COOH] = n(1 - x) = 0.0106 (1 - 0.041)$,

$[CH_3COO^-] = nx = 0.0106 \times 0.041$, $[H^+] = nx = 0.0106 \times 0.041$.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0.0106 \times 0.041 \times 0.0106 \times 0.041}{0.0106 \, (1.00 - 0.041)}$$

$$= 1.86 \times 10^{-5}$$

സംഗ്രഹം

ഒരു ലായനി എന്നത് രണ്ടോ അതിലധികമോ പദാർഥങ്ങളുടെ ഏകാത്മക മിശ്രിതമാണ്. ഖരലായനികൾ, ദ്രാവകലായനികൾ, വാതകലായനികൾ എന്നിങ്ങനെ ലായനികളെ തരംതിരിക്കുന്നു. ലായനികളുടെ ഗാഢത പ്രകടിപ്പിക്കുന്നത് മോൾഭിന്നം, മോളാരിറ്റി, മോളാലിറ്റി, ശതമാനങ്ങൾ തുടങ്ങിയ പദങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചാണ്. ഒരു ദ്രാവകത്തിൽ ഒരു വാതകം ലയിക്കുന്ന പ്രക്രിയ ഹെൻറി നിയമം അനുസരിക്കുന്നു. ഇതനുസരിച്ച്, ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ഒരു ദ്രാവകത്തിലുള്ള ഒരു വാതകത്തിന്റെ ലേയത്വം അതിന്റെ ഭാഗികമർദത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഒരു ലീനത്തിന്റെ സാന്നിധ്യംമൂലം ഒരു ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം കുറയുന്നു. ബാഷ്പമർദത്തിലുണ്ടാകുന്ന ഇത്തരം കുറയൽ റൗൾ നിയമം അനുസരിച്ചാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. റൗൾ നിയമം അനുസരിച്ച് ഒരു ലായനിയുടെ മുകളിലുള്ള ലായകത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദത്തിലുള്ള ആപേക്ഷിക അവനമനം, ലായനിയിലുള്ള ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന്റെ മോൾഭിന്നത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും. എന്നാൽ രണ്ട് ബാഷ്പശീലമുള്ള ഘടകങ്ങൾ ചേർന്ന ദ്വയാംഗലായനിയെ സംബന്ധിച്ച് മറ്റൊരു രീതിയിലാണ് റൗൾ നിയമം പ്രസ്താവിക്കാൻ കഴിയുന്നത്. ഗണിതരൂപത്തിൽ, ഇത്തരം ലായനികളെ സംബന്ധിച്ച് റൗൾ നിയമം ഇപ്രകാരം എഴുതാം: $p_{total} = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$ ഗാഢതയുടെ എല്ലാ പരിധിയിലും റൗൾ നിയമം അനുസരിക്കുന്ന ലായനികളെ ആദർശ ലായനികളെന്നു വിളിക്കുന്നു. റൗൾട്ട് നിയമത്തിൽനിന്ന് ലായനികളുടെ വ്യതിയാനം രണ്ടുതരത്തിലാണുള്ളത്. പോസിറ്റീവ് വ്യതിയാനവും നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനവും. റൗൾ നിയമത്തിൽ നിന്നും വലിയ വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്ന ലായനികൾ അസിയോട്രോപ്പുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.

ലീനകണങ്ങളുടെ എണ്ണത്തെ മാത്രം ആശ്രയിക്കുന്ന ലായനികളുടെ ഗുണധർമങ്ങളാണ് കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. അവ ലീനത്തിന്റെ രാസസ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. ബാഷ്പമർദത്തിലെ ആപേക്ഷിക അവനമനം, തിളനിലയിലെ ഉയർച്ച, ഖരാനിലയിലെ കുറയലൽ, വ്യതിവ്യാപന മർദം എന്നിവയാണ് കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങൾ. ലായനിയുടെ വശത്ത് പ്രയോഗിക്കുന്ന മർദം ഉയർത്തിയാൽ വ്യതിവ്യാപനത്തിന്റെ ഗതി വിപരീത ദിശയിലാക്കാൻ കഴിയും. ലീനങ്ങളുടെ മോളാർ മാസുകൾ കണക്കാക്കുന്നതിന് കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ലായനിയിൽ വിയോജനം സംഭവിക്കുന്ന ലീനങ്ങളുടെ മോളാർ മാസ്, യഥാർഥ മൂല്യത്തിൽനിന്ന് കുറയുന്നതായും, സംയോജനം നടക്കുന്നവയുടെ മോളാർമാസ് യഥാർഥ വിലയിൽനിന്ന് കൂടുന്നതായും പരീക്ഷണങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു.

പരിമാണികമായി, ഒരു ലീനത്തിന് ലായനിയിലുണ്ടാകുന്ന വിയോജനത്തിന്റെയോ, സംയോജനത്തിന്റെയോ അളവ് വാൻഹോഫ് ഘടകം '*i*' കൊണ്ട് പ്രകടിപ്പിക്കാൻ കഴിയും. സാധാരണ മോളാർമാസിന്റെയും പരീക്ഷണത്തിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന മോളാർ പിണ്ഡത്തിന്റെയും തമ്മിലുള്ള അനുപാതമാണ് '*i*' അഥവാ നിരീക്ഷിക്കപ്പെടുന്ന കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമത്തിന്റെയും കണക്കു കൂട്ടിയെടുക്കുന്ന കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമത്തിന്റെയും അനുപാതമാണ് '*i*'

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

21 ലായനി എന്ന പദം നിർവചിക്കുക. എത്രതരം ലായനികൾ രൂപം കൊള്ളാൻ കഴിയും? ഓരോന്നിനെപ്പറ്റിയും ഓരോ ഉദാഹരണസഹിതം എഴുതുക.

22 ലീനം ഒരു വാതകമായി വരുന്ന ഒരു ഖരലായനിക്ക് ഉദാഹരണം നൽകുക.

23 ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള പദങ്ങൾ നിർവചിക്കുക.

(i) മോൾ ഭിന്നം (ii) മോളാലിറ്റി (iii) മോളാരിറ്റി (iv) മാസ് ശതമാനം

24 മാസ്ശതമാനം 68% ഉള്ള നൈട്രിക് ആസിഡിന്റെ ജലീയലായനിയാണ് ഗാഢനൈട്രിക് ആസിഡ് എന്ന നിലയിൽ ലബോറട്ടറിയിലുപയോഗിക്കുന്നത്. ഇതിന്റെ സാന്ദ്രത 1.504 g mL^{-1} ആയാൽ മോളാരിറ്റി എത്രയായിരിക്കും?

25 ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ ഒരു ജലീയ ലായനി 10% w/w. എന്ന് അടയാളപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. ഈ ലായനിയിലെ ഓരോ ഘടകത്തിന്റെയും മോളാലിറ്റിയും മോൾഭിന്നവും എത്രയായിരിക്കും? ലായനിയുടെ സാന്ദ്രത 1.2 g mL^{-1}, ആയാൽ അതിന്റെ മോളാരിറ്റി എത്രയായിരിക്കും?

2.6 തുല്യഎണ്ണം മോൾ അളവിൽ Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ എന്നിവയുടെ 1 g മിശ്രിതവുമായി പൂർണമായും പ്രതിപ്രവർത്തിക്കാനാവശ്യമായ, 0.1 M HCl ന്റെ വ്യാപ്തം മില്ലിലിറ്ററിൽ കാണുക.

2.7 25% മാസ് ഗാഢതയുള്ള 300 g ലായനിയും 40% മാസ് ഗാഢതയുള്ള 400 g ലായനിയും ചേർത്ത് ഒരു ലായനി ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഈ ലായനിയുടെ മാസ് ശതമാനം കണക്കാക്കുക.

2.8 222.6 g എഥിലിൻ ഗ്ലൈക്കോളും ($C_2H_6O_2$), 200 g ജലവും ചേർത്ത് ഒരു പ്രതിശീതീകാരി ലായനി ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഈ ലായനിയുടെ മൊളാലിറ്റി കണക്കാക്കുക. ഇതിന്റെ സാന്ദ്രത 1.072 g mL^{-1} ആയാൽ മൊളാരിറ്റി എത്രയായിരിക്കും?

2.9 കുടിവെള്ളത്തിന്റെ ഒരു സാമ്പിൾ, അർബുദജനകമായേക്കാവുന്ന ക്ലോറോഫോം ($CHCl_3$) കൊണ്ട് മലിനപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നതായി കണ്ടെത്തി. മാലിന്യത്തിന്റെ തോത് 15 ppm (മാസ്) ആയാൽ:

(i) ഇതിനെ മാസ് ശതമാനത്തിൽ സൂചിപ്പിക്കുക.

(ii) ജലസാമ്പിളിലെ ക്ലോറോഫോമിന്റെ മോളാലിറ്റി കണക്കാക്കുക.

2.10 ആൽക്കഹോളും ജലവും ചേർന്ന ലായനിയിൽ തന്മാത്രാതല പാരസ്പര്യത്തിന് എന്ത് പ്രാധാന്യമാണുള്ളത്?

2.11 താപനില ഉയർത്തുന്നതിനനുസരിച്ച് വാതകങ്ങൾക്ക് ദ്രാവകത്തിലുള്ള ലേയത്വം കുറയുന്ന പ്രവണതയ്ക്ക് കാരണമെന്ത്?

2.12 ഹെൻറി നിയമം പ്രസ്താവിക്കുക. അതിന്റെ ചില പ്രധാന പ്രയോഗങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുക.

2.13 6.56×10^{-3} g ഈഥെയ്ൻ ചേർന്നിട്ടുള്ള ഒരു ലായനിയുടെ മുകളിൽ അനുഭവപ്പെടുന്ന ഈഥെയ്നിന്റെ ഭാഗികമർദം 1 bar ആണ്. ഈഥെയ്ന്റെ അളവ് 5.00×10^{-2} g ആണ് ലായനിയിലുള്ളതെങ്കിൽ, വാതകത്തിന്റെ ഭാഗികമർദം എത്രയായിരിക്കും?

2.14 റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്ന് ഉള്ള പോസിറ്റീവ്, നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനങ്ങൾ എന്നതുകൊണ്ടർഥമാക്കുന്നതെന്ത്? റൗൾ നിയമത്തിൽനിന്ന് പോസിറ്റീവ്, നെഗറ്റീവ് വ്യതിയാനങ്ങൾ കാണിക്കുന്ന ലായനികളെ സംബന്ധിച്ച് $\Delta_{mix}H$ ന്റെ ചിഹ്നം എങ്ങനെയൊക്കെയാകും?

2.15 2% ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ഒരു ലീനം ചേർന്ന ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം ലായകത്തിന്റെ സാധാരണ തിളനിലയിൽ 1.004 bar ആണ്. ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കുക.

2.16 ഹെപ്റ്റെയ്നും ഒക്ടെയ്നും ചേർന്ന ലായനി ആദർശസ്വഭാവം കാണിക്കുന്നു. 373 K ൽ ഇവ രണ്ടിന്റെയും ബാഷ്പമർദങ്ങൾ യഥാക്രമം 105.2 kPa ഉം 46.8 kPa ഉം ആണ്. എങ്കിൽ 26.0 g ഹെപ്റ്റെയ്നും 35 g ഒക്ടെയ്നും ചേർന്ന മിശ്രിതത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം എത്രയായിരിക്കും?

2.17 300 K ൽ ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം 12.3 kPa ആണ്. ഒരു ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന്റെ 1 മോളാൽ ജലീയ ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം കണക്കാക്കുക.

2.18 114 g ഒക്ടെയ്ന്റെ ബാഷ്പമർദം അതിന്റെ 80% ലേക്ക് കുറയ്ക്കണമെങ്കിൽ, അതിൽ ലയിപ്പിച്ചു ചേർക്കേണ്ട ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന്റെ (മോളാർ മാസ് 40 g mol^{-1}) മാസ് കണക്കാക്കുക.

2.19 298 K ൽ 90 g ജലത്തിൽ ഒരു ബാഷ്പശീലമില്ലാത്ത ലീനത്തിന്റെ 30 g ലയിച്ചാൽ ബാഷ്പമർദം 2.8 kPa ആണ്. വീണ്ടും 18 g ജലം കൂടി ഇതിലേക്കു ചേർത്തപ്പോൾ 298 K ൽ ബാഷ്പമർദം 2.9 kPa ആയി. എങ്കിൽ:

(i) ലീനത്തിന്റെ മോളാർ മാസ് കണക്കാക്കുക (ii) 298 K ൽ ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം കണക്കാക്കുക.

2.20 പഞ്ചസാരയുടെ മാസ് ശതമാനം 5 ആയ ജലീയലായനിയുടെ ഖരനില 271 K ആണ്. 5% ഗ്ലൂക്കോസിന്റെ ജലീയലായനിയുടെ ഖരനില കണ്ടുപിടിക്കുക. ശുദ്ധജലത്തിന്റെ ഖരനില = 273.15 K.

2.21 A, B എന്നീ മൂലകങ്ങൾ ചേർന്ന് AB_2 , AB_4 എന്നിങ്ങനെ തന്മാത്രാസൂത്രമുള്ള സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. 20 g ബെൻസീനിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ, 1.0 g AB_2 ഖരനില 2.3 K കുറയ്ക്കുന്നു. എന്നാൽ 1.0 g AB_4 കുറയ്ക്കുന്നത് 1.3 K ആണ്. ബെൻസീന്റെ മോളാർ കുറയ്ക്കൽ സ്ഥിരാങ്കം 5.1 K kg mol^{-1} ആകുന്നു. A, B എന്നിവയുടെ അറ്റോമിക മാസ് കണക്കാക്കുക.

2.22 300 K ൽ 36 g ഗ്ലൂക്കോസ് ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഒരു ലിറ്റർ ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം 4.98 bar ആണ്. എങ്കിൽ വ്യതിവ്യാപന മർദം 1.52 bar ആയ (അതേ താപനിലയിൽ) ലായനിയുടെ ഗാഢത എന്തായിരിക്കും?

2.23 ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ള ജോടികളിൽ ഉള്ള ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ട തന്മാത്രാന്തര ആകർഷണബലം ഏതു തരമെന്ന് പറയുക:

(i) n-ഹെക്സെയ്ൻ, n-ഒക്ടെയ്ൻ

(ii) I_2 and CCl_4

(iii) $NaClO_4$. ജലം

(iv) മെഥനോൾ, അസറ്റോൺ

(v) അസെറ്റോനൈട്രൈൽ (CH_3CN) . അസെറ്റോൺ (C_3H_6O).

2.24 ലീന-ലായക തന്മാത്രകളുടെ പരസ്പരാകർഷണത്തെ അടിസ്ഥാനപ്പെടുത്തി താഴെ തന്നിട്ടുള്ളവയെ, n ഒക്ടെയ്നിലുള്ള അവയുടെ ലേയത്വം കൂടിവരുന്ന ക്രമത്തിൽ എഴുതുക. വിശദീകരണവും നൽകുക. സൈക്ലോഹെക്സെയ്ൻ. KCl, CH_3OH, CH_3CN.

2.25 താഴെ തന്നിട്ടുള്ളവയിൽ, ജലത്തിൽ അലേയമായവ, ഭാഗികമായി ലയിക്കുന്നവ, ധാരാളമായി ലയിക്കുന്നവ എന്നീ വിഭാഗങ്ങളിലുള്ളവയെ തിരിച്ചറിഞ്ഞെഴുതുക.

(i) ഫീനോൾ (ii) ടൊളുവീൻ (iii) ഫോമിക് ആസിഡ്

(iv) എഥിലീൻ ഗ്ലൈക്കോൾ (v) ക്ലോറോഫോം (vi) പെന്റനോൾ

2.26 ഒരു തടാകത്തിലെ ജലത്തിന്റെ സാന്ദ്രത $1.25 g\ mL^{-1}$ ഇതിന്റെ ഒരു kg ജലത്തിൽ 92 g Na^+ അയോൺ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. തടാകത്തിലെ ജലത്തിലെ Na^+ അയോണിന്റെ മൊളാലിറ്റി കണക്കാക്കുക.

2.27 CuS ന്റെ ലേയത്വ ഗുണനഫലം (solubility product) 6×10^{16} ആണ്. CuS ന്റെ ജലീയ ലായനിയിലെ പരമാവധി മോളാരിറ്റി കണക്കാക്കുക.

2.28 6.5 g ആസ്പിരിൻ ($C_9H_8O_4$). 450 g അസെറ്റോനൈട്രൈലിൽ (CH_3CN) ലയിച്ചിരിക്കുന്നു എങ്കിൽ ആസ്പിരിന് ആ ലായനിയിലുള്ള മാസ് ശതമാനം കണക്കാക്കുക.

2.29 മോർഫിനു സമാനമായ നാലോർഫീൻ ($C_{19}H_{21}NO_3$), മയക്കുമരുന്ന് ഉപയോക്താക്കളിൽ, പിൻവാങ്ങൽ ലക്ഷണങ്ങൾ നേരിടാനുപയോഗിക്കുന്നു. സാധാരണയായി നൽകുന്ന നാലോർഫീൻ ഡോസ്, 1.5 mg ആണ്. ഈ ഡോസ് ഉൾക്കൊള്ളുന്ന 1.5×10^{3} മോളാൽ ജലീയ ലായനിയുടെ മാസ് കണക്കാക്കുക.

2.30 250 mL , 0.15 M ബെൻസോയിക് ആസിഡിന്റെ മെഥനോളിലുള്ള ലായനി തയാറാക്കാൻ എത്ര അളവ് ബെൻസോയിക് അമ്ലം വേണമെന്ന് കണക്കാക്കുക.

2.31 അസറ്റിക് ആസിഡ്, ട്രൈക്ലോറോ അസറ്റിക് ആസിഡ്, ട്രൈഫ്ലൂറോ അസറ്റിക് ആസിഡ് എന്നിവ ഒരേ അളവിൽ ചേർത്ത് തയാറാക്കിയ ജലീയ ലായനികൾ, മുകളിലെ ക്രമത്തിൽ തന്നെ ഖരനിലയിലെ കുറയൽ കാണിക്കുന്നു. ചുരുക്കി വിവരിക്കുക.

2.32 10 g $CH_3CH_2CHClCOOH$, 250g ജലത്തിൽ ചേർത്താലുണ്ടാകുന്ന ജലത്തിന്റെ ഖരനിലയിലെ കുറയൽ കണക്കാക്കുക. $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$. $K_f = 1.86\ K\ kg\ mol^{-1}$.

2.33 19.5 g CH_2FCOOH, 500 g ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ജലത്തിന്റെ ഖരാങ്ക അവനമനം $1.0^0 C$ ആണെന്ന് നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടു. ഇതിൽനിന്നും ഫ്ലൂറോ അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ വിയോജന സ്ഥിരാങ്കവും, വാൻ ഹോഫ് ഘടകത്തിന്റെ മൂല്യവും കണക്കാക്കുക.

2.34 293 *K* ൽ ജലത്തിന്റെ ബാഷ്പമർദം 17.535 mm Hg ആണ്. ഇതേ താപനിലയിൽ, 25 g ഗ്ലൂക്കോസ് 450 g ജലത്തിൽ ലയിച്ചു കിട്ടുന്ന ലായനിയുടെ ബാഷ്പമർദം കണക്കാക്കുക.

2.35 മീഥെയ്ൻ ബെൻസീനിൽ ലയിച്ചുണ്ടാകുന്ന ലായനിയുടെ ഹെൻറി നിയമസ്ഥിരാങ്കം, 298 *K* ൽ 4.27×10^5 mm Hg ആണ്. 760 mm Hg മർദത്തിലും 298 *K* യിലും മീഥെയ്നിന്റെ ബെൻസീനിലുള്ള ലേയത്വം കണക്കാക്കുക.

2.36 100 g A എന്ന ദ്രാവകം (മോളാർ മാസ് 140 $g\ mol^{-1}$), 1000 g B എന്ന ദ്രാവകത്തിൽ (മോളാർ മാസ് 180 $g\ mol^{1}$) ലയിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. B യുടെ ശുദ്ധ അവസ്ഥയിലുള്ള ബാഷ്പമർദം 500 torr ആണെന്നാണ് കണ്ടത്. ലായനിയുടെ ആകെ ബാഷ്പമർദം 475 Torr ആണെങ്കിൽ A യുടെ ശുദ്ധ അവസ്ഥയിലെ ബാഷ്പമർദവും ലായനിയിലെ ബാഷ്പമർദവും കണക്കാക്കുക.

2.37 അസറ്റോൺ, ക്ലോറോഫോം എന്നിവയ്ക്ക് 328 *K* ൽ ഉള്ള ബാഷ്പമർദങ്ങൾ യഥാക്രമം 741.8 mm Hg ഉം 632.8 mm Hg ഉം ആണ്. അവ ചേർന്ന് ആദർശ ലായനിയുണ്ടാകും എന്നു കരുതിയാൽ, p_{total}, p_{CHCl_3}, $p_{CH_3COCH_3}$ എന്നിവയ്ക്ക് $x_{CH_3COCH_3}$ യ്ക്ക് അനുസരിച്ചുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുക. പരീക്ഷണത്തിൽനിന്ന് ലഭ്യമായ വിവരങ്ങൾ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

100x $x_{CH_3COCH_3}$	0	11.8	23.4	36.0	50.8	58.2	64.5	72.1
$p_{CH_3COCH_3}$ /mmHg	0	54.9	110.1	202.4	322.7	405.9	454.1	521.1
p_{CHCl_3} /mmHg	632.8	548.1	469.4	359.7	257.7	193.6	161.2	120.7

അതേ ഗ്രാഫ് പേപ്പറിൽ ഈ വിവരങ്ങൾ ഗ്രാഫായി ചിത്രീകരിക്കുക. ഇതിൽനിന്ന് ഈ ലായനി ആദർശ സ്വഭാവത്തിൽനിന്ന് ഏതു വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നുവെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുക.

2.38 ബെൻസീനും നാഫ്തലീനും എല്ലാ ഘടകാനുപാതത്തിന്റെ പരിധിയിലും, ആദർശസ്വഭാവം കാണിക്കുന്ന ലായനിയുണ്ടാകുന്നു. 300 *K* ൽ ശുദ്ധ ബെൻസീന്റേയും നാഫ്തലീന്റേയും ബാഷ്പമർദങ്ങൾ യഥാക്രമം 50.71 mm Hg ഉം 32.06 mm Hg യും ആണ്. 80 g ബെൻസീൻ 100 g നാഫ്തലീനുമായി ചേർത്തുണ്ടാകുന്ന ലായനിയുടെ ബാഷ്പതലത്തിലുള്ള ബെൻസീന്റെ മോൾഭിന്നം കണക്കാക്കുക.

2.39 നിരവധി വാതകങ്ങളുടെ മിശ്രിതമാണ് വായു. ഇതിലെ പ്രധാന ഘടകങ്ങളായ ഓക്സിജൻ, നൈട്രജൻ എന്നിവയുടെ വ്യാപ്തശതമാനത്തിന്റെ അനുപാതം 298 *K* ൽ 20% : 79% ആണ്. 10 atm മർദത്തിൽ ജലം വായുവുമായി സന്തുലനത്തിലാണെന്നു കരുതുക. 298 *K* ൽ ഓക്സിജന്റേയും നൈട്രജന്റേയും ഹെൻറി നിയമസ്ഥിരാങ്കം യഥാക്രമം 3.30×10^7 mm Hg, 6.51×10^7 mm Hg എന്നിങ്ങനെയാണ്. ഈ വാതകങ്ങളുടെ ജലത്തിലെ സംഘടനം (composition) കണക്കാക്കുക.

2.40 27° C ൽ വ്യതിവ്യാപന മർദം 0.75 atm ആകണമെങ്കിൽ 2.5 ലിറ്റർ ജലത്തിൽ എത്ര $CaCl_2$ ($i = 2.47$) ലയിപ്പിക്കണം.

2.41 25° C ൽ 25 mg K_2SO_4, 2 ലിറ്റർ ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ചു കിട്ടുന്ന ലായനിയുടെ വ്യതിവ്യാപന മർദം കണക്കാക്കുക. K_2SO_4 പൂർണമായി വിയോജിച്ചിരിക്കുന്നതായി കണക്കാക്കുക.

പാഠപുസ്തകത്തിനുള്ളിലെ ചില ചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

2.1 C_6H_6 = 15.28%, CCl_4 = 84.72%

2.2 0.459, 0.541

2.3 0.024 M, 0.03 M

2.4 36.946 g

2.5 1.5 mol kg^{-1}, 1.45 mol L^{-1}, 0.0263

2.9 23.4 mm Hg

2.10 121.67 g

2.11 5.077 g

2.12 30.96 Pa

R3R6F1

യൂണിറ്റ് 3

വൈദ്യുത രസതന്ത്രം

ലക്ഷ്യങ്ങൾ:

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ

- ഒരു വൈദ്യുതരാസ സെല്ലിനെ വിവരിക്കാനും ഗാൽവാനിക്, ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് സെല്ലുകളെ തമ്മിൽ വേർതിരിച്ചറിയാനും സാധിക്കും.
- ഗാൽവാനിക് സെല്ലിന്റെ emf കണക്കുകൂട്ടുന്നതിനുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം പ്രയോഗിക്കാനും സെല്ലിന്റെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ നിർവചിക്കാനും സാധിക്കും
- സെൽ പ്രതിപ്രവർത്തന ഗിബ്സ് ഊർജം അതിന്റെ സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം എന്നിവയ്ക്ക് സെല്ലിന്റെ പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യലുമായുള്ള ബന്ധം രൂപീകരിക്കാനാകും.
- അയോണിക ലായനികളുടെ റെസിസ്റ്റിവിറ്റി (ρ), ചാലകത (κ), മോളാർ ചാലകത എന്നിവ നിർവചിക്കാനാകും.
- അയോണിക് (ഇലക്ട്രോളിറ്റിക്), ഇലക്ട്രോണിക് ചാലകതകൾ തമ്മിൽ വേർതിരിച്ചറിയാനാകും.
- വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ വിധേയമാകുന്ന ലായനികളുടെ ചാലകത അളക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം വിവരിക്കാനും, അവയുടെ മോളാർ ചാലകത കണക്കുകൂട്ടാനും കഴിയും.
- ഗാഢതാ വ്യതിയാനത്തിനനുസരിച്ച് ലായനികളുടെ ചാലകത, മോളാർ ചാലകത വ്യതിയാനങ്ങൾ നീതികരിക്കാനും, ഗാഢത പൂജ്യമാകുമ്പോഴുള്ള മോളാർ ചാലകത, അല്ലെങ്കിൽ അനന്തമായി നേർപ്പിക്കുമ്പോഴുള്ള മോളാർ ചാലകത നിർവചിക്കാനും സാധിക്കും.
- കോൾറാഷ് നിയമം വിശദീകരിക്കാനും അതിന്റെ പ്രയോഗങ്ങൾ പഠിക്കാനുമാകും
- വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിന്റെ പരിമാണിക വശങ്ങൾ മനസ്സിലാക്കാനാകും.
- പ്രൈമറി, സെക്കന്ററി ബാറ്ററികൾ, ഇന്ധന സെല്ലുകൾ എന്നിവയുടെ നിർമ്മാണം വിശദീകരിക്കാനാകും.
- വൈദ്യുതരാസപ്രക്രിയ എന്ന നിലയിൽ ലോഹനാശനത്തെ വിശദീകരിക്കാനാകും.

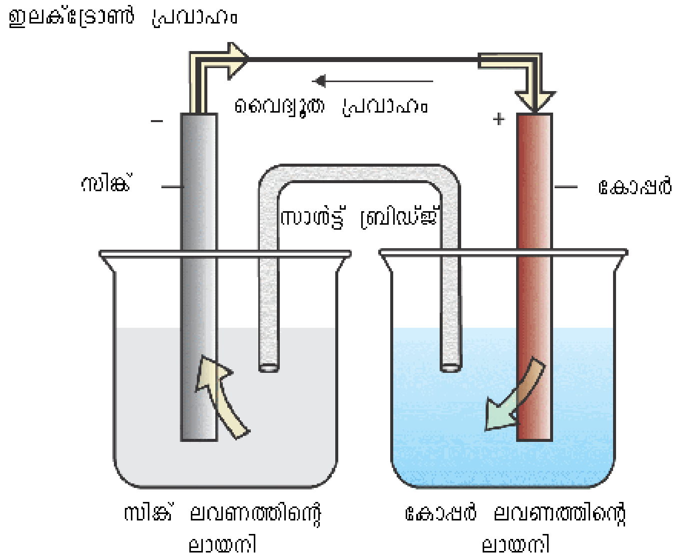
"രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെ വൈദ്യുതോർജം ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കാനും, നേരെ മറിച്ച് അസ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സാധ്യമാക്കുന്നതിന് വൈദ്യുതോർജം ഉപയോഗിക്കാനും സാധിക്കുന്നു".

സ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ പുറത്തുവിടുന്ന ഊർജം ഉപയോഗിച്ച് എങ്ങനെ വൈദ്യുതി നിർമ്മിക്കാമെന്നും, വൈദ്യുതോർജത്തിന്റെ സഹായത്താൽ സ്വാഭാവികേതര രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എങ്ങനെ പ്രാവർത്തികമാക്കാമെന്നും പഠിക്കുന്ന ശാസ്ത്രശാഖയാണ് വൈദ്യുത രസതന്ത്രം. സൈദ്ധാന്തിക തലത്തിലും പ്രയോഗതലത്തിലും ഈ വിഷയത്തിന് വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുണ്ട്. വിവിധ ലോഹങ്ങൾ, സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ്, ക്ലോറിൻ, ഫ്ളൂറിൻ തുടങ്ങി ഒട്ടനവധി രാസപദാർഥങ്ങൾ വൈദ്യുത രാസപ്രക്രിയകൾ വഴി നിർമ്മിച്ചെടുക്കാനാകും. രാസോർജത്തെ വൈദ്യുതോർജമാക്കി മാറ്റുന്ന ബാറ്ററികൾ, ഫ്യൂവൽസെല്ലുകൾ തുടങ്ങിയവ വലിയ തോതിൽ വിവിധ ഉപകരണങ്ങളിലും മറ്റു സംവിധാനങ്ങളിലും പ്രയോജനപ്പെടുത്തുന്നു. വൈദ്യുതി ഉപയോഗിച്ചു നടത്തുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഉയർന്ന ഊർജക്ഷമതയുള്ളവയും അവ സൃഷ്ടിക്കുന്ന മലിനീകരണതോത് വളരെ കുറവുമാണ്. ആയതിനാൽ പരിസ്ഥിതിസൗഹൃദ സാങ്കേതികവിദ്യ വികസിപ്പിക്കുന്നതിൽ വൈദ്യുത രസതന്ത്രം വലിയൊരു പങ്ക് വഹിക്കുന്നു. ഇന്ദ്രിയങ്ങളിൽ നിന്നും കോശങ്ങളിൽ കൂടി തലച്ചോറിലേക്കും തിരിച്ചുമുള്ള ആവേഗങ്ങളുടെ പ്രേഷണം, കോശങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ആശയവിനിമയം എന്നിവയുടെ അടിസ്ഥാനം വൈദ്യുത രസതന്ത്രമാണ്. വളരെ വിശാലമായതും വിഷയാന്തരബന്ധമുള്ളതുമായ വൈദ്യുത രസതന്ത്രത്തിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട ചില അടിസ്ഥാന ആശയങ്ങൾ ഈ യൂണിറ്റിൽ മനസ്സിലാക്കാം.

3.1 വൈദ്യുതരാസ സെല്ലുകൾ (Electro chemical cell)

XI-ാം ക്ലാസ്സിലെ , 8-ാം യൂണിറ്റിൽ ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ നിർമ്മാണത്തെയും പ്രവർത്തനത്തെയും കുറിച്ച് നമ്മൾ മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ട് (ചിത്രം 3.1) ഈ സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനമാണ്,

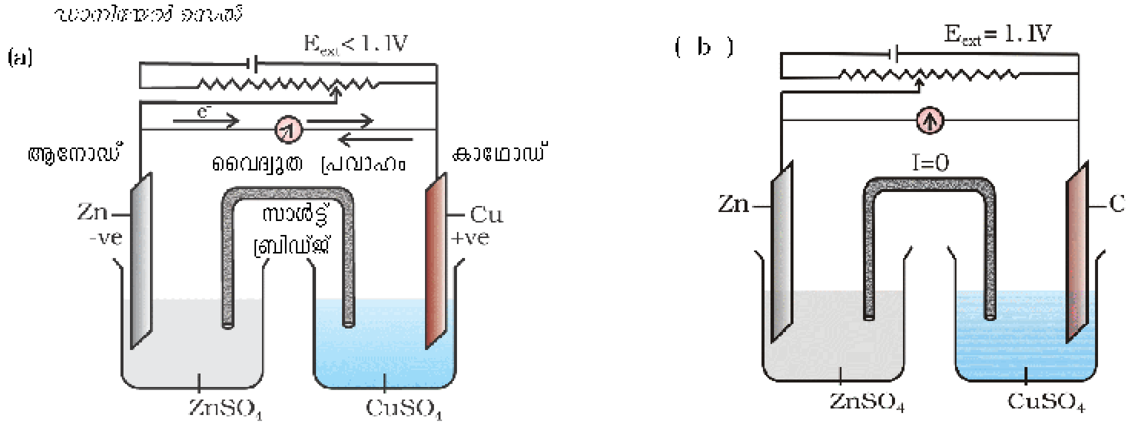
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$



ചിത്രം 3.1 : സിങ്ക്, കോപ്പർ എന്നീ ഇലക്ട്രോഡുകളെ യഥാക്രമം അവയുടെ ലവണലായനികളിൽ താഴ്ത്തി വെച്ചിരിക്കുന്ന ഡാനിയേൽ സെൽ

ഈ രാസപ്രവർത്തനഫലമായി രാസോർജം വൈദ്യുതോർജമായി മാറുന്നു. Zn^{2+} , Cu^{2+} എന്നീ അയോണുകൾക്ക് യൂണിറ്റ് ഗാഢത ($1\ mol\ dm^{-3}$) ഉള്ളപ്പോൾ സെല്ലിന്റെ വൈദ്യുത പൊട്ടൻഷ്യൽ 1.1 V ആണ്. ഇത്തരം സംവിധാനത്തെ **ഗാൽവനിക് സെൽ** അല്ലെങ്കിൽ **വോൾട്ടായിക് സെൽ** എന്ന് വിളിക്കുന്നു.

ചിത്രം 3.2 (a) നിരീക്ഷിക്കുക. ഇവിടെ ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ ഒരു ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ എതിർ ദിശയിൽ പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുന്നു. ബാഹ്യ പൊട്ടൻഷ്യൽ സാവധാനം ഉയർത്തുകയാണെങ്കിൽ അത് 1.1 വോൾട്ട് എത്തുന്നതുവരെ സെൽ രാസപ്രവർത്തനം തുടരുന്നതായി മനസ്സിലാക്കാം. എന്നാൽ ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ 1.1 വോൾട്ട് എത്തുമ്പോൾ സെല്ലിലെ രാസ പ്രവർത്തനവും അതോടൊപ്പം സെല്ലിൽ കൂടിയുള്ള വൈദ്യുത പ്രവാഹവും നിലയ്ക്കുന്നു.



E_{ext} <1.1V ആയിരിക്കുമ്പോൾ

(i) സിങ്ക് ദണ്ഡിൽ നിന്ന് കോപ്പർ ദണ്ഡിലേക്ക് ഇലക്ട്രോണുകൾ പ്രവഹിക്കുന്നു. അതിനാൽ കോപ്പറിൽ നിന്ന് സിങ്കിലേക്ക് വൈദ്യുതി പ്രവഹിക്കുന്നു.

(ii) ആനോഡിൽ സിങ്ക് ലയിക്കുകയും കാഥോഡിൽ കോപ്പർ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

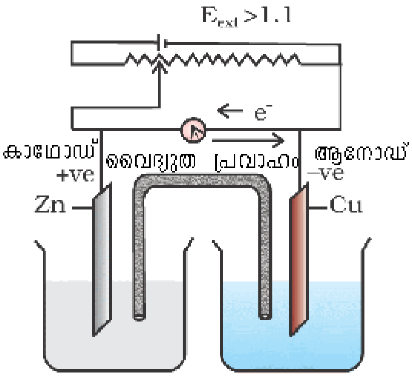
E_{ext} = 1.1 V ആയിരിക്കുമ്പോൾ

(i) ഇലക്ട്രോണുകളുടേയോ, വൈദ്യുതിയുടെയോ പ്രവാഹമുണ്ടാകുന്നില്ല

(ii) രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നില്ല

* കൃത്യമായി പറഞ്ഞാൽ ഗാഢതയ്ക്കുപകരം 'ആക്ടിവിറ്റി' ആണ് പ്രയോഗിക്കേണ്ടത്. ആക്ടിവിറ്റി ഗാഢതയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലാണ്. വളരെ നേർപ്പിച്ച ലായനികളിൽ ഇത് ഗാഢതയ്ക്ക് തുല്യമാണ്. ഇതിനെക്കുറിച്ച് ഉയർന്ന ക്ലാസ്സുകളിൽ കൂടുതലായി നിങ്ങൾക്ക് പഠിക്കാവുന്നതാണ്.

(c)



ചിത്രം 3.2

സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലിന് എതിരെ ബാഹ്യ വോൾട്ടേജ് E_{ext} പ്രയോഗിക്കുമ്പോഴുള്ള ഡാനിയൽ സെല്ലിന്റെ പ്രവർത്തനങ്ങൾ.

E_{ext} > 1.1 V ആയിരിക്കുമ്പോൾ

(i) ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹം കോപ്പറിൽ നിന്ന് സിങ്കിലേക്കും വൈദ്യുത പ്രവാഹം സിങ്കിൽ നിന്നും കോപ്പറിലേക്കും സംഭവിക്കുന്നു.

(ii) സിങ്ക് അയോണുകൾ ലായനിയിൽ നിന്ന് സിങ്ക് ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡിൽ നിന്ന് കോപ്പർ അയോണുകൾ ലായനിയിൽ എത്തുകയും ചെയ്യുന്നു.

ബാഹ്യപൊട്ടൻഷ്യൽ ഇനിയും വർധിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ സെൽ രാസ പ്രവർത്തനം എതിർ ദിശയിൽ നടക്കുന്നു (ചിത്രം 3.2 (c)). അതായത് ഈ ഗാൽവനിക് സെൽ ഇപ്പോൾ വൈദ്യുതോർജം ഉപയോഗിച്ച് സാധാരണഗതിയിൽ നടക്കാത്ത രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സാധ്യമാക്കുന്ന ഒരു **ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് സെൽ** ആയി മാറുന്നു. മേൽ പ്രസ്താവിക്കപ്പെട്ട രണ്ടു തരം സെല്ലുകൾക്കും വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുണ്ട്. അവയുടെ പ്രത്യേകതകൾ എന്തൊക്കെയാണെന്ന് തുടർന്നു വരുന്ന ഭാഗങ്ങളിൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കാം.

3.2 ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ (Galvanic cell)

നേരത്തെ പ്രതിപാദിക്കപ്പെട്ടതുപോലെ (യൂണിറ്റ് 8, ക്ലാസ്സ് XI) ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ സ്വാഭാവിക റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനങ്ങളിലെ രാസോർജത്തെ വൈദ്യുതോർജമാക്കി മാറ്റുന്ന സംവിധാനങ്ങളാണ്. ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളിൽ സ്വാഭാവിക റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ **ഗിബ്സ് ഊർജം** വൈദ്യുത പ്രവൃത്തിയായി (Elctrical work) മാറ്റാൻകഴിയും. ഇതുപയോഗിച്ച് മോട്ടോറുകൾ, വൈദ്യുത ഉപകരണങ്ങളായ ഹീറ്റർ, ഫാൻ, ഗീസർ തുടങ്ങിയവ പ്രവർത്തിപ്പിക്കാൻ സാധിക്കുന്നു.

ഗാൽവനിക് സെല്ലിന് ഉദാഹരണമായ ഡാനിയൽ സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനമാണ് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തെ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രണ്ട് അർധപ്രവർത്തനങ്ങളായി പിരിച്ചെഴുതാം. അവയുടെ സംയോജനം പൂർണമായ സെൽ രാസപ്രവർത്തനം നൽകുന്നു.

(i) $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$ (നിരോക്സീകരണ അർധ പ്രവർത്തനം) (3.2)

(ii) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$ (ഓക്സീകരണ അർധപ്രവർത്തനം) (3.3)

ഡാനിയൽ സെല്ലിൽ ഈ അർധ പ്രവർത്തനങ്ങൾ രണ്ടു ഭാഗങ്ങളിലാണ് നടക്കുന്നത്. നിരോക്സീകരണ അർധ പ്രവർത്തനം കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡിലും ഓക്സീകരണ അർധ പ്രവർത്തനം സിങ്ക് ഇലക്ട്രോഡിലും സംഭവിക്കുന്നു. സെല്ലിന്റെ ഈ രണ്ട് ഭാഗങ്ങളെയും **അർധസെല്ലുകൾ (Half cells)** അല്ലെങ്കിൽ **റിഡോക്സ് ജോഡികൾ** എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതിൽ കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡിനെ നിരോക്സീകരണ അർധസെൽ എന്നും സിങ്ക് ഇലക്ട്രോഡിനെ ഓക്സീകരണ അർധസെൽ എന്നും വിളിക്കുന്നു.

വ്യത്യസ്ത അർധസെല്ലുകളെ ബന്ധിപ്പിച്ച് ഡാനിയൽ സെൽ മാതൃകയിൽ അസംഖ്യം ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ നിർമ്മിക്കാനാകും. ഓരോ അർധസെല്ലിലും ഇലക്ട്രോലൈറ്റിൽ താഴ്ത്തി വച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു ലോഹ ഇലക്ട്രോഡ് ആണുള്ളത്. രണ്ട് അർധസെല്ലുകളെ തമ്മിൽ ലോഹക്കമ്പി ഉപയോഗിച്ച് വോൾട്ട്മീറ്റർ, സ്വിച്ച് എന്നിവയിലൂടെ ബാഹ്യമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയിലെ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ **'സാൾട്ട് ബ്രിഡ്ജ്'** ഉപയോഗിച്ച് ആന്തരികമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 3.1). ചില അവസരങ്ങളിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകളെയും ഒരേ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിലായിരിക്കും താഴ്ത്തി വച്ചിരിക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെയുള്ള സാഹചര്യങ്ങളിൽ സാൾട്ട് ബ്രിഡ്ജ് ഉപയോഗിക്കേണ്ടി വരില്ല.

ഇലക്ട്രോഡ് - ഇലക്ട്രോലൈറ്റുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ വരുന്നിടത്ത് രണ്ട് തരം പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാൻ സാധ്യതയുണ്ട്. ലായനിയിലെ ലോഹ അയോണുകൾ ലോഹ ഇലക്ട്രോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെട്ട് അതിനെ പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ളതാക്കി മാറ്റാം. അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോഡിലെ ലോഹ ആറ്റങ്ങൾ ഇലക്ട്രോണുകളെ അവിടെ ഉപേക്ഷിച്ച് അയോണുകളായി ലായനിയിലേക്ക് എത്തിച്ചേർന്ന് ഇലക്ട്രോഡിനെ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളതാക്കിമാറ്റാം. സന്തുലിതാവസ്ഥയിലെത്തുമ്പോൾ രണ്ട് എതിർ പ്രവർത്തനങ്ങളോടുമുള്ള ആഭിമുഖ്യമനുസരിച്ച് ചാർജ് വേർതിരിവുണ്ടാകുകയും ലായനിയെ അപേക്ഷിച്ച് ഇലക്ട്രോഡുകൾ പോസിറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളതായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത്തരത്തിൽ ഇലക്ട്രോഡിനും ഇലക്ട്രോലൈറ്റിനുമിടയിൽ രൂപീകൃതമാകുന്ന പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസത്തെ **ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ** എന്നുപറയുന്നു. ഒരു അർധ സെല്ലിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന എല്ലാ അയോണുകളുടെയും പദാർഥങ്ങളുടെയും ഗാഢത ഏകമായിരിക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ ആണ് **പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ**. IUPAC സമ്പ്രദായപ്രകാരം പ്രമാണ നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യലിനെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലായി കണക്കാക്കുന്നു. ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ ഓക്സീകരണം നടക്കുന്ന അർധസെല്ലിനെ **ആനോഡ്** എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഇതിന് ലായനിയെ അപേക്ഷിച്ച് നെഗറ്റീവ് പൊട്ടൻഷ്യൽ ആയിരിക്കും ഉള്ളത്. നിരോക്സീകരണം നടക്കുന്ന അർധസെല്ലിനെ **കാഥോഡ്** എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതിന് ലായനിയെ അപേക്ഷിച്ച് പോസിറ്റീവ് പൊട്ടൻഷ്യൽ ആയിരിക്കും ഉള്ളത്. ഇത്തരത്തിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ ഒരു പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസം നിലനിൽക്കുന്നു. എപ്പോഴാണോ സെൽ സ്വിച്ച് ഓൺ അവസ്ഥയിൽ വരുന്നത് അപ്പോൾ നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡിൽ നിന്ന് പോസിറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹമുണ്ടാകുന്നു. ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹദിശയുടെ എതിർ ദിശയിലായിരിക്കും വൈദ്യുത പ്രവാഹമുണ്ടാകുന്നത്.

ഗാൽവനിക് സെല്ലിലെ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾ തമ്മിലുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസത്തെ സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇത് വോൾട്ടിൽ അളക്കുന്നു. അതായത് കാഥോഡിന്റെയും ആനോഡിന്റെയും ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ തമ്മിലുള്ള (നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ) വ്യത്യാസമാണ് **സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ**. സെല്ലിൽ നിന്ന് വൈദ്യുതി എടുക്കാതിരിക്കുന്ന അവസ്ഥയിൽ സെൽപൊട്ടൻഷ്യലിനെ സെൽ **ഇലക്ട്രോമോട്ടീവ് ഫോഴ്സ് (cell emf)** എന്നു വിളിക്കുന്നു.

ഒരു ഗാൽവനിക് സെല്ലിന്റെ മാതൃക സൂചിപ്പിക്കുമ്പോൾ അംഗീകൃത സമ്പ്രദായപ്രകാരം ആനോഡ് ഇടതു വശത്തും കാഥോഡ് വലതുവശത്തുമായി പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. ലോഹ ഇലക്ട്രോഡിനും ഇലക്ട്രോലൈറ്റിനും ഇടയിൽ കുത്തനെയുള്ള ഒരു വരയും സാൾട്ട് ബ്രിഡ്ജിനെ സൂചിപ്പിക്കാൻ രണ്ട് ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കുമിടയിൽ കുത്തനെയുള്ള രണ്ട് വരകളും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഈ സമ്പ്രദായത്തിൽ സെല്ലിന്റെ emf പോസിറ്റീവ് ആയിരിക്കും. അതിന്റെ മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കാൻ സെല്ലിന്റെ വലത് അർധ സെൽ (E_{right}) പൊട്ടൻഷ്യലിൽ നിന്ന് ഇടത് അർധസെൽ (E_{left}) പൊട്ടൻഷ്യൽ കുറച്ചാൽ മതിയാകും.

അതായത്

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left}$$

ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സെൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിലൂടെ ഇത് വിശദീകരിക്കാം.

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s) \qquad (3.4)$$

ഇതിലെ അർധസെൽ പ്രവർത്തനങ്ങളാണ് :

കാഥോഡ് (നിരോക്സീകരണം): $2Ag^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s)$ (3.5)

ആനോഡ് (ഓക്സീകരണം) : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e$ (3.6)

സെല്ലിലെ രാസപ്രവർത്തനം (3.4) മേൽസൂചിപ്പിച്ച (3.5), (3.6) എന്നിവയുടെ ആകെ ത്തുകയാണ്. ഇവിടെ സിൽവർ ഇലക്ട്രോഡ് കാഥോഡായും കോപ്പർ ഇലക്ട്രോഡ് ആനോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഈ സെല്ലിനെ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രകാരം പ്രതിനിധീകരിക്കാം.

$$Cu(s)|Cu^{2+}(aq)\,||\,Ag^{+}(aq)|Ag(s)$$

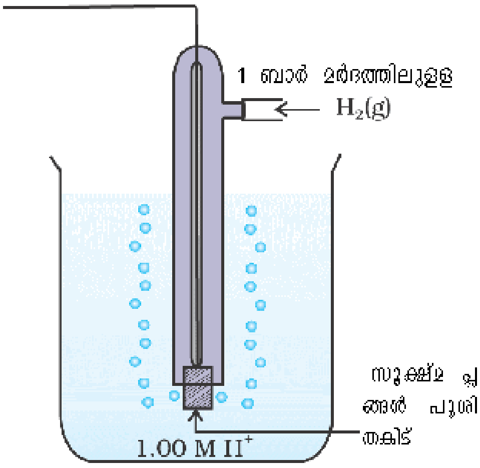
ഇതിന്റെ സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ,

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E_{Ag^{+}|Ag} - E_{Cu^{2+}|Cu} \qquad (3.7)$$

3.2.1 ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ അളക്കുന്ന വിധം

ഒരു അർധസെല്ലിന്റേതു മാത്രമായുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം അളക്കാനാകില്ല. രണ്ട് അർധ സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം സെല്ലിന്റെ emf ആയി കണ്ടുപിടിക്കാൻ മാത്രമാണാകുന്നത്. ഒരു ഇലക്ട്രോഡിന്റെ (അർധസെല്ലിന്റെ) പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം നിബന്ധനകളില്ലാതെ മാനദണ്ഡമാക്കികൊണ്ട് അതിനോട് താരതമ്യം ചെയ്ത് മറ്റേതിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ കണ്ടുപിടിക്കുന്നു. സാമ്പ്രദായികമായി പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ് (ചിത്രം 3.3) എന്ന അർധസെല്ലിനെയാണ് മാനദണ്ഡമാക്കുന്നത്. ഈ ഇലക്ട്രോഡിനെ $Pt(s)|H_2(g)|H^{+}(aq)$ എന്നു സൂചിപ്പിക്കാം. ഈ അർധസെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഏതൊരു താപനിലയിലും പൂജ്യമായി നിശ്ചയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിനാസ്പദമായ രാസ പ്രവർത്തനമാണ്,

$$H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$



ചിത്രം 3.3 പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ് (SHE)

പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിൽ സൂക്ഷ്മ പ്ലാറ്റിനം കണങ്ങൾ പൂശിയ ഒരു പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡാണുള്ളത്. ശുദ്ധമായ ഹൈഡ്രജൻ വാതകം കടത്തിവിട്ടുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന ആസിഡ് ലായനിയിൽ ഈ ഇലക്ട്രോഡിനെ താഴ്ത്തിവച്ചിരിക്കുന്നു. ഹൈഡ്രജന്റെ ഓക്സീകരിച്ചതും നിരോക്സീകരിച്ചതുമായ അവസ്ഥകൾക്ക് യൂണിറ്റ് ഗാഢതയാണുള്ളത് (ചിത്രം 3.3). അതായത് ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിന്റെ മർദം ഒരു ബാറും ലായനിയുടെ മോളാരിറ്റി 1 $molL^{-1}$- ഉം ആണ്

പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിനെ (റഫറൻസ് ഇലക്ട്രോഡ്) ആനോഡായും മറ്റൊരു ഇലക്ട്രോഡിനെ കാഥോഡായും എടുത്ത്, പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ് || രണ്ടാമത്തെ അർധ സെൽ എന്ന സെൽ ഉണ്ടാക്കിയാൽ, 298 K -നിൽ ഈ സെല്ലിന്റെ emf എന്നത് കാഥോഡായി എടുത്ത അർധസെല്ലിന്റെ നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യൽ ആയിരിക്കും. സെല്ലിന്റെ വലത്തും ഇടത്തുമുള്ള അർധസെല്ലുകളിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്ന അല്ലെങ്കിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്ന ഘടകങ്ങൾക്ക്

യൂണിറ്റ് ഗാഢതയാണുള്ളതെങ്കിൽ സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ തന്നിരിക്കുന്ന അർധസെല്ലിന്റെ പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യത്തിന് (E^{θ}_R) തുല്യമായിരിക്കും.

$$E^{\theta} = E^{\theta}_R - E^{\theta}_L$$

പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിന് E^{θ}_L പൂജ്യമായതിനാൽ

$$E^{\theta} = E^{\theta}_R - 0 = E^{\theta}_R$$

ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സെൽ പരിഗണിക്കുക:

$$Pt(s) \mid H_2(g, 1\ bar) \mid H^+(aq, 1\ M) \parallel Cu^{2+}(aq, 1\ M) \mid Cu$$

ഈ സെല്ലിന്റെ emf 0.34 V ആണ്. അതായത് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധരാസപ്രവർത്തനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി അർധസെല്ലിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ 0.34 V ആണ്.

$$Cu^{2+}(aq, 1M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$$

ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മറ്റൊരു സെൽ പരിഗണിക്കുക :

$$Pt(s) \mid H_2(g, 1\ bar) \mid H^+(aq, 1\ M) \parallel Zn^{2+}(aq, 1M) \mid Zn$$

ഈ സെല്ലിന്റെ emf -0.76 V ആണ്. അതായത് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധരാസപ്രവർത്തനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള അർധസെല്ലിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ -0.76 V ആണ്

$$Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2e \rightarrow Zn(s)$$

ഒന്നാമത്തെ ഉദാഹരണത്തിൽ പോസിറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം (0.34 V) സൂചിപ്പിക്കുന്നത് Cu^{2+} അയോണുകൾ H^+ അയോണുകളേക്കാൾ വേഗത്തിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുമെന്നതാണ്. അതായത്, കോപ്പറിനെ ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകൾക്ക് ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയില്ല. (മറ്റൊരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിന് കോപ്പറിന്റെ അയോണുകളെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും.) മേൽപ്പറഞ്ഞ കാരണത്താൽ കോപ്പർ, ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് അമ്ലത്തിൽ ലയിക്കുന്നില്ല. കോപ്പറിനെ നൈട്രിക് ആസിഡിലാണ് എടുക്കുന്നതെങ്കിൽ അതുലയിക്കുന്നതിനുകാരണം, അവിടെ ഓക്സീകരണം നടത്തുന്നത് നൈട്രേറ്റ് അയോണുകളാണ്, മറിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകളല്ല എന്നതാണ്. രണ്ടാമത്തെ ഉദാഹരണത്തിൽ ലഭിക്കുന്ന നെഗറ്റീവ് സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം (-0.76V) സൂചിപ്പിക്കുന്നത് സിങ്കിനെ ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകൾക്ക് ഓക്സീകരിക്കാനാകും എന്നതാണ്. (അല്ലെങ്കിൽ സിങ്കിന് ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകളെ നിരോക്സീകരിക്കാനാകും)

ഈ സമ്പ്രദായങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഡാനിയേൽ സെല്ലിലെ (ചിത്രം 3.1) അർധസെൽ പ്രവർത്തനങ്ങളെ ചുവടെക്കൊടുത്തിട്ടുള്ള വിധത്തിൽ എഴുതാം.

ഇടത് ഇലക്ട്രോഡ് : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1\ M) + 2\ e$

വലത് ഇലക്ട്രോഡ് : $Cu^{2+}(aq, 1\ M) + 2\ e \rightarrow Cu(s)$

മേൽ സൂചിപ്പിച്ച രണ്ട് പ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും ആകെത്തുകയായി സെൽ രാസപ്രവർത്തന സമവാക്യം എഴുതാം.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

സെൽ emf $= E^{\theta}_{(cell)} = E^{\theta}_R - E^{\theta}_L$

$$= 0.34V - (-0.76)V = 1.10\ V$$

ചില അവസരങ്ങളിൽ സ്വർണം, പ്ലാറ്റിനം എന്നീ ലോഹങ്ങൾ നിഷ്ക്രിയ ഇലക്ട്രോ

ഡുകളായി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. അവ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ പങ്കെടുക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ അവയുടെ ഉപരിതലത്തിൽ ഓക്സീകരണ-നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുകയും ഇലക്ട്രോണുകളെ കടത്തിവിടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉദാ : ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധസെല്ലുകളിൽ Pt ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡ്	:	$Pt(s) \mid H_2(g) \mid H^+(aq)$
അർധസെൽ പ്രവർത്തനം	:	$H^+(aq) + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$
ബ്രോമിൻ ഇലക്ട്രോഡ്	:	$Pt(s) \mid Br_2(aq) \mid Br^-(aq)$
അർധസെൽ പ്രവർത്തനം	:	$\frac{1}{2} Br_2(aq) + e^- \rightarrow Br^-(aq)$

പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ്പൊട്ടൻഷ്യൽ – പ്രാധാന്യം, ഉപയോഗം: പട്ടിക 3.1 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അർധസെൽ നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളും അവയുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളും നിരീക്ഷിക്കുക. ഒരു ഇലക്ട്രോഡിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം പൂജ്യത്തെക്കാൾ കൂടുതലാണെങ്കിൽ അതിന്റെ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട രൂപം ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളതായിരിക്കും. അതുപോലെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം നെഗറ്റീവ് ആണെങ്കിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട രൂപത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരത ഹൈഡ്രജൻ വാതകത്തിനായിരിക്കും. പട്ടികയിൽ ഫ്ളൂറിനാണ് ഏറ്റവും ഉയർന്ന പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം ഉള്ളത്. അതുകൊണ്ട് ഫ്ളൂറിൻ (F_2) വാതകത്തിന് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടാനുള്ള പ്രവണത ഏറ്റവും കൂടുതലുണ്ടെന്നും അത് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് ഫ്ളൂറൈഡ് (F^-) അയോണായി മാറുന്നു എന്നും മനസ്സിലാക്കാം. ആയതിനാൽ ഫ്ളൂറിൻ വാതകം ഏറ്റവും ശേഷികൂടിയ ഓക്സീകാരിയും ഫ്ളൂറൈഡ് അയോൺ ഏറ്റവും ശേഷികുറഞ്ഞ നിരോക്സീകാരിയുമായിരിക്കും. ലിഥിയത്തിനാണ് ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യമുള്ളത്. അതിനാൽ ജലീലലായനിയിൽ ലിഥിയം അയോൺ ഏറ്റവും ശേഷികുറഞ്ഞ ഓക്സീകാരിയും ലിഥിയം ലോഹം ശേഷികൂടിയ നിരോക്സീകാരിയുമായിരിക്കും. പട്ടിക 3.1 ൽ മുകളിൽ നിന്ന് താഴേക്കു വരും തോറും പ്രമാണ ഇല്കട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം കുറഞ്ഞുവരുന്നു. ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളിലെ ഇടത് വശത്തുള്ള ഘടകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണ ശേഷി കുറയുന്നുവെന്നും വലത് വശത്തുള്ള ഘടകങ്ങളുടെ നിരോക്സീകരണശേഷി കൂടുന്നുവെന്നുമാണ്.

വൈദ്യുത സെല്ലുകളുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

വൈദ്യുതരാസസെല്ലുകൾ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ചില മേഖലകളാണ് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്

(i) ലായനികളുടെ pH മൂല്യനിർണയം

(ii) ലേയത്വഗുണനാങ്കം (solubiltiy product) കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിന്

(iii) സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കവും മറ്റു താപഗതിക ഗുണങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിന്

(iv) പൊട്ടൻഷ്യോമെട്രിക് അനുമാപനങ്ങൾക്ക് (titrations)

പട്ടിക 3.1 : 298 K താപനിലയിലുള്ള പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങൾ

അയോണുകൾ ജലീയ രൂപങ്ങളായും, H_2O ദ്രാവകമായും എടുത്തിരിക്കുന്നു ; വാതകങ്ങളെയും ഖരങ്ങളെയും 'g' , 's' എന്നീ ചിഹ്നങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്തിരിക്കുന്നു.

പ്രവർത്തനം (ഓക്സീകരിച്ച രൂപം + ne^-	→ നിരോക്സീകരിച്ച രൂപം)	$E^\ominus/V$
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4 + 8H^+ + 5e$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e$	$\rightarrow 2Cl$	1.36
$Cr_2O_7^{2} + 14H^+ + 6e$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e$	$\rightarrow 2Br$	1.09
$NO_3 + 4H^+ + 3e$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
$I_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e$	$\rightarrow Ag(s) + Cl$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
$2H^+ + 2e^-$	**$\rightarrow H_2(g)$**	**0.00**
$Pb^{2+} + 2e$	$\rightarrow Pb(s)$	0.13
$Sn^{2+} + 2e$	$\rightarrow Sn(s)$	0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	−0.25
$Fe^{2+} + 2e$	$\rightarrow Fe(s)$	0.44
$Cr^{3+} + 3e$	$\rightarrow Cr(s)$	0.74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	−0.76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+} + 2e$	$\rightarrow Mg(s)$	2.36
$Na^+ + e$	$\rightarrow Na(s)$	2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	−2.87
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	−2.93
$Li^+ + e$	$\rightarrow Li(s)$	3.05

ഓക്സീകാരികളുടെ ശക്തി കൂടുന്നു (↑)

നിരോക്സീകാരികളുടെ ശക്തി കൂടുന്നു (↓)

1. $E^\ominus$ നെഗറ്റീവ് മൂല്യം സൂചിപ്പിക്കുന്നത് റിഡോക്സ് ജോഡി , H/H_2 ജോഡിയേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ നിരോക്സീകാരിയാണെന്നാണ്.
2. $E^\ominus$ പോസിറ്റീവ് മൂല്യം അർഥമാക്കുന്നത് റിഡോക്സ് ജോഡി H^+/H_2 ജോഡിയേക്കാൾ ശേഷി കുറഞ്ഞ നിരോക്സീകാരിയാണെന്നാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.1 Mg^{2+}/Mg വ്യൂഹത്തിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ നിർണയിക്കുന്നതെങ്ങനെ?

3.2 സിങ്ക് കൊണ്ട് നിർമ്മിച്ച പാത്രത്തിൽ കോപ്പർ സൾഫേറ്റ് ലായനി ശേഖരിച്ചു സൂക്ഷിക്കാനാകുമോ?

3.3 പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളുടെ പട്ടിക പരിശോധിച്ച് ഫെറസ് അയോണിനെ അനുയോജ്യസാഹചര്യങ്ങളിൽ ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഏതെങ്കിലും മൂന്ന് പദാർഥങ്ങൾ നിർദേശിക്കുക.

3.3 നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം (Nernst equation)

ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഏർപ്പെടുന്ന എല്ലാ ഘടകങ്ങൾക്കും യൂണിറ്റ് ഗാഢത ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നാണ് മുൻ ഭാഗത്ത് സങ്കൽപ്പിച്ചിരുന്നത്. എല്ലായ്പ്പോഴും ഇത് ശരിയായിക്കൊള്ളണമെന്നില്ല. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$$

ഏതു ഗാഢതയിലുമുള്ള ഇലക്ട്രോഡിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിനെ ആസ്പദമാക്കി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമാണ് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്.

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

എന്നാൽ ഖരമായ 'M', യൂണിറ്റ് ഗാഢതയുള്ളതായി കണക്കാക്കുന്നതിനാൽ

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} \qquad (3.8)$$

ഇവിടെ, R = വാതകസ്ഥിരാങ്കം (8.314 J K^{-1} mol^{-1})

F = ഫാരഡെ സ്ഥിരാങ്കം (96487 C mol^{-1})

T = കെൽവിനിലുള്ള താപനില

$[M^{n+}]$ = M^{n+} അയോണിന്റെ ഗാഢത

$E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)}$ = പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ

$E_{(M^{n+}/M)}$ = ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ

ഒരു നിശ്ചിത ഗാഢതയിൽ അയോണുകളുള്ള ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ , നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമനുസരിച്ച് ഇപ്രകാരമെഴുതാം:

കാഥോഡ്:

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} \qquad (3.9)$$

ആനോഡ്:

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]} \qquad (3.10)$$

സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ, $E_{(cell)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/Zn)}$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F}\left(\ln\frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - \ln\frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}\right)$$

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.11)$$

മേൽസൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന സമവാക്യത്തിൽ നിന്നും $E_{(\text{സെൽ})}$, Cu^{2+} അയോണുകളുടെയും Zn^{2+} അയോണുകളുടെയും ഗാഢതയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു എന്നു മനസ്സിലാക്കാം. Cu^{2+} അയോണുകളുടെ ഗാഢത കൂടുന്നതിനനുസരിച്ചും Zn^{2+} അയോണുകളുടെ ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ചും $E_{(\text{സെൽ})}$ മൂല്യം വർധിക്കുന്നു. സമവാക്യം (3.11) നെ R,F,T(=298K) എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ ഉൾപ്പെടുത്തിയും സാധാരണ ലോഗരിതത്തിലേക്ക് (അടിസ്ഥാനം 10 ആയി) മാറ്റിയും ലളിതമാക്കാവുന്നതാണ്.

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad (3.12)$$

ഇതിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കും ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം (n) തുല്യമായി ഉപയോഗിക്കണം. ഉദാഹരണമായി,

$Ni(s)\,|\,Ni^{2+}(aq)\,||\,Ag^{+}(aq)\,|\,Ag$ എന്ന സെൽ പരിഗണിച്ചാൽ,

സെൽ രാസ പ്രവർത്തനം $Ni(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലിനുവേണ്ടിയുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം,

$$E_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

ഇതുപോലെ പൊതുവായ ഒരു വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനമായ

$$aA + bB \xrightarrow{ne} cC + dD$$ പരിഗണിച്ചാൽ

നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം,

$$E_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

$$= E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (3.13)$$

ഉദാഹരണം 3.1

താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനം നടക്കുന്ന സെല്ലിന്റെ പ്രതിനിധീകരണം സൂചിപ്പിച്ച് അതിന്റെ $E_{(\text{സെൽ})}$ കണക്കാക്കുക. $E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})}$ = 3.17 V.

$Mg(s) + 2Ag^{+}(0.0001M) \rightarrow Mg^{2+}(0.130M) + 2Ag(s)$

ഉത്തരം

സെൽ പ്രതിനിധീകരണമാണ്,

$Mg\,|\,Mg^{2+}(0.130M)\,||\,Ag^{+}(0.0001M)\,|\,Ag$

$$E_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Mg^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$= 3.17\text{ V} - \frac{0.059V}{2}\log\frac{0.130}{(0.0001)^2} = 3.17\text{ V} - 0.21\text{V} = 2.96\text{ V}.$$

3.3.1 നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യത്തിൽ നിന്നും സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം (Nernst equation from Equilibrium constant)

ചിത്രം (3.1)ൽ കാണിച്ചിട്ടുള്ള ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ സർക്യൂട്ട് പൂർത്തിയാക്കുമ്പോഴുള്ള രാസപ്രവർത്തനമാണ്,

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$

ഇവിടെ സമയം പുരോഗമിക്കുന്തോറും Zn^{2+} ഗാഢത കൂടുകയും Cu^{2+} ഗാഢത കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. അതേസമയം വോൾട്ട് മീറ്ററിൽ നിന്ന് സെൽവോൾട്ടേജ് കുറയുന്നതായും മനസ്സിലാക്കാം. കുറച്ചുസമയം കഴിയുമ്പോൾ Cu^{2+}, Zn^{2+} എന്നിവയുടെ ഗാഢതയ്ക്ക് മാറ്റമുണ്ടാകാതിരിക്കുകയും വോൾട്ട്മീറ്റർ പൂജ്യം രേഖപ്പെടുത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത് സന്തുലനാവസ്ഥ പ്രാപിച്ചതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഈ സാഹചര്യത്തിലുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമാണ്,

$$E_{(സെൽ)} = 0 = E^{0}_{(cell)} - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$\text{or } E^{\ominus}_{(സെൽ)} = \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

എന്നാൽ സന്തുലനത്തിൽ, രാസപ്രവർത്തനം (3.1) നെ സംബന്ധിച്ച്

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K_c \text{ ആയിരിക്കും.}$$

'T' യുടെ മൂല്യം 298 K ആണെങ്കിൽ

$$E^{\ominus}_{(സെൽ)} = \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log K_C = 1.1 \text{ V} \qquad (E^{\ominus}_{(സെൽ)} = 1.1\text{V})$$

$$\log K_C = \frac{(1.1\text{V} \times 2)}{0.059 \text{ V}} = 37.288$$

$$K_C = 2 \times 10^{37} \text{ at } 298\text{K}.$$

സാമാന്യമായി പറഞ്ഞാൽ,

$$E^{\ominus}_{(സെൽ)} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_C \qquad (3.14)$$

സമവാക്യം (3.14) രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവും ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്ന സെല്ലിന്റെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം വ്യക്തമാക്കുന്നു. രാസ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം മറ്റുമാർഗങ്ങളിൽ കണ്ടുപിടിക്കാൻ പ്രയാസമായ അവസ്ഥയിൽ അനുയോജ്യമായ സെല്ലിന്റെ $E^{\ominus}$ മൂല്യത്തിൽ നിന്ന് കണക്കാക്കാനാകും.

ഉദാഹരണം 3.2

ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക.

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$E^{\ominus}_{(സെൽ)} = 0.46 \text{ V}$$

ഉത്തരം

$$E^{\ominus}_{(സെൽ)} = \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log K_C = 0.46 \text{ V or}$$

$$\log K_C = \frac{0.46 \text{ V} \times 2}{0.059 \text{ V}} = 15.6$$

$$K_C = 3.92 \times 10^{15}$$

3.3.2 വൈദ്യുത രാസസെല്ലും ഗിബ്സ് ഊർജവും

സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യത്തെ അതിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്ന ചാർജിന്റെ ആകെ അളവ് കൊണ്ട് ഗുണിച്ചാൽ ഒരു സെക്കന്റിൽ ചെയ്യപ്പെടുന്ന വൈദ്യുത പ്രവൃത്തി കണക്കാക്കാം. റിവേഴ്സിബിൾ സാഹചര്യത്തിൽ ചാർജ് കടന്നുപോകുമ്പോഴാണ് ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ നിന്നും പരമാവധി പ്രവൃത്തി ലഭിക്കുന്നത്. ഒരു ഗാൽവനിക് സെൽ ചെയ്യുന്ന പ്രവൃത്തി ഗിബ്സ് ഊർജത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവിന് തുല്യമായിരിക്കും. ഒരു രാസ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജം $\Delta_r G$, സെൽ emf = $E_{(\text{സെൽ})}$, കടന്നു പോകുന്ന ചാർജിന്റെ അളവ് nF എന്നിങ്ങനെയാണെങ്കിൽ,

$$\Delta_r G = -nFE_{(\text{സെൽ})} \tag{3.15}$$

ഇവിടെ $E_{(\text{സെൽ})}$ ഒരു വിശിഷ്ട ഗുണമായിരിക്കുമ്പോൾ $\Delta_r G$ ഒരു മൊത്ത താപഗതിക ഗുണമാണ്. അതുകൊണ്ട് $\Delta_r G$ മൂല്യം ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തെ (n) ആശ്രയിച്ചിരിക്കും.

ഒരു വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനം

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \tag{3.1}$$

എന്നാണെങ്കിൽ,

$$\Delta_r G = -2FE_{(\text{സെൽ})}$$

എന്നാൽ പ്രവർത്തനം

$$2\,Zn(s) + 2\,Cu^{2+}(aq) \longrightarrow 2\,Zn^{2+}(aq) + 2Cu(s)$$

എന്നാണെങ്കിൽ

$\Delta_r G = -4FE_{(\text{സെൽ})}$ ആയിരിക്കും

പ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുത്ത എല്ലാ ഘടകങ്ങൾക്കും യൂണിറ്റ് ഗാഢതയാണെങ്കിൽ

$E_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})}$ ആയിരിക്കും.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} \tag{3.16}$$

$E_{(\text{സെൽ})}$ മൂല്യം കണക്കാക്കുന്നതിൽ നിന്നും വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു താപഗതിക ഗുണമായ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജം $\Delta_r G^{\ominus}$ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനും അതുപയോഗിച്ച് സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കാനുമാകുന്നു.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K.$$

ഉദാഹരണം 3.3

ഡാനിയേൽ സെല്ലിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ 1.1V. ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജം കണക്കാക്കുക.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(\text{സെൽ})}$$

ഉത്തരം

ചോദ്യത്തിലെ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ $n = 2$, $F = 96487\ C\ mol^{-1}$ and $E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = 1.1\ V$

അതിനാൽ, $\Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 1.1V \times 96487\ C\ mol^{-1}$

$= -21227\ J\ mol^{-1}$

$= -21.227\ kJ\ mol^{-1}$

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.4 pH മൂല്യം 10 ഉള്ള ഒരു ലായനിയുമായി സമ്പർക്കത്തിലിരിക്കുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ കണക്കാക്കുക.

3.5 ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുന്ന സെല്ലിന്റെ emf കണക്കാക്കുക

$$Ni(s) + 2Ag^{+} (0.002\ M) \rightarrow Ni^{2+} (0.160\ M) + 2Ag(s)$$

$$E^{\ominus}_{(സെൽ)} = 1.05\ V$$

3.6 ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$; $E^{\ominus}_{(സെൽ)} = 0.236\ V$; 298 K. ഈ സെൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജവും സന്തുലനസ്ഥിരാങ്കവും കണക്കാക്കുക.

3.4 ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനികളുടെ ചാലകത

ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനികളുടെ വൈദ്യുത ചാലകത മനസ്സിലാക്കുന്നതിന് ചില ഘടകങ്ങളുടെ നിർവചനം ആവശ്യമാണ്. വൈദ്യുതപ്രതിരോധം 'R' എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുകയും SI അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റായ ($kg\ m^2$)/($S^3\ A^2$) ന് തുല്യമായ ohm (Ω) അടിസ്ഥാനമാക്കി അളക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഭൗതികശാസ്ത്രത്തിൽ പഠിച്ചിട്ടുള്ള **'വീറ്റ്സ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജ്'** ഉപയോഗിച്ചാണ് വൈദ്യുത പ്രതിരോധം അളക്കുന്നത്. ഒരു വസ്തുവിന്റെ വൈദ്യുത പ്രതിരോധം അതിന്റെ നീളം 'l' ന് നേർ അനുപാതത്തിലും ഛേദതല പരപ്പളവ് 'A' ക്ക് വിപരീതാനുപാതത്തിലുമായിരിക്കും.

അതായത്, $R \propto \dfrac{l}{A}$ or $R = \rho \dfrac{l}{A}$ (3.17)

അനുപാതസ്ഥിരാങ്കം ρ, (ഗ്രീക്ക്, rho) റെസിസ്റ്റിവിറ്റി (വിശിഷ്ട പ്രതിരോധം) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിന്റെ SI യൂണിറ്റുകളാണ് ohm metre (Ω m). പലപ്പോഴും ohm centimetre (Ω cm) എന്ന യൂണിറ്റുകളിലും ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. IUPAC വിശിഷ്ട പ്രതിരോധത്തിനു പകരം റെസിസ്റ്റിവിറ്റി എന്ന പദം നിർദേശിക്കുന്നതിനാൽ തുടർന്നുള്ള പാഠഭാഗങ്ങളിൽ റെസിസ്റ്റിവിറ്റിയായിരിക്കും ഉപയോഗിക്കുന്നത്. റെസിസ്റ്റിവിറ്റി എന്നത് ഒരു മീറ്റർ നീളവും ഒരു ചതുരശ്ര മീറ്റർ ഛേദതല പരപ്പളവുമുള്ള വസ്തുവിന്റെ പ്രതിരോധമാണ്.

$$1\ \Omega\ m = 100\ \Omega\ cm \text{ or } 1\ \Omega\ cm = 0.01\ \Omega\ m$$

പ്രതിരോധത്തിന്റെ വ്യുൽക്രമമാണ് ചാലകത, (conductance) G

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa \frac{A}{l} \qquad (3.18)$$

ചാലകതയുടെ SI യൂണിറ്റായ സീമൻസ് ohm^{-1} (mho) അഥവാ Ω^{-1} ന് തുല്യമാണ്. ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന പ്രതീകമാണ് 'S' . റെസിസ്റ്റിവിറ്റിയുടെ വ്യുൽക്രമമാണ് വിശിഷ്ട ചാലകത (specific conductivity). ഇതിനെ ഗ്രീക്ക് ചിഹ്നമായ κ (കാപ്പാ) ഉപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. IUPAC നിർദേശമനുസരിച്ച് വിശിഷ്ടചാലകതയ്ക്ക് പകരം ചാലകത (conductivity) എന്ന പദം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ SI യൂണിറ്റാണ് $S\ m^{-1}$. എന്നാൽ ഇതിനെ സാധാരണയായി $S\ cm^{-1}$ ഉപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. 1 മീറ്റർ നീളവും 1 ചതുരശ്രമീറ്റർ ഛേദതല പരപ്പളവുമുള്ള ഒരു വസ്തുവിന്റെ ചാലകതയാണ് അതിന്റെ $S\ m^{-1}$ ൽ ഉള്ള കണ്ടക്ടിവിറ്റി. $1\ S\ cm^{-1} = 100\ S\ m^{-1}$.

പട്ടിക 3.2: ചില വസ്തുക്കളുടെ 298.15 K ലെ ചാലകതാമൂല്യങ്ങൾ

വസ്തു	ചാലകത/ $S\ m^{-1}$	വസ്തു	ചാലകത/ $S\ m^{-1}$
ചാലകങ്ങൾ		**ജലീയലായനികൾ**	
സോഡിയം	2.1×10^3	ശുദ്ധജലം	3.5×10^{-5}
കോപ്പർ	5.9×10^3	0.1 M HCl	3.91
സിൽവർ	6.2×10^3	0.01M KCl	0.14
ഗോൾഡ്	4.5×10^3	0.01M NaCl	0.12
അയൺ	1.0×10^3	0.1 M HAc	0.047
ഗ്രാഫൈറ്റ്	1.2×10	0.01M HAc	0.016
കുചാലകങ്ങൾ		**അർധചാലകങ്ങൾ**	
ഗ്ലാസ്	1.0×10^{-16}	CuO	1×10^{-7}
ടെഫ്ലോൺ	1.0×10^{-18}	Si	1.5×10^{-2}
		Ge	2.0

പട്ടിക 3.2 ൽ നിന്ന് വസ്തുക്കളുടെ ചാലകത മൂല്യം വളരെ വലിയതോതിൽ വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു എന്നും അത് വസ്തുക്കളുടെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നു എന്നും മനസ്സിലാക്കാം. മാത്രമല്ല, അളക്കുന്ന സമയത്തെ താപനിലയെയും മർദത്തെയും കൂടി അത് ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ചാലകതയുടെ മൂല്യത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വസ്തുക്കളെ ചാലകങ്ങൾ, കുചാലകങ്ങൾ, അർധചാലകങ്ങൾ എന്നിങ്ങനെ വർഗീകരിക്കാം. ലോഹങ്ങൾക്കും ലോഹ സങ്കരങ്ങൾക്കും ഉയർന്ന ചാലകത ഉള്ളതിനാൽ അവയെ ചാലകങ്ങൾ എന്നുവിളിക്കുന്നു. ചില അലോഹങ്ങളായ കാർബൺ-ബ്ലാക്ക്, ഗ്രാഫൈറ്റ്, ചില ഓർഗാനിക പോളിമറുകൾ തുടങ്ങിയവയും വൈദ്യുതചാലകങ്ങളാണ്. ഗ്ലാസ്, സെറാമിക്സ് തുടങ്ങിയവയ്ക്ക് വളരെ കുറഞ്ഞ ചാലകതയുള്ളതിനാൽ അവ കുചാലകങ്ങളാണ്. പ്രധാനപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോണിക പദാർഥങ്ങളായ സിലിക്കൺ, ഡോപ്പ് ചെയ്യപ്പെട്ട സിലിക്കൺ, ഗാലിയം ആഴ്സനൈഡ് തുടങ്ങിയവയുടെ ചാലകത ചാലകങ്ങൾക്കും കുചാലകങ്ങൾക്കും ഇടയിലായതിനാൽ അവയെ അർധചാലകങ്ങൾ എന്നുപറയുന്നു. അതിചാലകം എന്നറിയപ്പെടുന്ന ചില പദാർഥങ്ങൾക്ക് നിർവചനപ്രകാരം റെസിസ്റ്റിവിറ്റി പൂജ്യമായിരിക്കും. അല്ലെങ്കിൽ ചാലകത അനന്തമായിരിക്കും. വളരെ താഴ്ന്ന ഊഷ്മാവിൽ (0 മുതൽ 15K വരെ) അതിചാലകത പ്രകടിപ്പിക്കുന്ന ലോഹങ്ങളെയും അവയുടെ സങ്കരങ്ങളെക്കുറിച്ചുമാണ് അറിയപ്പെട്ടിരുന്നത്. എന്നാൽ ഇപ്പോൾ 150 കെൽവിനേക്കാളും ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ അതിചാലകത കാണിക്കുന്ന സെറാമിക് പദാർഥങ്ങളും ഓക്സൈഡ് മിശ്രിതങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്.

ലോഹങ്ങളിൽക്കൂടിയുള്ള വൈദ്യുത ചാലകതയെ ലോഹീയ ചാലകത അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോണിക ചാലകത എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതിന് കാരണം ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ചലനം ആണ്. ഇലക്ട്രോണിക ചാലകത താഴെപ്പറയുന്നവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

(i) ലോഹത്തിന്റെ സ്വഭാവവും ഘടനയും

(ii) ഓരോ ആറ്റത്തിലുമുള്ള സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം

(iii) താപനില (താപനില കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് വൈദ്യുത ചാലകത കുറയുന്നു)

ഇലക്ട്രോണുകൾ ഒരു അഗ്രത്തിലൂടെ കയറി അടുത്ത അഗ്രത്തിൽക്കൂടി പുറത്തുപോകുമ്പോൾ ലോഹചാലകങ്ങളുടെ സംഘടനത്തിൽ മാറ്റം ഉണ്ടാകുന്നില്ല. എന്നാൽ അർധചാലകങ്ങളിൽകൂടിയുള്ള ചാലനം കൂടുതൽ സങ്കീർണമാണ്.

വളരെ ശുദ്ധമായ ജലത്തിൽ പോലും ചെറിയ അളവിൽ ഹൈഡ്രജൻ, ഹൈഡ്രോക്സിൽ അയോണുകൾ (10^{-7}M) ഉണ്ടെന്നും അവ ജലത്തിന് വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിൽ ചാലകത (3.5×10^{-5} S m^{-1}) നൽകുന്നുണ്ടെന്നും 11-ാം ക്ലാസിലെ 7-ാം യൂണിറ്റിൽ നമ്മൾ മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുള്ളതാണ്. ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ ജലത്തിൽ ലയിപ്പിക്കുമ്പോൾ അവ അയോണുകളായി പിരിയുകയും ലായനിയുടെ ചാലകത വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ലായനികളിലുള്ള അയോണുകളുടെ വൈദ്യുത ചാലനം മൂലമുള്ള ചാലകതയെ ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ചാലകത അല്ലെങ്കിൽ അയോണിക ചാലകത എന്നുവിളിക്കുന്നു. അയോണിക ലായനികളുടെ ചാലകത താഴെപ്പറയുന്ന ഘടകങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

(i) ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ സ്വഭാവം

(ii) ഇലക്ട്രോലൈറ്റിൽ നിന്ന് ഉണ്ടാകുന്ന അയോണുകളുടെ വലുപ്പവും അവയുടെ വിലായക യോജനവും (solvation)

(iii) ലായകത്തിന്റെ സ്വഭാവവും അതിന്റെ ശ്യാനതയും (viscosity)

(iv) ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ ഗാഢത

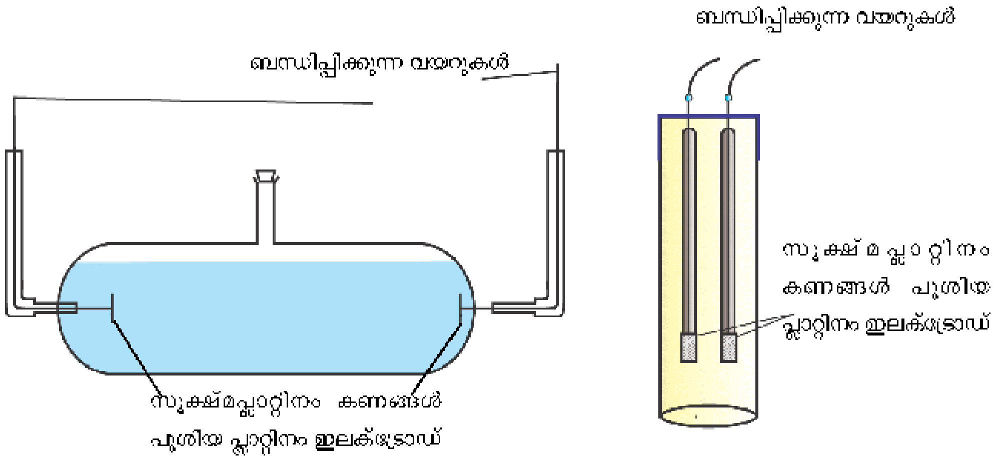
(v) താപനില (താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അയോണിക ചാലകത കൂടുന്നു)

നീണ്ട സമയത്തേക്ക് നേർധാരാവൈദ്യുതി അയോണികലായനിയിലൂടെ കടത്തിവിടുമ്പോൾ വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനം നടന്ന് ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ സംഘടനത്തിൽ മാറ്റം വരുന്നു (ഭാഗം 3.4.1)

3.4.1 അയോണിക ലായനികളുടെ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കുന്ന രീതി

'വീറ്റ്സ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിന്റെ' സഹായത്താൽ വൈദ്യുത പ്രതിരോധം കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് നമുക്കറിയാം. എന്നാൽ ഒരു അയോണിക ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം കണ്ടുപിടിക്കുമ്പോൾ നമുക്ക് രണ്ട് പ്രശ്നങ്ങൾ അഭിമുഖീകരിക്കേണ്ടിവരുന്നു. ഒന്നാമതായി നേർധാരാവൈദ്യുതി (DC) കടത്തിവിടുമ്പോൾ ലായനികളുടെ ഘടകാനുപാതത്തിൽ (ഗാഢതയിൽ) മാറ്റം വരുന്നു. രണ്ടാമതായി ഒരു ലോഹത്തിനെപ്പോലെയോ, ഖരചാലകത്തിനെപ്പോലെയോ ലായനിയെ 'വീസ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിൽ' ബന്ധിക്കാനാകില്ല. ആദ്യത്തെ പ്രശ്നം AC വൈദ്യുത സ്രോതസ്സ് ഉപയോഗിച്ച് പരിഹരിക്കാം എന്നാൽ രണ്ടാമത്തെ പ്രശ്നം പരിഹരിക്കുന്നതിനായി പ്രത്യേകമായി നിർമ്മിച്ചെടുത്ത **ചാലകത സെല്ലുകൾ** ആവശ്യമായിവരുന്നു. ഇത്തരം സെല്ലുകൾ വ്യത്യസ്ത മാതൃകകളിൽ ലഭ്യമാണ്. അവയിൽ ലളിതമായ രണ്ടെണ്ണം ചിത്രം 3.4-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

അടിസ്ഥാനപരമായി ചാലകത സെല്ലുകളിൽ പ്ലാറ്റിനംബ്ലാക്ക് പൂശിയ (പ്ലാറ്റിനത്തിന്റെ



ചിത്രം 3.4

രണ്ട് വ്യത്യസ്ത ഇനം ചാലകത സെല്ലുകൾ

അതിസൂക്ഷ്മ കണങ്ങൾ വൈദ്യുത രാസപ്രക്രിയ വഴി നിക്ഷേപിച്ചിരിക്കുന്നത്) രണ്ട് പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകളാണുള്ളത്. അവ 'l' അകലത്തിൽ ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. അവയുടെ ഛേദതല പരപ്പളവ് A ആണ്. ആയതിനാൽ ലായനി l നീളമുള്ള A ഛേദതല പരപ്പളവുള്ള സ്തംഭത്തിലാണുള്ളത് എന്നു പറയാം.

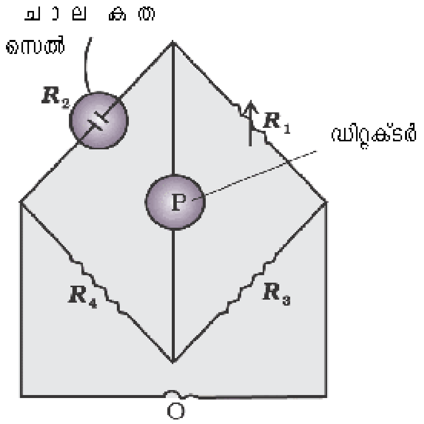
$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{\kappa A} \qquad (3.17)$$

ഇവിടെ $\frac{l}{A}$ 'സെൽസ്ഥിരാങ്കം' എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിനെ G^* എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. സെൽസ്ഥിരാങ്കം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിലുള്ള അകലത്തെയും അവയുടെ പരിഛേദ പരപ്പളവിനെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഡൈമെൻഷൻ നീളം$^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ മൂല്യം l, A എന്നിവയിൽ നിന്ന് കണക്കാക്കാം. എന്നാൽ ഇവ കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് സൗകര്യപ്രദമല്ലെന്നു മാത്രമല്ല കൃത്യതയും ഉണ്ടായിരിക്കില്ല. സാധാരണയായി സെൽസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് കണ്ടക്റ്റിവിറ്റി മൂല്യം അറിയാവുന്ന ലായനിനിറച്ചിട്ടുള്ള സെല്ലിന്റെ പ്രതിരോധം കണ്ടെത്തിയാണ്. ഇതിനായി വിവിധ താപനിലകളിൽ ചാലകത കൃത്യമായി കണ്ടെത്തിയിട്ടുള്ള വ്യത്യസ്ത ഗാഢതയിലുള്ള KCl ലായനികളാണുപയോഗിക്കുന്നത് (പട്ടിക 3.3). സെൽ സ്ഥിരാങ്കം G^* കാണുന്നതിനുള്ള സമവാക്യമാണ്.

$$G^* = \frac{l}{A} = R\ \kappa \qquad (3.18)$$

പട്ടിക 3.3 KCl ലായനികളുടെ 298.15K ലെ ചാലകതയും മോളാർ ചാലകതയും

ഗാഢത/ മോളാരിറ്റി		ചാലകത		മോളാർ ചാലകത	
mol L^{-1}	mol m^{-3}	S cm^{-1}	S m^{-1}	S cm^2 mol^{-1}	S m^2 mol^{-1}
1.000	1000	0.1113	11.13	111.3	111.3×10^{-4}
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.0×10^{-4}
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.0×10^{-4}



ചിത്രം 3.5 ഒരു ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം കണ്ടെത്തുന്നതിനുള്ള ക്രമീകരണം

ഒരു തവണ സെൽസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിച്ചാൽ അതുപയോഗിച്ച് ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം അല്ലെങ്കിൽ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. അതിനുള്ള ക്രമീകരണമാണ് ചിത്രം 3.5 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്.

ഇതിൽ R_3, R_4 എന്നിവ പ്രതിരോധങ്ങളും R_1 എന്നത്, മൂല്യം വ്യത്യാസപ്പെടുത്താൻ കഴിയുന്ന പ്രതിരോധവും, കണ്ടെത്തേണ്ട പ്രതിരോധമായ R_2 ഉൾപ്പെടുന്ന ചാലകത സെല്ലുമാണുള്ളത്. ഈ **വീറ്റ്സ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിനെ** 'O' എന്ന ഓസിലേറ്റർ (550 മുതൽ 5000 സെക്കിൾ പ്രതിസെക്കൻഡ് ആവൃത്തിയുള്ള a.c.പവർ സ്രോതസ്), P എന്ന ഡിറ്റക്ടർ (ഹെഡ്ഫോൺ അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോണിക് ഉപകരണം) എന്നിവയുമായി ഘടിപ്പിച്ച് ബ്രിഡ്ജിനെ ബാലൻസ് ചെയ്യുന്നു. അപ്പോൾ ഡിറ്റക്ടറിൽ കറന്റ് കടന്നുപോകുന്നില്ല. ഈ സാഹചര്യത്തിൽ,

$$R_2 = \frac{R_1 \; R_4}{R_3} \tag{3.19}$$

ചെലവുകുറഞ്ഞ ചാലകത മീറ്ററുകൾ നമുക്ക് ഇപ്പോൾ ലഭ്യമാണ്. അവ ഉപയോഗിച്ച് നേരിട്ട് സെല്ലിലുള്ള ലായനികളുടെ ചാലകത അല്ലെങ്കിൽ പ്രതിരോധം കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. സെല്ലിന്റെ സെൽസ്ഥിരാങ്കം, സെല്ലിലെ ലായനിയുടെ പ്രതിരോധം എന്നിവ കണ്ടെത്തിക്കഴിഞ്ഞാൽ ലായനിയുടെ ചാലകത കാണുന്നതിനുള്ള സമവാക്യമാണ്.

$$\kappa = \frac{\text{സെൽസ്ഥിരാങ്കം}}{R} = \frac{G^*}{R} \tag{3.20}$$

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് ഒരേ ലായകത്തിലുള്ള ചാലകത അവ വിഘടിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന അയോണുകളുടെ ചാർജ്, വലുപ്പം, ഗാഢത അല്ലെങ്കിൽ ഒരു പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യതിയാനത്തിൽ അവ എത്രത്തോളം എളുപ്പത്തിൽ ചലിക്കുന്നു എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ആയതിനാൽ ലായനികളുടെ ചാലകതയെ കൂടുതൽ അർഥവത്തായ അളവായ മോളാർ ചാലകത ഉപയോഗിച്ച് നിർവചിക്കാവുന്നതാണ്. ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഗ്രീക്ക് അക്ഷരമായ Λ_m (ഗ്രീക്ക് : ലാംഡാ) ഉപയോഗിച്ചാണ്.

$$\text{മോളാർ ചാലകത} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \tag{3.21}$$

മേൽപ്പറഞ്ഞിരിക്കുന്ന സമവാക്യത്തിൽ κ യെ $S\ m^{-1}$ ലും ഗാഢത 'C' യെ $mol\ m^{-3}$ ലും സൂചിപ്പിച്ചാൽ Λ_m ന്റെ യൂണിറ്റാണ് $S\ m^2\ mol^{-1}$.

ഗാഢത $(mol\ m^{-3}) = 1000(L/m^3) \times$ മൊളാരിറ്റി (mol/L), ആയതിനാൽ

$$\Lambda_m(S\ m^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (S\ m^{-1})}{1000\ L\ m^{-3} \times \text{മൊളാരിറ്റി}\ (mol\ L^{-1})}$$

κ യുടെ യൂണിറ്റായി $S\ m^{-1}$, ഗാഢതയുടെ യൂണിറ്റായി $mol\ cm^{-3}$ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ചാൽ Λ_m ന്റെ യൂണിറ്റ് $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ആയിരിക്കും. ഇതിനാസ്പദമായ സമവാക്യം

$$\Lambda_m(S\ cm^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (S\ cm^{-1}) \times 1000\ (cm^3/L)}{\text{മൊളാരിറ്റി}\ (mol/L)}$$

രണ്ടുതരം യൂണിറ്റുകളും രസതന്ത്ര പുസ്തകങ്ങളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നുണ്ട് അവ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം

$1\ S\ m^2 mol^{-1} = 10^4\ S\ cm^2 mol^{-1}$ അല്ലെങ്കിൽ

$1\ S\ cm^2 mol^{-1} = 10^{-4}\ S\ m^2 mol^{-1}$.

ഒരു ചാലകത സെല്ലിൽ നിറച്ചിരിക്കുന്ന 0.1 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ പ്രതിരോധമാണ് 100Ω . ഇതേ സെല്ലിൽ 0.02 mol L^{1} KCl ലായനി നിറച്ചാലുള്ള പ്രതിരോധം 520Ω ആണെങ്കിൽ 0.02 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവ കാണുക. 0.1 mol L^{-1} KCl ലായനിയുടെ ചാലകത 1.29 S/m ആണ്.

ഉദാഹരണം 3.4

ഉത്തരം

സെൽസ്ഥിരാങ്കം കാണുന്നതിനുള്ള സമവാക്യം,

സെൽസ്ഥിരാങ്കം, G^* = ചാലകത × പ്രതിരോധം

$= 1.29\ S/m \times 100\ \Omega = 129\ m^{1} = 1.29\ cm^{1}$

0.02 mol L^{1} KCl ലായനിയുടെ ചാലകത

$$= \frac{\text{സെൽസ്ഥിരാങ്കം}}{\text{പ്രതിരോധം}} = \frac{G^*}{R} = \frac{129\ m^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248\ S\ m^{-1}$$

ഗാഢത $= 0.02\ mol\ L^{1}$

$= 1000 \times 0.02\ mol\ m^{-3} = 20\ mol\ m^{-3}$

മോളാർ ചാലകത $= \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

$$= \frac{248 \times 10^{3}\ S\ m^{1}}{20\ mol\ m^{-3}} = 124 \times 10^{4}\ S\ m^2 mol^{1}$$

മറ്റൊരു മാർഗം, $\kappa = \frac{1.29\ cm^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248 \times 10^{2}\ S\ cm^{1}$

$\Lambda_m = \kappa \times 1000\ cm^3\ L^{-1}\ molarity^{-1}$

$$= \frac{0.248 \times 10^{2}\ S\ cm^{1} \times 1000\ cm^3\ L^{1}}{0.02\ mol\ L^{-1}}$$

$= 124\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

1 cm വ്യാസവും, 50 cm നീളവുമുള്ള സ്തംഭരൂപത്തിലുള്ള 0.05 mol L^{-1} NaOH ലായനിയുടെ പ്രതിരോധമാണ് 5.55 × 10^3 ohm. ഇതിന്റെ റെസിസ്റ്റിവിറ്റി, ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവ കണക്കാക്കുക.

ഉദാഹരണം 3.5

ഉത്തരം

$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2\ cm^2 = 0.785\ cm^2 = 0.785 \times 10^{-4}\ m^2$

$l = 50\ cm = 0.5\ m$

$R = \frac{\rho l}{A}$ അല്ലെങ്കിൽ

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785\ cm^2}{50\ cm} = 87.135\ \Omega\ cm$$

ചാലകത $= \kappa = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{87.135}\right)\ S\ cm^{-1}$

$= 0.01148\ S\ cm^{-1}$

മോളാർ ചാലകത, $\Lambda_m = \dfrac{\kappa \times 1000}{c}\ \text{cm}^3\ \text{L}^{-1}$

$$= \frac{0.01148\ \text{S cm}^{\ 1} \times 1000\ \text{cm}^3\ \text{L}^{\ 1}}{0.05\ \text{mol L}^{\ 1}}$$

$$= 229.6\ \text{S cm}^2\ \text{mol}^{\ 1}$$

വ്യത്യസ്ത അളവുകളുടെ മൂല്യം 'cm' ന് പകരം 'm' ൽ കണ്ടുപിടിക്കണമെങ്കിൽ

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

$$= \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785 \times 10^{\ 4}\ \text{m}^2}{0.5\ \text{m}} = 87.135 \times 10^{\ 2}\ \Omega\ \text{m}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135\ \Omega\ \text{m}} = 1.148\ \text{S m}^{\ 1}$$

അതുകൊണ്ട്, $\Lambda_m = \dfrac{\kappa}{c} = \dfrac{1.148\ \text{S m}^{-1}}{50\ \text{mol m}^{\ 3}} = 229.6 \times 10^{-4}\ \text{S m}^2\ \text{mol}^{-1}$.

3.4.2 ഗാഢതയ്ക്കനുസരിച്ച് ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവയിലുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം

ചാലകതയ്ക്കും മോളാർ ചാലകതയ്ക്കും ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ ഗാഢതയ്ക്കനുസരിച്ച് മാറ്റമുണ്ടാകുന്നു. ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കും വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കും ചാലകത കുറയുന്നു. ഇതിനുകാരണം നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ ലായനിയിലെ യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തത്തിലുള്ള വൈദ്യുത വാഹികളായ അയോണുകളുടെ എണ്ണം കുറയുന്നതാണ്. യൂണിറ്റ് അകലത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന യൂണിറ്റ് ഛേദതല പരപ്പളവുള്ള രണ്ട് പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന നിശ്ചിത ഗാഢതയുള്ള യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തം ലായനിയുടെ ചാലകതയെയാണ് ചാലകത എന്നു പറയുന്നത്. അതായത്:

$G = \dfrac{\kappa A}{l} = \kappa$ (ഇവിടെ A , l എന്നിവയ്ക്ക് m, cm എന്ന അനുയോജ്യമായ യൂണിറ്റുകളിലുള്ള മൂല്യം '1' ആണെന്നു കരുതുക.)

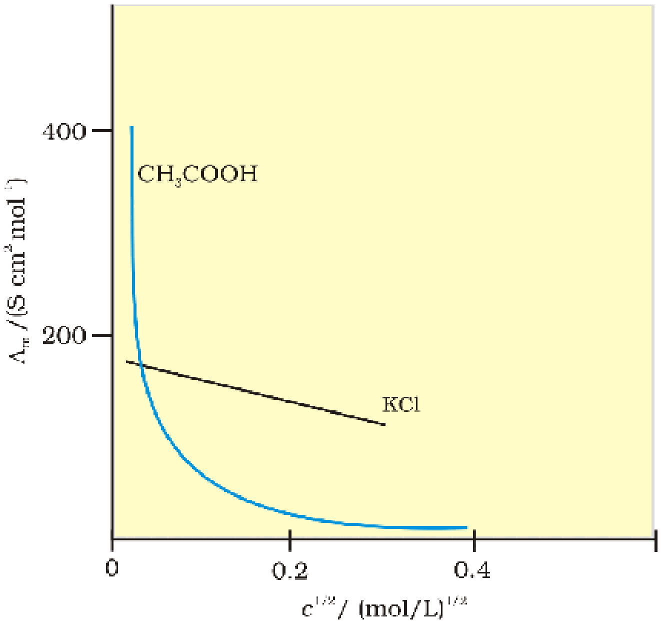
യൂണിറ്റ് അകലത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന യൂണിറ്റ് ഛേദതല പരപ്പളവുള്ള രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ ' V ' വ്യാപ്തം ലായനിയുടെ ചാലകതയാണ് ആ ലായനിയുടെ **മോളാർ ചാലകത** ആയതിനാൽ,

$$\Lambda_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

ഇവിടെ $l = 1$ ഉം $A = V$ (1 മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ വ്യാപ്തം ആയാൽ)

$$\Lambda_m = \kappa V \tag{3.22}$$

ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് മോളാർ ചാലകത മൂല്യം വർധിക്കുന്നു. ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ലായനിയുടെ വ്യാപ്തം ' V ' യിലുള്ള വർധനവ് മൂലമാണിത് സംഭവിക്കുന്നത്. നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ (ഗാഢത കുറയ്ക്കുമ്പോൾ) κ (കാപ്പ) യുടെ മൂല്യത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവിനേക്കാൾ അധികമായി ലായനിയുടെ വ്യാപ്തത്തിൽ ഉണ്ടാകുന്ന വർധനവ് ഈ മൂല്യത്തെ കൂടുതൽ സ്വാധീനിക്കുന്നതാണ് കാരണം. ഒരു നിശ്ചിത ഗാഢതയിൽ Λ_m എന്നു പറയുന്നത് യൂണിറ്റ് അകലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതും, ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ ലായനിയെ ഉൾക്കൊള്ളാൻ തക്ക



ചിത്രം 3.6 : ജലീയ ലായനിയിൽ അസറ്റിക് ആസിഡ് (വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്) പൊട്ടാസ്യം ക്ലോറൈഡ് (വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്) എന്നിവയുടെ മോളാർ ചാലകത, c½ എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ്.

വണ്ണം ഛേദതല പരപ്പളവുമുള്ളതുമായ രണ്ട് ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ലായനിയുടെ ചാലകതയാണ്. ഗാഢത പൂജ്യത്തിലേക്ക് എത്തുമ്പോഴുള്ള മോളാർ ചാലകതയെ **നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത** എന്നുപറയുന്നു. ഇതിനെ Λ^0_m എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. വീര്യം കൂടിയതും വീര്യം കുറഞ്ഞതുമായ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് ഗാഢതയ്ക്ക് അനുസരിച്ച് Λ_m വ്യതിയാനം വ്യത്യസ്ത രീതിയിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. (ചിത്രം 3.6).

വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ (Strong electrolytes)

വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് നേർപ്പിക്കലിനനുസരിച്ച് Λ_m നേരിയ തോതിൽ വർധിക്കുന്നു. ഇതിനെ ചുവടെ ചേർക്കുന്ന സമവാക്യപ്രകാരം സൂചിപ്പിക്കാം.

$$\Lambda_m = \Lambda^{\circ}_m - A\,c^{1/2} \qquad (3.23)$$

Λ_m, c ½ എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് നേർവരയായിരിക്കും. അതിനെ Λ_m അക്ഷത്തിൽ കൂട്ടിമുട്ടിക്കുമ്പോൾ ഇന്റർസെപ്റ്റിൽ നിന്നും Λ^0_m മൂല്യം കണ്ടെത്താം. നേർവരയുടെ ചരിവ് 'A' യ്ക്ക് തുല്യമായിരിക്കും. ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ലായകത്തിന്റെ 'A' എന്ന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ മൂല്യം ഏതു തരം ഇലക്ട്രോലൈറ്റാണ് അതിൽ ലയിച്ചിരിക്കുന്നത് എന്നതിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതായത് ലായനിയിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് വിഘടിച്ച് ഉണ്ടാകുന്ന കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും ചാർജിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അതിനാൽ NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$ എന്നിവ യഥാക്രമം 1-1, 2-1, 2-2 ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഒരേതരത്തിലുള്ള എല്ലാ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്കും 'A' മൂല്യം തുല്യമായിരിക്കും.

ഉദാഹരണം 3.6

വ്യത്യസ്ത ഗാഢതയിലുള്ള KCl ലായനികളുടെ 298 K ലെ മോളാർ ചാലകത മൂല്യങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

c/mol L^{-1}	Λ_m/S cm^2 mol^{-1}
0.000198	148.61
0.000309	148.29
0.000521	147.81
0.000989	147.09

Λ_m, c ½ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് വരയ്ക്കുന്ന ഗ്രാഫ് നേർരേഖയായിരിക്കുമെന്ന് തെളിയിക്കുക. KCl ന്റെ Λ^0_m, A മൂല്യങ്ങൾ കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

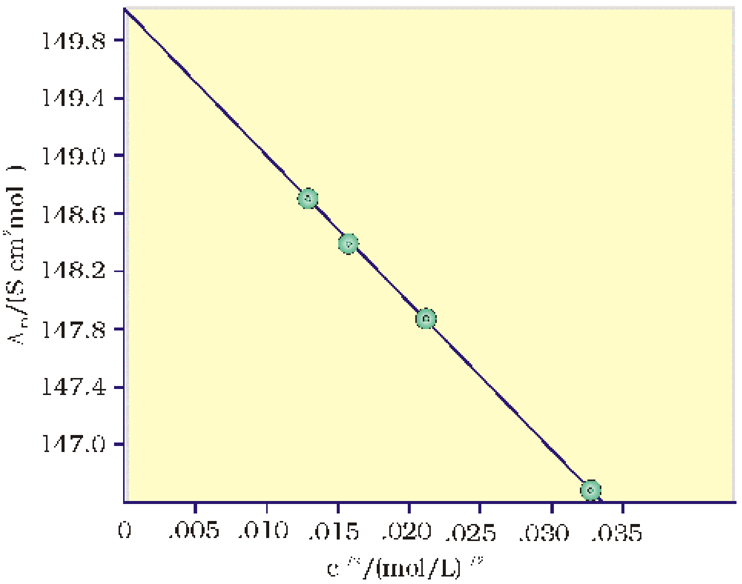
ഗാഢതയുടെ വർഗമൂലം കണ്ടുപിടിക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന മൂല്യങ്ങളാണ്

c$^{1/2}$/(mol L^{-1})$^{1/2}$	Λ_m/S cm^{2}mol^{-1}
0.01407	148.61
0.01758	148.29
0.02283	147.81
0.03145	147.09

Λ_m (y അക്ഷം) , $c^{½}$ (x അക്ഷം) എന്നിവയ്ക്കിടയിലുള്ള ഗ്രാഫാണ് ചിത്രം 3.7 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഇതിൽ നിന്ന് ഗ്രാഫ് നേർരേഖയാണെന്ന് മനസ്സിലാക്കാം. രേഖയെ y അക്ഷത്തിൽ കൂട്ടിമുട്ടിച്ചാൽ ($c^{½}=0$), Λ^0_m കണക്കാക്കാം.

$$\Lambda^\circ_m = 150.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ and}$$

$$A = -\text{ ചരിവ് } = 87.46 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}/(\text{mol/L}^{-1})^{1/2}.$$



ചിത്രം *3.7:* $C^{½}$ ആനുപാതികമായി Λ_m -നുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം

വീര്യം കൂടിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m മൂല്യങ്ങൾ പരിശോധിച്ചതിൽ നിന്നും ചില അനുക്രമങ്ങൾ കോൾറാഷിന് മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചു. ചില അയോണുകളുടെ 298 K-താപനിലയിലുള്ള നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 3.4 ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. X ഏതായാലും NaX, KX എന്നീ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m വ്യതിയാനം ഏകദേശം സ്ഥിരമായിരിക്കുമെന്ന് അദ്ദേഹം കണ്ടെത്തി. ഉദാഹരണത്തിന് 298 K -ൽ

$$\Lambda^\circ_{m(KCl)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \Lambda^\circ_{m(KBr)} - \Lambda^\circ_{m(NaBr)}$$

$$= \Lambda^\circ_{m(KI)} - \Lambda^\circ_{m(NaI)} = 23.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

അതുപോലെ,

$$\Lambda^\circ_{m(NaBr)} - \Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \Lambda^\circ_{m(KBr)} - \Lambda^\circ_{m(KCl)} = 1.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

മേൽപ്പറഞ്ഞ നിരീക്ഷണങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ **കോൾറാഷിന്റെ അയോൺ സ്വതന്ത്ര ചലന നിയമം** ആവിഷ്കരിച്ചു. ഈ നിയമം പ്രസ്താവിക്കുന്നതെന്തെന്നാൽ, ഒരു ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ നിയന്ത്രിത മോളാർചാലകത എന്നത് അതിലെ കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകതയുടെ ആകെ തുകയായിരിക്കും. അതായത് $\lambda^\circ_{Na^+}$, $\lambda^\circ_{Cl^-}$ എന്നിവ യഥാക്രമം സോഡിയം അയോണിന്റെയും ക്ലോറൈഡ് അയോണിന്റെയും നിയന്ത്രിത മോളാർചാലകതകളാണെങ്കിൽ, സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത,

$$\Lambda^\circ_{m(NaCl)} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} \qquad (3.24)$$

സാമാന്യവൽക്കരിച്ചാൽ,

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0 \quad (3.25)$$

ഇവിടെ λ_+^0, λ_-^0 എന്നിവ യഥാക്രമം കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകതകളും ν_+, ν_- എന്നിവ ഒരു ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് തന്മാത്രായൂണിറ്റ് വിയോജിച്ചുണ്ടാകുന്ന കാറ്റയോണുകളുടെയും ആനയോണുകളുടെയും എണ്ണവുമാണ്. ചില കാറ്റയോണുകളുടെയും ആനയോണുകളുടെയും 298 K നിലുള്ള λ^0 മൂല്യങ്ങൾ പട്ടിക 3.4 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 3.4 298 K- നിൽ ചില അയോണുകളുടെ ജലത്തിലുള്ള നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകതാമൂല്യങ്ങൾ

അയോൺ	$\lambda^0/(S\ cm^2 mol^{-1})$	അയോൺ	$\lambda^0/(S\ cm^2 mol^{-1})$
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ca^{2+}	119.0	CH_3COO^-	40.9
Mg^{2+}	106.0	SO_4^{2-}	160.0

വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ (Weak electrolyte)

അസറ്റിക് ആസിഡ് പോലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് ഉയർന്ന ഗാഢതയിൽ വിഘടനതോത് വളരെ കുറവാണ്. ഇങ്ങനെയുള്ള ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് നേർപ്പിക്കലിനനുസരിച്ച് വിയോജനത്തോത് (degree of dissociation) കൂടുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് അടങ്ങിയ ലായനിയുടെ വ്യാപ്തത്തിൽ അയോണുകളുടെ എണ്ണം വർധിക്കുന്നു. വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളെ നേർപ്പിക്കുന്തോറും Λ_m (കുത്തനെ) വർധിക്കുന്നു. താഴ്ന്നഗാഢതയിൽ വർധന കൂടുതലാണ്; അതുകൊണ്ട് Λ_m പൂജ്യം ഗാഢതയിലേക്ക് കൂട്ടിമുട്ടിച്ച് Λ^0_m മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കാൻ സാധിക്കാതെ വരുന്നു. അനന്തമായി നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ (C പൂജ്യം) ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് പൂർണമായും വേർപിരിയുന്നു ($\alpha = 1$). പക്ഷേ വളരെ കുറഞ്ഞ അത്തരം ഗാഢതയിൽ ലായനിയുടെ ചാലകത വളരെ കുറയുകയും കൃത്യമായി കണക്കാക്കാൻ കഴിയാതെവരികയും ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെയുള്ള സാഹചര്യങ്ങളിൽ വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^0_m കണ്ടുപിടിക്കാൻ കോൾറാഷ് നിയമം ഉപയോഗിക്കുന്നു (ഉദാ. 3.8). വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ c ഗാഢതയിലുള്ള വിയോജനത്തോത് 'α', എന്നത് c ഗാഢതയിലെ മോളാർ ചാലകത Λ_m, ഉം നിയന്ത്രിത മോളാർ ചാലകത Λ^0_m ഉം തമ്മിലുള്ള അംശബന്ധമായിരിക്കും.

അതായത് $$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ} \quad (3.26)$$

പതിനൊന്നാം ക്ലാസിലെ 7-ാം യൂണിറ്റിൽ മനസ്സിലാക്കിയതു പ്രകാരം അസറ്റിക് ആസിഡ് പോലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ വിഘടന സ്ഥിരാങ്കം, $K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$ ഇതിൽ സമവാക്യം 3.26 ലെ 'α' യുടെ മൂല്യം ചേർത്താൽ,

$$K_a = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\circ 2}\left(1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ}\right)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\circ\left(\Lambda_m^\circ - \Lambda_m\right)} \quad (3.27)$$

അതായത് Λ_m, Λ^0_m എന്നീ മൂല്യങ്ങൾ അറിയാമെങ്കിൽ 'c' ഗാഢതയിലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ വിഘടന സ്ഥിരാങ്കം നമുക്ക് കണ്ടുപിടിക്കാം.

കോൾറാഷ് നിയമത്തിന്റെ പ്രയോഗങ്ങൾ

അയോണുകളുടെ Λ^{o} മൂല്യം അറിയാമെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ Λ^{o}_{m} മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കാൻ കോൾറാഷിന്റെ നിയമം സഹായിക്കുന്നു. അസറ്റിക് ആസിഡ് പോലുള്ള വീര്യം കുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ c ഗാഢതയിലുള്ള Λ_{m}, Λ^{o}_{m} എന്നീ മൂല്യങ്ങൾ അറിയാമെങ്കിൽ വിയോജന സ്ഥിരാങ്കം കണ്ടെത്താനാകും.

ഉദാഹരണം 3.7 പട്ടിക 3.4 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ദത്തങ്ങളിൽ നിന്ന് $CaCl_2$, $MgSO_4$ എന്നിവയുടെ Λ^{o}_{m} കണക്കാക്കുക

ഉത്തരം കോൾറാഷ് നിയമപ്രകാരം

$$\Lambda^{o}_{m(CaCl_2)} = \lambda^{o}_{Ca^{2+}} + 2\lambda^{o}_{Cl^-} = 119.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 2(76.3)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= (119.0 + 152.6)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 271.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\Lambda^{o}_{m(MgSO_4)} = \lambda^{o}_{Mg^{2+}} + \lambda^{o}_{SO_4^{2-}} = 106.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 160.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 266\ S\ cm^2\ mol^{-1}.$$

ഉദാഹരണം 3.8 NaCl, HCl, NaAc എന്നിവയുടെ Λ^{o}_{m} യഥാക്രമം 126.4, 425.9 and 91.0 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്. HAc യുടെ Λ^{o}_{m} കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

$$\Lambda^{o}_{m(HAc)} = \lambda^{o}_{H^+} + \lambda^{o}_{Ac^-} = \lambda^{o}_{H^+} + \lambda^{o}_{Cl^-} + \lambda^{o}_{Ac^-} + \lambda^{o}_{Na^+} - \lambda^{o}_{Cl^-} - \lambda^{o}_{Na^+}$$
$$= \Lambda^{o}_{m(HCl)} + \Lambda^{o}_{m(NaAc)} - \Lambda^{o}_{m(NaCl)}$$
$$= (425.9 + 91.0 - 126.4)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$
$$= 390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}.$$

ഉദാഹരണം 3.9 0.001028 $mol\ L^{-1}$ അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ചാലകത $4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ ആണ്. അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ Λ^{o}_{m} 390.5 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ആണെങ്കിൽ ഇതിന്റെ വിയോജന സ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}}{0.001028\ mol\ L^{-1}} \times \frac{1000\ cm^3}{L} = 48.15\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda^{o}_m} = \frac{48.15\ S\ cm^2 mol^{-1}}{390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}} = 0.1233$$

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0.001028\ mol\ L^{-1} \times (0.1233)^2}{1-0.1233} = 1.78 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.7 ഒരു ലായനിയെ നേർപ്പിക്കുന്തോറും അതിന്റെ ചാലകത കുറയുന്നതെന്തുകൊണ്ടാണ്?

3.8 ജലത്തിന്റെ Λ^{o}_{m} മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു രീതി നിർദേശിക്കുക.

3.9 0.025 $mol\ L^{-1}$ മെഥനോയിക് ആസിഡിന്റെ മോളാർ ചാലകത 46.1 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ വിയോജനത്തോതും, വിയോജനസ്ഥിരാങ്കവും കണ്ടുപിടിക്കുക. $\Lambda^{o}_{H^+} = 349.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$ ... $\Lambda^{o}HCOO^{-} = 54.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

3.5 വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളും വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണവും

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളിൽ ബാഹ്യവോൾട്ടേജ് സ്രോതസ്സുപയോഗിച്ചാണ് രാസ പ്രവർത്തനം നടത്തുന്നത്. വൈദ്യുത രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് ലാബോറട്ടറികളിലും രാസവ്യവസായങ്ങളിലും വലിയ പ്രാധാന്യമാണുള്ളത്. ജലീയ കോപ്പർസൾഫേറ്റ് ലായനിയിൽ രണ്ട് കോപ്പർ ലോഹ നാടകൾ മുക്കി വച്ച് ലളിതമായ ഒരു വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണസെൽ നിർമ്മിക്കാനാകും. ഈ ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ DC വോൾട്ടേജ് പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ കാഥോഡിൽ (നെഗറ്റീവ് ചാർജ്ജ്) Cu^{2+} അയോണുകൾ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുകയും, താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രാസപ്രക്രിയ അനുസരിച്ച് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu\ (s) \qquad (3.28)$$

ആനോഡിൽ കോപ്പർ ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് Cu^{2+} അയോണുകളായി മാറുന്നു.

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(s) + 2e^- \qquad (3.29)$$

ആനോഡിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് ലയിക്കുന്ന കോപ്പർ കാഥോഡിൽ നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതാണ് അശുദ്ധകോപ്പറിനെ ശുദ്ധകോപ്പറായി മാറ്റുന്ന വ്യവസായിക പ്രക്രിയയുടെ അടിസ്ഥാനം. ഇവിടെ അശുദ്ധ കോപ്പറിനെ ആനോഡാക്കി മാറ്റുന്നു. വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുമ്പോൾ ആനോഡിലെ കോപ്പർ ലയിക്കുകയും കാഥോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. Na, Mg, Al, തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങൾ വൻതോതിൽ നിർമ്മിക്കുന്നത് അവയുടെ കാറ്റയോണുകളെ വൈദ്യുത രാസ നിരോക്സീകരണം നടത്തിയാണ്. ഇവയ്ക്ക് അനുയോജ്യമായ രാസ നിരോക്സീകാരികൾ ലഭ്യമല്ല. ഉദാഹരണമായി സോഡിയം, മഗ്നീഷ്യം തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളെ അവയുടെ ഉരുകിയ ക്ലോറൈഡുകളുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടത്തിയാണ് നിർമ്മിക്കുന്നത്. അതുപോലെ ക്രയോലൈറ്റിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ അലുമിനിയം ഓക്സൈഡിനെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടത്തിയാണ് അലുമിനിയം നിർമ്മിക്കുന്നത്. (യൂണിറ്റ് 6 ക്ലാസ് XII).

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന്റെ പാരിമാണിക വശങ്ങൾ (Quantitative Aspects)

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന്റെ പാരിമാണിക വശങ്ങളെക്കുറിച്ച് ആദ്യമായി വിശദീകരിച്ചത് മൈക്കൽ ഫാരഡേയാണ്. മുകളിൽ വിവരിച്ചപ്രക്രിയകളിൽ നിന്ന് ഫാരഡെ നിയമങ്ങൾ മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയും.

ഫാരഡെയുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ നിയമങ്ങൾ

ലായനികളിലും ഉരുകിയ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളിലും നടത്തിയ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ കണ്ടെത്തിയ നിരീക്ഷണങ്ങൾ ഫാരഡെ 1833 - 34 കാലഘട്ടത്തിൽ രണ്ട് വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ നിയമങ്ങളായി പ്രസിദ്ധപ്പെടുത്തുകയുണ്ടായി.

(i) *ഒന്നാം നിയമം :–* വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടക്കുമ്പോൾ ഏതൊരു ഇലക്ട്രോഡിലും നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന/ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന പദാർഥത്തിന്റെ അളവ് ഇലക്ട്രോലൈറ്റിൽ കൂടി കടന്നുപോയ വൈദ്യുതിയുടെ പരിമാണത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.

(ii) *രണ്ടാം നിയമം :–* തുല്യ അളവ് വൈദ്യുതി വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ ലായനികളിൽ കൂടി കടന്നുപോകുമ്പോൾ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന പദാർഥത്തിന്റെ മാസ്സുകൾ അവയുടെ രാസതുല്യാങ്ക ഭാരങ്ങൾക്ക് (chemical equivalent weights) ആനുപാതികമായിരിക്കും. (രാസതുല്യാങ്ക ഭാരങ്ങൾ = ലോഹത്തിന്റെ അറ്റോമിക ഭാരം ÷ കാറ്റയോണിനെ നിരോക്സീകരിക്കാനാവശ്യമായ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം.)

ഫാരഡെ നിയമങ്ങൾ ആവിഷ്കരിക്കപ്പെട്ട കാലഘട്ടത്തിൽ സ്ഥിരവൈദ്യുത സ്രോതസ്സുകൾ ലഭ്യമായിരുന്നില്ല. കടന്നു പോകുന്ന വൈദ്യുതിയുടെ അളവ് കണ്ടുപിടിക്കാൻ

കുളോമീറ്റർ ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു. വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുമ്പോൾ കുളോമീറ്റർ സെല്ലുകളിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന (കോപ്പർ/ സിൽവർ) ലോഹത്തിന്റെ അളവ് കണക്കാക്കുകയാണ് ചെയ്തിരുന്നത്. കുളോമീറ്ററുകൾക്ക് പകരം സ്ഥിര വൈദ്യുത (I)സ്രോതസ്സുകളാണ് ഇപ്പോൾ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നത്. സെല്ലിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്ന വൈദ്യുതിയുടെ അളവ്.

$$Q = It$$

'I' ആമ്പിയറിലും 't' സെക്കന്റിലും 'Q' കുളോമിലും പ്രസ്താവിക്കപ്പെടുന്നു. ഓക്സീകരണത്തിന് അല്ലെങ്കിൽ നിരോക്സീകരണത്തിന് ആവശ്യമായ വൈദ്യുത വൈദ്യുതിയുടെ അളവ് ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ രാസസമീകരണമിതിയെ (stoichiometry) ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനം നിരീക്ഷിക്കുക.

$$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s) \qquad (3.30)$$

ഇവിടെ ഒരു മോൾ സിൽവർ അയോണിന്റെ നിരോക്സീകണത്തിന് ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോൺ ആവശ്യമായി വരുന്നു.

ഒരു ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചാർജ് = 1.6021×10^{-19}C.

ഒരു മോൾ ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചാർജ് = $N_A \times 1.6021 \times 10^{-19}$C

$= 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19}\ C$

$= 96487\ C\ mol^{-1}$

ഇത്രയും അളവ് വൈദ്യുത ചാർജിനെ ഫാരഡേ എന്നു വിളിക്കുകയും 'F' എന്ന ചിഹ്നത്താൽ സൂചിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

ഗണിതക്രിയ എളുപ്പമാക്കാൻ $1F = 96500\ C\ mol^{-1}$ എന്ന് ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. ചുവടെകൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ പരിഗണിക്കുക.

$$Mg^{2+}(l) + 2e^{-} \longrightarrow Mg(s) \qquad (3.31)$$

$$Al^{3+}(l) + 3e^{-} \longrightarrow Al(s) \qquad (3.32)$$

ഒരു മോൾ Mg^{2+} ന്, 2 മോൾ ഇലക്ട്രോണുകളും (2F), ഒരു മോൾ Al^{3+} ന് 3 മോൾ ഇലക്ട്രോണുകളും (3F) വേണ്ടിവരുന്നു എന്ന് മനസ്സിലാക്കാം. സെല്ലുകളിൽ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം നടക്കുമ്പോൾ കടന്നുപോകുന്ന വൈദ്യുത ചാർജിന്റെ അളവ് ആമ്പിയറിലുള്ള വൈദ്യുതപ്രവാഹത്തിന്റെയും സെക്കന്റിലുള്ള സമയത്തിന്റെയും ഗുണനഫലത്തിന് തുല്യമാണ്. ലോഹങ്ങളുടെ വ്യാവസായിക നിർമ്മാണത്തിൽ 50,000 ആമ്പിയറിനു മുകളിലുള്ള വൈദ്യുതി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. അതായത് ഒരു സെക്കന്റിൽ

ഉദാഹരണം 3.10

$CuSO_4$ ലായനിയിലൂടെ 10 മിനിട്ട് സമയത്തേക്ക് 1.5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി കടത്തിവിട്ട് വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം നടത്തുമ്പോൾ കാഥോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന കോപ്പറിന്റെ മാസ് കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$t = 600$ s ചാർജ് = കറന്റ് × സമയം $= 1.5\ A \times 600\ s = 900\ C$

സെല്ലിലെ പ്രവർത്തനമാണ്,

$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} = Cu(s)$

1 മോൾ(63 g) കോപ്പർ നിക്ഷേപിക്കാൻ 2F or 2 × 96487 C ആവശ്യമാണ്

അങ്ങനെയാണെങ്കിൽ 900 C കടന്നു പോകുമ്പോൾ

നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന കോപ്പറിന്റെ അളവ്

$= (63\ g\ mol^{-1} \times 900\ C)/(2 \times 96487\ C\ mol^{-1}) = 0.2938\ g.$

3.5.1 വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ

ഏകദേശം 0.518 F.

വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ അതിനുവിധേയമാകുന്ന വസ്തുവിന്റെ സ്വഭാവത്തെയും ഉപയോഗിച്ച ഇലക്ട്രോഡിനെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. പ്ലാറ്റിനം, സ്വർണ്ണം തുടങ്ങിയ അലസ ഇലക്ട്രോഡുകൾ പ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കാതെ തന്നെ ഇലക്ട്രോൺ സ്രോതസ്സുകൾ/ സിങ്കുകൾ ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. എന്നാൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിനു വിധേയമാകുന്ന ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചാൽ അവ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ പങ്കെടുത്ത് വ്യത്യസ്ത തരം ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ സെല്ലിലെ ഓക്സീകാരികൾ, നിരോക്സീകാരികൾ അവയുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

ചില വൈദ്യുത രാസ പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാൻ സാധ്യതയുള്ളതാണെങ്കിലും രാസ പ്രക്രിയാവേഗം വളരെ കുറവായതിനാൽ അവ നടക്കണമെങ്കിൽ അധികപൊട്ടൻഷ്യൽ (over potential) പ്രയോഗിക്കേണ്ടി വരുന്നതുമൂലം ഇത്തരം പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടത്താൻ പ്രയാസം കൂടുതലായിരിക്കും.

ഉദാഹരണമായി, ഉരുകിയ NaCl ന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ സോഡിയം ലോഹവും Cl_2 വാതകവുമാണ്. പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു. ഇവിടെ Na^+,Cl^- എന്നീ അയോണുകൾ മാത്രമാണുള്ളത്.

കാഥോഡ് : $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ (നിരോക്സീകരണം)

ആനോഡ് : $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ (ഓക്സീകരണം)

എന്നാൽ ജലീയ സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ NaOH, Cl_2 , H_2 എന്നിവയാണ്. ഇവിടെ Na^+, Cl^- അയോണുകൾക്ക് പുറമെ H^+ , OH^- അയോണുകളും, ലായകതന്മാത്രകളായ, H_2O എന്നിവയും ഉണ്ട്.

കാഥോഡിൽ താഴെപ്പറയുന്ന നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാവുന്നതാണ്

$$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s) \qquad E^{\ominus}_{(cathode)} = -2.71 \text{ V}$$

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad E^{\ominus}_{(cathode)} = 0.00 \text{ V}$$

ഇവിടെ $E^{\ominus}$ മൂല്യം കൂടുതലുള്ള പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നു. അതിനാൽ കാഥോഡിൽ സംഭവിക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad (3.33)$$

എന്നാൽ H^+ (aq) ഉണ്ടാകുന്നത് ജലീയ വിഘടനം വഴിയാണ്

$$H_2O (l) \rightarrow H^+ (aq) + OH^- (aq) \qquad (3.34)$$

അതിനാൽ കാഥോഡിലെ പ്രവർത്തനം (3.33), (3.34) എന്നിവയുടെ ആകെത്തുകയാണ്

$$H_2O (l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + OH^- \qquad (3.35)$$

ആനോഡിൽ നടക്കാവുന്ന ഓക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളാണ് ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളത്.

$$Cl^- (aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 (g) + e^- \qquad E^{\ominus}_{(cathode)} = 1.36 \text{ V} \qquad (3.36)$$

$$2H_2O (l) \rightarrow O_2 (g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^{\ominus}_{(cathode)} = 1.23 \text{ V} \qquad (3.37)$$

ആനോഡിൽ കുറഞ്ഞ $E^{\ominus}$ മൂല്യമുള്ള പ്രവർത്തനമാണ് സാധ്യമാകുന്നത്. അതിനാൽ Cl^-(aq) -നെ അപേക്ഷിച്ച് ജലം ഓക്സീകരിക്കപ്പെടണം. എന്നാൽ ഓക്സിജന്റെ

അധികപൊട്ടൻഷ്യൽ കാരണം പ്രവർത്തനം (3.36) സംഭവിക്കുന്നു. പ്രവർത്തനങ്ങളെ താഴെപ്പറയുംവിധം എഴുതാം.

$$NaCl\,(aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

കാഥോഡ്: $H_2O(l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^-(aq)$

ആനോഡ്: $Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2(g) + e^-$

ആകെ പ്രവർത്തനം : $NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$

ഗാഢതാ സ്വാധീനം കൂടി പരിഗണിച്ചാൽ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലിനു പകരം നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യമനുസരിച്ചുള്ള (3.8) പൊട്ടൻഷ്യലാണ് ഉപയോഗിക്കേണ്ടത്. സൾഫ്യൂരിക്കാസിഡിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിൽ ആനോഡിൽ ചുവടെ ചേർക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കാൻ സാധ്യതയുണ്ട്.

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \quad E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = +1.23\ V \quad (3.38)$$

$$2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \quad E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = 1.96\ V \quad (3.39)$$

നേർപ്പിച്ച സൾഫ്യൂരിക്കാസിഡിൽ പ്രവർത്തനം (3.38) നടക്കുമ്പോൾ ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക്കാസിഡിൽ പ്രവർത്തനം (3.39) ആണ് നടക്കുന്നത്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.10 രണ്ടു മണിക്കൂർ സമയത്തേക്ക് ഒരു ലോഹക്കമ്പിയിൽകൂടി 0.5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി കടന്നുപോകുകയാണെങ്കിൽ എത്ര ഇലക്ട്രോണുകൾ ആ കമ്പിയിൽ കൂടി കടന്നു പോയിട്ടുണ്ടാകും?

3.11 വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ഫലമായി വേർതിരിച്ചെടുക്കാവുന്ന ലോഹങ്ങളുടെ പട്ടിക നിർദേശിക്കുക.

3.12 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

ഒരു മോൾ $Cr_2O_7^{2-}$ നെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ ആവശ്യമായ വൈദ്യുതചാർജ് കൂളോമിൽ കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.6 ബാറ്ററികൾ (Batteries)

ഒന്നിൽ കൂടുതൽ സെല്ലുകളുടെ ശ്രേണീ സംവിധാനമാണ് ബാറ്ററി. ഒരു ബാറ്ററി അല്ലെങ്കിൽ സെൽ അടിസ്ഥാനപരമായി ഗാൽവനിക് സെല്ലാണ്. ഇവിടെ റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനം നടന്ന് രാസോർജം വൈദ്യുതോർജമായി മാറ്റപ്പെടുന്നു. പ്രായോഗികാവശ്യങ്ങൾക്ക് ഉപയോഗിക്കുന്ന ബാറ്ററികൾ ലളിതവും ഒതുക്കമുള്ളതും ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ വോൾട്ടേജ് വ്യതിയാനം പ്രകടിപ്പിക്കാത്തതുമായിരിക്കണം. ബാറ്ററികളെ പ്രധാനമായും രണ്ടായി വർഗീകരിക്കാം.

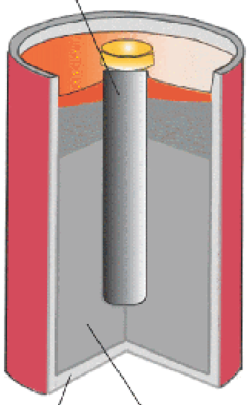
3.6.1 പ്രൈമറി ബാറ്ററികൾ

പ്രൈമറി ബാറ്ററികളിൽ പ്രവർത്തനം ഒരു ദിശയിൽ മാത്രമേ നടക്കുന്നുള്ളൂ. ഒരു കാലയളവിനുശേഷം വൈദ്യുതോർജം നിലച്ച് ഉപയോഗശൂന്യമാകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവയെ വീണ്ടും ഉപയോഗയോഗ്യമാക്കുവാൻ സാധിക്കില്ല. ഏറ്റവും പരിചിതമായ പ്രൈമറി സെൽ ആണ് ഡ്രൈസെൽ (ലെക്ലാൻഷേ സെൽ). ഇവ ട്രാൻസിസ്റ്ററുകൾ, ക്ലോക്കുകൾ എന്നിവയിലാണ് സാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഡ്രൈസെല്ലിൽ സിങ്ക് പാത്രം ആനോഡായും പൊടിച്ച മാംഗനീസ് ഡയോക്സൈഡിന്റെയും കാർബണിന്റെയും മിശ്രിതത്തിനാൽ ചുറ്റപ്പെട്ട ഗ്രാഫൈറ്റ് ദണ്ഡ് കാഥോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. (ചിത്രം 3.8) ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിലുള്ള ഭാഗം അമോണിയം ക്ലോറൈഡിന്റെയും (NH_4Cl) സിങ്ക് ക്ലോറൈഡിന്റെയും ($ZnCl_2$) നനഞ്ഞ മിശ്രിതം കൊണ്ട് നിറ

ച്ചിരിക്കുന്നു. സെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ സങ്കീർണ്ണമാണ്. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളെ എഴുതാം.

ആനോഡ്: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$

കാഥോഡ്: $MnO_2 + NH_4^+ + e \longrightarrow MnO(OH) + NH_3$



ചിത്രം 3.8 ഡ്രൈസെല്ലിന്റെ ഘടന

കാഥോഡിൽ മാംഗനീസ് +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ നിന്ന് +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേക്ക് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനത്തിലുണ്ടാകുന്ന അമോണിയ, Zn^{2+} അയോണുകളുമായി ചേർന്ന് $[Zn(NH_3)_4]^{2-}$ എന്ന കോംപ്ലക്സ് ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഏകദേശം 1.5 V ആണ്.

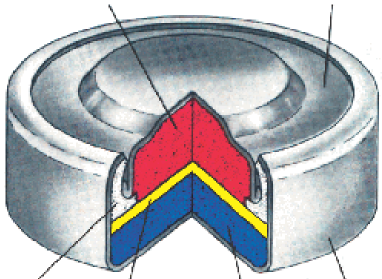
മെർക്കുറിസെൽ (ചിത്രം 3.9) ചെറിയ വൈദ്യുത ഉപകരണങ്ങളായ ശ്രവണസഹായികൾ, വാച്ചുകൾ തുടങ്ങിയവയ്ക്ക് അനുയോജ്യമാണ്. ഇതിൽ സിങ്ക്- മെർക്കുറി അമാൽഗം ആനോഡായും HgO-യുടെയും കാർബണിന്റെയും ദ്രവമിശ്രിതം കാഥോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. KOH, ZnO എന്നിവയുടെ ദ്രവമിശ്രിതം ഇലക്ട്രോലൈറ്റായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. സെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നു:

ആനോഡ് : $Zn(Hg) + 2OH^- \longrightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

കാഥോഡ് : $HgO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-$

സെല്ലിലെ ആകെ രാസ പ്രവർത്തനം,

$$Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)$$



ചിത്രം 3.9 സാധാരണ ഉപയോഗിക്കുന്ന മെർക്കുറി സെൽ സിങ്ക് നിരോക്സീകാരിയും HgO ഓക്സീകാരിയും ആണ്.

സെല്ലിന് ഏകദേശം 1.35V പൊട്ടൻഷ്യൽ ഉണ്ട്. ഈ മൂല്യം സെല്ലിന്റെ പ്രവർത്തനകാലം മുഴുവൻ സ്ഥിരമായിരിക്കും. ഈ മൂല്യത്തിന് വ്യതിയാനമുണ്ടാകാത്തതിന് കാരണം പരിണിത സെൽരാസ പ്രവർത്തനത്തിൽ ഗാഢത മാറ്റമുണ്ടാകുന്ന അയോണുകൾ ഇല്ലാത്തതിനാലാണ്.

3.6.2 സെക്കന്ററി ബാറ്ററികൾ (Secondary Batteries)

ബാറ്ററിയിൽ നിന്നുള്ള വൈദ്യുതപ്രവാഹദിശയ്ക്ക് എതിർ ദിശയിൽ വൈദ്യുതി കടത്തിവിട്ട് റീചാർജ് ചെയ്ത് ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന സെല്ലുകളാണ് സെക്കന്ററി സെല്ലുകൾ. ഒരു മികച്ച സെക്കന്ററിസെല്ലിന് നിരവധി ചാർജിംഗ് ഡിസ്ചാർജിംഗ് പരിവൃത്തിയുണ്ട്. പ്രധാനപ്പെട്ട സെക്കന്ററി സെല്ലാണ് ലെഡ് സ്റ്റോറേജ് ബാറ്ററി (ചിത്രം 3.10). മോട്ടോർവാഹനങ്ങളിലും ഇൻവെർട്ടറുകളിലും ഇവ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതിൽ ലെഡ് ആനോഡും ലെഡ് ഓക്സൈഡ് (PbO_2) കൊണ്ട് നിറച്ച ലെഡിന്റെ ഗ്രിഡ് കാഥോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. 38% സൾഫ്യൂരിക്ക് ആസിഡ് ലായനി ഇലക്ട്രോലൈറ്റായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ബാറ്ററി ഉപയോഗത്തിലിരിക്കുമ്പോഴുള്ള സെൽ പ്രവർത്തനമാണ്

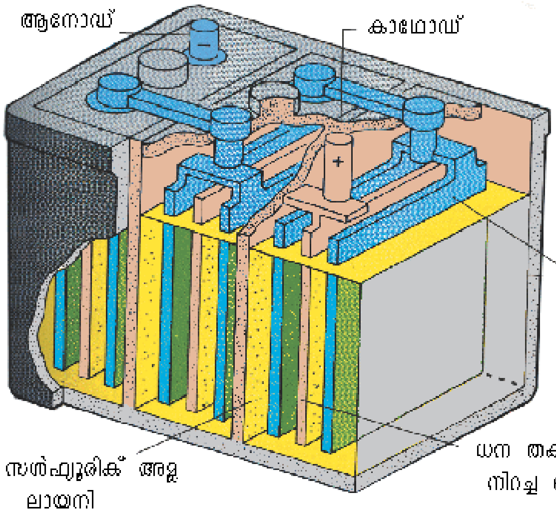
ആനോഡ്: $Pb(s) + SO_4^{2}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e$

കാഥോഡ്: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

ആനോഡ്, കാഥോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളെ സംയോജിപ്പിച്ചെഴുതിയാൽ

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

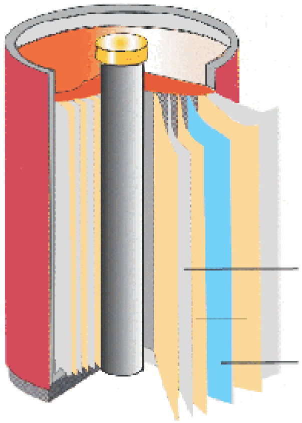
ബാറ്ററി ചാർജ് ചെയ്യുമ്പോൾ പ്രവർത്തനം എതിർ ദിശയിലാകുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി കാഥോഡിലും ആനോഡിലുമുള്ള $PbSO_4(s)$ യഥാക്രമം Pb, PbO_2 എന്നിവയായി മാറ്റപ്പെടുന്നു.



ചിത്രം 3.10- ലെഡ്സ്റ്റോറേജ് ബാറ്ററി

മറ്റൊരു പ്രധാന സെക്കന്ററിസെല്ലാണ് നിക്കൽ - കാഡ്മിയം സെൽ (ചിത്രം 3.11). ഇതിന് ലെഡ് സ്റ്റോറേജ് സെല്ലിനേക്കാൾ ആയുസ്സ് ഉണ്ടെങ്കിലും നിർമാണച്ചെലവ് കൂടുതലാണ്. ഇതിന്റെ പ്രവർത്തനത്തെക്കുറിച്ചോ ഡിസ്ചാർജിംഗ് - ചാർജിംഗ് സമയങ്ങളിലെ ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങളെക്കുറിച്ചോ നാം ഇവിടെ കൂടുതലായി പരിശോധിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ ഡിസ്ചാർജിംഗ് സമയത്തെ പരിണിതരാസപ്രവർത്തനം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

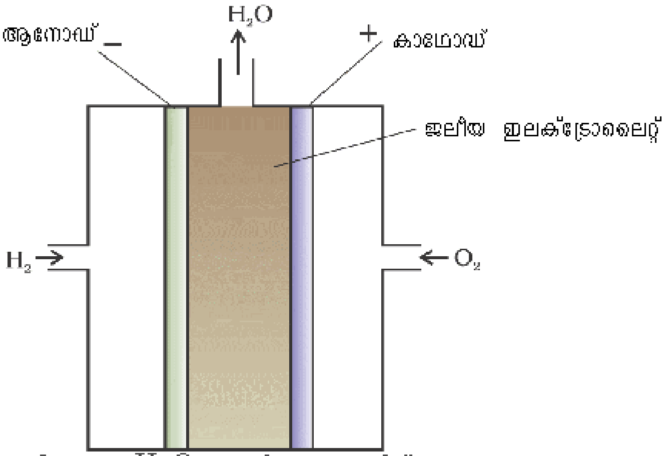
$$Cd\ (s) + 2Ni(OH)_3\ (s) \rightarrow CdO\ (s) + 2Ni(OH)_2\ (s) + H_2O\ (l)$$



ചിത്രം 3.11 - സോഡിയം അല്ലെങ്കിൽ പൊട്ടാസ്യം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ലായനിയിൽ കുതിർന്ന പാളികളാൽ വേർതിരിക്കപ്പെട്ട ജെല്ലിറോൾ ക്രമീകരണത്തിലുള്ള പുനരുപയോഗ നിക്കൽ കാഡ്മിയം സെൽ.

3.7 ഫ്യുവൽ സെല്ലുകൾ (Fuel Cells)

താപനിലയങ്ങളിൽ നിന്നുള്ള വൈദ്യുതോൽപ്പാദനം കാര്യക്ഷമമായ രീതിയിലല്ല എന്നുമാത്രമല്ല അത് പരിസ്ഥിതിമലിനീകരണത്തിനു കാരണവുമാകുന്നു. ഇത്തരം നിലയങ്ങളിൽ ഫോസിൽ ഇന്ധനങ്ങൾ (കൽക്കരി, വാതകങ്ങൾ അല്ലെങ്കിൽ എണ്ണകൾ) കത്തിച്ചുണ്ടാകുന്ന രാസോർജം ഉപയോഗിച്ച് ജലത്തിനെ ഉയർന്ന മർദത്തിലുള്ള നീരാവിയാക്കി മാറ്റി ടർബൈൻ പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാണ് വൈദ്യുതി ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കുന്നത്.



ചിത്രം 3.12: H_2, O_2 എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് വൈദ്യുതി ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്ന ഇന്ധന സെൽ (fuel cell)

ഗാൽവനിക് സെല്ലുകൾ രാസോർജത്തെ നേരിട്ട് വൈദ്യുതോർജമാക്കി മാറ്റുന്നവയാണെന്നും അവ ഊർജക്ഷമത കുടുതലുള്ളവയാണെന്നും നമുക്കറിയാം. അഭികാരകങ്ങളെ തുടർച്ചയായി ഇലക്ട്രോഡുകളിലേക്ക് നൽകാനും ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് കംപാർട്ട്മെന്റിൽ നിന്ന് ഉൽപ്പന്നങ്ങളെ തുടർച്ചയായി നീക്കം ചെയ്യാനും സാധിക്കുന്ന തരത്തിലുള്ള സെല്ലുകൾ ഇപ്പോൾ നിലവിലുണ്ട്. ഹൈഡ്രജൻ, മീതെയ്ൻ, മെതനോൾ തുടങ്ങിയ ഇന്ധനങ്ങൾ കത്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഊർജത്തെ നേരിട്ട് വൈദ്യുതോർജമാക്കിമാറ്റാൻ കഴിയുന്ന തരത്തിൽ സംവിധാനം ചെയ്തിരിക്കുന്ന **ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളാണ് ഫ്യൂവൽ സെല്ലുകൾ.**

വളരെ വിജയകരമായി ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളിൽ ഒന്നാണ് ഹൈഡ്രജൻ - ഓക്സിജൻ ഫ്യുവൽ സെൽ ചിത്രം (3.12). ഇവിടെ ഹൈഡ്രജൻ ഓക്സിജനുമായി ചേർന്ന് ജലമായി മാറുന്നു. അപ്പോളോ ബഹിരാകാശ പദ്ധതിയിൽ വൈദ്യുതി ഉൽപ്പാദനത്തിനുപയോഗിച്ചിരുന്നത് ഇത്തരം സെല്ലുകളാണ്. ഈ സെല്ലിൽ പ്രവർത്തനം നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ജലബാഷ്പത്തെ സാന്ദ്രീകരിച്ച് ബഹിരാകാശ യാത്രികർക്കാവശ്യമായ ജലമാക്കി മാറ്റുന്നു. ഇത്തരം ഫ്യുവൽസെല്ലിൽ ഗാഢസോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ലായനിയിൽ മുക്കിവെച്ചിരിക്കുന്ന സുഷിരങ്ങളുള്ള കാർബൺ ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ കൂടി ഹൈഡ്രജനും ഓക്സിജനും കടത്തിവിട്ടുകൊണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ അതിസൂക്ഷ്മമായി പൊടിച്ച പ്ലാറ്റിനം അല്ലെങ്കിൽ പലേഡിയം ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. ഇത് ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് വർധിപ്പിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോഡ് പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

കാഥോഡ്:: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$

ആനോഡ്: $2H_2\ (g) + 4OH\ (aq) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e$

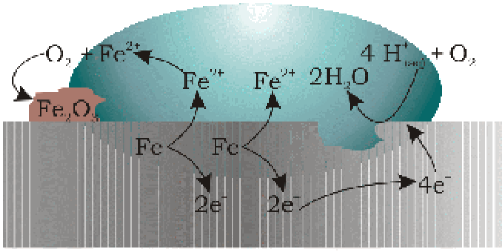
സെൽരാസ പ്രവർത്തനം,

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

അഭികാരങ്ങൾ നൽകികൊണ്ടിരുന്നാൽ സെൽ തുടർച്ചയായി പ്രവർത്തിച്ചുകൊണ്ടിരിക്കും. 70% വൈദ്യുതോൽപ്പാദനക്ഷമതയുള്ള ഫ്യുവൽ സെല്ലുകൾ 40% മാത്രം ശേഷിയുള്ള താപനിലയങ്ങളേക്കാൾ മികച്ചവയാണ്. പുതിയതരം ഇലക്ട്രോഡുകൾ, മികച്ച ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ, ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് ഊർജക്ഷമത കുടുതലുള്ള ഫ്യുവൽസെല്ലുകൾ നിർമ്മിക്കുന്നതിൽ മുന്നേറാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. ഇവ പരീക്ഷണാടിസ്ഥാനത്തിൽ വാഹനങ്ങളിലും ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. പരിസരമലിനീകരണം ഇല്ല എന്നുള്ളതാണ് ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളുടെ ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ട നേട്ടങ്ങളിലൊന്ന്. ഭാവിയിലുള്ള ആവശ്യങ്ങൾ പരിഗണിച്ച് വിവിധ തരത്തിലുള്ള ഫ്യുവൽസെല്ലുകൾ നിർമിക്കുവാൻ ശ്രമം നടക്കുന്നു.

3.8 ലോഹനാശനം (Corrosion)

ലോഹീയ വസ്തുക്കളുടെ ഉപരിതലത്തിൽ ഓക്സൈഡുകളുടെയോ മറ്റു ലോഹലവണങ്ങളുടെയോ ആവരണം സാവധാനം രൂപപ്പെടുന്നതാണ് ലോഹനാശനം. ഇരുമ്പ് തുരുമ്പിക്കുന്നത്, വെള്ളിക്ക് കറുപ്പ് നിറമുണ്ടാകുന്നത്. ചെമ്പിന്റേയോ ഓടിന്റേയോ ഉപരിതലത്തിൽ ക്ലാവ് പിടിക്കുന്നത് തുടങ്ങിയവ ലോഹനാശനത്തിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ലോഹനാശനം കെട്ടിടങ്ങൾ, പാലങ്ങൾ, കപ്പലുകൾ തുടങ്ങിവയ്ക്കും ലോഹനിർമ്മിതമായ എല്ലാ വസ്തുക്കൾക്കും പ്രത്യേകിച്ച് ഇരുമ്പിനാൽ നിർമ്മിക്കപ്പെട്ട വസ്തുക്കൾക്കും വലിയ നാശമാണുണ്ടാക്കുന്നത്. ഓരോ വർഷവും ഈയിനത്തിൽ കോടിക്കണക്കിന് രൂപയുടെ നഷ്ടമാണ് ഉണ്ടാകുന്നത്.



ഓക്സീകരണം: $Fe\,(s) \rightarrow Fe^{2+}\,(aq) + 2e$

നിരോക്സീകരണം: $O_2\,(g) + 4H^+(aq) + 4e \rightarrow 2H_2O(l)$

അന്തരീക്ഷ

ഓക്സീകരണം : $2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

ചിത്രം 3.13: അന്തരീക്ഷത്തിൽ ഇരുമ്പിന്റെ നാശനം

ലോഹനാശനത്തിൽ ഒരു ലോഹം ഓക്സിജന് ഇലക്ട്രോണുകൾ നൽകി ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് അതിന്റെ ഓക്സൈഡായി മാറുന്നു. ഇരുമ്പിന്റെ ലോഹനാശനം (തുരുമ്പിക്കൽ) ജലത്തിന്റെയും വായുവിന്റെയും സാന്നിധ്യത്തിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. ലോഹനാശനത്തിന്റെ രസതന്ത്രം സങ്കീർണമാണെങ്കിലും അത് ഒരു വൈദ്യുത രാസപ്രതിഭാസമായി പരിഗണിക്കാവുന്നതാണ്. ഇരുമ്പിനാൽ നിർമ്മിതമായ വസ്തുവിലെ ഒരു ബിന്ദുവിൽ (ചിത്രം 3.13) ഓക്സീകരണം സംഭവിക്കുകയും ആ ബിന്ദു ആനോഡായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനത്തെ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ എഴുതാവുന്നതാണ്

ആനോഡ് : $2\,Fe\,(s) \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,e$

$$E^{\ominus}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44\ V$$

ആനോഡ് ബിന്ദുവിൽ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോണുകൾ ലോഹത്തിലൂടെ നീങ്ങി മറ്റൊരു ബിന്ദുവിൽ H^+ ന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഓക്സിജനെ നിരോക്സീകരിക്കുന്നു. (ജലത്തിൽ H^+ അയോണുകൾ ഉണ്ടാകുന്നതിനുള്ള രണ്ട് സാധ്യതകളാണ് വായുവിലെ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് ജലവുമായി ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന H_2CO_3 അല്ലെങ്കിൽ ജലത്തിൽ ലയിച്ചു ചേരുന്ന അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള അസിഡിക് ഓക്സൈഡുകളുടെ സാന്നിധ്യം) ഈ ബിന്ദു താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനത്താൽ കാഥോഡായി മാറുന്നു.

കാഥോഡ് : $O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)\quad E^{0}_{H^+|O_2|H_2O} = 1.23\ V$

ഇവിടെ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം മുഴുവനായി താഴെപ്പറയുന്ന വിധത്തിൽ എഴുതാവുന്നതാണ്.

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + 2\,H_2O\,(l) \quad E^{\ominus}_{(cell)} = 1.67\ V$$

ഇങ്ങനെ ഉണ്ടാകുന്ന ഫെറസ് അയോണുകൾ അന്തരീക്ഷ ഓക്സിജനാൽ വീണ്ടും ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് ഫെറിക് അയോണുകളാകുകയും അത് ജലയോജിത ഫെറിക് ഓക്സൈഡ് $(Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O)$എന്ന രൂപത്തിൽ തുരുമ്പായി മാറി കൂടുതൽ ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകളെ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

ലോഹനാശനം തടയേണ്ടത് സുപ്രധാനമാണ്. അത് സാമ്പത്തികലാഭത്തിനു മാത്രമല്ല, പാലങ്ങൾ പോലുള്ളവ തകരുകയോ അവയിലെ പ്രധാന ഘടകങ്ങൾക്ക് തകരാറു സംഭവിക്കുകയോ ചെയ്യുന്നത് മൂലമുണ്ടാകുന്ന അപകടങ്ങൾ ഒഴിവാക്കുന്നതിനും സഹായിക്കുന്നു. ലോഹനാശനം തടയുന്നതിനുള്ള ലളിതമായ മാർഗം ലോഹീയ ഉപരിതലം അന്തരീക്ഷവുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ വരുന്നത് തടയുക എന്നതാണ്. പെയിന്റ് അല്ലെങ്കിൽ ചില രാസവസ്തുക്കൾ (ഉദാ: ബിസ്ഫീനോൾ) ഉപയോഗിച്ച് ആവരണമുണ്ടാക്കുന്നത് വഴി ഇത് സാധ്യമാക്കാം. മറ്റൊരു ലളിതമാർഗം Sn, Zn എന്നിവ ലോഹങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് സംരക്ഷിക്കേണ്ട ലോഹത്തിനെ പൊതിയുക എന്നതാണ്. Mg, Zn തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളെ ത്യാഗി ഇലക്ട്രോഡുകളായി ഉപയോഗിച്ച് വൈദ്യുത രാസരീതിയിൽ ലോഹനാശനം തടയാൻ സാധിക്കും. ഈ മാർഗത്തിൽ വസ്തുക്കൾ സംരക്ഷിക്കപ്പെടുകയും ത്യാഗി ഇലക്ട്രോഡുകൾക്ക് നാശനം സംഭവിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

3.13 ലെഡ് സ്റ്റോറേജ് ബാറ്ററിയെ റീച്ചാർജ് ചെയ്യുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന വസ്തുക്കൾക്ക് പ്രാധാന്യം നൽകികൊണ്ട് ബാറ്ററിയുടെ റീച്ചാർജിന്റെ രസതന്ത്രം എഴുതുക.

3.14 ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളിൽ ഹൈഡ്രജനു പുറമെ ഇന്ധനമായി ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്ന മറ്റു രണ്ടു വസ്തുക്കൾ നിർദേശിക്കുക.

3.15 വൈദ്യുത രാസസെല്ലുകളുടെ രൂപീകരണമാണ് ഇരുമ്പിന്റെ തുരുമ്പിക്കലിന് കാരണമാകുന്നത് വിശദീകരിക്കുക?

ഹൈഡ്രജൻ സമ്പദ്ഘടന (Hydrogen Economy)

നമ്മുടെ സമ്പദ്ഘടനയെ മുന്നോട്ട് നയിക്കുന്ന പ്രധാന ഊർജസ്രോതസ്സുകളാണ് കൽക്കരി, എണ്ണ, പ്രകൃതിവാതകങ്ങൾ തുടങ്ങിയവ. നമ്മുടെ ഗ്രാമത്തിലെ ജനങ്ങൾ തങ്ങളുടെ ജീവിത നിലവാരം മെച്ചപ്പെടുത്താൻ താല്പര്യമുള്ളവരായതിനാൽ അവരുടെ ഊർജ ആവശ്യങ്ങളും വർധിക്കുന്നു. യഥാർഥത്തിൽ വികസനത്തിന്റെ ഒരു അളവ് കോൽ എന്ന് പറയുന്നത് ആളോഹരി ഊർജ ഉപഭോഗമാണ്. തീർച്ചയായും ഊർജം പാഴാക്കാനുള്ളതല്ല. ആയത് ഉൽപ്പാദന ആവശ്യങ്ങൾക്കായി ഉപയോഗിക്കേണ്ടതാണ്. ഫോസിൽ ഇന്ധനങ്ങൾ കത്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന കാർബൺഡൈഓക്സൈഡ് ഹരിത ഗൃഹപ്രഭാവത്തിനു കാരണമാകുന്നു എന്ന് നമുക്കറിയാം. അത് ധ്രുവങ്ങളിലെ മഞ്ഞുരുകുന്നതിനും ഭൗമോപരിതലത്തിലെ താപനില വർധിക്കുന്നതിനും സമുദ്ര ജലനിരപ്പ് ഉയരുന്നതിനും കാരണമാകും. ഇതുമൂലം തീരദേശങ്ങളിലെ താഴ്ന്ന മേഖലകളിൽ വെള്ളപ്പൊക്കമുണ്ടാകുകയും മാലിദ്വീപുപോലുള്ള ദ്വീപ് രാജ്യങ്ങൾ പൂർണമായും മുങ്ങിപ്പോകുന്നതിന് കാരണമാകുകയും ചെയ്യും. ഇങ്ങനെയുള്ള ദുരന്തങ്ങൾ ഒഴിവാക്കുന്നതിന് കാർബൺ അടങ്ങുന്ന ഇന്ധനങ്ങളുടെ ഉപയോഗം കുറയ്ക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഇവിടെ തികച്ചും ഉചിതമായ ഒരു ഇതരഇന്ധനമായി ഹൈഡ്രജനെ കാണാൻ കഴിയും. കാരണം ഹൈഡ്രജൻ കത്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്നത് ജലമാണ്. സൗരോർജം ഉപയോഗിച്ച് ജലത്തിനെ വിഘടിപ്പിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ ഉല്പാദിപ്പിക്കാം. പുനരുപയോഗിക്കാൻ കഴിയുന്നവിധം മാലിന്യമുക്ത ഊർജസ്രോതസ്സായി ഹൈഡ്രജനെ എങ്ങനെ ഉപയോഗിക്കാം എന്നതാണ് ഹൈഡ്രജൻ സമ്പദ് ഘടനയുടെ കാഴ്ചപ്പാട്. ജലത്തിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം വഴി ഹൈഡ്രജൻ നിർമ്മിക്കുന്നതും ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളിൽ ഹൈഡ്രജൻ കത്തിക്കുന്നതും ഭാവിയിൽ വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുള്ളവയായി മാറും. ഈ രണ്ട് സാങ്കേതിക വിദ്യകളും വൈദ്യുതരാസ നിയമങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലുള്ളതാണ്.

സംഗ്രഹം

ഒരു **വൈദ്യുത രാസസെല്ലിൽ** രണ്ട് ലോഹ ഇലക്ട്രോഡുകളെ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ ലായനികളിൽ താഴ്ത്തിവെച്ചിരിക്കുന്നു. അതായത് ഒരു വൈദ്യുതരാസ സെല്ലിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഘടകമാണ് അയോണിക ചാലകം അല്ലെങ്കിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്. വൈദ്യുതരാസസെല്ലുകൾ രണ്ടുതരത്തിലുണ്ട്. **ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളിൽ സ്വാഭാവിക റിഡോക്സ്** പ്രവർത്തനത്തിലെ രാസോർജം വൈദ്യുത പ്രവൃത്തിയായി മാറ്റപ്പെടുന്നു. എന്നാൽ ഇലക്ട്രോലിറ്റിക് സെല്ലുകളിൽ വൈദ്യുതോർജം ഉപയോഗിച്ച് **അസ്വാഭാവിക റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനങ്ങളെ** സാധ്യമാക്കുന്നു. അനുയോജ്യമായ ലായനിയിൽ മുക്കി വച്ചിരിക്കുന്ന ഏതൊരു ഇലക്ട്രോഡിന്റെയും **പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലിനെ** നിർവചിച്ചിരിക്കുന്നത് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം പൂജ്യമായി എടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രമാണ ഹൈഡ്രജൻ ഇലക്ട്രോഡിനെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ്. ഒരു സെല്ലിലെ കാഥോഡിന്റെയും ആനോഡിന്റെയും പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളിലുള്ള വ്യത്യാസം ആണ് സെല്ലിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യം എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നത്. ($E^{\ominus}_{(\text{സെൽ})} = E^{\ominus}_{\text{കാഥോഡ്}} - E^{\ominus}_{\text{ആനോഡ്}}$) സെല്ലിന്റെ പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ അതിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജവുമായും ($\Delta_r G^{\ominus} = -nFE_{(\text{സെൽ})}$) **സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കവുമായും** ($\Delta_r G^{\ominus} = -RT\ln K_{(\text{സന്തുലനം})}$) ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് ഇലക്ട്രോഡുകളുടെയും സെല്ലിന്റെയും പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യവും ഗാഢതയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം വിശദീകരിക്കാം.

ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനിയുടെ **ചാലകത** ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ ഗാഢത, ലായകത്തിന്റെ സ്വഭാവം, താപനില എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. 'c' ഗാഢതയാണെങ്കിൽ **മോളാർ ചാലകത** $\Lambda_m = \kappa/c$ ആയിരിക്കും. ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് ചാലകത കുറയുകയും മോളാർ ചാലകത വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. വീര്യം കൂടിയ ലായനികൾക്ക് ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് Λ_m സാവധാനത്തിൽ വർധിക്കുന്നു. എന്നാൽ വീര്യംകുറഞ്ഞ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾക്ക് മോളാർ ചാലകത മൂല്യം കുത്തനെ വർധിക്കുന്നു. അനന്തമായി നേർപ്പിച്ച ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുടെ മോളാർ ചാലകത അവയിലെ അയോണുകളുടെ മോളാർ ചാലകതയുടെ ആകെത്തുകയാണെന്ന് കോൾറാഷ് കണ്ടെത്തി. ഇത് **അയോണുകളുടെ സ്വതന്ത്രചലനനിയമം** എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിന് വളരെയധികം പ്രയോഗങ്ങളുണ്ട്. അയോണുകളുടെ ചലനംമൂലം ലായനിയിൽ കൂടി വൈദ്യുതി കടന്നുപോകുന്നു. എന്നാൽ വൈദ്യുത രാസസെല്ലുകളിൽ ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ അയോണുകൾക്ക് ഓക്സീകരണവും നിരോക്സീകരണവും നടക്കുന്നു. ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളുടെ വളരെയധികം ഉപയോഗമുള്ള രൂപങ്ങളാണ് **ബാറ്ററിയും ഫ്യുവൽ സെല്ലുകളും. ലോഹനാശനം വൈദ്യുതരാസ പ്രതിഭാസമായി** കണക്കാക്കാം. വൈദ്യുത രസതന്ത്രത്തിന് **ഹൈഡ്രജൻ സമ്പദ്ഘടനയിൽ** വളരെയധികം പ്രാധാന്യമുണ്ട്.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

3.1 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ലോഹങ്ങളെ അവയുടെ ലവണ ലായനികളിൽ നിന്ന് പരസ്പരം ആദേശം ചെയ്യാനുള്ള കഴിവിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ക്രമപ്പെടുത്തുക.

Al, Cu, Fe, Mg, Zn.

3.2 ചില ലോഹങ്ങളുടെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളാണ് ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്. അവയെ നിരോക്സീകരണ ശേഷി കൂടുന്ന രീതിയിൽ ക്രമീകരിക്കുക.

$E^{\ominus}\ K^+/K = -2.93V$, $E^{\ominus}\ Ag^+/Ag = 0.80V$,

$E^{\ominus}\ Hg^{2+}/Hg = 0.79V$

$E^{\ominus}\ Mg^{2+}/Mg = -2.37\ V$, $E^{\ominus}\ Cr^{3+}/Cr = -0.74V$

3.3 ഒരു ഗാൽവനിക് സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്

$Zn(s)+2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq)+2Ag(s)$. ഈ സെല്ലിനെ ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ളവ കൂടി ഉൾപ്പെടുത്തി ചിത്രീകരിക്കുക.

(i) ഏത് ഇലക്ട്രോഡിനാണ് നെഗറ്റീവ് ചാർജ് ഉള്ളത്?

(ii) സെല്ലിലെ വൈദ്യുത വാഹകർ ഏവ?

(iii) ഓരോ ഇലക്ട്രോഡിലും നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനം ഏത്?

3.4 ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുന്ന ഗാൽവനിക് സെല്ലുകളുടെ പ്രമാണ സെൽ പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ കണക്കാക്കുക. കൂടാതെ ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ $\Delta_r G^0$, സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം എന്നിവയും കണക്കാക്കുക.

(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Cd(s)$

(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$

3.5 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സെല്ലുകളുടെ 298 K ലെ പൊട്ടൻഷ്യൽ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം എഴുതുക

(i) $Mg(s)|Mg^{2+}(0.001M)||Cu^{2+}(0.0001\ M)|Cu(s)$

(ii) $Fe(s)|Fe^{2+}(0.001M)||H^{+}(1M)|H_2(g)(1bar)|Pt(s)$

(iii) $Sn(s)|Sn^{2+}(0.050\ M\ ||H^{+}(0.020\ M)|H_2(g)\ (1\ bar)|Pt(s)$

(iv) $Pt(s)|Br_2(l)|Br^{-}(0.010\ M)\ ||H^{+}(0.030\ M)|\ H_2(g)\ (1\ bar)|Pt(s).$

3.6 വാച്ചുകളിലും അതുപോലുള്ള സംവിധാനങ്ങളിലും വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്ന ബട്ടൻ സെല്ലുകളിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്,

$$Zn(s) + Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2OH^{-}(aq)$$

ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta_r G^{\ominus}$, $E^{\ominus}$ എന്നിവ കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.7 ഒരു ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ലായനിയുടെ ചാലകത, മോളാർ ചാലകത എന്നിവ എന്തെന്ന് നിർവചിക്കുക. ഇവയ്ക്ക് ഗാഢതയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി എന്തു മാറ്റമാണുണ്ടാകുന്നതെന്ന് ചർച്ച ചെയ്യുക.

3.8 0.20 M KCl ലായനിയുടെ ചാലകത 298 K യിൽ 0.0248 $S\ cm^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ മോളാർ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.9 298 Kൽ 0.001M KCl ലായനി അടങ്ങിയിട്ടുള്ള ചാലകത സെല്ലിന്റെ പ്രതിരോധം 1500 Ω ആണ്. 298 K-ൽ 0.001M KCl ലായനിയുടെ ചാലകത $0.146 \times 10^{-3}\ S\ cm^{-1}$ ആണെങ്കിൽ ഇതിന്റെ സെൽകോൺസ്റ്റന്റ് (സെൽ സ്ഥിരാങ്കം) കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.10 298 കെൽവിനിൽ സോഡിയം ക്ലോറൈഡ് ലായനിയുടെ വ്യത്യസ്ത ഗാഢതകളിലുള്ള ചാലകത മൂല്യങ്ങളാണ് ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നത്.

ഗാഢത/M	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^2 \times \kappa/S\ m^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

എല്ലാ ഗാഢതയ്ക്കും Λ_m മൂല്യം കണക്കാക്കുക. Λ_m , $c^{1/2}$ എന്നിവയ്ക്കിടയിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരച്ച് Λ_m^0 മൂല്യം കണ്ടുപിടിക്കുക.

3.11 0.00241 M അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ചാലകത $7.896 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ ആണ്. ഇതിന്റെ മോളാർ ചാലകത കണ്ടുപിടിക്കുക. അസറ്റിക് ആസിഡിന്റെ Λ_m^0 മൂല്യം 390.5 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ആണെങ്കിൽ അതിന്റെ വിയോജനസ്ഥിരാങ്കം എത്രയായിരിക്കും?

3.12 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന നിരോക്സീകരണങ്ങൾക്ക് വേണ്ടിവരുന്ന ചാർജ് എത്ര?

(i) ഒരു മോൾ Al^{3+} നെ Al ആക്കിമാറ്റാൻ?

(ii) ഒരു മോൾ Cu^{2+} നെ Cu ആക്കിമാറ്റാൻ?

(iii) ഒരു മോൾ MnO_4^- നെ Mn^{2+} ആക്കിമാറ്റാൻ?

3.13 താഴെപ്പറുന്നവ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കാൻ എത്ര ഫാരഡെ വൈദ്യുതി വേണ്ടിവരും?

(i) ഉരുകിയ $CaCl_2$ ൽ നിന്ന് 20.0 ഗ്രാം കാത്സ്യം

(ii) ഉരുകിയ Al_2O_3 നിന്ന് 40.0 ഗ്രാം അലൂമിനിയം

3.14 എത്ര കൂളോം വൈദ്യുതിയാണ് താഴെപ്പറയുന്നവയുടെ ഓക്സീകരണത്തിന് ആവശ്യമുള്ളത്?

(i) ഒരു മോൾ H_2O നെ O_2 ആക്കിമാറ്റുന്നതിന്

(ii) ഒരു മോൾ FeO യെ Fe_2O_3 ആക്കിമാറ്റുന്നതിന്

3.15 പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ ശേഖരിച്ചിരിക്കുന്ന $Ni(NO_3)_2$ ലായനിയെ 5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി ഉപയോഗിച്ച് 20 മിനിട്ട് സമയത്തേക്ക് വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ കാഥോഡിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന നിക്കലിന്റെ മാസ് എത്ര?

3.16 A, B, C എന്നി വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ സെല്ലുകളെ ശ്രേണിയിൽ ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയിൽ യഥാക്രമം $ZnSO_4$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ എന്നീ ലായനികൾ എടുത്തിരിക്കുന്നു. B എന്ന സെല്ലിന്റെ കാഥോഡിൽ 14.5g സിൽവർ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നതുവരെ 1.5 ആമ്പിയർ വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുന്നു. എത്ര സമയത്തേക്ക് വൈദ്യുതി കടന്നുപോകും? നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്ന കോപ്പറിന്റെയും സിങ്കിന്റെയും മാസ് എത്ര?

3.17. പട്ടിക 3.1 ലെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവ തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടക്കുമോ ഇല്ലയോ എന്ന് പ്രവചിക്കുക.

(i) $Fe^{3+}(aq)$, $I^{-}(aq)$

(ii) $Ag^{+}(aq)$, $Cu(s)$

(iii) $Fe^{3+}(aq)$, $Br^{-}(aq)$

(iv) $Ag(s)$, $Fe^{3+}(aq)$

(v) $Br_2(aq)$, $Fe^{2+}(aq)$

3.18 ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിലെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ പ്രവചിക്കുക.

(i) സിൽവർ ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ $AgNO_3$ ലായനിയുടെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം

(ii) പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ $AgNO_3$ ലായനിയുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം

(iii) പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ H_2SO_4 ലായനിയുടെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം

(iv) പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ചുള്ള ജലീയ $CuCl_2$ ലായനിയുടെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

3.5 $E_{(സെൽ)} = 0.91\ V$

3.6 $\Delta_r G^0 = -45.54\ kJ\ mol^{-1}$, $K_c = 9.62 \times 10^7$

3.9 0.114, $3.67 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$

R5U8T7

യൂണിറ്റ് 4

രാസഗതികം

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ:

- ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക്, തൽക്ഷണ നിരക്ക് എന്നിവ നിർവചിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- ഏതെങ്കിലും ഒരു അഭികാരകത്തിന്റെയോ ഉൽപ്പന്നത്തിന്റെയോ ഗാഢതയിലുള്ള വ്യത്യാസത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് പ്രകടിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ (elementary reaction), സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ (complex reaction) എന്നിവയെ വേർതിരിച്ചറിയാൻ കഴിയുന്നു.
- മോളിക്കുലാരിറ്റിയും ഓർഡറും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- രാസപ്രവർത്തനനിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം (rate constant) നിർവചിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- ഗാഢത, താപനില, ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യം എന്നിവ രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ എങ്ങനെ സ്വാധീനിക്കുന്നു എന്നു വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- പൂജ്യം ഓർഡർ, ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ നിരക്കിന്റെ സമാകലിത സമവാക്യം രൂപീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- പൂജ്യം ഓർഡർ, ഒന്നാം ഓർഡർ എന്നിവയുടെ നിരക്ക്സ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- കൊളിഷൻ സിദ്ധാന്തം (collision theory) പ്രതിപാദിക്കാൻ കഴിയുന്നു.

രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എങ്ങനെ സാധ്യമാകുന്നു എന്നു മനസ്സിലാക്കിത്തരുന്നത് രാസഗതികമാണ്.

സ്വാഭാവികമായും രസതന്ത്രം മാറ്റങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. വ്യക്തമായി നിർവചിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള സ്വഭാവഗുണങ്ങളുള്ള പദാർഥങ്ങളെ രാസപ്രവർത്തനത്തിലൂടെ വ്യത്യസ്ത ഗുണങ്ങളുള്ള മറ്റു പദാർഥങ്ങളാക്കി മാറ്റുന്നു. ഏതൊരു രാസപ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ചും ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളവയുടെ അന്വേഷണമാണ് രസതന്ത്രജ്ഞർ നടത്തുന്നത്.

(a) താപഗതികമുപയോഗിച്ച് സാധ്യമെന്ന് പ്രവചിച്ചിട്ടുള്ള ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സംഭവ്യത (സ്ഥിര താപനിലയിലും മർദത്തിലും $\Delta G < 0$ ആയിട്ടുള്ള ഒരു രാസപ്രവർത്തനം സാധ്യമാണെന്ന് നിങ്ങൾക്കറിയാമല്ലോ.)

(b) ഒരു രാസപ്രവർത്തനം എത്രത്തോളം സാധ്യമാണെന്ന രാസസന്തുലനത്തിൽനിന്നുമുള്ള കണ്ടുപിടിത്തത്തിന്റെ പ്രായോഗികത.

(c) രാസപ്രവർത്തനവേഗത അഥവാ സന്തുലനാവസ്ഥയിലെത്താൻ ഒരു പ്രവർത്തനമെടുക്കുന്ന സമയം.

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തെക്കുറിച്ച് പൂർണമായി അറിയുന്നതിന് അത് എത്രത്തോളം സാധ്യമാകും എന്ന അറിവിനൊപ്പം തന്നെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതാണ് അതിന്റെ നിരക്കും നിരക്കിനെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങളും. ഉദാഹരണമായി, ഒരു ഭക്ഷണപദാർഥം എത്ര പെട്ടെന്ന് കേടാകുന്നു എന്നതിനുള്ള അളവുകോലെന്ത്? പല്ല് അടയ്ക്കുന്നതിനുവേണ്ടിയുള്ള വളരെ വേഗത്തിലുറയ്ക്കുന്ന പദാർഥം എങ്ങനെ രൂപകൽപ്പന ചെയ്യും? അല്ലെങ്കിൽ ഒരു ഓട്ടോ എൻജിനിൽ ഇന്ധനം കത്തുന്നതിന്റെ വേഗതയെ എന്താണ് നിയന്ത്രിക്കുന്നത്? രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കിനെയും അതിന്റെ ക്രിയാവിധിയേയും കുറിച്ച് പ്രതിപാദിക്കുന്ന ശാഖയായ രാസഗതികത്തിന് ഈ ചോദ്യങ്ങൾക്കെല്ലാം ഉത്തരം നൽകാനാകും. ചലനം എന്ന് അർഥമാക്കുന്ന കൈനെസിസ് (kinesis) എന്ന ഗ്രീക്കു പദത്തിൽ നിന്നാണ് കൈനെറ്റിക്സ് എന്ന പദം ഉത്ഭവിച്ചത്. താപഗതികം ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സംഭവ്യതയെക്കുറിച്ച് മാത്രമാണ് പറയുന്നതെങ്കിൽ രാസഗതികം രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗതയെക്കുറിച്ച് പറയുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് താപഗതികവിശകലനം

സൂചിപ്പിക്കുന്നത് വജ്രത്തെ ഗ്രാഫൈറ്റാക്കി മാറ്റാമെന്നാണ്. എന്നാൽ ഈ മാറ്റത്തിന്റെ വേഗത വളരെ കുറവായതിനാൽ ഇത് സംവേദനക്ഷമമല്ല. അതുകൊണ്ട് കൂടുതൽ പേരും ചിന്തിക്കുന്നത് വജ്രത്തെ ഒരിക്കലും ഗ്രാഫൈറ്റാക്കി മാറ്റാനാവില്ലെന്നുതന്നെയാണ്. ഗതികജ്ഞാനം രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗത അല്ലെങ്കിൽ നിരക്ക് എങ്ങനെ കണ്ടുപിടിക്കാമെന്നു മാത്രമല്ല, ഈ വേഗത വ്യത്യാസപ്പെടുത്താനുള്ള മാർഗങ്ങൾ കൂടി പറഞ്ഞുതരുന്നുണ്ട്. ഗാഢത, താപനില, മർദം, ഉൽപ്രേരകം തുടങ്ങിയവ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗതയെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങളാണ്. സഗ്രൂലതലത്തിൽ പദാർഥങ്ങൾ എത്രമാത്രം പ്രവർത്തിച്ചു അല്ലെങ്കിൽ ഉണ്ടായി, ഉപയോഗിക്കപ്പെട്ടതിന്റെ അല്ലെങ്കിൽ ഉണ്ടായതിന്റെ നിരക്കെന്ത് എന്നതിലൊക്കെയാണ് നമ്മുടെ താൽപ്പര്യം. എന്നാൽ തന്മാത്രാതലത്തിൽ പരിഗണിക്കപ്പെടുന്നത്, പരസ്പരം കൂട്ടിയിടിക്കുന്ന തന്മാത്രകളുടെ ഊർജം, ക്രമീകരണം എന്നിവ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ക്രിയാവിധിയാണ്. ഈ പാഠഭാഗത്തിൽ, രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക്, തൽക്ഷണികനിരക്ക്, അവയെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ എന്നിവയെക്കുറിച്ച് പഠിക്കാം. രാസപ്രവർത്തനനിരക്കിന്റെ കൊളീഷൻ സിദ്ധാന്തവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ചില മൗലികമായ ആശയങ്ങളും നമുക്ക് പങ്കുവയ്ക്കാം.

4.1 രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് (Rate of Chemical reaction)

ചില രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ, പ്രത്യേകിച്ച് അയോണികരാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ വളരെ വേഗത്തിൽ നടക്കുന്നവയാണ്. ഉദാഹരണമായി സിൽവർ നൈട്രേറ്റിന്റെയും, സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെയും ജലീയ ലായനികൾ കലർത്തുമ്പോൾ സിൽവർ ക്ലോറൈഡിന്റെ അവക്ഷിപ്തം പെട്ടെന്നുണ്ടാകുന്നു. എന്നാൽ ചില പ്രവർത്തനങ്ങൾ സാവധാനത്തിൽ നടക്കുന്നവയാണ്. ഉദാഹരണം വായുവിന്റെയും ഈർപ്പത്തിന്റെയും സാന്നിധ്യത്തിൽ ഇരുമ്പ് തുരുമ്പു പിടിക്കുന്നത്. പഞ്ചസാരയുടെ പ്രതിലോമനം (inversion of cane sugar), സ്റ്റാർച്ചിന്റെ ജലവിശ്ലേഷണം പോലുള്ള ഇടത്തരം വേഗതയിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുമുണ്ട്. ഇത്തരം രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് കൂടുതൽ ഉദാഹരണങ്ങളെക്കുറിച്ച് ചിന്തിച്ചുനോക്കൂ.

ഒരു നിശ്ചിത സമയത്തിനുള്ളിൽ ഒരു വാഹനം സഞ്ചരിക്കുന്ന ദൂരത്തിന്റെ അഥവാ സ്ഥാനാന്തരത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ് അതിന്റെ വേഗത കണക്കാക്കുന്നതെന്ന് നമുക്ക് അറിയാം. അതുപോലെ രാസപ്രവർത്തനവേഗത അല്ലെങ്കിൽ നിരക്ക് എന്നത്, യൂണിറ്റ് സമയത്തിനുള്ളിൽ അഭികാരകത്തിന്റെ അല്ലെങ്കിൽ ഉൽപ്പന്നത്തിന്റെ ഗാഢതയിലുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസമാണ്. കുറെക്കൂടി സൂക്ഷ്മമായി പറഞ്ഞാൽ താഴെ പറയുന്ന രീതിയിൽ എഴുതാം.

(i) അഭികാരകങ്ങളിൽ ഏതെങ്കിലുമൊന്നിന്റെ ഗാഢത കുറയുന്നതിന്റെ നിരക്ക്.

(ii) ഉൽപ്പന്നങ്ങളിൽ ഏതെങ്കിലുമൊന്നിന്റെ ഗാഢത കൂടുന്നതിന്റെ നിരക്ക്.

വ്യൂഹത്തിന്റെ വ്യാപ്തം സ്ഥിരമാണെന്ന് കരുതിക്കൊണ്ട് താഴെപ്പറയുന്ന സാങ്കൽപ്പിക രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

$$R \rightarrow P$$

ഇവിടെ ഒരു മോൾ അഭികാരകത്തിൽനിന്ന് ഒരു മോൾ ഉൽപ്പന്നമുണ്ടാകുന്നു എന്നു മനസ്സിലാക്കാം.

t_1 , t_2 എന്നീ സമയങ്ങളിൽ യഥാക്രമം $[R]_1$, $[R]_2$ എന്നിവ അഭികാരകങ്ങളുടെയും $[P]_1$, $[P]_2$ എന്നിവ ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയും ഗാഢതയാണെന്നു കരുതുക. എങ്കിൽ:

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta[R] = [R]_2 - [R]_1$$

$$\Delta[P] = [P]_2 - [P]_1$$

മുകളിൽ തന്നിരിക്കുന്ന സമവാക്യങ്ങളിലെ സ്ക്വയർ ബ്രാക്കറ്റുകൾ മോളാർ ഗാഢതയെ കാണിക്കുന്നു.

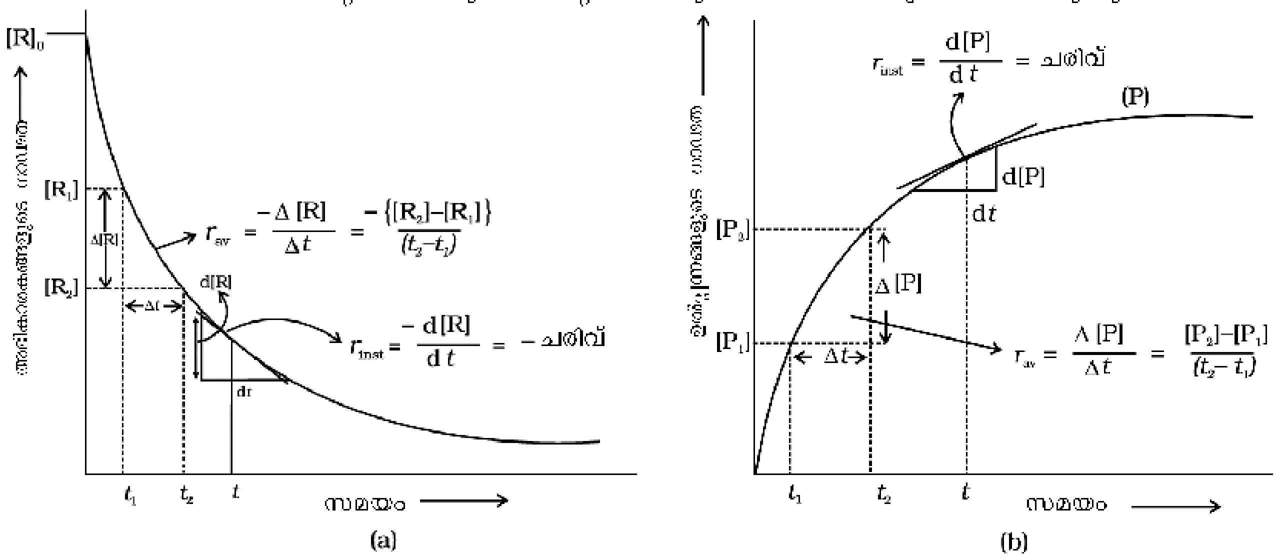
$$\text{R അപ്രത്യക്ഷമാകുന്ന നിരക്ക്} = \frac{\text{R ന്റെ ഗാഢതയിലുള്ള കുറവ്}}{\text{സമയവ്യത്യാസം}} = \frac{-\Delta R}{\Delta t} \quad (4.1)$$

$$\text{P പ്രത്യക്ഷമാകുന്ന നിരക്ക്} = \frac{\text{P യുടെ ഗാഢതയിലുള്ള വർധനവ്}}{\text{സമയവ്യത്യാസം}} = +\frac{\Delta [P]}{\Delta t} \quad (4.2)$$

Δ[R] ഒരു നെഗറ്റീവ് അളവായതിനാൽ (രാസപ്രവർത്തനം പുരോഗമിക്കുമ്പോൾ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത കുറയുന്നു) അതിനെ –1 കൊണ്ട് ഗുണിച്ച് രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ ഒരു പോസിറ്റീവ് അളവാക്കി മാറ്റുന്നു.

സമവാക്യങ്ങൾ (4.1) , (4.2) എന്നിവ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്കിനെ, r_{av} സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ശരാശരി നിരക്ക് അഭികാരകങ്ങളുടെയോ ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയോ ഗാഢതയിലെ മാറ്റത്തിനെയും ആ മാറ്റത്തിനെടുത്ത സമയത്തെയും ആശ്രയിക്കുന്നു. (ചിത്രം 4.1)



ചിത്രം 4.1: രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ തൽക്ഷണിക നിരക്കും ശരാശരിനിരക്കും

രാസപ്രവർത്തനനിരക്കിന്റെ ഏകകങ്ങൾ

സമവാക്യം (4.1), (4.2) എന്നിവയിൽ നിന്ന് വ്യക്തമാകുന്നത്, രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന്റെ യൂണിറ്റ് ഗാഢത x സമയം$^{-1}$ എന്ന രീതിയിലായിരിക്കും എന്നാണല്ലോ. ഗാഢതയുടെ യൂണിറ്റ് mol L^{-1} ഉം സമയത്തിന്റെ യൂണിറ്റ് സെക്കന്റും (s) ആണെങ്കിൽ നിരക്കിന്റെ യൂണിറ്റ് mol $L^{-1}s^{-1}$ ആയിരിക്കും. എന്നാൽ വാതകങ്ങൾ ഉൾപ്പെടുന്ന പ്രവർത്തനത്തിൽ, വാതകങ്ങളുടെ ഗാഢത സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഭാഗിക മർദത്തിലായതിനാൽ (partial pressure) രാസപ്രവർത്തനനിരക്കിന്റെ യൂണിറ്റ് atm s^{-1} (bar s^{-1}) എന്നായിരിക്കും.

ഉദാഹരണം 4.1

വ്യത്യസ്ത സമയങ്ങളിലുള്ള ബ്യൂട്ടൈൽ ക്ലോറൈഡിന്റെ ഗാഢത താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു. രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക് കണ്ടുപിടിക്കുക:

$$C_4H_9Cl + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + HCl$$

t/s	0	50	100	150	200	300	400	500	700	800
$[C_4H_9Cl]$/mol L^{-1}	0.100	0.0905	0.0820	0.0741	0.0671	0.0549	0.0439	0.0335	0.0210	0.017

ഉത്തരം

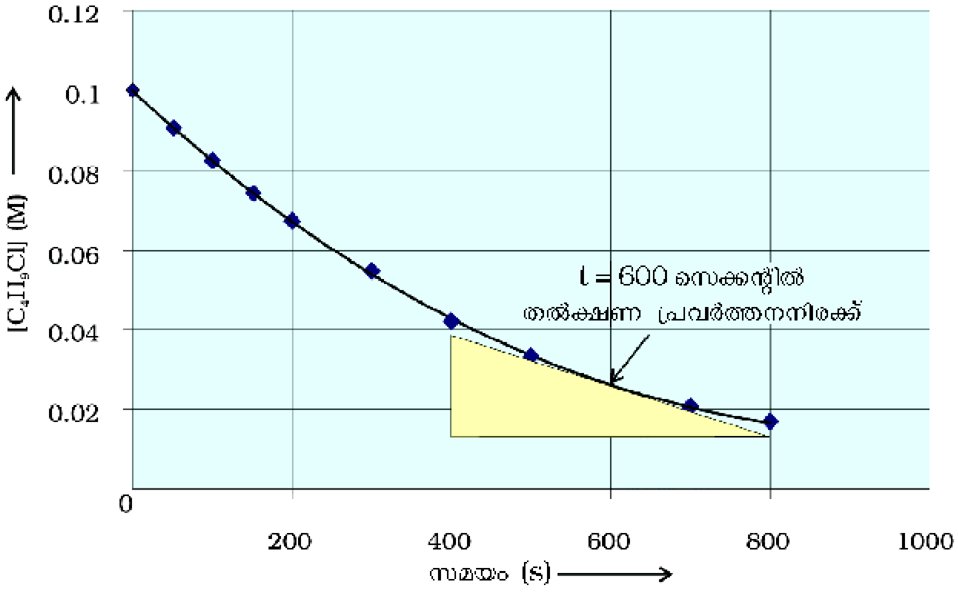
സമയത്തിന്റെ വ്യത്യസ്ത ഇടവേളകളിൽ ഗാഢതയിലുള്ള വ്യത്യാസം (Δ[R]) കണ്ടുപിടിച്ചതിനുശേഷം $\frac{-\Delta R}{\Delta t}$ എന്ന സമവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് ശരാശരി നിരക്ക് കണ്ടുപിടിക്കാം. (പട്ടിക 4.1).

പട്ടിക 4.1: ബ്യൂട്ടൈൽ ക്ലോറൈഡിന്റെ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക്

$[C_4H_9Cl]_{t_1}$ / mol L^{-1}	$[C_4H_9Cl]_{t_2}$ / mol L^{-1}	t_1/s	t_2/s	$r_{av} \times 10^4$/mol $L^{-1}s^{-1}$ $= -\{[C_4H_9Cl]_{t_2} - [C_4H_9Cl]_{t_1} / (t_2 - t_1)\} \times 10^4$
0.100	0.0905	0	50	1.90
0.0905	0.0820	50	100	1.70
0.0820	0.0741	100	150	1.58
0.0741	0.0671	150	200	1.40
0.0671	0.0549	200	300	1.22
0.0549	0.0439	300	400	1.10
0.0439	0.0335	400	500	1.04
0.0210	0.017	700	800	0.4

ശരാശരി നിരക്ക് 1.90×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$ ൽ നിന്ന് 0.4×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$ ആയി കുറയുന്നതായി പട്ടിക സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഒരു നിശ്ചിത സമയത്തെ രാസപ്രവർത്തനനിരക്കു പ്രവചിക്കുന്നതിനായി ശരാശരി നിരക്ക് ഉപയോഗിക്കാനാവില്ല. കാരണം ഇത് ഒരു നിശ്ചിത സമയത്തിന്റെ ഇടവേളയ്ക്കായി കണക്കാക്കിയിരിക്കുന്നതിനാൽ ആ ഇടവേളയിൽ എല്ലാ നിമിഷങ്ങളിലും സ്ഥിരമായിരിക്കും. അതിനാൽ ഒരു പ്രത്യേക നിമിഷത്തെ നിരക്ക് സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനായി തൽക്ഷണിക നിരക്ക് (instantaneous rate) ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഒരു ചെറിയ ഇടവേള (dt) യിലെ ശരാശരി നിരക്ക് കണക്കാക്കുന്നതിലൂടെ ഇത് ലഭ്യമാകും (അതായത് Δt, യുടെ മൂല്യം പൂജ്യത്തിലേക്കടുക്കുമ്പോഴുള്ള ശരാശരി നിരക്ക്). അതിനാൽ ഗണിതപരമായി, വളരെ ചെറിയ ഇടവേളയിൽ (dt ൽ) തൽക്ഷണിക നിരക്ക് താഴെ തന്നിരിക്കുന്നതുപോലെ കണക്കാക്കാവുന്നതാണ്.

$$r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \; ; \; \Delta t \rightarrow 0 \, , \quad r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \qquad (4.3)$$



ചിത്രം 4.2 ബ്യൂട്ടൈൽ ക്ലോറൈഡിന്റെ (C_4H_9Cl) ജലവിശ്ലേഷണത്തിന്റെ തൽക്ഷണികനിരക്ക്

തൽക്ഷണികനിരക്ക് ഗ്രാഫിലൂടെയും കണക്കാക്കാം. ഇതിനായി X അക്ഷത്തിൽ സമയവും Y അക്ഷത്തിൽ ഗാഢതയും (R ന്റെയോ P യുടെയോ) എടുത്ത് ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുക. ഏത് നിമിഷത്തെ തൽക്ഷണിക നിരക്കാണോ കാണേണ്ടത്, ആ നിമിഷത്തിലെ വക്രത്തിലെ ബിന്ദുവിൽക്കൂടി വക്രത്തിന്റെ സ്പർശരേഖ വരച്ച്, അതിന്റെ ചരിവ് കണക്കാക്കിയാൽ മതി. ഉദാഹരണം 4.1 ൽ 600-ാം സെക്കന്റിലെ തൽക്ഷണികനിരക്കാണ് കാണേണ്ടതെന്നു കരുതുക. ഇതിനായി ആ നിമിഷത്തിലെ (600s) വക്രത്തിലെ ബിന്ദുവിൽക്കൂടി സ്പർശരേഖ വരച്ച് ചരിവ് കണക്കാക്കിയാൽ മതി. (ചിത്രം 4.2).

അതായത് 600s ലെ $r_{inst} = \left(\dfrac{0.0165 - 0.037}{(800 - 400)\,s}\right) mol L^{-1} = 5.12 \times 10^{-5} mol L^{-1} s^{-1}$

$t = 250$ s ൽ $r_{inst} = 1.22 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1} s^{-1}$

$t = 350$ s ൽ $r_{inst} = 1.0 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1} s^{-1}$

$t = 450$ s ൽ $r_{inst} = 6.4 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1} s^{-1}$

ഇനി $Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

ഇവിടെ അഭികാരകങ്ങളുടേയും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടേയും രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കങ്ങളെല്ലാം ഒന്നു തന്നെയാണ്. ഈ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ളതുപോലെ എഴുതാം.

$$\text{രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക്} = -\frac{\Delta[Hg]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HgCl_2]}{\Delta t}$$

അതായത്, അഭികാരകങ്ങളിലേതെങ്കിലും ഒന്ന് അപ്രത്യക്ഷമാകുന്ന നിരക്ക്, ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ പ്രത്യക്ഷമാകുന്ന നിരക്കിനു തുല്യമാണ്.

പക്ഷെ താഴെ പറയുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ രണ്ടു മോൾ HI വിഘടിച്ച് ഒരു മോൾ H_2 ഉം ഒരു മോൾ I_2 ഉം ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

ഇതുപോലെ രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കങ്ങൾ തുല്യമല്ലാത്ത സാഹചര്യങ്ങളുണ്ടാകാറുണ്ട്. അത്തരം രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ നിരക്ക് എഴുതുമ്പോൾ അപ്രത്യക്ഷമാകുന്ന ഏതെങ്കിലും ഒരു അഭികാരകത്തിന്റെ നിരക്കിനെയോ പ്രത്യക്ഷമാകുന്ന ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ നിരക്കിനെയോ അതാതിന്റെ രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കം ഉപയോഗിച്ച് ഹരിക്കണം. ഇവിടെ HI ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നതിന്റെ നിരക്ക്, H_2 അല്ലെങ്കിൽ I_2 ഉണ്ടാകുന്ന നിരക്കിന്റെ ഇരട്ടിയാണ്. **ഇവ തുല്യമാക്കുന്നതിന്, Δ[HI] എന്നതിനെ 2 കൊണ്ട് ഹരിക്കണം. ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് ചുവടെ തന്നിരിക്കുന്നതുപോലെ എഴുതാം.**

$$\text{രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക്} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

അതുപോലെ,

$5\,Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 3\,Br_2(aq) + 3\,H_2O(l)$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\text{നിരക്ക്} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

സ്ഥിരതാപനിലയിൽ വാതകങ്ങളുടെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഗാഢത, അവയുടെ ഭാഗിക മർദത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിലാണ്. അതിനാൽ രാസപ്രവർത്തനനിരക്കിനെ അഭികാരകങ്ങളുടെയോ ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയോ ഭാഗികമർദത്തിലുള്ള വ്യത്യാസത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലും സൂചിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്.

ഉദാഹരണം 4.2 318K ൽ N_2O_5 ന്റെ CCl_4 ലെ വിഘടനത്തെക്കുറിച്ച് ലായനിയിലെ N_2O_5 ന്റെ ഗാഢത നിരീക്ഷിച്ചുകൊണ്ട് ഒരു പഠനം നടത്തിയിട്ടുണ്ട്. തുടക്കത്തിൽ N_2O_5 ന്റെ ഗാഢത 2.33 mol L^{-1} ആണ്. 184 മിനിറ്റുകൾക്കുശേഷം അത് 2.08 mol L^{-1} ആയി കുറഞ്ഞു. ഈ പ്രവർത്തനം താഴെപ്പറയുന്ന സമവാക്യത്തിനനുസരിച്ചാണ്.

$$2\,N_2O_5\,(g) \rightarrow 4\,NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

മണിക്കൂറുകൾ, മിനിറ്റുകൾ, സെക്കന്റുകൾ എന്നിവയ്ക്കനുസരിച്ച് ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക് കണക്കാക്കുക. ഈ കാലയളവിൽ NO_2 വിന്റെ ഉൽപ്പാദനനിരക്കെന്ത്?

ഉത്തരം

ശരാശരി നിരക്ക് $= \frac{1}{2}\left\{-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right\} = -\frac{1}{2}\left[\frac{(2.08-2.33)\,\text{mol L}^{-1}}{184\,\text{min}}\right]$

$= 6.79\times10^{-4}\,\text{mol L}^{-1}/\text{min} = (6.79\times10^{-4}\,\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1})\times(60\,\text{min}/1\text{h})$

$= 4.07\times10^{-2}\,\text{mol L}^{-1}/\text{h}$

$= 6.79\times10^{-4}\,\text{mol L}^{-1}\times 1\text{min}/60\text{s}$

$= 1.13\times10^{-5}\,\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

നമുക്കറിയാം, രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് $= \frac{1}{4}\left\{\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right\}$

അതിനാൽ NO_2 വിന്റെ ഉൽപ്പാദനനിരക്ക്

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 6.79\times10^{-4}\times4\,\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1} = 2.72\times10^{-3}\,\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$$

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

4.1 $R \rightarrow P$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ, 25 മിനിറ്റിൽ അഭികാരകത്തിന്റെ ഗാഢത 0.03M ൽ നിന്ന് 0.02M ലേക്ക് മാറുന്നു. മിനിറ്റിലും സെക്കന്റിലുമുള്ള ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക് കണ്ടുപിടിക്കുക.

4.2 $2A \rightarrow$ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ എന്ന പ്രവർത്തനത്തിൽ A യുടെ ഗാഢത 10 മിനിറ്റിൽ 0.5 മോൾ L^{-1} ൽ നിന്ന് 0.4 മോൾ L^{-1} ലേക്ക് കുറയുന്നു. ഈ കാലയളവിലെ രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് കണക്കാക്കുക.

4.2 രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ

അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത, മർദം (വാതകങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച്), താപനില, ഉൽപ്രേരകം തുടങ്ങിയ ഘടകങ്ങൾ രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ സ്വാധീനിക്കുന്നു.

4.2.1 ഗാഢതയുടെ സ്വാധീനം

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് ഒന്നോ അതിലധികമോ അഭികാരകങ്ങളുടെയും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയും ഗാഢതയെ ആശ്രയിക്കാം. അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലുള്ള രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന്റെ പ്രതിനിധീകരണത്തെ നിരക്കു നിയമം (rate law) എന്നു പറയുന്നു. ഇതിനെ നിരക്കു സമവാക്യം (rate equation) എന്നും നിരക്കുപ്രയോഗം (rate expression) എന്നും വിളിക്കാം.

4.2.2 നിരക്കുനിയമവുംനിരക്കു സ്ഥിരാങ്കവും (Rate equation and rate constant)

പട്ടിക 4.1 സൂചിപ്പിക്കുന്നത് സമയം കടന്നുപോകുമ്പോൾ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് രാസപ്രവർത്തന നിരക്കും കുറയുന്നു എന്നതാണ്. നേരെമറിച്ച് അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് പൊതുവെ രാസപ്രവർത്തനനിരക്കു കൂടുന്നു. അതിനാൽ രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയെ ആശ്രയിക്കുന്നു.

പൊതുവായ ഒരു രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

ഇവിടെ a, b, c, d എന്നിവ അഭികാരകങ്ങളുടെയും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയും രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കങ്ങളാണ്.

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കുനിയമം ഇങ്ങനെ എഴുതാം:

$$\text{നിരക്ക്} \propto [A]^x \ [B]^y \qquad (4.4)$$

ഇവിടെ കൃതികളായ x, y എന്നിവ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗുണാങ്കങ്ങളായ a, b എന്നിവയ്ക്കു തുല്യമാവുകയോ ആകാതിരിക്കുകയോ ചെയ്യാം. മുകളിലത്തെ സമവാക്യം ഇങ്ങനെയും എഴുതാം:

$$\text{നിരക്ക്} = k\ [A]^x \ [B]^y \qquad (4.4a)$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[A]^x [B]^y \qquad (4.4b)$$

ഇത്തരം സമവാക്യം (4.4 b) അവകലന നിരക്കു സമവാക്യം (differential rate equation) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇവിടെ *k* എന്നത് അനുപാതസ്ഥിരാങ്കം അഥവാ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കമാണ്. 4.4 എന്ന സമവാക്യം രാസപ്രവർത്തനനിരക്കിനെ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയുമായി ബന്ധിപ്പിക്കുന്നു. അതിനാൽ ഈ സമവാക്യം രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് നിയമം അല്ലെങ്കിൽ നിരക്ക് പ്രയോഗം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. അതായത്, സമീകൃത സമവാക്യത്തിലെ രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കത്തിന് തുല്യമോ, അല്ലാതെയോ ഉള്ള ഒരു കൃത്യങ്കത്തിലേക്ക് ഉയർത്തിയ അഭികാരകങ്ങളുടെ മോളാർ ഗാഢതയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനെ നിരക്ക് നിയമം എന്നുവിളിക്കാം.

ഉദാഹരണമായി,

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2\ (g)$$

പ്രാരംഭ ഗാഢതയുടെ ഏകകമായി രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് അളക്കാൻ കഴിയും. ഇതിനായി അഭികാരകങ്ങളിലൊന്നിന്റെ ഗാഢത സ്ഥിരമായി നിറുത്തിക്കൊണ്ട് മറ്റേതിന്റെ ഗാഢതയ്ക്ക് മാറ്റം വരുത്തുകയോ അല്ലെങ്കിൽ രണ്ടിന്റേയും ഗാഢതയ്ക്ക് മാറ്റം വരുത്തുകയോ ചെയ്യാം. ഇപ്രകാരം ലഭിച്ച ഫലങ്ങൾ താഴെ പട്ടിക (4.2) ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക **4.2: NO_2** വിന്റെ രൂപീകരണത്തിന്റെ പ്രാരംഭനിരക്ക്

പരീക്ഷണം	പ്രാരംഭ **[NO]/ mol L^{-1}**	പ്രാരംഭ **[O_2]/ mol L^{-1}**	**NO_2** വിന്റെ രൂപീകരണത്തിന്റെ പ്രാരംഭനിരക്ക് **(mol L^{-1}s^{-1})**
1	0.30	0.30	0.096
2	0.60	0.30	0.384
3	0.30	0.60	0.192
4	0.60	0.60	0.768

പരീക്ഷണഫലം പരിശോധിക്കുമ്പോൾ വ്യക്തമാകുന്നതെന്തെന്നാൽ NO യുടെ ഗാഢത ഇരട്ടിപ്പിക്കുകയും O_2 ന്റെ ഗാഢത സ്ഥിരമാക്കി നിറുത്തുകയും ചെയ്തപ്പോൾ പ്രാരംഭനിരക്ക്, നാലുമടങ്ങ്, അതായത് 0.096 ൽനിന്ന് 0.384 mol L^{-1}s^{-1} ആയി വർധിക്കുന്നു. ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് NO യുടെ ഗാഢതയുടെ വർഗത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നുവെന്നാണ്. NO യുടെ ഗാഢതയിൽ മാറ്റം വരുത്താതെ O_2 ന്റെ ഗാഢത ഇരട്ടിയാക്കിയപ്പോൾ നിരക്കും ഇരട്ടിയായി. ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് നിരക്ക്, O_2 ന്റെ ഒന്നാം കൃതിയിലുള്ള ഗാഢതയെ ആശ്രയിക്കുന്നുവെന്നാണ്. അതുകൊണ്ട് ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കു സമവാക്യം,

നിരക്ക് = $k[NO]^2[O_2]$ എന്നു സൂചിപ്പിക്കാം.

ഈ നിരക്കുനിയമത്തിന്റെ അവകലനരൂപം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

ഇവിടെ നാം നിരീക്ഷിക്കുന്നത് എന്തെന്നാൽ പരീക്ഷണ ഫലത്തിൽ നിന്ന് രൂപീകരിച്ച നിരക്ക് സമവാക്യത്തിലെ, ഗാഢതകളുടെ കൃത്യങ്കങ്ങളും സമീകൃത രാസ സമവാക്യത്തിലെ രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കങ്ങളും ഒന്നുതന്നെയാണെന്നാണ്.

മറ്റു ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ കൂടി താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പ്രവർത്തനം	പരീക്ഷണാധിഷ്ഠിത നിരക്കുനിയമം
1. $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$	നിരക്ക് = $k[CHCl_3]\ [Cl_2]^{1/2}$
2. $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$	നിരക്ക് = $k[CH_3COOC_2H_5]^1\ [H_2O]^0$

ഈ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഗാഢതകളുടെ കൃതികൾ അവയുടെ രാസസമീകരണമിതീയ ഗുണാങ്കങ്ങൾക്കു തുല്യമല്ലെന്നു കാണാം. അതായത്:

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സമീകൃത രാസസമവാക്യം ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ടു മാത്രം (സൈദ്ധാന്തികമായി) നമുക്ക് അതിന്റെ നിരക്ക് നിയമം പ്രവചിക്കുവാൻ കഴിയില്ല. മറിച്ച് പരീക്ഷണഫലങ്ങളിലൂടെയാണ് അത് സാധ്യമാകുന്നത്.

4.2.3 ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ

നിരക്ക് സമവാക്യം 4.4 ൽ, നിരക്ക് = $k\,[A]^x\ [B]^y$

A യുടെയും B യുടെയും ഗാഢതയിലുള്ള മാറ്റം രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ എത്രമാത്രം സ്വാധീനിക്കുന്നുവെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുന്ന സംഖ്യകളാണ് x, y എന്നിവ. ഈ കൃത്യങ്കങ്ങളുടെ ആകെത്തുക, അതായത് x + y, ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ആകമാന ഓർഡർ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇവിടെ x എന്നത് ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ A എന്ന അഭികാരകത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ഓർഡറും y എന്നത് B എന്ന അഭികാരകത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ഓർഡറും ആണ്.

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ എന്നത് ആ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കു സമവാക്യത്തിലെ അഭികാരക ഗാഢതകളുടെ കൃത്യങ്കങ്ങളുടെ ആകെത്തുകയാണ്.

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ 0, 1, 2, 3 പോലെയുള്ള സംഖ്യകൾ മാത്രമല്ല ഭിന്നകങ്ങളുമാകാം. പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനമെന്നാൽ അർഥമാക്കുന്നത്, രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല എന്നാണ്.

ഉദാഹരണം 4.3

താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന നിരക്കുസമവാക്യങ്ങളിൽ നിന്ന്, രാസ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ആകെ ഓർഡർ കണക്കാക്കുക:

(a) നിരക്ക് = $k\,[A]^{1/2}\ [B]^{3/2}$

(b) നിരക്ക് = $k\,[A]^{3/2}\ [B]^{-1}$

ഉത്തരം

(a) നിരക്ക് = $k\,[A]^x\ [B]^y$

ഓർഡർ = x + y

അതിനാൽ ഓർഡർ = 1/2 + 3/2 = 2, അതായത് രണ്ടാം ഓർഡർ

(b) ഓർഡർ = 3/2 + (–1) = 1/2, i.e., അതായത് അർധ ഓർഡർ.

ഒറ്റ ഘട്ടത്തിൽത്തന്നെ ഒരു രാസപ്രവർത്തനം പൂർണമാകണമെന്നില്ല. അതിനാൽ ഒരു രാസപ്രവർത്തനം എപ്രകാരം സംഭവിക്കുന്നു എന്നതിന്റെ ഒരു സമ്പൂർണ ചിത്രം സമീകൃത രാസസമവാക്യത്തിൽനിന്ന് ലഭ്യമാകുന്നില്ല.

ഒറ്റ ഘട്ടത്തിൽ സംഭവിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ (elementary reactions) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഒന്നിലധികം മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഫലമായാണ് ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ലഭ്യമാകുന്നതെങ്കിൽ അത്തരം രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ (complex reactions) എന്നു പറയുന്നു. ഇവ അനുക്രമ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളോ (Consecutive reactions) (ഉദാ: ഈഥെയ്‌ന്റെ ഓക്സീകരണത്തിലൂടെ CO_2 , H_2O എന്നിവ ഉണ്ടാകുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഇടനിലയിലുള്ള തുടർച്ചയായ മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ആൽക്കഹോൾ, ആൽഡിഹൈഡ്, കാർബോക്സിലിക് ആസിഡ് എന്നിവ ഉണ്ടാകുന്നു.) ഉഭയ

ദിശാരാസപ്രവർത്തനങ്ങളോ, പാർശ്വ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളോ (side reactions) ആകാം. ഫീനോളിന്റെ നൈട്രീകരണത്തിലൂടെ *o*-നൈട്രോഫീനോളും *p*-നൈട്രോഫീനോളും ലഭ്യമാകുന്ന പ്രക്രിയ പാർശ്വ രാസപ്രവർത്തനത്തിനുദാഹരണമാണ്.

നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ ഏകകങ്ങൾ ***(Units of rate constant)***

aA + bB → cC + dD എന്ന പൊതു രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക.

നിരക്ക് = $k\,[A]^x\,[B]^y$ ഇവിടെ x + y = n = രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ

$$k = \frac{\text{നിരക്ക്}}{[A]^x[B]^y}$$

k യുടെ ഏകകം $= \left[\dfrac{\text{ഗാഢത}}{\text{സമയം}} \times \dfrac{1}{(\text{ഗാഢത})^n}\right]$ എന്നതിന്റെ ഏകകം

ഗാഢതയുടെ ഏകകം, mol L^{-1} ഉം സമയത്തിന്റെ ഏകകം, സെക്കന്റും (s) ആയാൽ k യുടെ ഏകകം = $(mol\ L^{-1})^{(1-n)} s^{-1} = mol^{(1-n)}\ L^{(n-1)} s^{-1}$. വ്യത്യസ്ത ഓർഡറിലുള്ള, k യുടെ യൂണിറ്റുകൾ പട്ടിക 4.3 ൽ തന്നിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 4.3: നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ ഏകകങ്ങൾ

പ്രവർത്തനം	ഓർഡർ	നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ ഏകകങ്ങൾ
പൂജ്യം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം	0	$\frac{mol\ L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\ L^{-1})^0} = mol\ L^{-1} s^{-1}$
ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം	1	$\frac{mol\ L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\ L^{-1})^1} = s^{-1}$
രണ്ടാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം	2	$\frac{mol\ L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\ L^{-1})^2} = mol^{-1} L\ s^{-1}$

ഉദാഹരണം 4.4

താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കങ്ങളിൽനിന്ന് രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ കണ്ടുപിടിക്കുക.

(i) $k = 2.3 \times 10^{-5}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

(ii) $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

ഉത്തരം

(i) k യുടെ ഏകകം $= mol^{(1-n)}\ L^{(n-1)} s^{-1} = mol^{-1}\ s^{-1}$ $\therefore 1-n = -1$, അഥവാ $n-1 = 1$
അതായത് $n = 2$ ∴ ഓർഡർ = 2

(ii) $mol^{(1-n)}\ L^{(n-1)}\ s^{-1} = s^{-1}$ അതായത് $1-n = n-1 = 0$ $\therefore n = 1$ അഥവാ
ഓർഡർ = 1

4.2.4 ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ മോളിക്യുലാരിറ്റി

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ മറ്റൊരു സവിശേഷതയായ മോളിക്യുലാരിറ്റി അതിന്റെ ക്രിയാവിധി മനസ്സിലാക്കാൻ സഹായിക്കുന്നു. ഒരു മൗലിക രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന, ഒരേ സമയത്തുള്ള പരസ്പര കൂട്ടിമുട്ടലിലൂടെ രാസപ്രവർത്തനം സാധ്യമാക്കുന്ന കണങ്ങളുടെ (ആറ്റങ്ങൾ, അയോണുകൾ, തന്മാത്രകൾ) എണ്ണത്തെ ആ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ മോളിക്യുലാരിറ്റി എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഒരഭികാരകം മാത്രമുൾപ്പെടുമ്പോൾ ആ രാസപ്രവർത്തനം ഏകതന്മാത്രീയമാണെന്നു (unimolecular) പറയാം. ഉദാഹരണമായി അമോണിയം നൈട്രൈറ്റിന്റെ വിഘടനം.

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

ദ്വിതന്മാത്രീയ (bimolecular) രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ രണ്ട് അഭികാരകതന്മാത്രകൾ ഒരേസമയം കൂട്ടിമുട്ടലിൽ ഏർപ്പെടുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് ഹൈഡ്രജൻ അയോഡൈഡിന്റെ വിഘടനം

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$

ത്രിതന്മാത്രീയ (trimolecular) രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ മൂന്ന് അഭികാരകതന്മാത്രകൾ ഒരേ സമയം കൂട്ടിമുട്ടലിൽ ഏർപ്പെടുന്നു. ഉദാഹരണം:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

മൂന്നിലധികം തന്മാത്രകൾ ഒരേസമയം കൂട്ടിമുട്ടാനുള്ള സാധ്യത വളരെ കുറവാണ്. അതിനാൽ മൂന്നിനേക്കാൾ കൂടുതൽ മോളിക്യുലാരിറ്റിയുള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ വളരെ അപൂർവമാണ് എന്നു മാത്രമല്ല അവയുടെ വേഗത തീരെ കുറവായിരിക്കുകയും ചെയ്യും.

അതിനാൽ, രാസസമീകരണമിതീയ സമവാക്യത്തിൽ മൂന്നിലധികം തന്മാത്രകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ തീർച്ചയായും ഒന്നിലധികം ഘട്ടങ്ങളിലൂടെയാകും സാധ്യമാകുന്നത്.

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

ദശതന്മാത്രീയമാണെന്നു തോന്നിപ്പിക്കുന്ന ഈ രാസപ്രവർത്തനം യഥാർഥത്തിൽ, ഒരു ദ്വിതന്മാത്രീയ രാസപ്രവർത്തനമാണ്. അനേകം ഘട്ടങ്ങളിലായിട്ടാണ് ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നതെന്ന സൂചനയാണ് നമുക്ക് ഇതിൽനിന്ന് ലഭിക്കുന്നത്. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ആകമാനവേഗത നിയന്ത്രിക്കുന്ന ഘട്ടം ഏതായിരിക്കും? ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ക്രിയാവിധിയിലൂടെ കടന്നുപോകുകയാണെങ്കിൽ നമുക്കിതിന്റെ ഉത്തരം ലഭിക്കും. ഉദാഹരണമായി ഒരു റിലേ ഓട്ടമത്സരത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന ടീമിന്റെ വിജയസാധ്യത ആ ടീമിലെ ഏറ്റവും വേഗത കുറഞ്ഞ വ്യക്തിയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ആകമാനനിരക്കിനെ നിയന്ത്രിക്കുന്ന ഏറ്റവും വേഗത കുറഞ്ഞ ഘട്ടത്തെ നിരക്ക് നിർണയഘട്ടം എന്നു വിളിക്കാം (rate determining step).

ഹൈഡ്രജൻ പെറോക്സൈഡിന്റെ വിഘടനം പരിഗണിക്കുക. ഇത് ക്ഷാര മാധ്യമത്തിൽ ഉൽപ്രേരകമായ അയോഡൈഡ് അയോണിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ നടക്കുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ,

$$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{ക്ഷാര മാധ്യമം}]{I^-} 2H_2O + O_2$$

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് സമവാക്യം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു:

$$\text{നിരക്ക്} = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I\ \ ]$$

H_2O_2 നെ മാത്രമോ, I നെ മാത്രമോ അടിസ്ഥാനമാക്കി പരിശോധിച്ചാൽ ഇതൊരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനമാണ്. എന്നാൽ ഇതിന്റെ ആകമാന ഓർഡർ രണ്ട് ആണ്. ഈ രാസപ്രവർത്തനം രണ്ടു ഘട്ടങ്ങളായി നടക്കുമെന്ന് തെളിവുകൾ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

(1) $H_2O_2 + I\ \ \rightarrow H_2O + IO$

(2) $H_2O_2 + IO\ \ \rightarrow H_2O + I\ \ + O_2$

രണ്ടു ഘട്ടങ്ങളും ദ്വിതന്മാത്രീയ മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളാണ്. ഈ ഘട്ടങ്ങൾക്കിടയിൽ ഉണ്ടാകുന്നതിനാൽ IO ഒരു മധ്യവർത്തിയാണ്. പൂർണ സമീകൃത രാസസമവാക്യത്തിൽ ഇത് ഉൾപെടുന്നില്ല. വേഗത കുറഞ്ഞ ആദ്യത്തെ ഘട്ടമാണ് നിരക്ക് നിർണയഘട്ടം. അതായത് മധ്യവർത്തി രൂപപ്പെടുന്ന ഘട്ടമാണ് ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് നിർണയഘട്ടം.

ഇതുവരെ നമ്മൾ ചർച്ച ചെയ്ത വസ്തുതകൾ ചുരുക്കിപ്പറയാം.

(i) ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ എന്നത് പരീക്ഷണാധിഷ്ഠിത അളവാണ്. അത് പൂജ്യമാകാം, ഭിന്നസംഖ്യയുമാകാം. പക്ഷേ മോളിക്യുലാരിറ്റി പൂജ്യമോ, ഭിന്നസംഖ്യയോ ആകില്ല.

(ii) ഓർഡർ എന്നത് മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കും സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കും പ്രായോഗികമാണ്. എന്നാൽ മോളിക്യുലാരിറ്റി മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കുമാത്രമാണ് പ്രായോഗികമാകുന്നത്. സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം മോളിക്യുലാരിറ്റിക്ക് യാതൊരു അർഥവുമില്ല.

(iii) സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ, വേഗത കുറഞ്ഞ ഘട്ടമാണ് ഓർഡർ നിർണയിക്കുന്നത്. വേഗത കുറഞ്ഞ ഘട്ടത്തിന്റെ മോളിക്യുലാരിറ്റിയും ആകമാന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡറും തുല്യമായിരിക്കും.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

43 $A + B \rightarrow$ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ, നിരക്ക് $r = k\,[A]^{1/2}\,[B]^2$ ആണ്. ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ എത്ര?

44 X തന്മാത്ര, Y തന്മാത്രയായി മാറുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ രണ്ടാണ്. X ന്റെ ഗാഢത 3 മടങ്ങ് വർധിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ അത് Y യുടെ രൂപീകരണനിരക്കിനെ എങ്ങിനെ ബാധിക്കുന്നു.

4.3 സമാകലിത നിരക്ക് സമവാക്യങ്ങൾ (Integrated Rate Equations)

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയെ എങ്ങനെ ആശ്രയിക്കുന്നുവെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുന്ന സമവാക്യമാണ് അവകലനനിരക്ക് സമവാക്യം എന്നു നമുക്കറിയാം. തൽക്ഷണിക നിരക്ക് കണക്കാക്കുക എന്നത് എല്ലായ്പ്പോഴും സൗകര്യപ്രദമല്ല. കാരണം, സമയം-ഗാഢത ഗ്രാഫിൽ, നമുക്കാവശ്യമുള്ള നിമിഷത്തിന് (t) നേരെയുള്ള ബിന്ദുവിൽ വക്രത്തിന് സ്പർശരേഖ വരച്ച് അതിന്റെ ചരിവ് കണക്കാക്കുമ്പോഴാണ് തൽക്ഷണിക നിരക്ക് ലഭിക്കുന്നത്. ഇത് ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കുനിയമവും ഓർഡറും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിന് ബുദ്ധിമുട്ടുണ്ടാക്കുന്നു. ഈ ബുദ്ധിമുട്ട് ഒഴിവാക്കാൻ അവകലനനിരക്ക് സമവാക്യത്തെ (differential rate equation) സമാകലനം (integrate) ചെയ്യുന്നു. ഇതിലൂടെ പരീക്ഷണത്തിൽനിന്ന് നേരിട്ട് ലഭിക്കുന്ന വിവരങ്ങൾ അഥവാ വ്യത്യസ്ത സമയങ്ങളിലെ ഗാഢതകളും നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം ലഭ്യമാകുന്നു.

വ്യത്യസ്ത ഓർഡറുകളിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സമാകലിതനിരക്ക് സമവാക്യങ്ങളും വ്യത്യസ്തങ്ങളാണ്. തുടർന്ന്, പൂജ്യം ഓർഡറിലും ഒന്നാം ഓർഡറിലും ഉള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സമാകലിത നിരക്ക് സമവാക്യങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് വിശദീകരിക്കാം.

4.3.1 പൂജ്യം ഓർഡറിലുള്ള പ്രവർത്തനങ്ങൾ

പൂജ്യം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം എന്നതുകൊണ്ട് നാം മനസ്സിലാക്കുന്നത് രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് അഭികാരകങ്ങളുടെ പൂജ്യം കൃതിയിലുള്ള ഗാഢതയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലായിരിക്കുമെന്നാണ്. താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കുക. അതായത് പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നില്ല.

$$R \rightarrow P$$

$$\text{നിരക്ക്} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^0$$

പൂജ്യം കൃതിയിലേക്കുയർത്തിയ ഏതൊരു അളവും ഏകമാണല്ലോ.

$$\text{നിരക്ക്} = -\frac{d[R]}{dt} = k \times 1$$

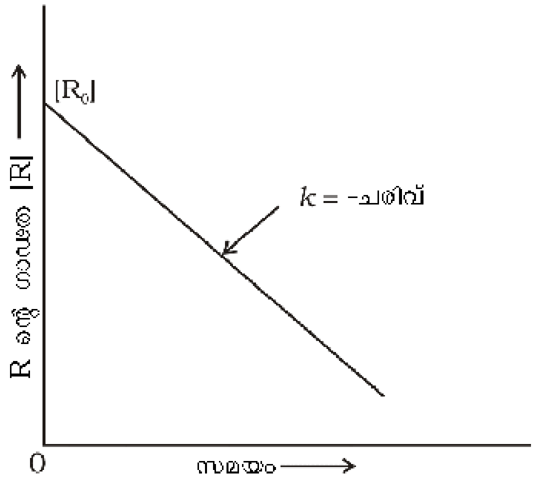
$$d[R] = -k\,dt$$

രണ്ടു വശവും സമാകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ

$$[R] = -k\,t + I \qquad (4.5)$$

ഇവിടെ I ഒരു സമാകലന സ്ഥിരാങ്കമാണ്.

$t = 0$, ആയാൽ അഭികാരകത്തിന്റെ ഗാഢത $[R] = [R]_0$ ആണ്. ഇവിടെ $[R]_0$ അഭികാരകത്തിന്റെ പ്രാരംഭ ഗാഢതയാണ്. ഇത് സമവാക്യം 4.5 ലേക്ക് ഉൾപ്പെടുത്തുമ്പോൾ



ചിത്രം **4.3:** പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിനുള്ള അഭികാരക ഗാഢത - സമയം, ഗ്രാഫ്.

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

I ന്റെ മൂല്യം സമവാക്യം 4.5 ലേക്ക് ആരോപിച്ചാൽ,

$$[R] = -kt + [R]_0 \qquad (4.6)$$

സമവാക്യം 4.6 നേർരേഖയുടെ സമവാക്യമായ y = mx + c, എന്നതുമായി താരതമ്യം ചെയ്യാം. [R] , t യ്ക്ക് എതിരേയെടുത്ത് ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ നമുക്കൊരു നേർരേഖ ലഭിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ചരിവ് = $-k$ ഉം, ഇത് y അക്ഷത്തെ ഖണ്ഡിക്കുന്ന ബിന്ദു = $[R]_0$ ഉം ആയിരിക്കും. (ചിത്രം 4.3)

സമവാക്യം 4.6, വീണ്ടും ലഘൂകരിക്കുമ്പോൾ നിരക്കുസ്ഥിരാങ്കം k ലഭിക്കുന്നു.

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad (4.7)$$

പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ മറ്റുള്ളവയെ അപേക്ഷിച്ച് സാധാരണമല്ല എങ്കിലും ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളിൽ ഇവ നടക്കാവുന്നതാണ്. ചില എൻസൈം ഉൽപ്രേരിത രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ, ലോഹോപരിതലത്തിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എന്നിവ പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഏതാനും ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ഉയർന്ന മർദത്തിൽ ചൂടുള്ള പ്ലാറ്റിനത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ നടക്കുന്ന അമോണിയ വാതകത്തിന്റെ വിഘടനം ഒരു പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനമാണ്.

$$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{P, ഉൽപ്രേരകം}]{1130K} N_2(g) + 3H_2(g)$$

$$\text{നിരക്ക്} = k\,[NH_3]^0 = k$$

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ പ്ലാറ്റിനം ഒരു ഉൽപ്രേരകമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഉയർന്ന മർദത്തിൽ ലോഹോപരിതലം വാതകതന്മാത്രകളാൽ പൂരിതമാകുന്നു. അതിനാൽ രാസപ്രവർത്തന സാഹചര്യങ്ങളിൽ വീണ്ടും ഉണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസങ്ങൾക്ക് ലോഹോപരിതലത്തിലെ അമോണിയയുടെ അളവിൽ മാറ്റം ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയില്ല. തന്മൂലം രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് ഗാഢതയെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. സ്വർണോപരിതലത്തിൽ HI യുടെ താപീയവിഘടനം പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന് മറ്റൊരു ഉദാഹരണമാണ്.

4.3.2 ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

ഇത്തരം രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ നിരക്ക്, അഭികാരകത്തിന്റെ (R) ഒന്നാംകൃത്യങ്കങ്ങളിലുള്ള ഗാഢതയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലാണ്. ഉദാഹരണത്തിന്

R → P എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ

$$\text{നിരക്ക്} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

$$\text{അല്ലെങ്കിൽ} \quad \frac{d[R]}{[R]} = -k\,dt$$

ഈ സമവാക്യത്തെ സമാകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ (integrating) ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ള സമവാക്യം ലഭിക്കുന്നു.

$$\ln [R] = -kt + I \qquad (4.8)$$

ഇവിടെ I ഒരു സമാകലനസ്ഥിരാങ്കമാണ്. അതിന്റെ മൂല്യം എളുപ്പത്തിൽ കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്.

$t = 0$, ആകുമ്പോൾ $[R] = [R]_0$; $[R]_0$ = അഭികാരകത്തിന്റെ പ്രാരംഭ ഗാഢത. അതിനാൽ സമവാക്യം 4.8 ഇങ്ങനെ എഴുതാം:

$$\ln [R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$\ln [R]_0 = I$$

സമവാക്യം 4.8 ൽ I ടെ മൂല്യം ചേർക്കുമ്പോൾ

$$\ln[R] = -kt + \ln[R]_0 \qquad (4.9)$$

ഇതിനെ പുനക്രമീകരിക്കുമ്പോൾ

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

$$\text{അല്ലെങ്കിൽ, } k = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]} \qquad (4.10)$$

സമവാക്യം 4.9 ൽ, $t = t_1$ ആയാൽ

$$^*\ln[R]_1 = -kt_1 + {}^*\ln[R]_0 \qquad (4.11)$$

$t = t_2$ ആയാൽ

$$\ln[R]_2 = -kt_2 + \ln[R]_0 \qquad (4.12)$$

ഇവിടെ $[R]_1$, $[R]_2$ എന്നിവ യഥാക്രമം t_1 , t_2 എന്നീ സമയങ്ങളിലുള്ള അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതകളാണ്.

(4.11) ൽ നിന്നും (4.12) വ്യവകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = -kt_1 - (-kt_2)$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{[R]_1}{[R]_2} \qquad (4.13)$$

സമവാക്യം (4.9) ഇങ്ങനെയും എഴുതാം.

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

ഇരുവശത്തേയും ആന്റിലോഗ് എടുത്ത് പുനക്രമീകരിക്കുമ്പോൾ

$$[R] = [R]_0 \, e^{-kt} \qquad (4.14)$$

സമവാക്യം 4.9 , $y = mx + c$, എന്ന സമവാക്യവുമായി താരതമ്യം ചെയ്തുകൊണ്ട് $\ln[R]$, t എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ (ചിത്രം 4.4) ചരിവ് = $-k$ യും y അക്ഷത്തെ ഖണ്ഡിക്കുന്ന ബിന്ദു = $\ln [R]_0$ എന്നും ലഭിക്കും.

ഒന്നാം ഓർഡർ നിരക്കു സമവാക്യം (4.10) ഈ രൂപത്തിലും എഴുതാം.

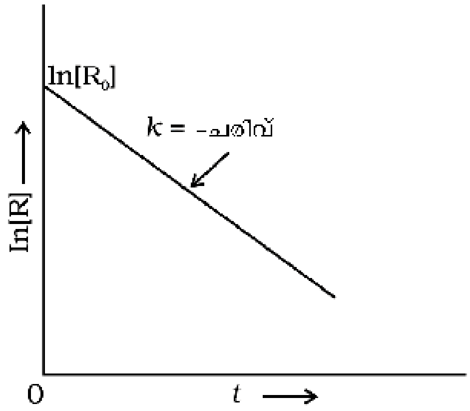
$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} \qquad (4.15)$$

$$^* \log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{kt}{2.303}$$

$\log [R]_0/[R]$ vs t, (ചിത്രം 4.5), എന്ന ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ ചരിവ് = $k/2.303$ ആണ്.

---

* (ln, log (ലോഗരിതങ്ങൾ) എന്നിവയ്ക്കായി അപ്പൻഡിക്സ് IV പരിശോധിക്കുക.



ചിത്രം **4.4:** *ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിനുള്ള ln[R], t ഇവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ്*

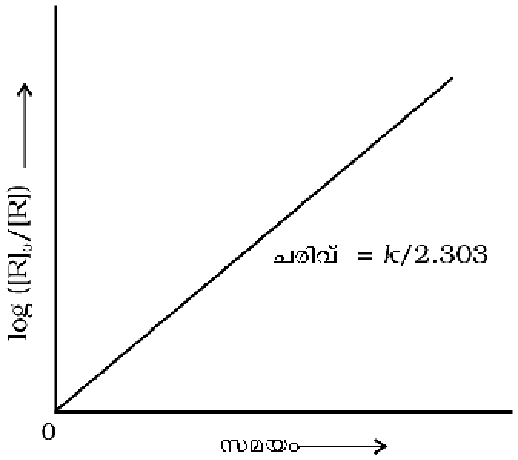


Fig.4.5: *ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിനുള്ള log $[R]_0/[R]$, t എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ്*

ഇതീൻ ഹൈഡ്രജനീകരണം ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന് ഒരു ഉദാഹരണമാണ്.

$$C_2H_4(g) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

നിരക്ക് = $k\ [C_2H_4]$

പ്രകൃത്യാ ഉള്ളതും കൃത്രിമവുമായ അസറിര ന്യൂക്ലിയസുകളുടെ റേഡിയോ ആക്ടീവ് വിഘടനം ഒന്നാം ഓർഡർ ഗതികം അനുസരിക്കുന്നു.

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Rn$$

നിരക്ക് = $k\ [Ra]$

N_2O_5 , N_2O എന്നിവയുടെ വിഘടനം ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കുള്ള മറ്റ് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

ഉദാഹരണം 4.5

$N_2O_5(g) \rightarrow 2\ NO_2(g) + 1/2O_2\ (g)$ എന്ന ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ 318 K ൽ N_2O_5 ന്റെ പ്രാരംഭ ഗാഢത 1.24×10^{-2} മോൾ ലിറ്റർ$^{-1}$ ആയിരുന്നു. 60 മിനുട്ടുകൾക്കു ശേഷം N_2O_5 ന്റെ ഗാഢത 0.20×10^{-2} മോൾ ലിറ്റർ$^{-1}$ ആകുന്നു. 318 K ൽ ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് സറിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്

$$\log\frac{[R]_1}{[R]_2} = \frac{k(t_2 - t_1)}{2.303}$$

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)}\log\frac{[R]_1}{[R]_2}$$

$$= \frac{2.303}{(60\ min - 0\ min)}\log\frac{1.24\times10^{-2}\ mol\ L^{-1}}{0.20\times10^{-2}\ mol\ L^{-1}}$$

$$= \frac{2.303}{60}\log 6.2\ min^{-1}$$

$$k = 0.0304\ min^{-1}$$

വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള മാതൃകാപരമായ ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനം പരിഗണിക്കാം.

$A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$

A യുടെ പ്രാരംഭമർദം p_i യും 't' സമയത്ത് ആകെ മർദം p_t യും ആണെന്ന് സങ്കൽപ്പിക്കുക. ഇത്തരം രാസപ്രവർത്തനത്തിന് ഒരു സമാകലിത നിരക്ക് സമവാക്യം ഇപ്രകാരം രൂപീകരിക്കാം:

ആകെ മർദം $p_t = p_A + p_B + p_C$

p_A, p_B , p_C എന്നിവ യഥാക്രമം A, B, C എന്നിവയുടെ ഭാഗിക മർദങ്ങളാണ്.

സമയം t ൽ x atm ആണ് A യുടെ മർദത്തിലെ കുറവെങ്കിൽ, സമീകൃത രാസ സമവാക്യപ്രകാരം B, C എന്നിവയുടെ മർദത്തിലുള്ള വർധനവും x atm വീതമായിരിക്കും.

	A(g)	→	B(g)	+	C(g)
t = 0 ൽ	p_i atm		0 atm		0 atm
t സമയത്തിൽ	$(p_i$–x) atm		x atm		x atm

ഇവിടെ സമയം t = 0 ൽ p_i = പ്രാരംഭമർദം ആണ്.

$p_t = (p_i - x) + x + x = p_i + x$

$x = (p_t - p_i)$

ഇവിടെ, $p_A = p_i - x = p_i - (p_t - p_i)$

$= 2p_i - p_t$

$$k = \left(\frac{2.303}{t}\right)\left(\log \frac{p_i}{p_A}\right) \quad (4.16)$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)}$$

ഉദാഹരണം 4.6

സ്ഥിരവ്യാപ്തത്തിൽ N_2O_5 (g) ന്റെ ഒന്നാം ഓർഡർ താപീയ വിഘടനത്തിൽ ലഭിച്ച വിവരങ്ങളാണ് താഴെ തന്നിരിക്കുന്നത്.

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

ക്രമ. നമ്പർ	സമയം/s	ആകെ മർദം/(atm)
1.	0	0.5
2.	100	0.512

നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

N_2O_5(g) ന്റെ മർദം 2x atm വച്ച് കുറയുമെന്നു കരുതുക. സമീകൃത രാസസമവാക്യമനുസരിച്ച് 2 മോൾ N_2O_5 വിഘടിച്ച് രണ്ടുമോൾ N_2O_4(g) ഒരു മോൾ O_2 (g) എന്നിവ ഉണ്ടാകുന്നു. അതിനാൽ N_2O_4 (g), O_2 (g) എന്നിവയുടെ മർദം യഥാക്രമം 2x atm, x atm എന്നിവ വച്ച് കൂടുന്നു.

	$2N_2O_5(g)$	→	$2N_2O_4(g)$	+	$O_2(g)$
തുടക്കം t = 0	0.5 atm		0 atm		0 atm
സമയം t	(0.5 – 2x) atm		2x atm		x atm

$p_t = p_{N_2O_5} + p_{N_2O_4} + p_{O_2}$

$= (0.5 - 2x) + 2x + x = 0.5 + x$

$x = p_t - 0.5$

$$p_{N_2O_5} = 0.5 - 2x$$
$$= 0.5 - 2\,(p_t - 0.5) = 1.5 - 2p_t$$
t = 100 s ആയാൽ, $p_t = 0.512$ atm

$$p_{N_2O_5} = 1.5 - 2 \times 0.512 = 0.476 \text{ atm}$$

സമവാക്യം 4.16 ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{p_i}{p_A} = \frac{2.303}{100\,\text{s}}\log\frac{0.5\,\text{atm}}{0.476\,\text{atm}}$$
$$= \frac{2.303}{100\,\text{s}} \times 0.0216 = 4.98 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1}$$

4.3.3 ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ്

ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ് എന്നാൽ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത അതിന്റെ പ്രാരംഭ ഗാഢതയുടെ നേർ പകുതിയായി മാറുന്നതിനുള്ള സമയമാണ്. '$t_{1/2}$' എന്നത് അർധായുസ്സിനെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.
പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സമാകലിത സമവാക്യം, ഇപ്രകാരം എഴുതാം:

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

$t = t_{1/2}$ ആകുമ്പോൾ $[R] = \frac{1}{2}[R]_0$

അപ്പോൾ $k = \frac{[R]_0 - 1/2[R]_0}{t_{1/2}}$ $\qquad t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$

ഇത് വ്യക്തമാക്കുന്നത് പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ $t_{1/2}$ അഭികാരകത്തിന്റെ ഗാഢതയ്ക്ക് നേർ അനുപാതത്തിലും നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കത്തിന് വിപരീതാനുപാതത്തിലുമാണെന്നാണ്.

ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്,

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} \qquad (4.15)$$

$t = t_{1/2}$ ആകുമ്പോൾ $[R] = \frac{[R]_0}{2}$ $\qquad$ (4.16)

അതിനാൽ മുകളിൽ തന്നിരിക്കുന്ന സമവാക്യം ഇങ്ങനെ എഴുതാം.

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}}\log\frac{[R]_0}{[R]_0/2}$$

അല്ലെങ്കിൽ $t_{1/2} = \frac{2.303}{k}\log 2$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \times 0.301$$
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \qquad (4.17)$$

ഇതിൽ നിന്നും മനസ്സിലാകുന്നത്, ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ് സ്ഥിരമാണ്. അതായത് $t_{1/2}$ അഭികാരകങ്ങളുടെ പ്രാരംഭഗാഢതയെ ആശ്രയി

ക്കുന്നില്ല. ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ്, നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കത്തിൽനിന്ന് അല്ലെങ്കിൽ നേരെമറിച്ചും കണക്കാക്കാവുന്നതാണ്.

പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്, $t_{1/2} \propto [R]_0$. ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ, $t_{1/2}$ അഭികാരകങ്ങളുടെ പ്രാരംഭ ഗാഢതയെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല.

ഉദാഹരണം 4.7

ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനത്തിന് $k = 5.5 \times 10^{-14} s^{-1}$ എന്ന നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം ഉള്ളതായി കാണപ്പെടുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ് കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ്

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.5 \times 10^{-14} s^{-1}} = 1.26 \times 10^{13} s$$

ഉദാഹരണം 4.8

ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനത്തിൽ, 99.9% പ്രവർത്തനം പൂർത്തീകരിക്കുവാൻ അർധായുസ്സിന്റെ 10 ഇരട്ടി സമയം ആവശ്യമാണെന്ന് കാണിക്കുക.

ഉത്തരം

99.9% പ്രവർത്തനം പൂർത്തിയാകുമ്പോൾ, $[R] = [R]_0 - 0.999[R]_0$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0} = \frac{2.303}{t} \log 10^3$$

$$t = 6.909/k$$

ഒരു പ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ്

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{6.909}{k} \times \frac{k}{0.693} = 10$$

പട്ടിക 4.4 ൽ പൂജ്യം ഓർഡർ, ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സമാകലിത നിരക്കു നിയമങ്ങളുടെ സവിശേഷതകൾ ചുരുക്കി എഴുതിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 4.4: സീറോ ഓർഡർ, ഒന്നാം ഓർഡർ എന്നീ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഏകീകൃത നിയമങ്ങൾ

ഓർഡർ	പ്രവർത്തന തരം	അവകലന നിരക്ക് നിയമം	സമാകലിത നിരക്ക് നിയമം	നേർരേഖ ഗ്രാഫ്	അർധായുസ്സ്	k യുടെ യൂണിറ്റുകൾ
0	R→P	$d[R]/dt = -k$	$kt = [R]_0 - [R]$	$[R]$ vs t	$[R]_0/2k$	$mol\ L^{-1} s^{-1}$
1	R→P	$d[R]/dt = -k[R]$	$[R] = [R]_0 e^{-kt}$ അല്ലെങ്കിൽ $kt = \ln\{[R]_0/[R]\}$	$\ln[R]$ vs t	$\ln 2/k$ അല്ലെങ്കിൽ $\frac{0.693}{k}$	s^{-1}

4.4 കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം (Pseudo first order reaction)

സാഹചര്യങ്ങൾക്ക് ചിലപ്പോൾ ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡറിനെ മാറ്റാനാവും. രണ്ടു പദാർഥങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ഒരു അഭികാരകം കൂടുതലായി എടുത്തിട്ടുണ്ട് എന്ന് കരുതുക. ഉദാഹരണമായി 0.01 മോൾ ഈഥൈൽ അസറ്റേറ്റിന്റെ, 10 മോൾ ജലവുമായുള്ള ജലീയവിശ്ലേഷണത്തിൽ, പ്രാരംഭഘട്ടത്തിലും (t = 0) പ്രവർത്തനം അവസാനിക്കുമ്പോഴുമുള്ള (t) വിവിധ ഘടകങ്ങളുടെ അളവുകൾ താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു.

	$CH_3COOC_2H_5$	+ H_2O	$\xrightarrow{H}$ CH_3COOH	+ C_2H_5OH
t = 0	0.01 mol	10 mol	0 mol	0 mol
t	0 mol	9.9 mol	0.01mol	0.01mol

രാസപ്രവർത്തനവേളയിൽ ജലത്തിന്റെ ഗാഢതയിൽ വലിയ മാറ്റമൊന്നും സംഭവിക്കുന്നില്ല. അതിനാൽ നിരക്കു സമവാക്യത്തിൽ

നിരക്ക് = k' $[CH_3COOC_2H_5]$ $[H_2O]$

$[H_2O]$ എന്ന പദം സ്ഥിരാങ്കമായി എടുക്കാം. അപ്പോൾ

നിരക്ക് = k $[CH_3COOC_2H_5]$

എന്നാകും. ഇവിടെ $k = k'$ $[H_2O]$

ഇത് ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനമായി വർത്തിക്കുന്നു. ഇത്തരം പ്രവർത്തനങ്ങളെ കപട ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനം എന്നുവിളിക്കാം.

കരിമ്പിൻ പഞ്ചസാരയുടെ പ്രതിലോമനം (inversion) കപട ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന് മറ്റൊരു ഉദാഹരണമാണ്.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

കരിമ്പിൻ പഞ്ചസാര (സുക്രോസ്) ഗ്ലൂക്കോസ് ഫ്രക്ടോസ്

നിരക്ക് = k $[C_{12}H_{22}O_{11}]$

ഉദാഹരണം 4.9

സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെട്ട അസെറ്റിക് ആസിഡിനെ സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ഉപയോഗിച്ച് ടൈട്രേറ്റ് ചെയ്ത് മീതൈൽ അസറ്റേറ്റിന്റെ ജലീയ ലായനിയിലുള്ള വിശ്ലേഷണത്തെക്കുറിച്ച് ഒരു പഠനം നടത്തി. വ്യത്യസ്ത സമയങ്ങളിലുള്ള എസ്റ്ററിന്റെ ഗാഢത താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു.

t/മിനിട്ട്	0	30	60	90
C/മോൾ L^{-1}	0.8500	0.8004	0.7538	0.7096

പ്രവർത്തനവേളയിൽ ജലത്തിന്റെ ഗാഢത മിക്കവാറും സ്ഥിരമായിരിക്കുന്നതിനാൽ (55 മോൾ L^{-1}), ഈ പ്രവർത്തനം ഒരു കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം ആണെന്ന് തെളിയിക്കുക. ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള സമവാക്യത്തിൽ k' ന്റെ മൂല്യമെന്ത്?

നിരക്ക് = $k'[CH_3COOCH_3][H_2O]$

ഉത്തരം

ഒരു കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനത്തിൽ, $[H_2O]$ ഒരു സ്ഥിരാങ്കമായതിനാൽ പ്രവർത്തനം എസ്റ്ററിനെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ഒന്നാം ഓർഡർ ആയിരിക്കണം. കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം k,

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{C_0}{C} \qquad \text{ഇവിടെ } k = k'[H_2O]$$

മുകളിൽ തന്ന ദത്തത്തിൽ നിന്ന് നാം മനസ്സിലാക്കുന്നത്

t/മിനിട്ട്	C/ മോൾ ലിറ്റർ$^{-1}$	k/മിനിട്ട്$^{-1}$
0	0.8500	–
30	0.8004	2.004×10^{-3}
60	0.7538	2.002×10^{-3}
90	0.7096	2.005×10^{-3}

k' $[H_2O]$ ഒരു സ്ഥിരാങ്കമാണെന്നും അത് 2.004×10^{-3} മിനിട്ട്$^{-1}$ ന് തുല്യമാണെന്നും മനസ്സിലാക്കാം. അതിനാൽ, ഇതൊരു കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനമാണ്. നമുക്ക് ഇനി താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ k' കണ്ടുപിടിക്കാം.

$$k' [H_2O] = 2.004 \times 10^{-3} \text{ minute}^{-1}$$

$$k' [55 \text{ mol L}^{-1}] = 2.004 \times 10^{-3} \text{ minute}^{-1}$$

$$k' = 3.64 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L minute}^{-1}$$

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

45 ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം 1.15×10^{-3} s^{-1}. ഇതിൽ 5 g അഭികാരകം 3 g ആയി കുറയാൻ എത്ര സമയം വേണം?

46 SO_2Cl_2 അതിന്റെ പ്രാരംഭ അളവിന്റെ പകുതിയായി കുറയാൻ 60 മിനിട്ട് വേണം. ഈ വിഘടന പ്രക്രിയ ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനമാണെങ്കിൽ ഇതിന്റെ നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക.

4.5 രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന് താപനിലയിലുള്ള ആശ്രയത്വം

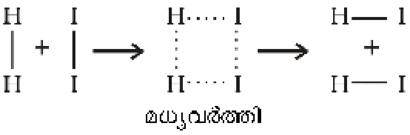
താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് മിക്ക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും വേഗത വർധിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി 50°C ൽ N_2O_5 വിഘടിച്ച് അതിന്റെ പ്രാരംഭ അളവിന്റെ പകുതിയാകുന്നതിന് എടുക്കുന്ന സമയം 12 മിനിട്ടാണ്. 25°C ൽ ഇത് 5 മണിക്കൂറും, 0°C ൽ 10 ദിവസവുമായി മാറുന്നു. നിങ്ങൾക്കറിയാവുന്നതുപോലെ പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റിന്റേയും ($KMnO_4$) ഓക്സാലിക് ആസിഡിന്റേയും ($H_2C_2O_4$) മിശ്രിതം താരതമ്യേന ഉയർന്ന താപനിലയിൽ വളരെ വേഗം നിറമില്ലാതാകുന്നു.

ഓരോ 10°, താപനില വർധനവിനും ഒരു രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം ഏകദേശം ഇരട്ടിയാകുന്നതായി കാണപ്പെടുന്നു.

രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന് താപനിലയിന്മേലുള്ള ആശ്രയത്വം അറീനിയസ് സമവാക്യം (Arrhenius equation) ഉപയോഗിച്ച് (4.18) കൃത്യമായി വിശദീകരിക്കാവുന്നതാണ്. ഇത് ആദ്യം നിർദ്ദേശിച്ചത് ഡച്ച് രസതന്ത്രജ്ഞനായ ജെ.എച്ച്. വാൻഹോഫ് (J.H. van't Hoff) ആണെങ്കിലും സ്വീഡിഷ് രസതന്ത്രജ്ഞനായ അറീനിയസ് (Arrhenius) ആണ് ഇതിനൊരു ഭൗതികമായ ന്യായീകരണവും വ്യാഖ്യാനവും നൽകിയത്.

$$k = A e^{-Ea/RT} \quad (4.18)$$

ഇവിടെ A എന്നത് അറീയിനിയസ് ഘടകം അഥവാ ആവൃത്തി (frequency) ഘടകമാണ്. അതൊരു പ്രീ-എക്സ്പോണൻഷ്യൽ ഘടകമെന്നും പറയാം. ഒരു നിശ്ചിത രാസപ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം A യ്ക്ക് ഒരു സവിശേഷ സ്ഥിരമൂല്യം ഉണ്ടായിരിക്കും. R വാതക സ്ഥിരാങ്കവും, E_a ജൂൾ/മോൾ (J mol^{-1}) യൂണിറ്റിലുള്ള ഉത്തേജനോർജവുമാണ് (Ea = activation energy)

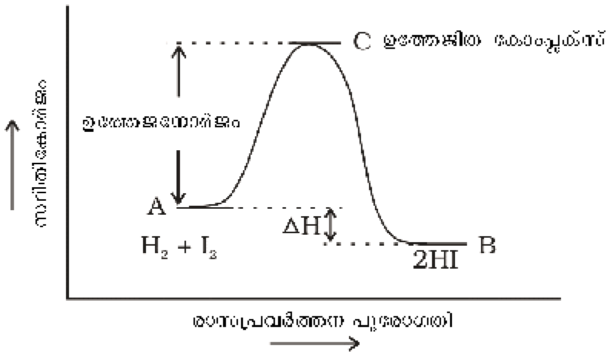


ചിത്രം 4.6 മധ്യവർത്തിയിലൂടെയുള്ള HIയുടെ രൂപീകരണം

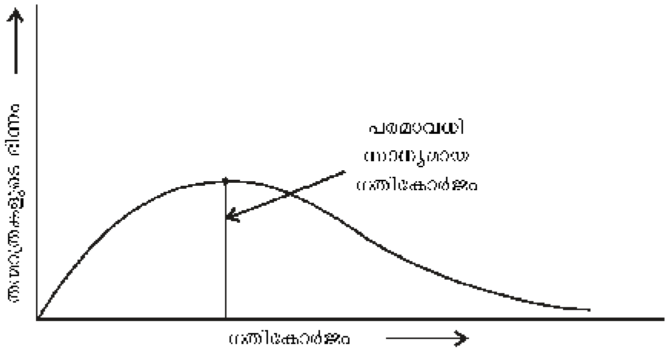
ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള ഉദാഹരണത്തിലൂടെ ഇത് വ്യക്തമായി മനസ്സിലാക്കാം.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

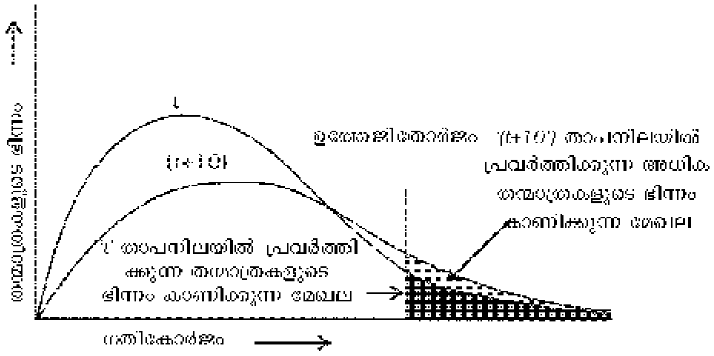
അറീനിയസസ്സിന്റെ അഭിപ്രായത്തിൽ ഒരു ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയും ഒരു അയോഡിൻ തന്മാത്രയും തമ്മിൽ കൂട്ടിമുട്ടി ഒരു അസ്ഥിര മധ്യവർത്തി ഉണ്ടായാൽ മാത്രമേ ഈ രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുകയുള്ളൂ (ചിത്രം 4.6). ഇതിന്റെ നിലനിൽപ്പ് ക്ഷണികമാണ്. അത് വിഘടിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ അയോഡൈഡിന്റെ രണ്ടു തന്മാത്രകളായി മാറുന്നു.



ചിത്രം **4.7:** സ്ഥിതികോർജവും രാസപ്രവർത്തന പുരോഗതിയും തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ്



ചിത്രം **4.8:** വാതക തന്മാത്രകൾക്കിടയിലുള്ള ഊർജ വിതരണം കാണിക്കുന്ന വക്രം



ചിത്രം 4.9: രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന് താപനിലയിലുള്ള ആശ്രയത്വം കാണിക്കുന്ന വിതരണം വക്രം

ഉത്തേജിത സങ്കുലമായ (activated complex) മധ്യവർത്തി (C) ഉണ്ടാകുന്നതിനാവശ്യമായ ഊർജത്തെ ഉത്തേജനോർജം **(E_a)** എന്നു പറയുന്നു. സ്ഥിതികോർജവും രാസപ്രവർത്തന പുരോഗതിയും തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ ചിത്രം 4.7 ലഭിക്കുന്നു. രാസപ്രവർത്തന പുരോഗതിയിൽ നിന്ന് അഭികാരകങ്ങൾ ഉൽപ്പന്നങ്ങളായി മാറുമ്പോഴുള്ള ഊർജവ്യത്യാസത്തിന്റെ രൂപരേഖ ലഭിക്കുന്നു.

സങ്കുലം വിഘടിച്ച് ഉൽപ്പന്നമായി മാറുമ്പോൾ കുറച്ച് ഊർജം സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്നു. അതിനാൽ അന്തിമ രാസപ്രവർത്തന എൻഥാൽപി അഭികാരകങ്ങളുടെയും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയും സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

രാസപ്രവർത്തനത്തിലേർപ്പെടുന്ന എല്ലാ തന്മാത്രകൾക്കും ഒരേ ഗതികോർജമല്ല ഉള്ളത്. ഏതെങ്കിലുമൊരു തന്മാത്രയുടെ സ്വഭാവം കൃത്യതയോടെ പ്രവചിക്കുക പ്രയാസകരമായതിനാൽ ലുഡ്‌വിക് ബോൾട്ട്സ്മാനും, ജയിംസ് ക്ലാർക്ക് മാക്സ്‌വെല്ലും കുറെയധികം തന്മാത്രകളുടെ സ്വഭാവം പ്രവചിക്കുന്നതിനായി സ്ഥിതിവിവരം ഉപയോഗിച്ചു. അവരുടെ അഭിപ്രായത്തിൽ, ഒരു നിശ്ചിത ഗതികോർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഭിന്നം, (N_E/N_T) അവയുടെ ഗതികോർജം (E) എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ ഗതികോർജത്തിന്റെ വിതരണം വിവരിക്കുവാൻ കഴിയും (ചിത്രം 4.8). (ഇവിടെ N_E=E ഊർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം N_T = ആകെയുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം). വക്രത്തിലെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന സ്ഥാനം പരമാവധി സാധ്യതാഗതികോർജത്തെ **(most probable kinetic energy)**, പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്നു. അതായത് തന്മാത്രകളുടെ ഏറ്റവും കൂടിയ ഭിന്നത്തിന്റെ ഗതികോർജം (ചിത്രം 4.8). ഇതിനേക്കാൾ കുറഞ്ഞതോ കൂടിയതോ ആയ ഊർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം കുറവായിരിക്കും. താപനില ഉയർത്തുമ്പോൾ വക്രത്തിന്റെ ഉയർന്ന ഭാഗം (ചിത്രം 4.9) ഊർജം കൂടിയ വശത്തേക്ക് നീങ്ങുകയും

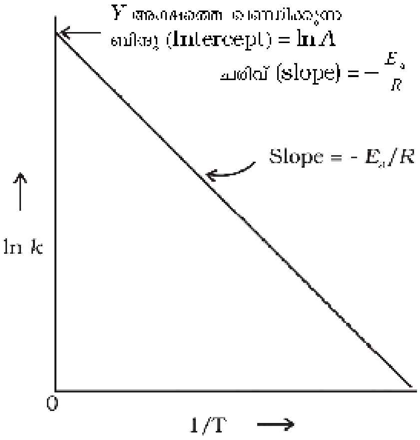
വക്രത്തിന്റെ വീതി കൂടുകയും ചെയ്യുന്നു. അതായത് കൂടിയ ഊർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം കൂടുന്ന രീതിയിൽ വക്രത്തിന്റെ ഉയർന്ന ഭാഗം വലതുവശത്തേക്ക് വ്യാപിക്കുന്നു. ആകെ സാധ്യത എല്ലാ സമയത്തും ഒന്ന് ആയതിനാൽ വക്രത്തിന്റെ അടിയിലുള്ള പരപ്പളവ് സ്ഥിരമായിരിക്കും. മാക്സ്‌വെൽ ബോൾട്ട്സ്മാൻ വിതരണവക്രത്തിൽ E_aയുടെ സ്ഥാനം അടയാളപ്പെടുത്താം (ചിത്രം 4.9).

പദാർഥത്തിന്റെ താപനില വർധിപ്പിക്കുമ്പോൾ E_a യേക്കാൾ കൂടിയ ഊർജത്തോടെ കൂട്ടിമുട്ടുന്ന തന്മാത്രകളുടെ ഭിന്നവും കൂടുന്നു. ചിത്രത്തിൽനിന്ന്, $(t + 10)$ ലുള്ള വക്രത്തിൽ, ഉത്തേജന ഊർജത്തേക്കാൾ കൂടുതൽ ഊർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഭിന്നം സൂചിപ്പിക്കുന്ന പരപ്പളവ് ഏകദേശം ഇരട്ടിയാകുന്നതായി കാണാം. അതിനാൽ രാസപ്രവർത്തന നിരക്കും ഇരട്ടിയാകുന്നു.

അറീനിയസ് സമവാക്യത്തിൽ (4.18), $e^{-E_a/RT}$ എന്ന ഘടകം ഉത്തേജന ഊർജം E_a യേക്കാൾ കൂടുതൽ ഗതികോർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഭിന്നത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

സമവാക്യം (4.18) ന്റെ ഇരുവശവും സ്വാഭാവികമായ ലോഗരിതത്തിലേക്ക് മാറ്റിയാൽ,

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (4.19)$$



ചിത്രം 4.10: $\ln k - 1/T$ ഗ്രാഫ്

ln k, 1/T എന്നിവ തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുമ്പോൾ സമവാക്യം 4.19 നനുസരിച്ചുള്ള ഒരു നേർരേഖ ലഭിക്കുന്നു. (ചിത്രം 4.10).

അറീനിയസ് സമവാക്യം 4.18 പ്രകാരം താപനിലയിലുള്ള വർധനവോ, ഉത്തേജനോർജത്തിലുള്ള കുറവോ, രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് വർധിപ്പിക്കുന്നു. അതിനോടൊപ്പം നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കത്തിനും കുത്തനെയുള്ള വർധനവ് ഉണ്ടാകുന്നു.

ചിത്രം 4.10 ൽ ചരിവ് = $-\frac{E_a}{R}$ ഉം Y അക്ഷത്തെ ഖണ്ഡിക്കുന്ന ബിന്ദു = $\ln A$ യും ആണ്. അതിനാൽ ഈ മൂല്യങ്ങളുപയോഗിച്ച് E_a , A എന്നിവ കണക്കാക്കാവുന്നതാണ്.

T_1, എന്ന താപനിലയിൽ, സമവാക്യം 4.19 ഇങ്ങനെ എഴുതാം

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \qquad (4.20)$$

T_2 എന്ന താപനിലയിൽ, സമവാക്യം 4.19 ഇപ്രകാരം എഴുതാം.

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \qquad (4.21)$$

(ഒരു നിശ്ചിത രാസപ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ച് A ഒരു സ്ഥിരാങ്കമായതിനാൽ)

k_1, k_2 എന്നിവ യഥാക്രമം T_1, T_2 എന്നീ താപനിലകളിലുള്ള നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യങ്ങളാണ്.

സമവാക്യം 4.20, സമവാക്യം 4.21 ൽ നിന്ന് വ്യവകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ നമുക്ക് ലഭിക്കുന്നത്

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (4.22)$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

ഉദാഹരണം 4.10

500K, 700K എന്നീ താപനിലകളിലുള്ള ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ യഥാക്രമം $0.02s^{-1}$ ഉം $0.07s^{-1}$ ഉം ആണ്. E_a, A എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\log \frac{0.07}{0.02} = \left(\frac{E_a}{2.303 \times 8.314\ JK^{-1}mol^{-1}}\right)\left[\frac{700-500}{700 \times 500}\right]$$

$$0.544 = E_a \times 5.714 \times 10^{-4}/19.15$$

$$E_a = 0.544 \times 19.15/5.714 \times 10^{-4} = 18230.8\ J$$

നമുക്കറിയാം $k = Ae^{-Ea/RT}$

$$0.02 = Ae^{-18230.8/8.314 \times 500}$$

$$A = 0.02/0.012 = 1.61$$

ഉദാഹരണം 4.11

600K ൽ $C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഒന്നാം ഓർഡർ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം $1.60 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ ആണ്. അതിന്റെ ഉത്തേജനോർജം 209 kJ/mol ആണ്. 700K ലുള്ള നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക.

ഉത്തരം

നമുക്കറിയാം,

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log k_2 = \log k_1 + \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$= \log(1.60 \times 10^{-5}) + \frac{209000\ J\ mol^{-1}}{2.303 \times 8.314\ J\ mol^{-1}K^{-1}}\left[\frac{1}{600\ K} - \frac{1}{700\ K}\right]$$

$$\log k_2 = -4.796 + 2.599 = -2.197$$

$$k_2 = 6.36 \times 10^{-3}\ s^{-1}$$

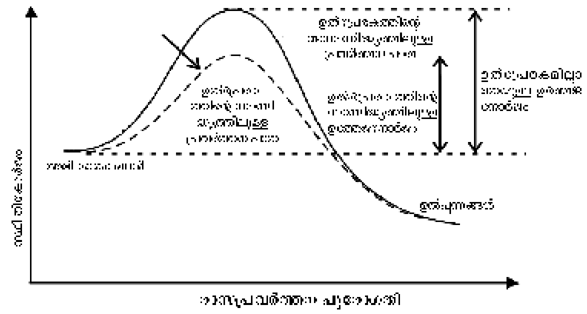
4.5.1 ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സ്വാധീനം (Effect of catalyst)

സ്വയം സ്ഥിരമായ രാസമാറ്റത്തിനു വിധേയമാകാതെ ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് വ്യത്യാസപ്പെടുത്തുവാൻ കഴിവുള്ള പദാർഥമാണ് ഉൽപ്രേരകം. ഉദാഹരണമായി ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ MnO_2 ഉൽപ്രേരകമായി പ്രവർത്തിച്ച് അതിന്റെ നിരക്കിനെ ഗണ്യമായി വർധിപ്പിക്കുന്നു.

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\ KCl + 3O_2$$

ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ സാന്നിധ്യംമൂലം ഒരു നിശ്ചിത രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കു കുറയുകയാണെങ്കിൽ ആ പദാർഥത്തെ ഉൽപ്രേരകം എന്നുവിളിക്കാൻ കഴിയില്ല. മറിച്ച് അത് പ്രതിബന്ധകം (inhibitor) എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നു.

മധ്യവർത്തി സങ്കുല (intermediate complex) സിദ്ധാന്തമുപയോഗിച്ച് ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രവർത്തനത്തെ വിവരിക്കാവുന്നതാണ്. ഈ സിദ്ധാന്തപ്രകാരം അധികാരക



ചിത്രം 4.11 : ഉത്തേജനോർജത്തിന്മേലുള്ള ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രഭാവം

ങ്ങളുമായുള്ള അസ്ഥിരമായ ബന്ധനത്തിലൂടെ ഒരു മധ്യവർത്തി സങ്കുലം ഉണ്ടാക്കിക്കൊണ്ട് ഉൽപ്രേരകം രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നു. ഇതിന് ക്ഷണികമായ നിലനിൽപ്പാണുള്ളത്. തുടർന്ന് ഇത് വിഘടിച്ച് ഉൽപ്പന്നവും ഉൽപ്രേരകവുമായി മാറുന്നു.

അഭികാരകങ്ങൾക്കും ഉൽപ്പന്നങ്ങൾക്കുമിടയിലുള്ള ഉത്തേജനോർജം കുറച്ചുകൊണ്ട് വ്യത്യസ്തമായ രാസപ്രവർത്തന പാത അല്ലെങ്കിൽ രാസപ്രവർത്തന ക്രിയാവിധി, ഉൽപ്രേരകം പ്രദാനം ചെയ്യുന്നതുമൂലം സ്ഥിതികോർജപ്രതിബന്ധം കുറയുന്നു (ചിത്രം 4.11).

അറീനിയസ് സമവാക്യം അനുസരിച്ച് ഉത്തേജനോർജത്തിന്റെ മൂല്യം കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് കൂടുന്നു.

അഭികാരകങ്ങളുടെ അളവ് എത്ര കൂടുതലാണെങ്കിലും കുറച്ച് ഉൽപ്രേരകം ഉപയോഗിച്ചാൽ മതിയാകും. ഉൽപ്രേരകം ഒരിക്കലും ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ **ഗിബ്സ് ഊർജം** (ΔG) മാറ്റുന്നില്ല. സ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ ഇവ ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യുന്നുണ്ടെങ്കിലും അസ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ ഇവ ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യുന്നില്ല. ഒരു ഉഭയദിശാ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സംതുലന സ്ഥിരാങ്കത്തിന് മാറ്റം വരുത്താതെ വേഗത്തിൽ സന്തുലനാവസ്ഥ കൈവരിക്കാൻ ഉൽപ്രേരകം സഹായിക്കുന്നു. അതായത്, ഉൽപ്രേരകം പുരോപ്രവർത്തനത്തിനെയും പശ്ചാത് പ്രവർത്തനത്തിനെയും ഒരേ നിരക്കിൽ ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യുന്നതിനാൽ സന്തുലനാവസ്ഥയ്ക്ക് മാറ്റമില്ലാതെ തന്നെ വളരെ വേഗം ആ അവസ്ഥയിലേക്ക് എത്തിച്ചേരുന്നു.

4.6 രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ കൂട്ടിമുട്ടൽ സിദ്ധാന്തം (Collision Theory of Chemical Reactions)

അറീനിയസ് സമവാക്യം ഒട്ടുമിക്ക സാഹചര്യങ്ങളിലും പ്രായോഗികമാണെങ്കിലും 1916–18 ൽ മാക്സ് ട്രോട്സും (Max Trautz) വില്യം ല്യൂയിസും (William Lewis) ചേർന്ന് വികസിപ്പിച്ചെടുത്ത കൂട്ടിമുട്ടൽ സിദ്ധാന്തം, രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ഊർജ-ക്രിയാവിധിപരമായ വിവിധ വശങ്ങളിലേക്ക് ഒരു ഉൾക്കാഴ്ച നൽകുന്നു. ഇത് വാതകങ്ങളുടെ ഗതികസിദ്ധാന്തത്തിൽ അധിഷ്ഠിതമായിരിക്കുന്നു. അഭികാര തന്മാത്രകളെ ദൃഢമായ ഗോളങ്ങളായി സങ്കൽപ്പിക്കുകയും അവ തമ്മിലുള്ള സംഘട്ടനഫലമായിട്ടാണ് രാസപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നതെന്നും ഈ സിദ്ധാന്തം പ്രസ്താവിക്കുന്നു. **രാസപ്രവർത്തന മിശ്രിതത്തിന്റെ ഒരു യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തത്തിൽ ഒരു സെക്കന്റിൽ നടക്കുന്ന കൂട്ടിമുട്ടലുകളുടെ എണ്ണത്തെ സംഘട്ടന ആവൃത്തി [collision frequency (Z)] എന്നുപറയുന്നു.** രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗതയെ സ്വാധീനിക്കുന്ന മറ്റൊരു ഘടകം ഉത്തേജനോർജമാണ്.

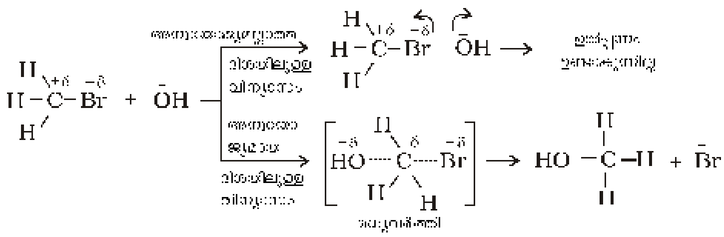
ഒരു ദ്വിതന്മാത്രീയ മൗലിക രാസപ്രവർത്തനമാണ്

$A + B \rightarrow$ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ . ഇതിന്റെ നിരക്ക് ഇങ്ങനെ എഴുതാവുന്നതാണ്.

$$\text{നിരക്ക്} = Z_{AB} e^{-E_a/RT} \qquad (4.23)$$

ഇവിടെ Z_{AB} എന്നത് A, B എന്നീ അഭികാരകങ്ങളുടെ സംഘട്ടന ആവൃത്തിയാണ്. $e^{-Ea/RT}$ ഉത്തേജനോർജത്തിന് (Ea) തുല്യമോ അതിൽ കൂടുതലോ ഊർജമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഭിന്നത്തെ കാണിക്കുന്നു. സമവാക്യം 4.23 നെ അറീനിയസ് സമവാക്യവുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ, A സംഘട്ടന ആവൃത്തിയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു എന്നുകാണാം. സമവാക്യം 4.23 ഉപയോഗിച്ച് ആറ്റങ്ങൾ അല്ലെങ്കിൽ ലളിത തന്മാത്രകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ മൂല്യം ഏറെക്കുറെ കൃത്യതയോടെ പ്രവചിക്കാൻ കഴിയും. എന്നാൽ സങ്കീർണ തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ച് വ്യതിയാനങ്ങൾ കാണപ്പെടുന്നു. ഇതിനു കാരണം എല്ലാ കൂട്ടിമുട്ടലുകളും ഉൽപ്പന്ന രൂപീകരണത്തിലെത്താറില്ല എന്നതാണ്. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ, അഭികാരകകണങ്ങളിലുള്ള ബന്ധനങ്ങളെ മുറിക്കാനും ഉൽപ്പന്നങ്ങളിൽ പുതിയ ബന്ധ

$$CH_3Br + \bar{O}H \longrightarrow CH_3OH + \bar{Br}$$



ചിത്രം 4.12 : അനുയോജ്യമായതും അല്ലാത്തതുമായ ദിശയിൽ വിന്യസിച്ചിരിക്കുന്ന തന്മാത്രകൾ

ങ്ങളുണ്ടാകാനും ആവശ്യമായ ഗതികോർജത്തോടുകൂടിയതും (ത്രെഷോൾഡ് ഊർജം*), ശരിയായ വിന്യാസത്തിലുള്ളതുമായ തന്മാത്രകളുടെ സംഘട്ടനത്തെ **സഫല സംഘട്ടനങ്ങൾ (effective collisions)** എന്നു വിളിക്കാം.

ഉദാഹരണമായി ചിത്രം 4.12. ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു പോലെ ബ്രോമോ മെഥനോളിൽ നിന്നുള്ള മെഥനോളിന്റെ രൂപീകരണം, അഭികാരകങ്ങളുടെ ശരിയായ ദിശയിലുള്ള വിന്യാസത്തിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അഭികാരകങ്ങളുടെ ശരിയായ വിന്യാസം പുതിയ ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നതിന് സഹായകരമാണ്. അല്ലാത്തപക്ഷം തന്മാത്രകൾ വെറുതെയുള്ള കൂട്ടിമുട്ടലുകൾക്കുശേഷം മടങ്ങുന്നതിനാൽ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നില്ല.

സഫല സംഘട്ടനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി സാധ്യത ഘടകം അഥവാ സ്റ്റെറിക് ഘടകം, P. അവതരിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇത് തന്മാത്രകൾ അനുയോജ്യമായ വിന്യാസത്തിലായിരിക്കണം എന്ന വസ്തുത കണക്കിലെടുക്കുന്നു. അതായത്

$$\text{നിരക്ക്} = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$$

അതായത് കൂട്ടിമുട്ടൽ സിദ്ധാന്തപ്രകാരം ഉത്തേജനോർജം, ശരിയായ ദിശയിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ വിന്യാസം എന്നിവയാണ് സഫലസംഘട്ടനത്തിന് ആധാരം. അതുതന്നെയാണ് രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിന്റെ അടിസ്ഥാനവും.

ആറ്റങ്ങൾ അല്ലെങ്കിൽ തന്മാത്രകളെ ദൃഢമായ ഗോളങ്ങളായി പരിഗണിക്കുന്നതുകൊണ്ടും അവയുടെ ഘടനാപരമായ സ്വഭാവങ്ങളെ അവഗണിക്കുന്നതുകൊണ്ടും കൂട്ടിമുട്ടൽ സിദ്ധാന്തത്തിനും ചില ന്യൂനതകളുണ്ട്. ഈ സിദ്ധാന്തത്തെക്കുറിച്ച് വിശദമായും കൂടാതെ മറ്റു സിദ്ധാന്തങ്ങളെക്കുറിച്ചും നിങ്ങൾ ഉയർന്ന ക്ലാസ്സുകളിൽ പഠിക്കും.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

47 നിരക്ക് സമവാക്യത്തിൽ താപനിലയ്ക്കുള്ള സ്വാധീനമെന്ത്?

48 താപനില 298K ൽ നിന്ന് 10K വർധിക്കുമ്പോൾ ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് ഇരട്ടിയാകുന്നു. E_a കണക്കാക്കുക.

49 $2\,HI(g) \rightarrow H_{2(g)} + I_2\,(g)$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ 581K ലെ ഉത്തേജനോർജം 209.5 kJ mol^{-1} ആണ്. ഉത്തേജനോർജത്തിന് തുല്യമായതോ അതിനേക്കാൾ കൂടിയതോ ആയ ഊർജമുള്ള അഭികാര തന്മാത്രകളുടെ ഭിന്നം കണക്കാക്കുക.

സംഗ്രഹം

രാസപ്രവർത്തന നിരക്കുകൾ, അവയെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ, ആറ്റങ്ങളുടെ പുനർവിന്യാസം, മധ്യവർത്തികളുടെ രൂപീകരണം എന്നിവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ പഠനമാണ് രാസഗതികം. രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക്, യൂണിറ്റ് സമയത്തിനുള്ളിലെ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതയിലെ കുറവ് അഥവാ ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ ഗാഢതയിലെ വർധനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇത് ഒരു പ്രത്യേക നിമിഷത്തിലെ തൽക്ഷണിക രാസപ്രവർത്തന നിരക്കായോ, വലിയ കാലയളവിലെ ശരാശരി രാസപ്രവർത്തന നിരക്കായോ സൂചിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്. താപനില, അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത, ഉൽപ്രേരകം തുടങ്ങിയ അനേകം ഘടകങ്ങൾ രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ സ്വാധീനിക്കുന്നു. രാസപ്രവർത്തന

* ത്രെഷോൾഡ് ഊർജം = ഉത്തേജനോർജം + അഭികാരകവർഗങ്ങൾ വഹിക്കുന്ന ഊർജം

നിരക്കിന്റെ ഗണിതപ്രകാശനമാണ് നിരക്കു നിയമം. ഇത് പരീക്ഷണത്തിലൂടെയാണ് കണ്ടുപിടിക്കുന്നത്. അതായത് നിരക്കുനിയമം പ്രവചിക്കാനാവില്ല. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ഏതെങ്കിലും ഒരു അഭികാരകത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള ഓർഡർ എന്നു പറയുന്നത് നിരക്കുനിയമ സമവാക്യത്തിൽ കാണപ്പെടുന്ന ആ അഭികാരകത്തിന്റെ ഗാഢതയുടെ കൃത്യങ്കമാണ്. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സമ്പൂർണ ഓർഡർ എന്നതു കൊണ്ടുദ്ദേശിക്കുന്നത് വ്യത്യസ്ത അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢതകളുടെ കൃത്യങ്കങ്ങളുടെ ആകെത്തുകയാണ്. നിരക്കു നിയമത്തിലെ ഒരു ആനുപാതിക സ്ഥിരാങ്കമാണ് നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം. ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡറും നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കവും നിരക്കുനിയമത്തിൽ നിന്നോ സമാകലിത നിരക്കു സമവാക്യത്തിൽ നിന്നോ കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. മൗലിക രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്കുവേണ്ടി മാത്രമാണ് മോളിക്യുലാരിറ്റി നിർവചിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളത്. 1 മുതൽ 3 വരെയുള്ള പൂർണ സംഖ്യയാണ് മോളിക്യുലാരിയുടെ മൂല്യമായി വരാവുന്നത്. എന്നാൽ ഓർഡർ 0, 1, 2, 3 എന്നീ സംഖ്യകളോ ഭിന്നസംഖ്യയോ ആകാവുന്നതാണ്. ഒരു മൗലിക രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ മോളിക്യുലാരിറ്റിയും ഓർഡറും ഒന്നുതന്നെയായിരിക്കും.

താപനിലയ്ക്ക് നിരക്കുസ്ഥിരാങ്കത്തിലുള്ള സ്വാധീനം അറീനിയസ് സമവാക്യം ($k = Ae^{-E_a/RT}$) ഉപയോഗിച്ച് വിവരിക്കുന്നു. E_a ഉത്തേജനോർജത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഇത് ഉത്തേജിത കോംപ്ലക്സിന്റെയും അഭികാരക തന്മാത്രകളുടെയും ഊർജ വ്യത്യാസത്തിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുന്നു. A എന്ന അറീനിയസ് ഘടകം (പ്രീ എക്സ്പ്രോണെൻഷ്യൽ ഘടകം) സംഘട്ടന ആവൃത്തിയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അറീനിയസ് സമവാക്യം വ്യക്തമായി സൂചിപ്പിക്കുന്നതെന്തെന്നാൽ താപനിലയിലുള്ള വർധനയോ അല്ലെങ്കിൽ E_a കുറയുന്നതോ രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് വർധിപ്പിക്കുന്നു എന്നതാണ്. അഭികാരകങ്ങൾക്ക് മറ്റൊരു പ്രവർത്തനപാത നൽകിക്കൊണ്ട് ഉൽപ്രേരകം ഉത്തേജനോർജം കുറയ്ക്കുന്നു. കൂട്ടിമുട്ടുന്ന തന്മാത്രകളുടെ ദിശീയ വിന്യാസവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട സ്റ്റെറിക് ഘടകം വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. ഇത് സഫല സംഘട്ടനങ്ങളുമായും ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇത് അറീനിയസ് സമവാക്യത്തെ $k = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$ എന്ന രൂപത്തിലേക്ക് പരിഷ്ക്കരിക്കുന്നു.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

4.1 താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ നിരക്കു സമവാക്യങ്ങളിൽ നിന്ന് അവയുടെ ഓർഡറും നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ യൂണിറ്റും കണ്ടുപിടിക്കുക.

(i) $3NO(g) \rightarrow N_2O(g)$ നിരക്ക് = $k[NO]^2$

(ii) $H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+ \rightarrow 2H_2O(l) + I_3^-$ നിരക്ക് = $k[H_2O_2][I^-]$

(iii) $CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$ നിരക്ക് = $k[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HCl(g)$ നിരക്ക് = $k[C_2H_5Cl]$

4.2 $2A + B \rightarrow A_2B$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് = $k[A][B]^2$, $k = 2.0 \times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$. $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$, $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$ ആയിരിക്കുമ്പോഴുള്ള പ്രാരംഭ രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് കണ്ടുപിടിക്കുക. $[A] = 0.06\ mol\ L^{-1}$ ആയി കുറഞ്ഞതിനുശേഷമുള്ള രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് കണ്ടുപിടിക്കുക.

4.3 പ്ലാറ്റിനത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലുള്ള അമോണിയയുടെ വിഘടനം പൂജ്യം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനമാണ്. $k = 2.5 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ ആണെങ്കിൽ N_2, H_2 എന്നിവയുടെ ഉൽപ്പാദനത്തിന്റെ നിരക്കെന്ത്?

4.4 ഡൈമീതൈൽ ഈതർ വിഘടിച്ച് CH_4, H_2, CO എന്നിവ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതിന്റെ നിരക്ക് = $k[CH_3OCH_3]^{3/2}$. അടച്ച പാത്രത്തിൽ നടക്കുന്ന ഈ പ്രവർത്തനംമൂലം മർദ വർധനവുണ്ടാകുന്നു. അതിനാൽ രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് ഡൈമീതൈൽ ഈതറിന്റെ ഭാഗിക മർദത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലും എഴുതാവുന്നതാണ്. അതായത് നിരക്ക് = $k\left(p_{CH_3OCH_3}\right)^{3/2}$. മർദം ബാറിലും, സമയം മിനിട്ടിലുമാണെങ്കിൽ പ്രവർത്തന നിരക്കിന്റെയും നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെയും യൂണിറ്റുകൾ എഴുതുക.

4.5 രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിനെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങളുടെ പേരുകൾ നിർദേശിക്കുക.

4.6 ഒരു രാസപ്രവർത്തനം അതിലെ ഒരഭികാരകത്തിന്റെ ഗാഢതയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി രണ്ടാം ഓർഡർ ആണ്. ആ അഭികാരകത്തിന്റെ ഗാഢത ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ളതുപോലെ മാറ്റിയാൽ നിരക്കിനെന്തു സംഭവിക്കും?

(i) ഇരട്ടി ആക്കുകയാണെങ്കിൽ?

(ii) പകുതിയാക്കി കുറയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ?

4.7 ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കിനെ താപനില എങ്ങനെ സ്വാധീനിക്കുന്നു? ഇത് പാരിമാണികമായി എപ്രകാരം പ്രതിനിധീകരിക്കാം?

4.8 എസ്റ്ററിന്റെ കപട ഒന്നാം ഓർഡർ ജലീയ വിശ്ലേഷണത്തിൽ താഴെപ്പറയുന്ന ഫലങ്ങൾ ലഭിച്ചു.

t/s	0	30	60	90
(എസ്റ്റർ) mol L^{-1}	0.55	0.31	0.17	0.085

(i) 30 മുതൽ 60 സെക്കന്റ് വരെയുള്ള സമയപരിധിയിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ശരാശരി നിരക്ക് കണക്കാക്കുക.

(ii) എസ്റ്ററിന്റെ ജലീയവിശ്ലേഷണത്തിന്റെ കപട ഒന്നാം ഓർഡർ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക.

4.9 ഒരു പ്രവർത്തനം A യെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ഒന്നാം ഓർഡറും B യെ അടിസ്ഥാനമാക്കി രണ്ടാം ഓർഡറുമാണ്.

(i) അവകലന നിരക്ക് സമവാക്യം എഴുതുക

(ii) B യുടെ ഗാഢത മൂന്നിരട്ടി വർധിച്ചാൽ നിരക്കിന് എന്തു മാറ്റം വരും?

(iii) A, B എന്നിവയുടെ ഗാഢത ഇരട്ടിയാക്കി വർധിപ്പിക്കുന്നത് പ്രവർത്തന നിരക്കിനെ എങ്ങനെ ബാധിക്കും?

4.10 A യും B യും തമ്മിലുള്ള ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ, അവയുടെ വ്യത്യസ്തമായ പ്രാരംഭ ഗാഢതകളിലുള്ള പ്രാരംഭ നിരക്കുകൾ (r_0) താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു.

(A) mol L^{-1}	0.20	0.20	0.40
(B) mol L^{-1}	0.30	0.10	0.05
r_0/mol $L^{-1}s^{-1}$	5.07×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-4}

A, B എന്നിവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ എത്രയെന്നെഴുതുക.

4.11 $2A + B \rightarrow C + D$ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തെ ഗതികപഠനം നടത്തിയപ്പോൾ താഴെ പറയുന്ന ഫലങ്ങൾ ലഭിച്ചു.

പരീക്ഷണം	[A]/mol L^{-1}	[B]/mol L^{-1}	D യുടെ രൂപീകരണത്തിന്റെ പ്രാരംഭനിരക്ക് mol L^{-1} min^{-1}
I	0.1	0.1	6.0×10^{-3}
II	0.3	0.2	7.2×10^{-2}
III	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
IV	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കു സമവാക്യവും നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കവും കണ്ടുപിടിക്കുക

4.12 A യും B യും തമ്മിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനം A യെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ഒന്നാം ഓർഡറും B യെ അടിസ്ഥാനമാക്കി പൂജ്യം ഓർഡറുമാണ്. താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന പട്ടികയിലെ വിട്ടുപോയ ഭാഗങ്ങൾ പൂരിപ്പിക്കുക.

പരീക്ഷണം	[A]/ mol L^{-1}	[B]/ mol L^{-1}	പ്രാരംഭനിരക്ക്/mol L^{-1} min^{-1}
I	0.1	0.1	2.0×10^{-2}
II		0.2	4.0×10^{-2}
III	0.4	0.4	
IV	–	0.2	2.0×10^{-2}

4.13 താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കങ്ങളിൽ നിന്ന് ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സു കണ്ടുപിടിക്കുക.

(i) 200 s^{1} (ii) 2 മിനിട്ട്^{1} (iii) 4 വർഷങ്ങൾ^{1}

4.14 ^{14}C ന്റെ റേഡിയോ ആക്ടീവ് ക്ഷയിക്കലിന്റെ അർധായുസ്സ് 5730 വർഷങ്ങളാണ്. ജീവനുള്ള മരത്തിൽ കാണുന്ന ^{14}C ന്റെ 80% മാത്രമാണ് കരകൗശല വസ്തുവിലെ മരത്തിൽ കാണാനായത്. ആ സാമ്പിളിന്റെ കാലപ്പഴക്കം കണക്കാക്കുക.

4.15 $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$. 318K ൽ വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള N_2O_5 ന്റെ വിഘടനത്തിന്റെ പരീക്ഷണവിവരം താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു.

t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$10^2 \times [N_2O_5]$/ mol L^{-1}	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35

(i) t. യ്ക്ക് എതിരായി $[N_2O_5]$ എടുത്ത് ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുക.

(ii) ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അർധായുസ്സ് കണ്ടുപിടിക്കുക.

(iii) log $[N_2O_5]$ യും 't' യും തമ്മിലുള്ള ഒരു ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുക.

(iv) ഇതിന്റെ നിരക്ക് നിയമം എന്ത്?

(v) ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക?

(vi) k ഉപയോഗിച്ച് അർധായുസ്സ് കണ്ടുപിടിച്ച് (ii) മായി താരതമ്യം ചെയ്യുക.

4.16 ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം 60 s^{-1} ആണ്. അഭികാരകത്തിന്റെ പ്രാരംഭ ഗാഢതയുടെ $1/16^{th}$ മൂല്യമായി കുറയുവാൻ എത്ര സമയമെടുക്കും?

4.17 ന്യൂക്ലിയാർ സ്ഫോടനത്തിലെ ഉൽപ്പന്നങ്ങളിലൊന്ന് 28.1 വർഷം അർധായുസ്സുള്ള ^{90}Sr ആണ്. കാൽസ്യത്തിനുപകരം 1μg ^{90}Sr ഒരു നവജാതശിശുവിന്റെ അസ്ഥിയിൽ ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ 10 വർഷത്തിനുശേഷം എത്രത്തോളം അവശേഷിക്കുന്നുണ്ടാകും? (ജൈവ പ്രക്രിയയിലൂടെ നഷ്ടപ്പെടുന്നില്ല എന്നു കരുതുക) 60 വർഷത്തിനുശേഷം എത്രത്തോളം അവശേഷിക്കുന്നുണ്ടാകും?

4.18 ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ രാസപ്രവർത്തനത്തിന് 99% പൂർത്തീകരണത്തിനുവേണ്ട സമയം അത് 90% പൂർത്തീകരണത്തിനു വേണ്ട സമയത്തിന്റെ രണ്ടിരട്ടിയാണെന്ന് തെളിയിക്കുക.

4.19 30% വിഘടന പ്രക്രിയയ്ക്ക് ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം 40 മിനിട്ടുകളെടുക്കും. $t_{1/2}$ കണക്കാക്കുക.

4.20 543 K ൽ ആസോഐസോപ്രൊപ്പെയ്ൻ വിഘടിച്ച് ഹെക്സേനും നൈട്രജനുമായി മാറുന്നതിന്റെ ദത്തങ്ങൾ താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു.

t (sec)	mm of Hg
0	350
360	540
720	630

ഇതിന്റെ നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം കണക്കാക്കുക?

4.21 സ്ഥിര വ്യാപ്തത്തിൽ SO_2Cl_2 ന് ഒന്നാം ഓർഡർ താപവിഘടനം നടന്നപ്പോൾ താഴെ പറയുന്ന ഫലങ്ങൾ ലഭിച്ചു.

$$SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

പരീക്ഷണം	സമയം/s^{1}	ആകെ മർദം/atm
1	0	0.5
2	100	0.6

ആകെ മർദം 0.65 atm ആയിരിക്കുമ്പോഴുള്ള രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് കണ്ടുപിടിക്കുക.

4.22 വ്യത്യസ്ത താപനിലയിൽ N_2O_5 വിഘടിക്കുമ്പോഴുള്ള നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം താഴെ തന്നിരിക്കുന്നു.

T/°C	0	20	40	60	80
$10^5 \times k/s^{-1}$	0.0787	1.70	25.7	178	2140

$\ln k$ യും $1/T$ യും തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുക. A, E_a എന്നിവയുടെ മൂല്യം കണക്കാക്കുക. 30°C ലും 50°C ലുള്ള നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം പ്രവചിക്കുക.

4.23 546 K ൽ ഹൈഡ്രോ കാർബണുകളുടെ വിഘടനത്തിൽ നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം $2.418 \times 10^{-5} s^{-1}$ ആണ്. ഉത്തേജനോർജം 179.9 kJ/mol ആണെങ്കിൽ പ്രീ-എക്സ്പോണൻഷ്യൽ ഘടകത്തിന്റെ മൂല്യമെന്ത്?

4.24 A → ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ $k = 2.0 \times 10^{-2} s^{-1}$. A യുടെ പ്രാരംഭ ഗാഢത 1.0 mol L^{-1} ആണെങ്കിൽ 100 s കൾക്കുശേഷം അവശേഷിക്കുന്ന A യുടെ ഗാഢത കണക്കാക്കുക.

4.25 ഒന്നാം ഓർഡർ നിരക്കു നിയമമനുസരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനമാണ് അമ്ലീയ ലായനിയിലുള്ള സുക്രോസിന്റെ വിഘടനം (sucrose). ഇതിന്റെ $t_{1/2}$ = 3.00 മണിക്കൂറാണ്. 8 മണിക്കൂറിനുശേഷം സുക്രോസ് സാമ്പിളിന്റെ എത്രഭാഗം അവശേഷിക്കും?

4.26 ഹൈഡ്രോകാർബണിന്റെ വിഘടനം താഴെപ്പറയുന്ന സമവാക്യത്തിനനുസരിച്ചാണ്

$k = (4.5 \times 10^{11} s^{-1})\, e^{-28000K/T}$. E_a കണക്കാക്കുക.

4.27 H_2O_2 ന്റെ ഒന്നാം ഓർഡർ വിഘടനത്തിന്റെ നിരക്കു സ്ഥിരാങ്കം താഴെ തന്നിരിക്കുന്ന സമവാക്യത്തിലൂടെ സൂചിപ്പിക്കാം.

$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 K/T$. ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ E_a കണക്കാക്കുക. ഏത് താപനിലയിലാണ് ഇതിന്റെ അർധായുസ്സ് 256 മിനിട്ടുകളായിരിക്കുന്നത്?

4.28 10°C ൽ A വിഘടിച്ച് ഉൽപ്പന്നമായി മാറുന്നതിൽ $k = 4.5 \times 10^3 s^{-1}$ അതിന്റെ ഉത്തേജനോർജം 60 kJ mol^{-1} ആണ്. ഏതു താപനിലയിലാണ് $k = 1.5 \times 10^4 s^{-1}$ ആകുന്നത്?

4.29 298K ൽ ഒരു ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം 10% പൂർത്തിയാകാനുള്ള സമയം, 308K ൽ 25% പൂർത്തിയാകാനാവശ്യമായ സമയത്തിന് തുല്യമാണ്. A യുടെ മൂല്യം $4 \times 10^{10} s^{-1}$ ആണെങ്കിൽ E_a ഉം 318K ൽ k ഉം കണക്കാക്കുക.

4.30 താപനില 293 K ൽ നിന്ന് 313 K ആകുമ്പോൾ രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് നാലു മടങ്ങ് വർധിക്കുന്നു. ഉത്തേജനോർജം താപനിലയ്ക്കനുസരിച്ച് മാറില്ല എന്ന പരിഗണനയിൽ E_a കണക്കാക്കുക.

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

4.1 $r_{av} = 6.66 \times 10^{-6} Ms^{-1}$

4.2 രാസപ്രവർത്തന നിരക്ക് = A അപ്രത്യക്ഷമാകുന്ന നിരക്ക്
= 0.005 mol $L^{-1} min^{-1}$

4.3 രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഓർഡർ 2.5 ആകുന്നു.

4.4 X → Y
നിരക്ക് = $k[X]^2$
നിരക്ക് 9 മടങ്ങ് വർധിക്കും.

4.5 t = 444 s

4.6 $1.925 \times 10^{-4} s^{-1}$

4.8 Ea = 52.897 kJ mol^{-1}

4.9 1.471×10^{-19}

T6J9A4

യൂണിറ്റ് 5

പ്രതലരസതന്ത്രം

"ചില പ്രധാനപ്പെട്ട രാസപദാർഥങ്ങൾ വ്യവസായികമായി ഉണ്ടാക്കുന്നത് ഖര ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ പ്രതലത്തിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെയാണ്".

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ:

- അന്തർ പ്രതലത്തിലുള്ള പ്രതിഭാസങ്ങളും അതിന്റെ പ്രാധാന്യവും വിവരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- അധിശോഷണത്തെ നിർവചിക്കുന്നതിനോടൊപ്പം അതിനെ ഭൗതികമെന്നും രാസികമെന്നും വർഗീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- അധിശോഷണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി വിവരിക്കാനാകുന്നു.
- വാതകങ്ങളിൽ നിന്നും ലായനികളിൽ നിന്നും ഖരവസ്തുക്കളിൽ അധിശോഷണം നടക്കുമ്പോൾ അതിനെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങളെ വിശദീകരിക്കാൻ സാധിക്കുന്നു.
- ഫ്രോണ്ട്‌ലിഷ് അധിശോഷണതാപസമവക്രത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ അധിശോഷണ ഫലങ്ങൾ വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- വ്യവസായത്തിൽ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ പങ്ക് വിവേചിച്ചറിയാൻ കഴിയുന്നു.
- കൊളോയിഡൽ അവസ്ഥയുടെ സ്വഭാവം വിവരിക്കാൻ സാധിക്കുന്നു.
- കൊളോയിഡുകളുടെ തയാറാക്കൽ, സ്വഭാവം, ശുദ്ധീകരിക്കൽ എന്നിവ വിശദീകരിക്കാനാകുന്നു.
- എമൾഷനുകളെ വർഗീകരിക്കാനും അവയുടെ നിർമാണം, സ്വഭാവം എന്നിവ വിവരിക്കാനും കഴിയുന്നു.
- ജെൽ രൂപീകരണമെന്ന പ്രതിഭാസം വിശദീകരിക്കാനാകുന്നു.
- കൊളോയിഡുകളുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ ചിത്രീകരിക്കാനും പട്ടിക തയാറാക്കാനും കഴിയുന്നു.

പ്രതലങ്ങളിലോ അന്തർപ്രതലങ്ങളിലോ നടക്കുന്ന പ്രതിഭാസങ്ങളെക്കുറിച്ചുള്ള പഠനമാണ് പ്രതലരസതന്ത്രം (Surface Chemistry). സമൂല പ്രാവസ്ഥയെ (bulk phase) സ്ലാഷ് (slash) അല്ലെങ്കിൽ ഹൈഫൺ (hyphen) ഉപയോഗിച്ച് വേർതിരിച്ചാണ് അന്തർപ്രതലം അല്ലെങ്കിൽ പ്രതലത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണത്തിന് ഖരം-വാതകം അല്ലെങ്കിൽ ഖരം/വാതകം എന്നെഴുതിയാണ് ഒരു ഖരത്തിനും വാതകത്തിനും ഇടയിലുള്ള അന്തർ പ്രതലം ചിത്രീകരിക്കുന്നത്. പൂർണമായ മിശ്രണീയത കാരണം വാതകങ്ങൾക്കിടയിൽ അന്തർ പ്രതലം ഉണ്ടാവില്ല. പ്രതലരസതന്ത്രത്തിൽ നാം പരിഗണിക്കുന്ന സമൂലപ്രാവസ്ഥ ശുദ്ധമായ സംയുക്തമോ ലായനിയോ ആകാം. അന്തർ പ്രതലം സ്വാഭാവികമായും ഏതാനും തന്മാത്രകളുടെ കനത്തിലുള്ളതാണെങ്കിലും അതിന്റെ പരപ്പളവ് സ്ഥൂലപ്രാവസ്ഥയിലുള്ള കണങ്ങളുടെ വലുപ്പത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ലോഹനാശനം, ഇലക്ട്രോഡ് പ്രക്രിയകൾ, ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണം (heterogeneous catalysis), ലയന പ്രക്രിയ, ക്രിസ്റ്റലീകരണം എന്നിവയാണ് അന്തർപ്രതലത്തിൽ നടക്കുന്ന ശ്രദ്ധേയമായ പ്രതിഭാസങ്ങൾ. പ്രതലരസതന്ത്രമെന്ന വിഷയത്തിന് നിത്യജീവിതത്തിലും വ്യവസായത്തിലും അപഗ്രഥനപരമായ പ്രവൃത്തികളിലും പ്രധാനപ്പെട്ട സ്ഥാനമാണുള്ളത്.

പ്രതലപഠനം പരിപൂർണമാകണമെങ്കിൽ ശുദ്ധമായ ഒരു പ്രതലം അനുപേക്ഷണീയമാണ്. $10^{-8} – 10^{-9}$ പാസ്ക്കൽ അതിശൂന്യതയിൽ പരിശുദ്ധമായ ലോഹപ്രതലം ലഭ്യമാക്കുവാൻ കഴിയും. ഇത്രയും ശുദ്ധമായ ഖരപദാർഥങ്ങൾ ശൂന്യതയിൽ തന്നെ സൂക്ഷിച്ചില്ലെങ്കിൽ ഡൈഓക്സിജൻ, ഡൈനൈട്രജൻ പോലുള്ള വായുവിലെ പ്രധാന ഘടകങ്ങളുടെ തന്മാത്രകൾ ഇവയുടെ പ്രതലങ്ങളെ ആവരണം ചെയ്തു എന്നു വരാം.

ഈ യൂണിറ്റിൽ പ്രതലരസതന്ത്രത്തിന്റെ സവിശേഷതകളായ അധിശോഷണം, ഉൽപ്രേരണം, എമൽഷനും ജെല്ലും ഉൾപ്പെടെയുള്ള കൊളോയിഡുകൾ എന്നിവയെക്കുറിച്ചു നമുക്കു പഠിക്കാം.

5.1 അധിശോഷണം (Adsorption)

ഖരപ്രതലങ്ങൾക്ക് അവയുടെ പ്രതലങ്ങളിലേക്ക് തന്മാത്രകളെ ആകർഷിക്കുന്നതിനും നിലനിർത്തുന്നതിനുമുള്ള പ്രവണതയുണ്ടെന്നു തെളിയിക്കുന്ന ധാരാളം ഉദാഹരണങ്ങളുണ്ട്. ഈ തന്മാത്രകളെല്ലാം തന്നെ ആഴത്തിൽ ഉള്ളിലേക്ക് പോകാതെ പ്രതലത്തിൽ മാത്രം നിലനിൽക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഖര അഥവാ ദ്രാവകാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ ഉള്ളിലേക്ക് പോകാതെ അതിന്റെ പ്രതലത്തിൽ തന്നെ തന്മാത്രാ ഗണങ്ങൾ സ്വരൂപിക്കപ്പെടുന്നതിനെ അധിശോഷണം (adsorption)എന്നു പറയുന്നു. ഏത് വസ്തുവിന്റെ ഉപരിതലത്തിലാണോ തന്മാത്രാഗണങ്ങൾ അഥവാ പദാർഥങ്ങൾ ശേഖരിക്കപ്പെടുന്നത് അതിനെ അധിശോഷകം (adsorbent) എന്നും പ്രതലത്തിൽ ശേഖരിക്കപ്പെടുന്ന പദാർഥത്തെ അധിശോഷ്യം (adsorbate) എന്നും പറയുന്നു.

അധിശോഷണം അടിസ്ഥാനപരമായി ഒരു പ്രതല പ്രതിഭാസമാണ്. ഖരപദാർഥത്തിന് പ്രത്യേകിച്ച് അതിസൂക്ഷ്മാവസ്ഥയിൽ പ്രതല പരപ്പളവ് കൂടുതലായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് നന്നായി പൊടിച്ച രൂപത്തിലുള്ള കരി, സിലിക്ക ജെൽ, അലുമിന ജെൽ, കളിമണ്ണ്, കൊളോയിഡുകൾ, ലോഹങ്ങൾ മുതലായവ നല്ല അധിശോഷകങ്ങളാണ്.

അധിശോഷണം പ്രവർത്തനത്തിൽ

(i) പൊടിച്ച കരി ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഒരു അടച്ച പാത്രത്തിൽ O_2, H_2, CO, Cl_2, NH_3 അല്ലെങ്കിൽ SO_2 പോലുള്ള വാതകങ്ങൾ എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ അവയുടെ മർദം കുറയുന്നതുകാണാം. വാതക തന്മാത്രകൾ കരിയുടെ ഉപരിതലത്തിൽ പറ്റിപ്പിടിക്കുന്നു. അതായത് വാതകം ഉപരിതലത്തിലേക്ക് അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു.

(ii) എല്ലുകരി, ജൈവചായത്തിന്റെ ലായനിയിൽ (ഉദാഹരണത്തിന് മെഥിലിൻ ബ്ലൂ), ചേർത്തു കുലുക്കുമ്പോൾ അത് നിറമില്ലാത്തതായി മാറുന്നു. ഇതിനു കാരണം ചായത്തിന്റെ തന്മാത്രകൾ കരിയുടെ പ്രതലത്തിൽ പറ്റിപ്പിടിക്കുന്നതാണ്. അതായത് ചായത്തിന്റെ തന്മാത്രകൾ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു.

(iii) അസംസ്കൃത പഞ്ചസാരയുടെ ജലീയലായനി എല്ലുകരിയുടെ (Animal charcoal) പാളികളിലൂടെ കടത്തിവിടുമ്പോൾ പഞ്ചസാര നിറമില്ലാത്തതായി ത്തീരുന്നു. ഇതിനു കാരണം നിറം കൊടുക്കുന്ന പദാർഥങ്ങൾ കരിയാൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നതാണ്.

(iv) സിലിക്കാജെല്ലിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ വായു ഈർപ്പരഹിതമാകാൻ കാരണം, ഈർപ്പം ജല്ലിന്റെ പ്രതലത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നതാണ്.

അധിശോഷണമെന്ന സവിശേഷത കാരണം പദാർഥങ്ങളുടെ പ്രതലത്തിന് വാതക -ദ്രാവകപദാർഥങ്ങളെ ചേർത്തുനിർത്താൻ കഴിയുമെന്ന വസ്തുത മുകളിൽ പറഞ്ഞ ഉദാഹരണങ്ങളെല്ലാം തന്നെ വ്യക്തമാക്കുന്നു. അധിശോഷണത്തിനു വിധേയമായ പദാർഥങ്ങളെ പ്രതലത്തിൽ നിന്ന് നീക്കം ചെയ്യുന്ന പ്രവർത്തനത്തെ അപശോഷണം (desorption) എന്നു പറയുന്നു.

5.1.1 അധിശോഷണവും അവശോഷണവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം (Distinction between Adsorption and Absorption)

അധിശോഷണത്തിൽ പദാർഥത്തിന്റെ ഗാഢത പ്രതലത്തിൽ മാത്രമാണ്. അധിശോഷ്യം അധിശോഷകത്തിന്റെ ഉള്ളിലേക്ക് കടക്കാതെ പ്രതലത്തിൽ വ്യാപിച്ചിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ അവശോഷണത്തിൽ പദാർഥം ഉള്ളിലേക്ക് ഒരേ പോലെ വിതരണം ചെയ്യപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിനു ഒരു ചോക്ക് മഷിയിൽ മുക്കുക. നിറമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ അധിശോഷണത്താൽ മഷിയുടെ നിറം പ്രതലത്തിൽ മാത്രം നിലനിൽക്കുന്നു. എന്നാൽ ചോക്കിന്റെ ഉൾഭാഗത്തേക്ക് മഷിയുടെ ലായകം കടന്നുപോകുന്നത് അവശോഷണം മൂലമാണ്. അതിനാൽ ചോക്ക് ഒടിക്കുമ്പോൾ ഉൾഭാഗം മാത്രം വെളുത്തു കാണപ്പെടുന്നു. ജലബാഷ്പം ഉദാഹരണമായെടുത്ത്, നമുക്ക് അധി

ശോഷണവും അവശോഷണവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം മനസ്സിലാക്കാവുന്നതാണ്. ജലബാഷ്പം നിർജല കാൽസ്യം ക്ലോറൈഡിനാൽ അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ, സിലിക്കാജെല്ലിനാൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു. ചുരുക്കിപ്പറഞ്ഞാൽ അധിശോഷണത്തിൽ അധിശോഷ്യത്തിന്റെ ഗാഢത പ്രതലത്തിൽ മാത്രമാണ് വർധിച്ചതോതിലുള്ളത്. എന്നാൽ, അവശോഷണത്തിൽ ഖരപദാർഥത്തിന്റെ എല്ലാ ഭാഗത്തും ഗാഢത ഒരുപോലെയാണ്.

അധിശോഷണവും അവശോഷണവും (ആഗിരണവും) ഒരുമിച്ചു സംഭവിക്കാൻ സാധ്യതയുണ്ട് 'സോർപ്ഷൻ' (sorption) എന്ന പദം ഈ രണ്ടു പ്രക്രിയകളെയും വിശദമാക്കാൻ ഉപയോഗിക്കാം.

5.1.2 അധിശോഷണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി (Mechanism of Adsorption)

അധിശോഷണത്തിനു കാരണം അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലുള്ള കണങ്ങളുടെ ചുറ്റുപാട്, പദാർഥത്തിന്റെ ഉള്ളിലുള്ള കണങ്ങളുടേതുപോലെ അല്ലാത്തതുകൊണ്ടാണ്. അധിശോഷകത്തിന്റെ അന്തർഭാഗത്ത് കണങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ബലങ്ങൾ പരസ്പരം സന്തുലനം ചെയ്യപ്പെടുന്നു. എന്നാൽ പ്രതലത്തിലുള്ള കണങ്ങൾ അവയുടേതുപോലുള്ള ആറ്റങ്ങളാലോ തന്മാത്രകളാലോ എല്ലാവശത്തുനിന്നും ഒരുപോലെ വലയം ചെയ്യപ്പെട്ടിട്ടില്ല. അതിനാൽ അവയ്ക്കുള്ളത് അസന്തുലിതമായ ആകർഷണബലങ്ങളാണ്. അധിശോഷകത്തിലെ ഈ ബലങ്ങളാണ് അധിശോഷ്യത്തിലെ കണങ്ങളെ പ്രതലത്തിൽ ആകർഷിച്ചു നിർത്തുന്നത്. നിർദിഷ്ട മർദത്തിലും താപത്തിലും അധിശോഷകത്തിന്റെ ഓരോ യൂണിറ്റ് മാസിന്റേയും പ്രതലപരപ്പളവിന്റെ വർധനവിനനുസരിച്ച് അധിശോഷണത്തിന്റെ നിരക്കും വർധിക്കുന്നു.

അധിശോഷണത്തിന്റെ മറ്റൊരു പ്രധാനപ്പെട്ട ഘടകം അധിശോഷണതാപമാണ്. അധിശോഷണം സാധ്യമാകുമ്പോൾ പ്രതലത്തിലെ അസന്തുലിതമായ ആകർഷണബലം കുറയുന്നു. അതായത് പ്രതലോർജത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവ് താപമായി മാറുന്നു. അധിശോഷണം, അതിനാൽ, തികച്ചും താപമോചക പ്രവർത്തനമാണ്. മറ്റൊരു വിധത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ അധിശോഷണത്തിലെ ΔH എപ്പോഴും നെഗറ്റീവ് ആയിരിക്കും. വാതകം അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ തന്മാത്രകളുടെ ചലന സ്വാതന്ത്ര്യം കുറയുന്നതിനാൽ വാതകത്തിന്റെ എൻട്രോപി കുറയുന്നു. അതായത് ΔS നെഗറ്റീവ് ആകുന്നു. അതായത് അധിശോഷണത്തിനോടൊപ്പം വ്യൂഹത്തിന്റെ എൻഥാൽപ്പിയും എൻട്രോപ്പിയും കുറയുന്നു. ഒരു പ്രക്രിയ പ്രാവർത്തികമാകണമെങ്കിൽ താപഗതിക പ്രകാരം നിർദിഷ്ട ഊഷ്മാവിലും മർദത്തിലും ΔG നെഗറ്റീവായിരിക്കണം. അതായത് ഗിബ്സ് ഊർജത്തിൽ (Gibbs' energy) കുറവുണ്ടാകണം. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ എന്ന സമവാക്യത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ, $-T\Delta S$ പോസിറ്റീവ് ആയതിനാൽ ΔH-ന് അത്യാവശ്യം ഉയർന്ന നെഗറ്റീവ് മൂല്യമുണ്ടെങ്കിൽ ΔG നെഗറ്റീവാകാം. ഇത്തരത്തിൽ സ്വാഭാവികമായ അധിശോഷണ പ്രക്രിയയിൽ ഈ രണ്ടു ഘടകങ്ങളുടേയും സങ്കലനം ΔG നെഗറ്റീവാക്കുന്നു. അധിശോഷണ പ്രക്രിയ തുടരുമ്പോൾ ΔH ന്റെ നെഗറ്റീവ് മൂല്യം കുറഞ്ഞു വരികയും $-T\Delta S$, ΔH-നു തുല്യമാകുകയും ΔG യുടെ മൂല്യം പൂജ്യത്തിലെത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ ഘട്ടത്തിൽ സന്തുലനാവസ്ഥ സംജാതമാകുന്നു.

5.1.3 വിവിധതരം അധിശോഷണങ്ങൾ (Types of Adsorption)

വാതകത്തിന്റെ ഖരപദാർഥത്തിലുള്ള അധിശോഷണം പ്രധാനമായും രണ്ടു തരമാണുള്ളത്. ഖരപദാർഥങ്ങളിൽ വാതകങ്ങൾ ശേഖരിക്കപ്പെടുന്നത് വാൻഡെർവാൾസ് ബലം മൂലമാണെങ്കിൽ, ഭൗതിക അധിശോഷണം (physical adsorption) അഥവാ ഫിസിസോർപ്ഷൻ (physisorption) എന്നു പറയുന്നു. വാതകതന്മാത്രകളോ ആറ്റങ്ങളോ ഒരു ഖര പ്രതലത്തിലേക്ക് അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നത് രാസബന്ധനത്താലാണെങ്കിൽ രാസ അധിശോഷണം (chemical adsorption) അഥവാ കെമിസോർപ്ഷൻ (chemisorption) എന്നു പറയുന്നു. ഈ രാസബന്ധനങ്ങൾ സഹസംയോജകമോ അയോണികമോ ആവാം. ഉയർന്ന ഉത്തേജനോർജം ആവശ്യമുള്ളതിനാൽ രാസ അധിശോഷണം, ഉത്തേജിതാധിശോഷണം (activated adsorption) എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു. ചില സാഹചര്യങ്ങളിൽ ഇവ രണ്ടും ഒരേ സമയം സാധ്യമാകുന്ന

തിനാൽ, ഏതു തരം അധിശോഷണമെന്ന് സ്ഥാപിക്കാൻ കഴിയുകയില്ല. താഴ്ന്ന താപനിലയിലുള്ള ഭൗതിക അധിശോഷണം താപനിലവർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് രാസ അധിശോഷണമായി മാറാം. ഉദാഹരണത്തിന് നിക്കലിൽ വാൻഡെർവാൾസ് ബലം മൂലം ഡൈഹൈഡ്രജൻ അധിശോഷണത്തിന് വിധേയമാകുന്നു. പിന്നീട് ഡൈഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രകൾ വിഘടിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളായി പ്രതലത്തിൽ രാസ അധിശോഷണത്തിനു വിധേയമാകുന്നു.

രണ്ടുതരം അധിശോഷണങ്ങളുടെയും പ്രധാനപ്പെട്ട സവിശേഷതകൾ താഴെ വിശദീകരിക്കുന്നു.

ഭൗതിക അധിശോഷണത്തിന്റെ സവിശേഷതകൾ

(i) *വിശിഷ്ടത (specificity) ഇല്ലായ്മ :* വാൻഡെർവാൾസ് ബലം സാർവത്രികമായതിനാൽ അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലം ഏതെങ്കിലുമൊരു വാതകത്തിനായി പ്രത്യേക പ്രതിപത്തി കാണിക്കുന്നില്ല.

(ii) *അധിശോഷ്യത്തിന്റെ സ്വഭാവം:* ഒരു ഖരപദാർഥത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട വാതകത്തിന്റെ അളവ് വാതകത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. പൊതുവെ പറഞ്ഞാൽ എളുപ്പത്തിൽ ദ്രവീകരിക്കാനാവുന്ന വാതകങ്ങൾ [ഉയർന്ന ക്രാന്തിക താപനിലയിലുള്ളവ (critical temperature)] വേഗത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു. കാരണം അവയിലെ വാൻഡെർ വാൾസ് ബലം ക്രാന്തിക താപനിലയ്ക്ക് സമീപം ശക്തമാണ്. അങ്ങനെ 1g, ഉത്തേജിത ചാർക്കോൾ ക്രാന്തിക താപനില കൂടിയ (630K) SO_2- നെ വളരെ കൂടുതലായി അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നു. ക്രാന്തിക താപനില (190K) കുറഞ്ഞ മീഥെയ്നെ കുറഞ്ഞ അളവിലും ക്രാന്തിക താപനില വളരെ കുറഞ്ഞ (33K) ഡൈഹൈഡ്രജനെ വളരെ വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിലും അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നു.

(iii) *ഉഭയദിശീയ സ്വഭാവം:* ഒരു വാതകത്തിന്റെ ഖരപദാർഥത്തിന്മേലുള്ള ഭൗതിക അധിശോഷണം പൊതുവെ ഉഭയദിശീയമാണ്. അതായത്,

$$\text{ഖരം} + \text{വാതകം} \rightleftharpoons \text{വാതകം/ഖരം} + \text{താപം}$$

മർദം കൂടുമ്പോൾ വ്യാപ്തം കുറയുന്നതിനാൽ പല വാതകങ്ങളും കൂടുതലായി അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു (ലെ ഷാറ്റ്ലിയർ തത്വം). മർദം കുറച്ച് ഈ വാതകം നീക്കം ചെയ്യാവുന്നതാണ്. അധിശോഷണം ഒരു താപമോചക പ്രവർത്തനമാകയാൽ, താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ ഭൗതിക അധിശോഷണം വേഗം സാധ്യമാവുകയും താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അത് കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു (ലെ ഷാറ്റ്ലിയർ തത്വം).

(iv) *അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലവിസ്തീർണം:* അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലവിസ്തീർണം വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അധിശോഷണത്തിന്റെ പരിധിയും വർധിക്കുന്നു. സൂക്ഷ്മമായി പൊടിച്ച ലോഹങ്ങൾ, സുഷിരങ്ങളുള്ള പദാർഥങ്ങൾ എന്നിവയ്ക്ക് ഉയർന്ന പ്രതല വിസ്തീർണ്ണമുള്ളതിനാൽ അവ നല്ല അധിശോഷകങ്ങളാണ്.

(v) *അധിശോഷണ എൻഥാൽപി:* ഭൗതിക അധിശോഷണം ഒരു താപമോചക പ്രവർത്തനമാണെങ്കിലും അതിന്റെ അധിശോഷണ എൻഥാൽപി വളരെ താഴ്ന്നതാണ് ($20–40\ kJ\ mol^{-1}$). ഇതിനുകാരണം വാതക തന്മാത്രകളും ഖരപദാർഥത്തിന്റെ പ്രതലവും തമ്മിലുള്ള ആകർഷണ ബലം, ശക്തികുറഞ്ഞ വാൻഡെർ വാൾസ് ബലമാണെന്നതാണ്.

രാസ അധിശോഷണത്തിന്റെ സവിശേഷതകൾ

(i) *ഉയർന്ന വിശിഷ്ടത:* രാസ അധിശോഷണത്തിന് ഉയർന്ന വിശിഷ്ടതയാണുള്ളത്. അധിശോഷ്യവും അധിശോഷകവും തമ്മിൽ രാസബന്ധനത്തിനു സാധ്യതയുണ്ടെങ്കിൽ മാത്രമേ ഇതു സാധ്യമാകൂ. ഉദാഹരണത്തിന് ഓക്സിജന്റെ ലോഹത്തിലുള്ള അധിശോഷണം ഓക്സൈഡ് രൂപീകരണം മൂലവും ഹൈഡ്ര

ജന്റെ സംക്രമണ മൂലകങ്ങളിലുള്ള അധിശോഷണം ഹൈഡ്രൈഡ് രൂപീകരണത്താലുമാണ്.

(ii) *ഏകദിശീയത:* രാസ അധിശോഷണത്തിൽ സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം ഉള്ളതിനാൽ അത് ഒരു ഏകദിശീയ പ്രവർത്തനമാണ്. രാസ അധിശോഷണം ഒരു താപമോചക പ്രവർത്തനം കൂടിയാണ്. ഉയർന്ന ഉത്തേജനോർജം ആവശ്യമായതിനാൽ താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ ഇത് മന്ദഗതിയിലാണ് സംഭവിക്കുന്നത്. മറ്റു രാസമാറ്റങ്ങൾ പോലെ, താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് രാസ അധിശോഷണവും വർധിക്കുന്നു. താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ നടക്കുന്ന ഒരു വാതകത്തിന്റെ ഭൗതിക അധിശോഷണം താപനില വർധിക്കുമ്പോൾ രാസ അധിശോഷണമായി മാറാം. പൊതുവെ ഉയർന്ന മർദം രാസ അധിശോഷണത്തിന് ഒരു അനുകൂല ഘടകമാണ്.

(iii) *പ്രതലപരപ്പളവ്:* ഭൗതിക അധിശോഷണത്തിലെന്നതുപോലെ രാസ അധിശോഷണത്തിലും അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലപരപ്പളവ് വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അധിശോഷണവും വർധിക്കുന്നു.

(iv) *അധിശോഷണ എൻഥാൽപി:* രാസബന്ധന രൂപീകരണം ഉള്ളതിനാൽ രാസ അധിശോഷണത്തിന്റെ എൻഥാൽപി ഉയർന്നതാണ് (80-240 kJ mol^{-1}).

പട്ടിക 5.1: ഭൗതിക അധിശോഷണവും, രാസ അധിശോഷണവും തമ്മിലുള്ള താരതമ്യം

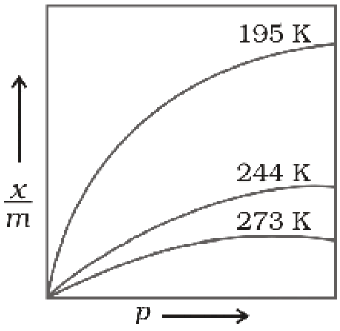
ഭൗതിക അധിശോഷണം	രാസ അധിശോഷണം
1. വാൻഡെർ വാൾസ് ബലങ്ങൾ മൂലം ഉണ്ടാകുന്നു	1. രാസബന്ധനം മൂലം ഉണ്ടാകുന്നു.
2. വിശിഷ്ടത ഇല്ല	2. വിശിഷ്ടത ഉണ്ട്.
3. ഉഭയദിശീയമാണ്	3. ഏകദിശീയമാണ്
4. വാതകത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നു. എളുപ്പത്തിൽ ദ്രവീകരിക്കപ്പെടുന്ന വാതകങ്ങൾ വേഗത്തിൽ അധിശോഷണത്തിനു വിധേയമാകുന്നു.	4. വാതകത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നു. അധിശോഷകവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കാൻ കഴിയുന്നത് രാസ അധിശോഷണം കാണിക്കുന്നു.
5. അധിശോഷണത്തിന്റെ എൻഥാൽപി താഴ്ന്നതാണ് (20-40 kJ mol^{-1}).	5. അധിശോഷണത്തിന്റെ എൻഥാൽപി ഉയർന്നതാണ് (80-240 kJ mol^{-1}).
6. താഴ്ന്ന താപനില അധിശോഷണത്തിന് അനുകൂലമാണ്. ഇത് താപനില വർധിക്കുമ്പോൾ കുറയുന്നു.	6. ഉയർന്ന താപനില അനുകൂലമാണ്. താപനില വർധിക്കുന്നതിനുസരിച്ച് ഇതിന്റെ തോത് വർധിക്കുന്നു.
7. എടുത്തു പറയത്തക്ക ഉത്തേജനോർജം ആവശ്യമില്ല.	7. ഉയർന്ന ഉത്തേജനോർജം ചിലപ്പോൾ ആവശ്യമാണ്.
8. പ്രതലപരപ്പളവിനെ ആശ്രയിക്കുന്നു. പ്രതലപരപ്പളവ് വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് ഇത് വർധിക്കുന്നു.	8. ഇതും പ്രതലപരപ്പളവിനെ ആശ്രയിക്കുന്നു. പ്രതല പരപ്പളവ് വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് ഇത് വർധിക്കുന്നു.
9. ഉയർന്ന മർദത്തിൽ അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിൽ ബഹു തന്മാത്രാപാളികൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.	9. ഇത് ഏകതന്മാത്രാപാളികൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.

സ്ഥിരതാപനിലയിൽ മർദത്തിനനുസരിച്ച് അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന അധിശോഷ്യത്തിന്റെ അളവിന്റെ വ്യതിയാനത്തെ ഒരു വക്രം (curve) ഉപയോഗിച്ച് വ്യക്തമാക്കുന്നതിനെ അധിശോഷണ സമതാപവക്രം എന്നു പറയുന്നു (adsorption isotherm).

5.1.4 അധിശോഷണ സമതാപവക്രങ്ങൾ (Adsorption Isotherms)

ഫ്രോൻഡ്‌ലിഷ് അധിശോഷണ സമതാപ വക്രം (Freundlich adsorption isotherm): ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ, യൂണിറ്റ് മാസ് അധിശോഷകത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന വാതകത്തിന്റെ അളവും മർദവും തമ്മിലുള്ള പ്രയോഗിക ബന്ധം സൂചിപ്പിക്കുന്ന സമവാക്യം, 1909 ൽ ഫ്രോൻഡ്‌ലിഷ് നൽകുകയുണ്ടായി. ഇത് താഴെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.

$$\frac{x}{m} = k.p^{1/n} \; ; \; (n > 1) \qquad \ldots (5.1)$$



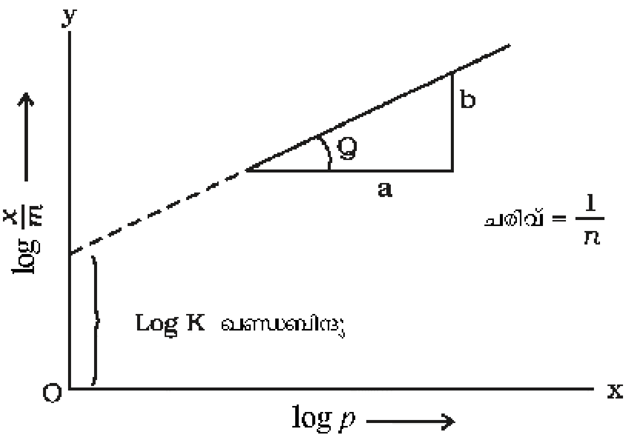
ചിത്രം 5.1 അധിശോഷണസമതാപ വക്രം

ഇതിൽ x എന്നത് 'p' മർദത്തിൽ 'm' മാസുള്ള അധിശോഷകത്തിൽ, അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന വാതകത്തിന്റെ മാസാണ്. k,n എന്നിവ ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ അധിശോഷകത്തിന്റേയും വാതകത്തിന്റേയും സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്ന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്. ഈ ബന്ധത്തെ പൊതുവെ ഗ്രാഫിന്റെ രൂപത്തിൽ ചിത്രം (5.1)ൽ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ ഒരു ഗ്രാം അധിശോഷകത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന വാതകത്തിന്റെ മാസ്, മർദത്തിനെതിരെ വരച്ചിരിക്കുന്നു.

ഒരു നിശ്ചിത മർദത്തിൽ താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് ഭൗതികാധിശോഷണം കുറയുന്നു എന്നാണ് വക്രങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. ഉയർന്ന മർദത്തിൽ ഈ വക്രങ്ങൾ എല്ലായ്പ്പോഴും പൂരിത അവസ്ഥയിൽ (saturated state) എത്തുന്നതായാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. സമവാക്യം 5.1ന്റെ ലോഗരിതം പരിഗണിക്കുക,

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log p \qquad \ldots (5.2)$$

y - അക്ഷത്തിൽ $\log\frac{x}{m}$ ഉം x - അക്ഷത്തിൽ $\log p$ യും രേഖപ്പെടുത്തി ഫ്രോൻഡ്‌ലിഷ് അധിശോഷണസമതാപവക്രത്തിന്റെ സാധുത പരിശോധിക്കാവുന്നതാണ്. ഇതൊരു നേർരേഖ ആകുകയാണെങ്കിൽ ഈ സമതാപവക്രത്തിന്റെ സാധുത ഉറപ്പിക്കാവുന്നതാണ്. ചിത്രം 5.2 ലെ നേർരേഖയിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുന്ന ചരിവിന്റെ മൂല്യം $\frac{1}{n}$ ആണ്. y-അക്ഷത്തിലുള്ള അന്തർഖണ്ഡത്തിന്റെ (intercept) മൂല്യം $\log k$ ആണ്. ഫ്രോൻഡ്‌ലിഷ് അധിശോഷണ സമതാപവക്രം, അധിശോഷണത്തിന്റെ സവിശേഷതയുടെ ഒരു ഏകദേശ രൂപം നൽകുന്നു. $\frac{1}{n}$ എന്ന ഘടകത്തിന് 0 നും 1 നും ഇടയിലുള്ള മൂല്യമാകാം. (സാധ്യമായ വ്യാപ്തി $0.1 - 0.5$ ആണ്.)



ചിത്രം 5.2 : ഫ്രോൻഡ്‌ലിഷ് അധിശോഷണ സമതാപവക്രം

സമവാക്യം (5.2) മർദത്തിന്റെ ഒരു പരിമിതമായ പരിധിയിൽ മാത്രമേ പ്രയോഗിക്കാനാവൂ.

$\frac{1}{n} = 0$, ആകുമ്പോൾ $\frac{x}{m}$ = സ്ഥിരാങ്കം. അതായത്, അധിശോഷണം മർദത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല. $\frac{1}{n} = 1$, ആകുമ്പോൾ $\frac{x}{m} = k\,p$, അഥവാ $\frac{x}{m} \propto p$ അതായത് അധിശോഷണം മർദത്തിന് നേർ അനുപാതത്തിൽ വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. ഈ രണ്ടു നിബന്ധനകൾക്കും പരീക്ഷണഫലങ്ങൾ ഉപോൽബലകമായിട്ടുണ്ട്. പരീക്ഷണഫലമായി ലഭ്യമാകുന്ന സമതാപവക്രങ്ങൾ എല്ലായ്പ്പോഴും ഉയർന്ന മർദത്തിൽ പൂരിതാവസ്ഥയിലേക്ക് നീങ്ങുന്നതായാണ് കാണുന്നത്. ഫ്രോൻഡ്‌ലിഷ് സമതാപവക്രം ഉപയോഗിച്ച് ഇത് വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നില്ല. അതിനാൽ ഉയർന്ന മർദത്തിൽ ഇത് പ്രായോഗികമല്ല.

5.1.5 ലായനിയിൽ നിന്നുള്ള അധിശോഷണം (Adsorption from Solution Phase)

ഖരപദാർഥങ്ങൾക്ക് ലായനിയിലുള്ള ലീനത്തെയും അധിശോഷണം ചെയ്യാൻ കഴിയും. അസെറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ജലീയ ലായനിയിൽ കരിചേർത്ത് ഇളക്കുമ്പോൾ ആസിഡിന്റെ ഒരു ഭാഗം ചാർക്കോളിൽ (കരി) അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുകയും, ലായനിയിലെ ആസിഡിന്റെ ഗാഢത കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. അതുപോലെ തന്നെ ലിറ്റ്മസ് ലായനി, ചാർക്കോൾ ചേർത്തു കുലുക്കുമ്പോൾ ഇത് നിറമില്ലാത്തതാകുന്നു. $Mg(OH)_2$ ന്റെ അവക്ഷിപ്തം മാഗ്നസോൺ അഭികർമ്മകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ നീല നിറം ആർജിക്കുന്നു. അവക്ഷിപ്തത്തിൽ മാഗ്നസോണിന്റെ അധിശോഷണം നടക്കുന്നതാണ് നീലനിറത്തിനു കാരണം. ലായനിയിൽ നിന്നുള്ള അധിശോഷണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ചില നിരീക്ഷണങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(i) താപനില വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അധിശോഷണ വ്യാപ്തി ($\frac{x}{m}$) കുറയുന്നു.

(ii) അധിശോഷകത്തിന്റെ പ്രതലവിസ്തീർണം വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അധിശോഷണ വ്യാപ്തി വർധിച്ചുവരുന്നു.

(iii) അധിശോഷണ വ്യാപ്തി ($\frac{x}{m}$) ലായനിയിലെ ലീനത്തിന്റെ ഗാഢതയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

ലായനിയിലുള്ള അധിശോഷണത്തിന്റെ കൃത്യമായ ക്രിയാവിധി വ്യക്തമല്ല. ഫ്രോൺഡ്ലിഷ് അധിശോഷണസമവാക്യം ലായനിയിലെ അധിശോഷണത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെക്കുറിച്ചും ഒരു ഏകദേശവിവരണം നൽകുന്നു. ഇവിടെ മർദത്തിനു പകരം ലായനിയുടെ ഗാഢതയാണ് പരിഗണിക്കുന്നത് എന്ന വ്യത്യാസം മാത്രമാണുള്ളത്. അതായത്,

$$\frac{x}{m} = kC^{1/n} \qquad ...(5.3)$$

ഇവിടെ 'C' എന്നത് സന്തുലനാവസ്ഥയിൽ അധിശോഷണം പൂർണമാകുമ്പോഴുള്ള ഗാഢതയാണ്. ഈ സമവാക്യത്തിന്റെ ലോഗരിതം പരിഗണിക്കുമ്പോൾ.

$$\log\frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n}\log C \qquad ...(5.4)$$

$\log C$ യ്ക്ക് എതിരെ $\log\frac{x}{m}$ ഉപയോഗിച്ച് ഗ്രാഫ്വരയ്ക്കുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന നേർരേഖ, ഫ്രോൺഡ്ലിഷ് അധിശോഷണ സമതാപവക്രതയുടെ സാധുത തെളിയിക്കുന്നു. വ്യത്യസ്ത ഗാഢതയിലുള്ള അസെറ്റിക് ആസിഡിന്റെ ലായനികൾ ഉപയോഗിച്ച് പരീക്ഷണത്തിലൂടെ ഇത് തെളിയിക്കാവുന്നതാണ്. വിവിധ ഫ്ളാസ്ക്കുകളിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന തുല്യ അളവ് കരിയിലേക്ക് തുല്യ വ്യാപ്തം വീതം വിവിധ ഗാഢതയിലുള്ള ലായനികൾ ചേർക്കുക. അധിശോഷണത്തിനു ശേഷം ഓരോ ഫ്ളാസ്ക്കിലേയും അന്തിമ ഗാഢത നിർണയിക്കണം. ഗാഢതയിലുള്ള വ്യത്യാസത്തിൽ നിന്ന് x ന്റെ മൂല്യം ലഭിക്കും.

5.1.6 അധിശോഷണത്തിന്റെ പ്രയോജനങ്ങൾ (Applications of Adsorption)

അധിശോഷണമെന്ന പ്രതിഭാസത്തിന് ധാരാളം പ്രയോജനങ്ങൾ ഉണ്ട്. അവയിൽ പ്രധാനപ്പെട്ടവ താഴെത്തന്നിരിക്കുന്നു:

(i) *ഉയർന്ന ശൂന്യത സൃഷ്ടിക്കൽ :* വാക്വം പമ്പ് ഉപയോഗിച്ച് ശൂന്യവത്ക്കരിക്കപ്പെട്ട ഒരു പാത്രത്തിൽ നിന്ന് അവശേഷിക്കുന്ന വാതകാംശങ്ങൾ കരി ഉപയോഗിച്ച് അധിശോഷണം മൂലം നീക്കം ചെയ്ത് വളരെ ഉയർന്ന ശൂന്യത സൃഷ്ടിക്കാൻ സാധിക്കും

(ii) *വിഷവാതക രക്ഷാകവചം (gas mask) :* ഉത്തേജിത കരിയോ അധിശോഷണമിശ്രിതമോ നിറച്ച ഒരു സംവിധാനമാണ് വിഷവായു രക്ഷാകവചം. അധിശോഷണംമൂലം കൽക്കരി ഖനികളിൽ വിഷവാതകങ്ങളെ നീക്കം ചെയ്ത് ഇവ ശ്വസനം സുഗമമാക്കുന്നു.

(iii) *ഈർപ്പ നിയന്ത്രണത്തിന്:* സിലിക്കയുടെയും അലുമിനിയത്തിന്റെയും ജെല്ലുകൾ അധിശോഷകങ്ങളായി ഉപയോഗിച്ച് ജലബാഷ്പം നീക്കി ഈർപ്പം നിയന്ത്രിക്കാവുന്നതാണ്.

(iv) *ലായനികളിൽ നിന്ന് വർണവസ്തുക്കളുടെ നീക്കം ചെയ്യൽ:* എല്ലുകരി ലായനികളിലെ വർണമാലിന്യങ്ങളെ അധിശോഷണം മുഖേന നീക്കം ചെയ്യുന്നു.

(v) *ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണം:* ഖര ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിൽ അഭികാരകങ്ങൾ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗത വർധിക്കുന്നു. ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്ന വ്യാസായിക പ്രാധാന്യമുള്ള ധാരാളം വാതകരാസപ്രവർത്തനങ്ങളുണ്ട്. അയൺ ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന അമോണിയയുടെ നിർമ്മാണം, സമ്പർക്ക പ്രക്രിയയിലൂടെയുള്ള H_2SO_4 ന്റെ നിർമ്മാണം, അതിസൂക്ഷ്മമായ നിക്കൽ പൊടി ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ടുള്ള എണ്ണയുടെ ഹൈഡ്രജനീകരണം മുതലായവ ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

(vi) *ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങളുടെ വേർതിരിക്കൽ:* ഉൽകൃഷ്ട വാതക മിശ്രിതത്തിൽ നിന്ന് ഘടകങ്ങളെ ചിരട്ടക്കരി ഉപയോഗിച്ച് വിവിധ താപനിലയിൽ അധിശോഷണം ചെയ്ത് വേർതിരിക്കാവുന്നതാണ്. കരി വിവിധ വാതകങ്ങളെ വ്യത്യസ്ത തോതിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നു എന്ന തത്വമാണ് ഇവിടെ പ്രയോജനപ്പെടുത്തുന്നത്.

(vii) *രോഗശാന്തി വരുത്തുന്നതിന്* : ധാരാളം മരുന്നുകളിൽ അണുക്കൾ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട് നാശത്തിന് വിധേയമാകുന്നു.

(viii) *പ്ലവനപ്രക്രിയ (froth floatation process)* : മണലിൽ നിന്ന് മറ്റ് ഭൗതികമാലിന്യങ്ങളിൽ നിന്നും ഗുണമേന്മകുറഞ്ഞ സൾഫൈഡ് അയിരുകൾ വേർതിരിക്കാൻ പൈൻ ഓയിൽ, മറ്റ് പ്ലവനകാരികൾ എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് സാന്ദ്രണം നടത്തുന്നു. (യൂണിറ്റ് 6 കാണുക)

(ix) *അധിശോഷണ സൂചകങ്ങൾ:* സിൽവർ ഹാലൈഡ് പോലുള്ള അവക്ഷിപ്തങ്ങളുടെ ഉപരിതലത്തിന് ഇയോസിൻ, ഫ്ളൂറസിൻ പോലുള്ള ചായങ്ങളെ അധിശോഷണം ചെയ്ത് രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അന്ത്യഘട്ടത്തിൽ സവിശേഷമായ നിറം ഉണ്ടാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.

(x) *വർണലേഖന അപഗ്രഥനം* (chromatographic analysis): അപഗ്രഥന മേഖലകളിലും, വ്യവസായമേഖലകളിലും അധിശോഷണത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള വർണലേഖന അപഗ്രഥനത്തിന് ധാരാളം ഉപയോഗങ്ങളുണ്ട്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

5.1 രാസഅധിശോഷണത്തിന്റെ ഏതെങ്കിലും രണ്ട് സവിശേഷതകൾ എഴുതുക.

5.2 താപനില വർധിക്കുന്നതിനുസരിച്ച് ഭൗതികാധിശോഷണം കുറയുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

5.3 പരൽ രൂപത്തെ അപേക്ഷിച്ച് പൊടിരൂപത്തിലുള്ള അധിശോഷകങ്ങൾ കൂടുതൽ പ്രവർത്തനക്ഷമമാണ്. കാരണമെന്ത്?

5.2 ഉൽപ്രേരണം (Catalysis)

പൊട്ടാസ്യം ക്ലോറേറ്റിനെ ശക്തമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ അത് വിഘടിച്ച് ഡൈഓക്സിജൻ തരുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത് 653-873 K ലാണ്.

$$2KClO_3 \xrightarrow{653K-873K} 2KCl + 3O_2$$

എന്നാൽ അല്പം MnO_2 ചേർക്കുമ്പോൾ താരതമ്യേന താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ അതായത് 473 - 633K ൽ വിഘടനം നടക്കുന്നു. മാത്രമല്ല, പ്രവർത്തനം ത്വരിത

ഗതിയിലുമാകുന്നു. നാം ചേർത്ത MnO_2 -ന് അളവിലും (മാസ്) ഘടനയിലും യാതൊരു മാറ്റവും സംഭവിക്കുന്നില്ല. ഇതേ പോലെ അനേകം രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ വേഗത യുടെ നിരക്ക് അന്യപദാർഥങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ടുമാത്രം മാറ്റാവുന്നതാണ്. രാസപ്രവർത്തന നിരക്കിൽ അന്യപദാർഥങ്ങളുടെ സ്വാധീനത്തെക്കുറിച്ച് ആദ്യമായി വ്യവസ്ഥിതമായ പഠനം നടത്തിയത് 1835 ൽ ബെർസേലിയസ് ആണ്. അത്തരം പദാർഥങ്ങൾക്ക് 'ഉൽപ്രേരകം' എന്ന പേര് അദ്ദേഹം നിർദ്ദേശിച്ചു.

രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗതയെ ത്വരിതപ്പെടുത്തുകയും അതേസമയം രാസപര മായ ഘടനയിലും അളവിലും വ്യത്യാസം വരാതെ തന്നെ പ്രവർത്തനത്തിനുശേഷം കാണപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്ന ഇത്തരം പദാർഥങ്ങളെ "ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ" എന്നു വിളി ക്കുന്നു. ഈ പ്രതിഭാസം ഉൽപ്രേരണം എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു. ഉൽപ്രേരകങ്ങളെ ക്കുറിച്ചും അവയുടെ പ്രവർത്തനത്തെക്കുറിച്ചും ഭാഗം 4.5ൽ നിങ്ങൾ പഠിച്ചിട്ടുള്ളതാ ണല്ലോ.

പ്രവർധകങ്ങളും വിഷങ്ങളും (promoters and poisons)

പ്രവർധകങ്ങൾ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ ക്രിയാശീലത വർധിപ്പിക്കുന്ന പദാർഥങ്ങളാണ്. എന്നാൽ ഉൽപ്രേരകവിഷങ്ങൾ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ ക്രിയാശീലത കുറയ്ക്കുന്നു. ഉദാ ഹരണത്തിന് അമോണിയയുടെ നിർമ്മാണത്തിനുള്ള ഹേബർ പ്രക്രിയയിൽ ഉൽപ്രേര കമായ അയണിന്റെ (Fe) പ്രവർധകമാണു മോളിബ്ഡിനം (Mo).

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[Mo(s)]{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

5.2.1 ഏകാത്മ ഉൽപ്രേരണവും ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണവും (Homogeneous and Heterogeneous Catalysis)

ഉൽപ്രേരണങ്ങളെ പൊതുവെ രണ്ടു വിഭാഗങ്ങളായി തിരിക്കാം.

(a) ഏകാത്മക ഉൽപ്രേരണം (homogeneous catalysis):

അഭികാരകങ്ങളും ഉൽപ്രേരകവും ഒരേ പ്രാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ (അതായത് ദ്രാവകം അഥവാ വാതകം) അത്തരം പ്രക്രിയയെ ഏകാത്മക ഉൽപ്രേരണം എന്നു പറയുന്നു. താഴെപ്പറയുന്നവ ഏകാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

(i) ലെഡ് ചേംബർ പ്രക്രിയയിൽ (Lead chamber process) ഉൽപ്രേരകമായ നൈട്രജൻ ഓക്സൈഡുകളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഡൈഓക്സിജൻ ഉപ യോഗിച്ച് സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡിനെ സൾഫർ ട്രൈഓക്സൈഡായി ഓക്സീകരിക്കുന്നു.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{NO(g)} 2SO_3(g)$$

അഭികാരകങ്ങളായ സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ്, ഓക്സിജൻ, ഉൽപ്രേരക മായ നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ് ഇവയെല്ലാം തന്നെ ഒരേ പ്രാവസ്ഥയിലാണ്.

(ii) മീതൈൽ അസറ്റേറ്റിന്റെ ജലവിശ്ലേഷണത്തിൽ ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസി ഡിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുന്ന H^+ അയോണുകളാണ് ഉൽപ്രേരകമായി പ്രവർത്തി ക്കുന്നത്.

$$CH_3COOCH_3(l) + H_2O(l) \xrightarrow{HCl(l)} CH_3COOH(aq) + CH_3OH(aq)$$

അഭികാരകങ്ങളും ഉൽപ്രേരകവും ഒരേ പ്രാവസ്ഥയിലാണ്.

(iii) സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് പ്രദാനം ചെയ്യുന്ന H^+ അയോണുകൾ ഉൽപ്രേരക മായി പ്രവർത്തിക്കുന്ന പഞ്ചസാര ലായനിയുടെ ജലവിശ്ലേഷണം.

$$\underset{\text{ലായനി}}{C_{12}H_{12}O_{11}(aq)} + H_2O(l) \xrightarrow{H_2SO_4(l)} \underbrace{\underset{\text{ഗ്ലൂക്കോസ്}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{ഫ്രക്ടോസ്}}{C_6H_{12}O_6(aq)}}_{\text{ലായനി}}$$

അഭികാരകങ്ങളും ഉൽപ്രേരകവും ഒരേ പ്രാവസ്ഥയിലാണ്.

(b) *ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണം (heterogeneous catalysis)*

അഭികാരകങ്ങളും ഉൽപ്രേരകവും വ്യത്യസ്ത പ്രാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ അത്തരം ഉൽപ്രേരണത്തെ ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണം എന്നു പറയുന്നു.

ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിന്റെ ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

(i) പ്ലാറ്റിനത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡിന്റെ സൾഫർ ട്രൈ ഓക്സൈഡിലേക്കുള്ള ഓക്സീകരണം

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 2SO_3(g)$$

അഭികാരകം വാതകാവസ്ഥയിലാണ്. എന്നാൽ ഉൽപ്രേരകം ഖരാവസ്ഥയിലാണ്.

(ii) ഹേബർ പ്രക്രിയയിൽ സൂക്ഷ്മാവസ്ഥയിലുള്ള അയണിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഡൈനൈട്രജനും ഡൈഹൈഡ്രജനും ചേർന്ന് അമോണിയ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

അഭികാരകങ്ങൾ വാതകാവസ്ഥയിലായിരിക്കുമ്പോൾ ഉൽപ്രേരകമായ അയൺ (Fe) ഖരാവസ്ഥയിലാണ്.

(iii) ഓസ്റ്റ്‌വാൾഡ് പ്രക്രിയയിൽ (Ostwald process) പ്ലാറ്റിനം വലയുടെ (Gauze) സാന്നിധ്യത്തിൽ അമോണിയ ഓക്സീകരണത്തിനു വിധേയമായി നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ് ആയി മാറുന്നു.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

അഭികാരകങ്ങൾ വാതകാവസ്ഥയിലും ഉൽപ്രേരകം ഖരാവസ്ഥയിലുമാണ്.

(iv) അതിസൂക്ഷ്മാവസ്ഥയിലുള്ള നിക്കൽ ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ സസ്യഎണ്ണയുടെ ഹൈഡ്രജനീകരണം.

സസ്യഎണ്ണകൾ$(l) + H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)}$ സസ്യജന്യമായ നെയ്യ് (s)

അഭികാരങ്ങളിലൊന്ന് ദ്രാവകാവസ്ഥയിലും മറ്റേത് വാതകാവസ്ഥയിലുമായിരിക്കുമ്പോൾ ഉൽപ്രേരകം ഖരാവസ്ഥയിലാണ്.

5.2.2 ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിന്റെ അധിശോഷണ സിദ്ധാന്തം (Adsorption Theory of Heterogeneous Catalysis)

ഈ സിദ്ധാന്തം ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി വിവരിക്കുന്നു. അധിശോഷണ സിദ്ധാന്തം എന്നറിയപ്പെടുന്ന പഴയ സിദ്ധാന്ത പ്രകാരം വാതകം അല്ലെങ്കിൽ ലായനിയിലുള്ള അഭികാരകം ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു. പ്രതലത്തിൽ അഭികാരകങ്ങളുടെ ഗാഢത വർധിക്കുന്നതിനാൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്കും വർധിക്കുന്നു. അധിശോഷണം ഒരു താപമോചക പ്രവർത്തനമാകയാൽ, അധിശോഷണ താപം രാസ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ നിരക്ക് വർധിപ്പിക്കുവാൻ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു.

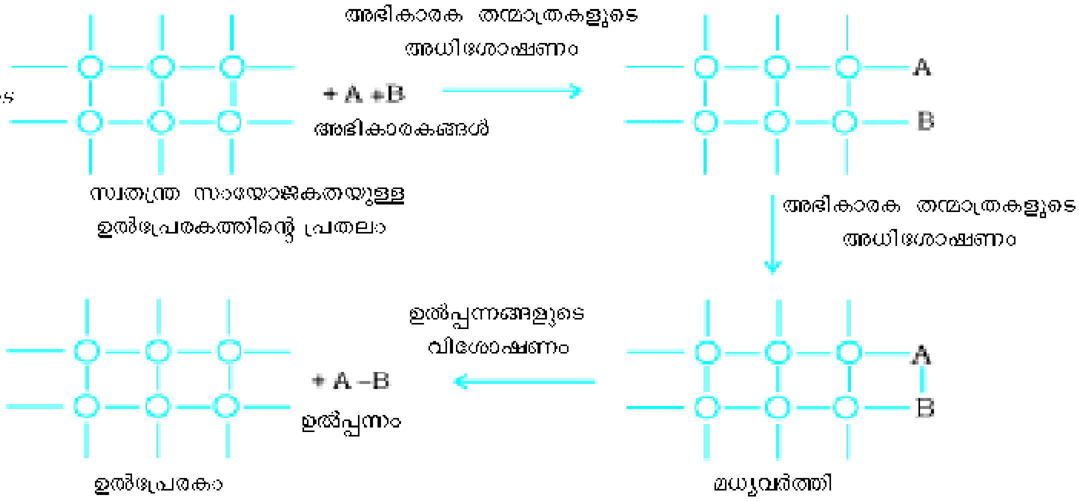
ഭാഗം 4.5.1 ൽ നിങ്ങൾ പരിചയപ്പെട്ട മധ്യവർത്തി സംയുക്ത രൂപീകരണ സിദ്ധാന്തമുപയോഗിച്ചും ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രവർത്തനം വിവരിക്കാവുന്നതാണ്.

പഴയ അധിശോഷണ സിദ്ധാന്തവും, മധ്യവർത്തി സംയുക്ത രൂപീകരണ സിദ്ധാന്തവുംചേർന്നതാണ് ആധുനിക അധിശോഷണ സിദ്ധാന്തം. ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത് അതിന്റെ പ്രതലത്തിലാണ്. സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ ക്രിയാവിധിയിൽ അഞ്ച് ഘട്ടങ്ങൾ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നു.

(i) അഭികാരകങ്ങൾ ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലേക്ക് വ്യാപനം ചെയ്യുന്നു.

(ii) ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ അഭികാരകതന്മാത്രകളുടെ അധിശോഷണം നടക്കുന്നു.

(iii) ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ മധ്യവർത്തികൾ രൂപീകരിക്കപ്പെടുന്നു. (ചിത്രം 5.3)



ചിത്രം 5.3
അഭികാരകതന്മാത്രകളുടെ അധിശോഷണം, മധ്യവർത്തിയുടെ രൂപീകരണം, ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ വിശോഷണം

(iv) ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ നിന്ന് ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ വിശോഷണം നടക്കുന്നു. അതിനാൽ തുടർ പ്രവർത്തനത്തിനായി ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ ഉപരിതലം സ്വതന്ത്രമാകുന്നു.

(v) ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ നിന്ന് ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ പുറത്തേക്ക് വ്യാപനം (diffusion) ചെയ്യപ്പെടുന്നു.

ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ അന്തർഭാഗത്തെ അപേക്ഷിച്ച് ഉപരിതലത്തിൽ ആകർഷണത്തിനുള്ള രാസബലങ്ങൾ പ്രദാനം ചെയ്യുന്ന സ്വതന്ത്ര സംയോജകതകളുണ്ട്. ഒരു വാതകം ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലവുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ വരുമ്പോൾ അവ താൽക്കാലികമായി ശക്തികുറഞ്ഞ രാസപ്രതലവുമായി ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുന്നു. ഇങ്ങനെ വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രകൾ അടുത്തടുത്തായി അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ അവ തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ച് പുതിയ തന്മാത്രകളായി മാറാവുന്നതാണ്. ഇങ്ങനെ ഉണ്ടാവുന്ന തന്മാത്രകൾ ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ ഉപരിതലം വിട്ടുപോകുകയും, പുതിയ അഭികാരക തന്മാത്രകൾക്കായി പ്രതലം സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

രാസപ്രവർത്തനം പൂർണമാകുമ്പോൾ ഉൽപ്രേരകം അളവിലും ഘടനയിലും മാറ്റം വരാതെ എങ്ങനെ അവശേഷിക്കുന്നുവെന്നും ചെറിയ അളവിൽപ്പോലും ആവ എത്ര മാത്രം ഫലപ്രദമാണെന്നും ഈ സിദ്ധാന്തം വിശദീകരിക്കുന്നു. എന്നാൽ പ്രവർധകങ്ങൾ, രാസപ്രവർത്തനത്തെ തടസ്സപ്പെടുത്തുന്ന ഉൽപ്രേരകവിഷങ്ങൾ എന്നിവയുടെ പ്രവർത്തനങ്ങളെ ഈ സിദ്ധാന്തം വിശദീകരിക്കുന്നില്ല.

ഖര ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ പ്രധാനപ്പെട്ട സവിശേഷതകൾ

(a) ക്രിയാശീലത (activity)

ഒരളവു വരെ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ ക്രിയാശീലത രാസ അധിശോഷണശക്തിയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ക്രിയാത്മകമാകണമെങ്കിൽ അഭികാരകങ്ങൾ അവശ്യം ശക്തിയിൽ, ഉൽപ്രേരകപ്രതലത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടണം. എന്നാൽ അഭികാരകതന്മാത്രകൾക്ക് ചലന സ്വാതന്ത്ര്യം നഷ്ടപ്പെടുന്ന തരത്തിലോ മറ്റു തന്മാത്രകൾക്ക് ഉപരിതലത്തിൽ ഇടം ലഭിക്കാത്ത തരത്തിലോ ഉള്ള, കൂടിയ ബലത്തിൽ അഭികാരകങ്ങൾ ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലേക്ക് അധിശോഷണം

ചെയ്യപ്പെടരുത്. ഹൈഡ്രജനീകരണത്തിൽ ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ ഗ്രൂപ്പ് 5 മുതൽ ഗ്രൂപ്പ് 11 വരെയുള്ള ലോഹങ്ങളുടെ ഉൽപ്രേരണ ക്രിയാശീലത വർധിക്കുന്നതായി കാണപ്പെടുന്നു. ഇതിൽ 7 മുതൽ 9 വരെയുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളിലെ മൂലകങ്ങൾ ഉയർന്ന ഉൽപ്രേരണ ക്രിയാശീലത കാണിക്കുന്നു. (ക്ലാസ്സ് XI, അദ്ധ്യായം 3).

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt} 2H_2O(l)$$

(b) വരണാത്മകത (selectivity)

ഒരേ പ്രവർത്തന സാഹചര്യങ്ങളിൽത്തന്നെ ഒന്നിലധികം ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ സാധ്യമാണെങ്കിൽ ഒരു നിശ്ചിത ഉൽപ്പന്നത്തിന്റെ രൂപീകരണത്തിലേക്ക് മാത്രം രാസപ്രവർത്തനത്തെ നയിക്കാനുള്ള ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ കഴിവാണ് വരണാത്മകത. ഒരേ അഭികാരങ്ങളിൽ, വ്യത്യസ്ത ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ വരണാത്മകത വ്യത്യസ്തമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന്, H_2 ഉം CO ഉം തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനം വിവിധ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ നടത്തുമ്പോൾ വ്യത്യസ്തങ്ങളായ ഉൽപ്പന്നങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നു.

(i) $CO(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Ni} CH_4(g) + H_2O(g)$

(ii) $CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{Cu/ZnO-Cr_2O_3} CH_3OH(g)$

(iii) $CO(g) + H_2(g) \xrightarrow{Cu} HCHO(g)$

ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനം അത്യധികം വരണാത്മകമാണ് അഥവാ പ്രത്യേകതയുള്ളതാണെന്ന് ഇത് സ്പഷ്ടമാക്കുന്നു. ഒരു പദാർഥം ഒരു പ്രത്യേക രാസപ്രവർത്തനത്തിനു മാത്രമേ ഉൽപ്രേരകമാകുന്നുള്ളൂ. തത്ഫലമായി ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന ഉൽപ്രേരകം മറ്റൊരു രാസപ്രവർത്തനത്തിനു യോജിച്ച ഉൽപ്രേരകമാകണമെന്നില്ല.

5.2.3 സിയോലൈറ്റുകളുടെ രൂപവരണാത്മക ഉൽപ്രേരണം (shape selective catalysis by zeolites)

ഉൽപ്രേരകത്തിലെ സുഷിരങ്ങളുടെ ഘടനയെയും, അഭികാരങ്ങളുടെയും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെയും തന്മാത്രകളുടെ വലിപ്പത്തെയും ആശ്രയിക്കുന്ന ഉൽപ്രേരക പ്രവർത്തനത്തെ രൂപവരണാത്മക ഉൽപ്രേരണം എന്നു പറയുന്നു. തേനീച്ചക്കൂടിന്റെ രൂപസാദൃശ്യത്തോടുകൂടിയ സിയോലൈറ്റ് (zeolite) ഒരു നല്ല രൂപവരണാത്മക ഉൽപ്രേരകം ആണ്. അവ ത്രിമാന സിലിക്കേറ്റ് ശൃംഖലയോടുകൂടിയ അതിസൂക്ഷ്മ സുഷിരങ്ങളുള്ള അലുമിനോസിലിക്കേറ്റുകളാണ്. ത്രിമാനസിലിക്കേറ്റ് ഘടനയിലെ ചില സിലിക്കൺ ആറ്റങ്ങൾ അലുമിനിയം ആറ്റങ്ങളാൽ ആദേശം ചെയ്യപ്പെടുകയും *Al–O–Si* എന്ന ഘടന നേടുകയും ചെയ്യുന്നു. സിയോലൈറ്റിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ അഭികാരകങ്ങളുടേയും ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടേയും വലിപ്പത്തെയും ആകൃതിയേയും മാത്രമല്ല സിയോലൈറ്റിലെ സുഷിരങ്ങളെയും കുഴികളെയും കൂടി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവ പ്രകൃതിയിൽ നിന്ന് ലഭ്യമാണ്. മാത്രമല്ല, വരണാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിനായി കൃത്രിമമായി നിർമ്മിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. പെട്രോകെമിക്കൽ വ്യവസായത്തിൽ ഹൈഡ്രോകാർബണുകളെ ക്രാക്കിംഗിലൂടെ ചെറിയ ഘടകങ്ങളും സമാവയവങ്ങളു (ഐസോമറുകൾ) മാക്കി മാറ്റുന്നതിന് സിയോലൈറ്റുകൾ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിച്ചുവരുന്നു. പെട്രോളിയം വ്യവസായത്തിൽ ഉപയോഗിക്കുന്ന ഒരു പ്രധാനപ്പെട്ട സിയോലൈറ്റ് ഉൽപ്രേരകമാണ് *ZSM*-5. ഇത് നിർജലീകരണത്തിലൂടെ ആൾക്കഹോളിനെ നേരിട്ട് ഗാസോലിൻ (പെട്രോൾ) ആക്കി മാറ്റുന്നു. സിയോലൈറ്റിലെ സുഷിരങ്ങളിൽ വച്ച് ആൾക്കഹോൾ നിർജലീകരണത്തിന് വിധേയമായി ഹൈഡ്രോകാർബണുകളുടെ ഒരു മിശ്രിതം നൽകുന്നു.

5.2.4 രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരണം (*Enzyme catalysis*)

സസ്യ-മൃഗജന്യങ്ങളായ നൈട്രജൻ അടങ്ങിയ ജൈവ സംയുക്തങ്ങളാണ് രാസാഗ്നികൾ. അവ യഥാർഥത്തിൽ ഉയർന്ന തന്മാത്രഭാരമുള്ള പ്രോട്ടീൻ തന്മാത്രകളും ജലത്തിൽ കൊളോയ്ഡൽ ലായനികൾ ഉണ്ടാക്കുന്നവയുമാണ്. വളരെ ഫലപ്രദമായ

ഉൽപ്രേരകങ്ങളാണിവ. ഇവ ധാരാളം രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യുന്നു, പ്രത്യേകിച്ച് പ്രകൃതിയിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ. ജീവസന്ധാരണത്തിനായി സസ്യങ്ങളിലും ജന്തു ശരീരങ്ങളിലും നടക്കുന്ന പല രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും രാസാഗ്നികൾ ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യുന്നവയാണ്. അതിനാൽ രാസാഗ്നികൾ ജൈവരാസ ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ (*biochemical catalysts*)എന്നും, ഈ പ്രതിഭാസം ജൈവരാസ ഉൽപ്രേരണം എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു.

ജീവജാലങ്ങളുടെ കോശങ്ങളിൽ നിന്ന് പല രാസാഗ്നികളും ശുദ്ധമായ പരൽ രൂപത്തിൽ ലഭിച്ചിട്ടുണ്ട്. എന്നാൽ പരീക്ഷണശാലയിൽ ആദ്യമായി രാസാഗ്നി നിർമ്മിക്കപ്പെട്ടത് 1969ൽ ആണ്. രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനങ്ങൾക്കുള്ള ഉദാഹരണങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(i) *പഞ്ചസാരയുടെ പ്രതിലോമനം* (inversion of cane sugar): പഞ്ചസാരയെ (cane sugar) ഇൻവർട്ടെയ്സ് എന്ന രാസാഗ്നി, ഗ്ലൂക്കോസും ഫ്രക്ടോസുമാക്കി മാറ്റുന്നു.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(1) \xrightarrow{\text{ഇൻവെർട്ടെയ്സ്}} C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$$

സുക്രോസ് ഗ്ലൂക്കോസ് ഫ്രക്ടോസ്

(ii) *ഗ്ലൂക്കോസിനെ ഈഥൈൽ ആൾക്കഹോളാക്കി മാറ്റുന്നത്:* സൈമെയ്സ് എന്ന രാസാഗ്നി ഗ്ലൂക്കോസിനെ ഈഥൈൽ ആൾക്കഹോളും കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡും ആക്കി മാറ്റുന്നു.

$$C_6H_{12}O_6(aq) \xrightarrow{\text{സൈമെയ്സ്}} 2C_2H_5OH(aq) - 2CO_2(g)$$

ഗ്ലൂക്കോസ് എഥനോൾ

(iii) *സ്റ്റാർച്ചിനെ മാൾട്ടോസ് ആക്കിമാറ്റുന്നത്:* ഡയാസ്റ്റേയ്സ് (diastase) എന്ന രാസാഗ്നി സ്റ്റാർച്ചിനെ മാൾട്ടോസ് ആക്കി മാറ്റുന്നു.

$$n(C_6H_{10}O_5)(aq) - nH_2O(1) \xrightarrow{\text{ഡയാസ്റ്റെയ്സ്}} nC_{12}H_{22}O_{11}(aq)$$

അന്നജം മാൾട്ടോസ്

(iv) *മാൾട്ടോസിനെ ഗ്ലൂക്കോസ് ആക്കി മാറ്റുന്നത്:* മാൾട്ടേയ്സ് എന്ന രാസാഗ്നി മാൾട്ടോസിനെ ഗ്ലൂക്കോസാക്കി മാറ്റുന്നു.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \quad H_2O(1) \xrightarrow{\text{മാൾട്ടെയ്സ്}} 2C_6H_{12}O_6(aq)$$

മാൾട്ടോസ് ഗ്ലൂക്കോസ്

(v) യൂറിയ, അമോണിയയും കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡുമായി വിഘടിക്കുന്നു. യൂറിയേസ് എന്ന രാസാഗ്നി ഈ വിഘടനത്തെ ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യുന്നു

$$NH_2CONH_2(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{യൂറിയേസ്}} 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

(vi) ആമാശയത്തിൽ പെപ്സിൻ എന്ന രാസാഗ്നി പ്രോട്ടീനുകളെ പെപ്റ്റൈഡുകളാക്കി (peptides) മാറ്റുമ്പോൾ ചെറുകുടലിൽ പാൻക്രിയാറ്റിക് ട്രിപ്സിൻ (pancreatic trypsin) ജലീയ വിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ പ്രോട്ടീനുകളെ അമിനോ ആസിഡുകളാക്കി മാറ്റുന്നു.

(vii) *പാൽ തൈരാകുന്നത്:* ഇത് തൈരിൽ കാണുന്ന ലാക്ടോ ബാസില്ലി (lacto bacilli) എന്ന ബാക്ടീരിയ പുറത്തുവിടുന്ന രാസാഗ്നിയുടെ പ്രവർത്തനം മൂലം നടക്കുന്ന മാറ്റമാണ്.

പ്രധാനപ്പെട്ട ചില രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനങ്ങളുടടെ സംഗ്രഹം ചുവടെ ചേർക്കുന്നു (പട്ടിക 5.2).

പട്ടിക 5.2 ചില രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനങ്ങൾ

രാസാഗ്നി	സ്രോതസ്സ്	ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനം
ഇൻവെർടേയ്സ്	ഈസ്റ്റ്	സുക്രോസ് → ഗ്ലൂക്കോസ് + ഫ്രക്ടോസ്
സൈമേയ്സ്	ഈസ്റ്റ്	ഗ്ലൂക്കോസ് → ഈഥൈൽ ആൾക്കഹോൾ + കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ്
ഡയസ്റ്റേയ്സ്	മാൾട്ട്	സ്റ്റാർച്ച് → മാൾട്ടോസ്
മാൾട്ടേയ്സ്	ഈസ്റ്റ്	മാൾട്ടോസ് → ഗ്ലൂക്കോസ്
യൂറിയേസ്	സോയാബീൻ	യൂറിയ → അമോണിയ+കാർബൺഡൈഓക്സൈഡ്
പെപ്സിൻ	ആമാശയം	പ്രോട്ടീനുകൾ → അമിനോ ആസിഡുകൾ

രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരണത്തിന്റെ സവിശേഷതകൾ

അനുപമമായ കാര്യക്ഷമതയും ഉയർന്ന വിശിഷ്ടതയുമുള്ളവയാണ് രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരണം. രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരണം താഴെപ്പറയുന്ന സവിശേഷതകൾ കാണിക്കുന്നു.

(i) *ഏറ്റവും ഉയർന്ന കാര്യക്ഷമത (most highly efficient): ഒരു മിനിറ്റിൽ ഒരു രാസാഗ്നി തന്മാത്ര ഒരു മില്യൻ (പത്തുലക്ഷം) അഭികാരക തന്മാത്രകൾക്ക് മാറ്റം വരുത്തുന്നു.*

(ii) *അതിവിശിഷ്ടത (highly specific nature);* ഓരോ രാസാഗ്നിയും ഒരു പ്രത്യേക രാസപ്രവർത്തനത്തിന് സവിശേഷമാണ്. അതായത് ഒരു രാസാഗ്നിക്ക് ഒന്നിലധികം പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഉൽപ്രേരകമാവാൻ കഴിയില്ല. ഉദാഹരണത്തിന് യൂറിയേസ് രാസാഗ്നി യൂറിയയുടെ ജലവിശ്ലേഷണത്തിൽ മാത്രം ഉൽപ്രേരകമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. മറ്റ് അമൈഡുകളുടെ (amides) ജലവിശ്ലേഷണം അതിന് ഉൽപ്രേരണം ചെയ്യാൻ കഴിയില്ല.

(iii) *അനുകൂല താപനിലയിലുള്ള അതിക്രിയാശീലത (highly active under optimum temperature):* ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ രാസാഗ്നിയുടെ പ്രവർത്തനനിരക്ക് ഏറ്റവും ഉന്നതാവസ്ഥയിൽ എത്തുന്നു. ഈ താപനിലയെ അനുകൂല താപനില എന്നു വിളിക്കാം. താപനില ഈ അനുകൂല താപനിലയിൽ കൂടിയാലും കുറഞ്ഞാലും രാസാഗ്നിയുടെ ക്രിയാശീലത കുറയുന്നു. ഉൽപ്രേരിത ക്രിയാശീലതയിൽ ഒരു രാസാഗ്നിയുടെ അനുകൂല താപനിലയുടെ പരിധി 298-310K ആണ്. മനുഷ്യ ശരീര താപനിലയായ 310K രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത രാസപ്രവർത്തനത്തിനു അനുകൂലമാണ്.

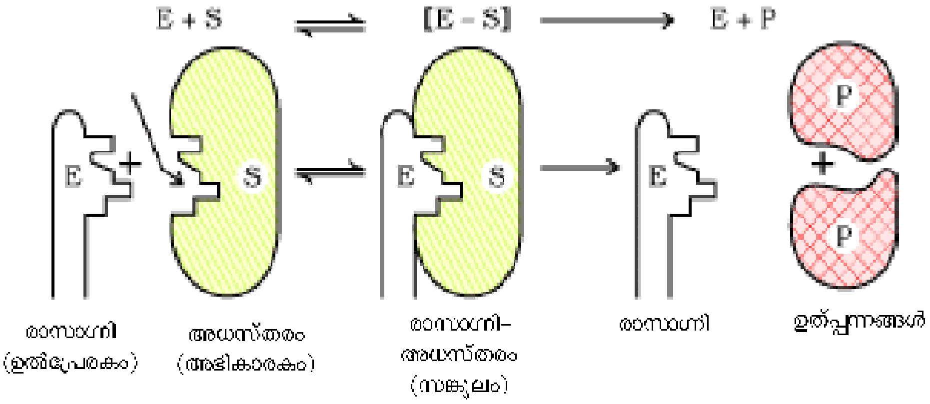
(iv) *അനുകൂല pH -ലുള്ള അതിക്രിയാശീലത :* അനുകൂല *pH* എന്നറിയപ്പെടുന്ന ഒരു നിശ്ചിത *pH* ൽ രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗത ഉന്നതാവസ്ഥയിലാണ്. ഈ *pH* മൂല്യം 5നും 7നും ഇടയിലാണ്.

(v) *ഉത്തേജകങ്ങളുടെയും (activators) കോ-എൻസൈമുകളുടെയും (co-enzymes) സാന്നിധ്യം ക്രിയാശീലത വർധിപ്പിക്കുന്നു :* കോ-എൻസൈമുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്ന ചില പദാർഥങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ക്രിയാശീലത വർധിപ്പിക്കുന്നു. രാസാഗ്നിക്കൊപ്പം പ്രോട്ടീനുകളല്ലാത്ത ചില പദാർഥങ്ങളുടെ (വൈറ്റമിൻ)സാന്നിധ്യം കൂടി ഉണ്ടെങ്കിൽ രാസാഗ്നിയുടെ ഉൽപ്രേരണ ക്രിയാശീലത പൂർവാധികം വർധിക്കുന്നു. ഉത്തേജകങ്ങൾ പൊതുവെ Na^{-}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} പോലെയുള്ള ലോഹ അയോണുകളാണ്. ഈ ലോഹ അയോണുകൾ രാസാഗ്നി തന്മാത്രകളുമായി ദുർബലമായ ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുമ്പോൾ ഉൽപ്രേരണ ക്രിയാശീലത വർധി

ക്കുന്നു. സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ, അതായത് Na^+ അയോണുകളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ അമൈലേസ് ഉൽപ്രേരകമെന്ന നിലയിൽ വളരെ ക്രിയാത്മകമാണ്.

(vi) *വിഷങ്ങളുടെയും നിരോധകങ്ങളുടെയും സ്വാധീനം (influence of poisons and inhibitors)* : സാധാരണ ഉൽപ്രേരകങ്ങളിലെന്ന പോലെ, നിരോധകങ്ങൾ, വിഷങ്ങൾ എന്നിവ പോലുള്ള ചില പദാർഥങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം രാസാഗ്നികളെ വിഷലിപ്തമാക്കുകയോ അവയുടെ പ്രവർത്തനങ്ങളെ തടസ്സപ്പെടുത്തുകയോ ചെയ്യുന്നു. ഈ നിരോധകങ്ങൾ അഥവാ വിഷങ്ങൾ രാസാഗ്നിയുടെ പ്രതലത്തിലുള്ള സജീവമായ ഗ്രൂപ്പുമായി പ്രവർത്തിച്ച് അവയുടെ ഉൽപ്രേരണ പ്രവർത്തനത്തെ കുറയ്ക്കുകയോ പൂർണമായി ഇല്ലാതാക്കുകയോ ചെയ്യുന്നു. പല മരുന്നുകളുടെയും ഉപയോഗം ശരീരത്തിലെ അവയുടെ രാസാഗ്നി പ്രതിരോധ പ്രവർത്തനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നവയാണ്.

രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി



ചിത്രം 5.4: രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി

രാസാഗ്നിയുടെ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ പ്രതലത്തിൽ ധാരാളം ദ്വാരങ്ങളുണ്ട്. ഈ ദ്വാരങ്ങൾ സവിശേഷ രൂപമുള്ളവയും $-NH_2$, $-COOH$, $-SH$, $-OH$, തുടങ്ങിയ ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുൾക്കൊള്ളുന്നവയുമാണ്. ഇവ യഥാർഥത്തിൽ രാസാഗ്നി കണങ്ങളുടെ പ്രതലത്തിലുള്ള ക്രിയാത്മക കേന്ദ്രങ്ങളാണ്. ദ്വാരത്തിനനുസരിച്ച് രൂപങ്ങളുള്ള അഭികാരക തന്മാത്രകൾ (substrate), താക്കോൽ, താഴിന്റെ ദ്വാരത്തിലേക്കെന്നപോലെ ഈ ദ്വാരത്തിലേയ്ക്ക് പ്രവേശിക്കുന്നു. ക്രിയാത്മക ഗ്രൂപ്പുകളുടെ സാന്നിധ്യമുള്ളതിനാൽ, ഒരു ഉത്തേജിത സങ്കുലം (activated complex) ഉണ്ടാകുകയും അവ വിഘടിച്ച് ഉൽപന്നങ്ങളായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.

അങ്ങനെ, രാസാഗ്നി-ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനങ്ങൾ രണ്ടു ഘട്ടങ്ങളിലായി നടക്കുന്നു എന്ന് അനുമാനിക്കാം.

ഘട്ടം 1 : രാസാഗ്നി അധസ്തരവുമായി (substrate) ബന്ധനത്തിലാവുകയും ഉത്തേജിത സങ്കുലം ഉണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു

$$E + S \rightarrow ES'$$

ഘട്ടം 2 : ഉത്തേജിത സങ്കുലം വിഘടിച്ച് ഉൽപ്പന്നമായി മാറുന്നു.

$$ES' \rightarrow E + P$$

5.2.5 ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ വ്യവസായത്തിൽ

വ്യവസായത്തിൽ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ ഉപയോഗത്തെക്കുറിച്ചുള്ള അറിവു ലഭിക്കുന്നതിനായി ചില വ്യാവസായിക ഉൽപ്രേരിത പ്രവർത്തനങ്ങൾ പട്ടിക 5.3 ൽ തന്നിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 5.3: ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ വ്യവസായത്തിൽ

പ്രക്രിയകൾ	ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ
1. അമോണിയയുടെ നിർമ്മാണത്തിനുള്ള ഹേബർ പ്രക്രിയ $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$	സൂക്ഷ്മമായി പൊടിച്ച അയൺ, പ്രവർധകമായി മോളിബ്ഡിനം; സാഹചര്യങ്ങൾ: 200ബാർ മർദം, 723-773K താപനില; ഇപ്പോൾ, അയൺ ഓക്സൈഡ്, പൊട്ടാസ്യം ഓക്സൈഡ്, അലുമിന എന്നിവയുടെ മിശ്രിതം ഉപയോഗിക്കുന്നു.
2. നൈട്രിക് ആസിഡ് നിർമ്മാണത്തിനുള്ള ഓസ്റ്റ് വാൾഡ് പ്രക്രിയ $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$ $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ $4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4HNO_3(aq)$	പ്ലാറ്റിനൈസ്ഡ് ആസ്ബസ്റ്റോസ്; താപനില 573K
3. സൾഫ്യൂറിക് ആസിഡിന്റെ നിർമ്മാണത്തിനുള്ള സമ്പർക്കപ്രക്രിയ $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ $SO_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$ ഒലിയം $H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2H_2SO_4(aq)$	പ്ലാറ്റിനൈസ്ഡ് ആസ്ബസ്റ്റോസ് അല്ലെങ്കിൽ വനേഡിയം പെന്റോക്സൈഡ്; (V_2O_5) താപനില 673-723K.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

5.4 NiO ന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ മീഥെയ്നും നീരാവിയും പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ CO-ന്റെയും H_2-ന്റെയും മിശ്രിതം ലഭിക്കുന്ന പ്രക്രിയയാണ് 'സ്റ്റീം റിഫോമിംഗ്'. ഇങ്ങനെ ലഭ്യമാകുന്ന ഹൈഡ്രജനാണ് ഹേബർ പ്രക്രിയയിൽ അമോണിയ നിർമ്മാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നത്. ഇവിടെ CO-ന്റെ സാന്നിധ്യം ഇല്ലാതാക്കേണ്ടത് അത്യന്താപേക്ഷിതമാണെന്ന് പറയുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

5.5 പ്രാരംഭഘട്ടത്തിൽ സാവധാനത്തിൽ നടക്കുന്ന എസ്റ്ററിന്റെ ജലവിശ്ലേഷണം കുറച്ച് സമയത്തിനുശേഷം വേഗത ആർജിക്കുന്നതിന്റെ കാരണം പറയുക.

5.6 ഉൽപ്രേരണ പ്രക്രിയയിൽ വിശോഷണത്തിന്റെ പങ്കിനെക്കുറിച്ച് പ്രതിപാദിക്കുക.

5.3 കൊളോയിഡുകൾ (Colloids)

ലായനികൾ ഏകാത്മകമാണെന്ന് അധ്യായം രണ്ടിൽ നാം പഠിച്ചു. വെള്ളത്തിലിട്ടിരിക്കുന്ന മണ്ണിനെ ഒന്നിളക്കിയാൽ സസ്പെൻഷൻ (suspension) ലഭിക്കുമെന്നും കുറച്ച് സമയത്തിനുശേഷം അത് സാവധാനത്തിൽ അടിയുമെന്നും നാം മനസ്സിലാക്കി. സസ്പെൻഷനുകൾ, ലായനികൾ എന്നീ മിശ്രിത രൂപങ്ങൾക്ക് മധ്യേയായി സവിശേഷതകൾ ഉള്ള ഒരു വലിയ കൂട്ടം വ്യൂഹങ്ങളെ കൊളോയിഡൽ പരിക്ഷേപണങ്ങൾ (colloidal dispersions) അല്ലെങ്കിൽ ലളിതമായി പറഞ്ഞാൽ കൊളോയിഡുകൾ എന്നു വിളിക്കുന്നു.

കൊളോയിഡ് ഒരു ഭിന്നാത്മക വ്യൂഹമാണ്. ഇതിൽ ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ അതിസൂക്ഷ്മമായ കണങ്ങൾ, പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥ (dispersed phase), വിതരണമാധ്യമമെന്ന (dispersion medium) മറ്റൊരു പദാർഥത്തിൽ വ്യാപനം ചെയ്തിരിക്കുന്നു.

ലായനിയും കൊളോയിഡും തമ്മിലുള്ള അടിസ്ഥാനപരമായ വ്യത്യാസം കണങ്ങളുടെ വലിപ്പത്തിലാണ്. ലായനിയിൽ അടിസ്ഥാന ഘടകങ്ങളായ കണങ്ങൾ അയോണുകളായോ ചെറിയ തന്മാത്രകളായോ കാണപ്പെടുമ്പോൾ കൊളോയിഡിൽ പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥ (dispersed phase) എന്നത് പ്രോട്ടീൻ, കൃത്രിമപോളിമർ എന്നിവയിലേതുപോലെ ഒരു വലിയ തന്മാത്രയായോ അല്ലെങ്കിൽ അനേകം ആറ്റങ്ങളുടെ

യോ, അയോണുകളുടേയോ, തന്മാത്രകളുടേയോ കൂട്ടങ്ങളായോ ആണ് കാണപ്പെടുന്നത്. കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ സാധാരണ തന്മാത്രകളെക്കാൾ വലുതും എന്നാൽ തങ്ങി നിൽക്കാൻ (remain suspended) പാകത്തിൽ ചെറുതുമാണ്. അവയുടെ വ്യാസം 1 nm- നും 1000 nm- നുംഇടയ്ക്കാണ് (10^{-9} to 10^{-6} m).

വലിപ്പക്കുറവുകാരണം കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾക്ക് ഓരോ യൂണിറ്റ് മാസിനും വർധിച്ചതോതിലുള്ള ഉപരിതല പരപ്പളവാണുള്ളത്. 1 cm വശമുള്ള ഒരു സമചതുരം പരിഗണിക്കുക. ഇതിന്റെ ആകെ ഉപരിതല പരപ്പളവ് 6 cm^2 ആണ്. അതിനെ 10^{12} സമചതുരങ്ങളായി വിഭജിക്കുകയാണെങ്കിൽ സമചതുരങ്ങൾക്ക് വലിയ കൊളോയിഡൽ കണികകളുടെ വലിപ്പവും 60,000 cm^2 അല്ലെങ്കിൽ 6 m^2 ഉപരിതലപരപ്പളവും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഈ അതിബൃഹത്തായ ഉപരിതല വിസ്തീർണ്ണം കൊളോയിഡുകൾക്ക് ചില സവിശേഷതകൾ പ്രദാനം ചെയ്യുന്നു.

5.4 കൊളോയിഡുകളുടെ വർഗീകരണം (Classification of Colloids)

താഴെപ്പറയുന്ന മാനദണ്ഡങ്ങൾക്കനുസരിച്ച് കോളോയിഡുകളെ തരംതിരിക്കാം.

(i) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെയും വിതരണമാധ്യമത്തിന്റെയും ഭൗതികാവസ്ഥ.

(ii) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും വിതരണ മാധ്യമവും തമ്മിലുള്ള പരസ്പര പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വഭാവം.

(iii) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയിലെ കണങ്ങളുടെ തരത്തിനനുസരിച്ച്.

5.4.1 പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെയും വിതരണ മാധ്യമത്തിന്റെയും ഭൗതികാവസ്ഥക്കനുസരിച്ചുള്ള വർഗീകരണം.

പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെയും വിതരണ മാധ്യമത്തിന്റെയും ഖരം, ദ്രാവകം, വാതകം എന്നീ ഭൗതികാവസ്ഥകൾക്കനുസരിച്ച് എട്ടുതരം കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹങ്ങൾ സാധ്യമാണ്. രണ്ടു വാതകങ്ങൾ തമ്മിൽ കലരുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന ഏകാത്മക മിശ്രിതത്തെ കൊളോയ്ഡൽ വ്യൂഹമായി പരിഗണിക്കുന്നില്ല. വിവിധതരം കൊളോയിഡുകളുടെയും അവയുടെ മാതൃകാപരമായ പേരുകളുടെയും ഉദാഹരണ സഹിതമുള്ള പട്ടിക 5.4 താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 5.4 വിവിധതരം കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹങ്ങൾ

പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥ	വിതരണ മാധ്യമം	കൊളോയിഡുകളുടെ തരം	ഉദാഹരണങ്ങൾ
ഖരം	ഖരം	ഖരസോൾ	നിറമുള്ള ഗ്ലാസ്സുകൾ രത്നക്കല്ലുകൾ
ഖരം	ദ്രാവകം	സോൾ	പെയിന്റുകൾ, കോശദ്രവങ്ങൾ
ഖരം	വാതകം	എയ്റോസോൾ	പുക, പൊടി
ദ്രാവകം	ഖരം	ജെൽ	ചീസ്, വെണ്ണ, ജെല്ലികൾ
ദ്രാവകം	ദ്രാവകം	എമൾഷൻ	പാൽ, ഹെയർ ക്രീമുകൾ
ദ്രാവകം	വാതകം	എയ്റോസോൾ	മഞ്ഞ്, ധൂമപടലം, കീടനാശിനികളുടെ സ്പ്രേ
വാതകം	ഖരം	ഖരഫോം	പ്യൂമിസ് സ്റ്റോൺ, ഫോംറബ്ബർ
വാതകം	ദ്രാവകം	ഫോം	പത, പതപ്പിച്ച ക്രീം, സോപ്പുപത

നമുക്ക് സുപരിചിതമായ പല വ്യാവസായികോൽപ്പന്നങ്ങളും പ്രകൃതിയിലുള്ള പല പദാർഥങ്ങളും കൊളോയിഡുകളാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് ദ്രാവകത്തിൽ വാതകം പരിക്ഷേപണം ചെയ്തിട്ടുള്ള അടിച്ചു പതപ്പിച്ച ക്രീം ഒരു ഫോം ആണ്. വിമാനങ്ങൾ അടിയന്തിരമായി താഴെയിറക്കുമ്പോൾ തീ പിടിക്കാതിരിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്ന ഫോമുകൾ (പതകൾ) കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹങ്ങളാണ്. മിക്ക ജൈവ ദ്രാവകങ്ങളും (ജലത്തിൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്തിട്ടുള്ള ഖരം) ജലസോളുകളാണ്. ഒരു മാതൃകാകോശത്തിനുള്ളിലെ പ്രോട്ടീനുകളും ന്യൂക്ലിയിക് ആസിഡുകളും കൊളോയിഡൽ വലിപ്പത്തിലുള്ള കണങ്ങൾ ആണ്. ഇവ അയോണുകളും ചെറിയ തന്മാത്രകളും അടങ്ങിയ ജലീയ ലായനികളിൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്യപ്പെട്ടിട്ടുള്ളവയാണ്.

പട്ടിക 5.4 ൽ തന്നിരിക്കുന്ന വിഭിന്നതരം കൊളോയിഡുകളിൽ പൊതുവെ അറിയപ്പെടുന്നവയാണ് സോളുകൾ (ഖരം ദ്രാവകത്തിൽ), ജെല്ലുകൾ (ദ്രാവകം ഖരത്തിൽ) എമൾഷനുകൾ (ദ്രാവകം ദ്രാവകത്തിൽ) എന്നിവ. ഈ അധ്യായത്തിൽ സോളുകൾ, എമൾഷനുകൾ എന്നിവയെക്കുറിച്ചു മാത്രം പരിഗണിക്കാം. പരിക്ഷേപണ മാധ്യമം 'ജലമാണെങ്കിൽ' ആ സോളുകൾ അക്വാസോളുകൾ അഥവാ ഹൈഡ്രോ സോളുകൾ എന്നും പരിക്ഷേപണമാധ്യമം 'ആൾക്കഹോൾ' ആണെങ്കിൽ ആ സോളുകൾ ആൽക്കോസോളുകൾ എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു.

5.4.2 പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും വിതരണ മാധ്യമവും തമ്മിലുള്ള പാരസ്പര്യ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വഭാവമനുസരിച്ചുള്ള വർഗീകരണം.

പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും പരിക്ഷേപണ മാധ്യമവും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യ ക്രിയയുടെ (interaction) സ്വഭാവമനുസരിച്ച് കൊളോയിഡൽ സോളുകളെ രണ്ടു വിഭാഗങ്ങളായി തരംതിരിക്കാം. ലായകാനുകൂലവും (*lyophilic* അഥവാ ലായകത്തെ ആകർഷിക്കുന്നവ) ലായകവിരോധിയും (*lyophobic* അഥവാ ലായകത്തെ വികർഷിക്കുന്നവ). ലായകം ജലമാണെങ്കിൽ അവയെ ജലാനുകൂലി (*hydrophilic*) എന്നും ജലവിരോധി (*hydrophobic*) എന്നും വിളിക്കും.

(i) *ലായകാനുകൂലി കൊളോയിഡുകൾ (lyophilic colloids)* : 'ലയോഫിലിക്' എന്ന പദത്തിനർഥം ദ്രാവകത്തെ ആകർഷിക്കുന്നവ എന്നാണ്. പശ, ജലാറ്റിൻ സ്റ്റാർച്ച്, റബ്ബർ തുടങ്ങിയവ അവയ്ക്കനുയോജ്യമായ ദ്രാവകത്തിൽ (dispersion medium) കലർത്തിയാണ് കൊളോയിഡൽ സോളുകൾ നേരിട്ട് ഉണ്ടാക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന സോളുകൾ ലയോഫിലിക് സോളുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. വിതരണ മാധ്യമത്തിൽ നിന്ന് പരിക്ഷിപ്തപ്രാവസ്ഥയെ വേർപ്പെടുത്തിയ ശേഷം (ഉദാഹരണത്തിന് ബാഷ്പീകരണത്തിലൂടെ) വീണ്ടും തമ്മിൽ കലർത്തുമ്പോൾ അവയെ പുനർനിർമ്മിക്കാം എന്നുള്ളത് ഇത്തരം സോളുകളുടെ ഒരു സവിശേഷതയാണ്. ഈ കാരണത്താൽ ഇത്തരം സോളുകളെ ഉഭയദിശീയ സോളുകൾ (reversible sols) എന്നും വിളിക്കാറുണ്ട്. കൂടാതെ ഇവ പൊതുവെ സ്ഥിരതയുള്ളവയും എളുപ്പത്തിൽ സ്കന്ദനം (coagulation) നടക്കാത്തവയുമാണ്.

(ii) *ലായകവിരോധി കൊളോയിഡുകൾ* (lyophobic colloids) : 'ലയോഫോബിക്' എന്ന പദത്തിനർഥം 'ദ്രാവക വിരോധി' എന്നാണ്. ലോഹങ്ങൾ, അവയുടെ സൾഫൈഡുകൾ മുതലായവ പരിക്ഷേപണ മാധ്യമത്തിൽ കലർത്തിയാൽ മാത്രം അവ കൊളോയിഡൽ സോൾ ആയി മാറണമെന്നില്ല. ഇവയുടെ കൊളോയിഡൽ സോളുകൾ പ്രത്യേക മാർഗങ്ങളിലൂടെ മാത്രമേ ഉണ്ടാക്കുവാൻ സാധിക്കുകയുള്ളൂ (ഇത് പിന്നീട് നമുക്ക് ചർച്ച ചെയ്യാം). ഇത്തരം സോളുകളെ ലയോഫോബിക് സോളുകൾ എന്നു വിളിക്കാം. ചെറിയ അളവിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ കലർത്തുമ്പോൾ അല്ലെങ്കിൽ ചൂടാക്കുമ്പോഴോ കുലുക്കുമ്പോഴോ ഈ സോളുകൾ വേഗത്തിൽ ഉറക്കൂടു (coagulates) കയോ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുകയോ ചെയ്യുന്നു. അതിനാൽ ഇവ സ്ഥിരത കുറഞ്ഞവയാണ്. കൂടാതെ ഒരിക്കൽ അവക്ഷിപ്തപ്പെട്ടശേഷം വീണ്ടും പരിക്ഷേപണ മാധ്യമം ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ ഈ സോളുകൾ തിരികെ ലഭിക്കില്ല. അതുകൊണ്ട് ഇത്തരം സോളുകളെ 'ഏകദിശീയ (irreversible sols) സോളുകൾ എന്നു വിളിക്കാം. സ്ഥിരത നിലനിർത്താൻ/പരിരക്ഷണത്തിന് ഇവയ്ക്ക് സ്ഥിരീകാരികൾ (stabilising agents) ആവശ്യമാണ്.

5.4.3 പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയിലുള്ള കണങ്ങളുടെ തരത്തിനനുസരിച്ചുള്ള വർഗീകരണം- ബഹുതന്മാത്രാകൊളോയിഡുകൾ, ബൃഹദ് തന്മാത്രാകൊളോയിഡുകൾ, സംയോജിത തന്മാത്രാകൊളോയിഡുകൾ

പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയിലുള്ള കണങ്ങളുടെ തരത്തിനനുസരിച്ച് കൊളോയിഡുകളെ ബഹു തന്മാത്രാ കൊളോയിഡുകൾ, ബൃഹദ് തന്മാത്രാകൊളോയിഡുകൾ, സംയോജിത തന്മാത്രാ കൊളോയിഡുകൾ എന്നിങ്ങനെ തരംതിരിക്കാം.

(i) *ബഹുതന്മാത്രാ കൊളോയിഡുകൾ* : ഒരു പദാർഥത്തെ ലയന പ്രക്രിയയ്ക്ക് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ അനേകം ആറ്റങ്ങളോ ചെറിയ തന്മാത്രകളോ കൂടിച്ചേർന്ന് കൊളോയിഡൽ പരിധിയിലെ (1–1000 nm) വലിപ്പമുള്ള കണങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്നവയെ ബഹുതന്മാത്രാ കൊളോയിഡുകൾ എന്നു

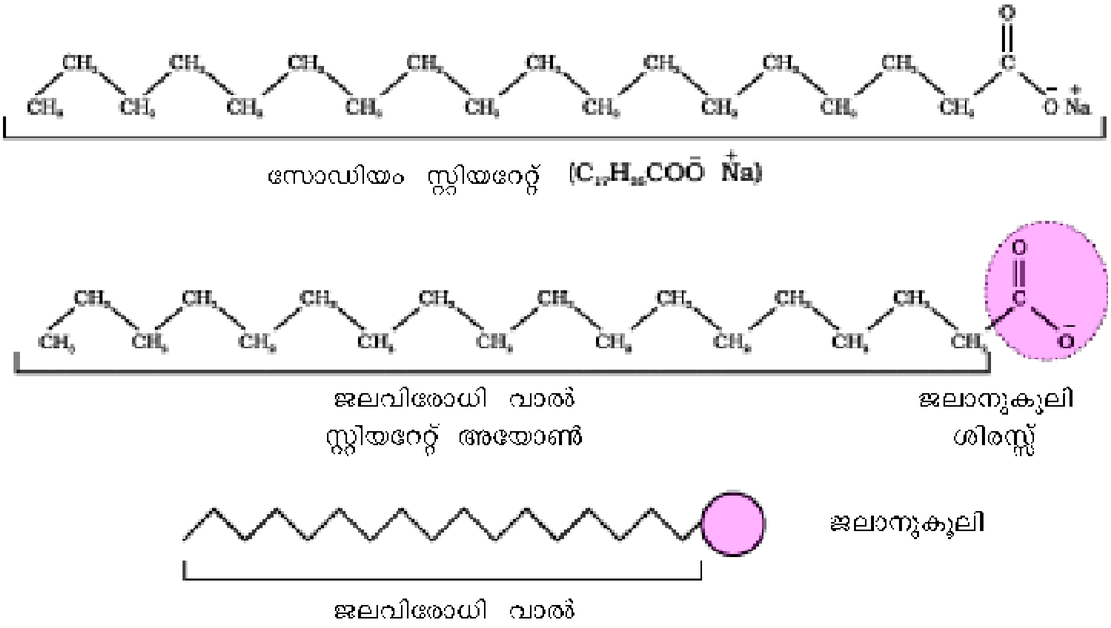
പറയുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് ഗോൾഡ് സോളിൽ ധാരാളം ആറ്റങ്ങളടങ്ങിയ വിഭിന്ന വലിപ്പത്തിലുള്ള കണങ്ങളാണുള്ളത്. സൾഫർ സോളിൽ ആയിരമോ അതിലധികമോ S_8 തന്മാത്രകളടങ്ങിയ കണങ്ങളുണ്ട്.

(ii) *ബൃഹദ് തന്മാത്രാ കൊളോയിഡുകൾ:* അനുയോജ്യമായ ലായകങ്ങളിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ (യൂണിറ്റ് 15) കൊളോയിഡൽ പരിധിയിൽ വരുന്ന വലിപ്പമുള്ള ബൃഹദ് തന്മാത്രകൾ കൊളോയിഡ് ലായനികൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. അത്തരം വ്യൂഹങ്ങളെ ബൃഹദ് തന്മാത്രാ കൊളോയിഡുകൾ എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഈ കൊളോയിഡുകൾ തികച്ചും സ്ഥിരതയുള്ളവയും അവയുടെ മിക്ക ഗുണങ്ങളും യഥാർഥ ലായനിയുമായി സാദൃശ്യമുള്ളവയുമാണ്. സ്റ്റാർച്ച്, സെല്ലുലോസ്, പ്രോട്ടീനുകൾ, എൻസൈമുകൾ എന്നിവ പ്രകൃത്യാ കാണപ്പെടുന്ന ബൃഹദ്തന്മാത്രകൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. പോളിത്തീൻ, നൈലോൺ, പോളിസ്റ്റൈറീൻ, കൃത്രിമ റബ്ബർ തുടങ്ങിയവ മനുഷ്യ നിർമ്മിത ബൃഹദ് തന്മാത്രകൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

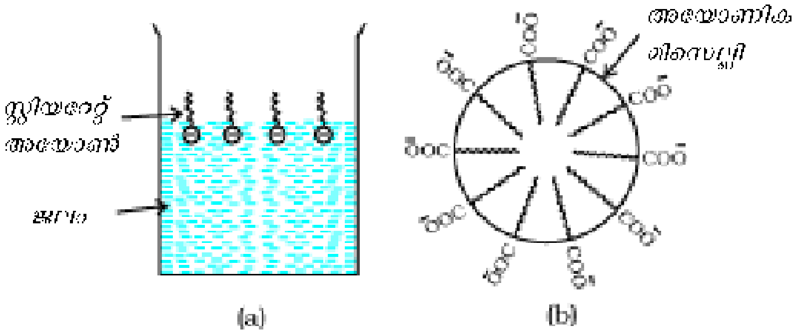
(iii) *സംയോജിത കൊളോയിഡുകൾ:* ചില പദാർഥങ്ങൾ താഴ്ന്ന ഗാഢതയിൽ പ്രബല ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളായും ഉയർന്ന ഗാഢതയിൽ കണങ്ങൾ സംയോജിച്ച് കൊളോയിഡുകളായും വർത്തിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ സംയോജിച്ചുണ്ടാകുന്ന കണങ്ങളെ 'മിസെല്ലികൾ' (micelles) എന്നു പറയുന്നു. ഇവ സംയോജിതകൊളോയിഡുകൾ എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു. ക്രാഫ്റ്റ് താപനില (T_k) എന്നറിയപ്പെടുന്ന ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയ്ക്കു മുകളിലും ക്രാന്തിക മിസെല്ലി ഗാഢത (critical micelle concentration, CMC) എന്നു വിളിക്കുന്ന ഒരു നിശ്ചിത ഗാഢതയ്ക്കു മുകളിലും മാത്രമാണ് മിസെല്ലികളുടെ രൂപീകരണം നടക്കുന്നത്. നേർപ്പിക്കുമ്പോൾ ഈ കൊളോയിഡുകൾ പഴയതുപോലെ തനതായ അയോണുകളായി മാറുന്നു. പ്രതല ഉത്തേജിത പദാർഥങ്ങളായ (surface active agents) സോപ്പും ഡിറ്റർജന്റും ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്നു. സോപ്പിന്റെ CMC 10^{-4} മുതൽ 10^{-3} mol L^{-1} വരെയാണ്. ഇത്തരം കൊളോയിഡുകളിൽ ലായകാനുകൂലവും ലായകവിരോധിയുമായ ഭാഗങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. മിസെല്ലികളിൽ നൂറോ അതിലധികമോ തന്മാത്രകൾ ഉണ്ടാകാം.

മിസെല്ലി രൂപീകരണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി

മിസെല്ലി രൂപീകരണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി മനസ്സിലാക്കുന്നതിന് സോപ്പു ലായനി ഉദാഹരണമായി എടുക്കാം. ഉയർന്ന തന്മാത്രാഭാരമുള്ള ഫാറ്റി ആസിഡുകളുടെ (higher fatty acids) സോഡിയം അല്ലെങ്കിൽ പൊട്ടാസ്യം ലവണമാണ് സോപ്പ്. $RCOO^{-}Na^{+}$ എന്നത് സോപ്പിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. (ഉദാഹരണത്തിന് പല ബാർ സോപ്പുകളുടെയും മുഖ്യ ഘടകമാണ് സോഡിയം സ്റ്റിയറേറ്റ്, $CH_3(CH_2)_{16}COO^{-}Na^{+}$) ജലത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ ഇത് $RCOO^{-}$, Na^{+} എന്നീ അയോണുകളായി വിഘടിക്കുന്നു. $RCOO^{-}$ അയോണിൽ, പക്ഷെ, രണ്ടു ഭാഗങ്ങളുണ്ട്. ജലവിരോധിയായ (ജലത്തെ വികർഷിക്കുന്ന) നീളമുള്ള R എന്ന ഹൈഡ്രോകാർബൺ ശൃംഖലയും (ഇതിനെ അധ്രുവീയ വാൽഭാഗം (nonpolar tail) എന്നു വിളിക്കാം.) ജലാനുകൂലിയായ (ജലത്തെ ഇഷ്ടപ്പെടുന്ന) ധ്രുവീയ ഗ്രൂപ്പ്, COO^{-} അഥവാ ധ്രുവീയ അയോണിക ശിരസ്സും (polar ionic 'head').



ചിത്രം 5.5: സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണിന്റെ ജലാനുകൂലി, ജലവിരോധി ഭാഗങ്ങൾ



ചിത്രം 5.6: (a) സോപ്പിന്റെ താഴ്ന്ന ഗാഢതയിൽ ജലോപരിതലത്തിലെ സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണുകളുടെ വിന്യാസം
(b) ക്രാന്തിക മിസെല്ലി ഗാഢതയിൽ (critical micelle concentration)ജലത്തിനുള്ളിൽ സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണുകളുടെ (അയോണിക മിസെല്ലി) വിന്യാസം

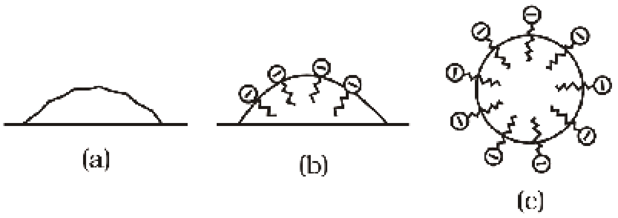
ജലോപരിതലത്തിൽ $RCOO^-$ അയോൺ, അതിന്റെ COO^- ഗ്രൂപ്പ് ജലത്തിന്റെ ഉള്ളിലേക്ക് ആകത്തക്കവിധത്തിലും ഹൈഡ്രോകാർബൺ ശൃംഖല R പുറത്തേക്കുള്ള ദിശയിലുമാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. എന്നാൽ ക്രാന്തിക മിസെൽ ഗാഢതയിൽ ആനയോണുകൾ ലായനിയുടെ അന്തർഭാഗത്തേക്ക് ആകർഷിക്കപ്പെടുകയും അവ സംയോജിച്ച് ഒരു ഗോളാകൃതി കൈവരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവിടെ ഹൈഡ്രോകാർബൺ ശൃംഖല ഗോളീയ രൂപത്തിന്റെ കേന്ദ്ര ഭാഗത്തേക്കും COO^- ഭാഗം ഗോളോപരിതലത്തിന്റെ പുറത്തേക്കുള്ള ദിശയിലുമായിരിക്കും. ഇങ്ങനെ ഉണ്ടാകുന്ന കൂട്ടം 'അയോണിക മിസെല്ലി' (ionic miscelle) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇത്തരം മിസെല്ലികളിൽ ഇതുപോലുള്ള നൂറോളം അയോണുകൾ കാണും.

അതേപോലെ, ഡിറ്റർജന്റുകളിൽ, ഉദാഹരണം, സോഡിയം ലോറൈൽ സൾഫേറ്റ്, $CH_3(CH_2)_{11}SO_4\ Na^+$, നീളമുള്ള ഹൈഡ്രോകാർബൺ ശൃംഖലയോടൊപ്പം കാണുന്ന SO_4^{2-} ആണ് ധ്രുവീയ ഗ്രൂപ്പ്. അതിനാൽ ഇതിലെ മിസെല്ലി രൂപീകരണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി സോപ്പിന്റേതുപോലെ തന്നെയാണ്.

സോപ്പുകളുടെ ശുചീകരണ പ്രക്രിയ

മിസെല്ലികളിൽ ജലവിരുദ്ധ ഹൈഡ്രോകാർബൺ പോലെയുള്ള ഒരു കേന്ദ്രഭാഗം ഉള്ള കാര്യം നേരത്തെ സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളതാണ്. എണ്ണത്തുള്ളികൾക്കു ചുറ്റും സോപ്പു തന്മാത്രകൾ മിസെല്ലികൾ രൂപീകരിക്കുന്നതാണ്, സോപ്പിന്റെ ശുചീകരണ പ്രക്രിയ സാധ്യമാക്കുന്നത്. ഇവിടെ സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണിലെ ജലവിരോധി ഭാഗം എണ്ണത്തുള്ളി

ക്കുള്ളിലാണ്. നാരുപോലുള്ള ജലാനുകൂലഭാഗം എണ്ണത്തുള്ളിയുടെ പുറത്തേയ്ക്കുള്ള ദിശയിലുമാണ്. (ചിത്രം 5.7) ധ്രുവീയ ഗ്രൂപ്പുകൾ ജലവുമായി സമ്പർക്കത്തിലായതിനാൽ സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണുകളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ട എണ്ണത്തുള്ളി ജലത്തിലേക്ക് വലിച്ചെടുക്കപ്പെടുകയും അഴുക്കു പുരണ്ട ഉപരിതലത്തിൽ നിന്ന് അവയെ നീക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അങ്ങനെ സോപ്പ് എമൾസികരണത്തിന് സഹായകമാകുകയും എണ്ണയും കൊഴുപ്പും കഴുകി കളയുകയും ചെയ്യുന്നു. ഗോളീയ രൂപത്തിനു ചുറ്റുമുള്ള നെഗറ്റീവ് ചാർജുകളുടെ ആവരണം അവ തമ്മിൽ സംയോജിച്ച് മറ്റൊരു ഗണം ഉണ്ടാകുന്നതിൽ നിന്നും തടയുന്നു.



ചിത്രം 5.7: (a) വസ്ത്രത്തിലുള്ള എണ്ണത്തുള്ളി (b) എണ്ണത്തുള്ളിയ്ക്കു ചുറ്റും സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണുകൾ വിന്യസിക്കപ്പെടുന്നു (c) സ്റ്റിയറേറ്റ് അയോണുകളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ട എണ്ണത്തുള്ളി (മിസെല്ലി രൂപീകരണം)

5.4.4 കൊളോയിഡുകളുടെ നിർമ്മാണം

കൊളോയിഡുകൾ നിർമിക്കുന്നതിനുള്ള ചില പ്രധാനപ്പെട്ട മാർഗങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(a) *രാസമാർഗങ്ങൾ :* തന്മാത്രാരൂപീകരണത്തിലേക്കു നയിക്കുന്ന ഉഭയ അപഘടനം (double decomposition), ഓക്സീകരണം, നിരോക്സീകരണം, ജലവിശ്ലേഷണം തുടങ്ങിയ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിലൂടെ കൊളോയിഡൽ ലായനികൾ തയാറാക്കാവുന്നതാണ്. ഇവിടെ രൂപംകൊള്ളുന്ന തന്മാത്രകൾ സംയോജിച്ച് സോളുകളായി മാറുന്നു.

$$As_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3(sol) + 3H_2O$$

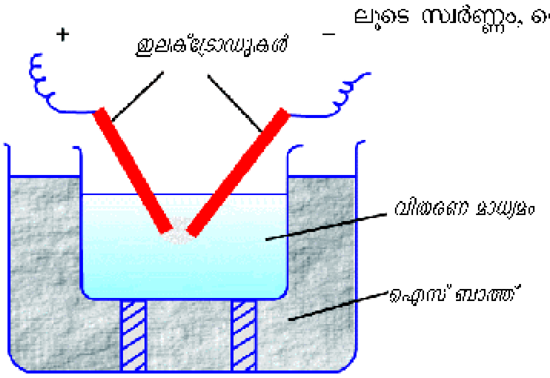
$$SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 3S(sol) + 2H_2O$$

$$2\,AuCl_3 + 3\,HCHO + 3H_2O \longrightarrow 2Au(sol) + 3HCOOH + 6HCl$$

$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\ (sol) + 3HCl$$

(b) ***വൈദ്യുത ശിഥിലീകരണം അല്ലെങ്കിൽ ബ്രെഡിഗ്സ് ആർക് രീതി***

ഈ പ്രക്രിയയിൽ പരിക്ഷേപണവും സാന്ദ്രീകരണവും നടക്കുന്നു. ഈ മാർഗത്തിലൂടെ സ്വർണ്ണം, വെള്ളി, പ്ലാറ്റിനം എന്നിവയുടെ ലോഹീയ കൊളോയിഡൽ സോളുകൾ ഉണ്ടാക്കാവുന്നതാണ്. ഇതിൽ വിതരണ മാധ്യമത്തിൽ താഴ്ത്തി വച്ചിരിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ വൈദ്യുത ആർക്ക് ഉണ്ടാക്കുന്നു (ചിത്രം 5.8). ഇങ്ങനെ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന ഉയർന്ന താപത്തിൽ ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെടുന്ന ലോഹം സാന്ദ്രീകരണത്തിനു വിധേയമായി കൊളോയിഡൽ വലിപ്പമുള്ള കണങ്ങളായി മാറുന്നു.



ചിത്രം 5.8: ബ്രെഡിഗ്സ് ആർക്ക് രീതി

(c) ***പെപ്റ്റൈസേഷൻ (peptization)***

നേരിയ അളവിലുള്ള ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഒരു അവക്ഷിപ്തത്തെ വിതരണ മാധ്യമത്തിൽ ചേർത്തിളക്കി കൊളോയിഡൽ സോളാക്കി മാറ്റുന്ന പ്രക്രിയയെ പെപ്റ്റൈസേഷൻ എന്നു പറയുന്നു. ഇതിനുവേണ്ടി ഉപയോഗിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോലൈറ്റിനെ പെപ്റ്റൈസിങ്ങ് ഏജന്റ് എന്നു വിളിക്കാം. പുതുതായി നിർമിതമായ ഒരു അവക്ഷിപ്തം കൊളോയിഡൽ സോളാക്കി മാറ്റുന്നതിന് പൊതുവെ ഈ രീതി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

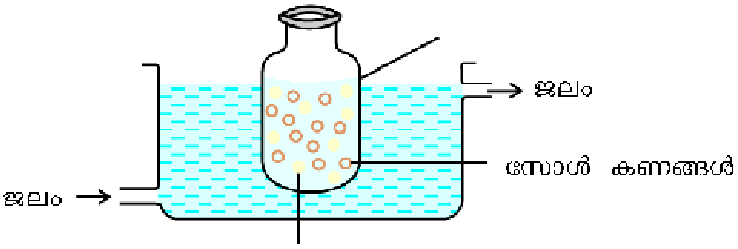
പെപ്റ്റൈസേഷൻ നടക്കുമ്പോൾ, അവക്ഷിപ്തം ഇലക്ട്രോലൈറ്റിലുള്ള ഏതെങ്കിലുമൊരു അയോണിനെ അതിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നു. ഇത്

അവക്ഷിപ്തത്തിൽ പോസിറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജ് ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു കാരണമാകുകയും അത് കൊളോയിഡൽ വലിപ്പത്തിലുള്ള കണങ്ങളായി വിഘടിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

5.4.5 കൊളോയിഡൽ ലായനികളുടെ ശുദ്ധീകരണം

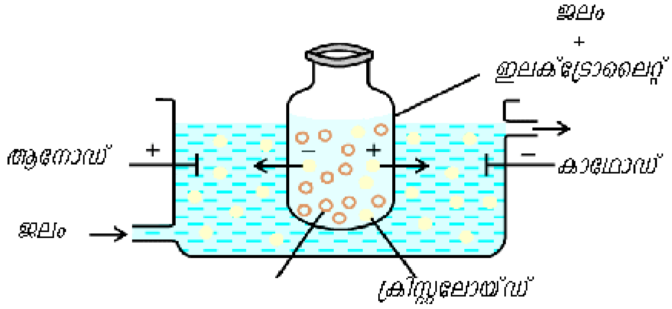
കൊളോയിഡൽ ലായനി തയാറാക്കുമ്പോൾ അതിൽ ധാരാളം ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളും ലേയ അപദ്രവ്യങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും. കുറഞ്ഞ അളവിലുള്ള ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ കൊളോയിഡുകളുടെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് ആവശ്യമാണെങ്കിലും അധികമായാൽ ലായനി ഉറകൂടലിന് (coagulation) വിധേയമാകുന്നു. അതിനാൽ ലയിച്ചിട്ടുള്ള ഈ അപദ്രവ്യങ്ങളുടെ ഗാഢത ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ അളവിലേക്ക് മാറ്റേണ്ടതുണ്ട്. ലയിച്ചു ചേർന്നിട്ടുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങളുടെ ഗാഢത ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ അളവിലേക്ക് മാറ്റുന്ന പ്രക്രിയയെ കൊളോയിഡൽ ലായനികളുടെ ശുദ്ധീകരിക്കൽ എന്നു വിളിക്കാം. ഈ പ്രക്രിയ താഴെ പറയുന്ന മാർഗത്തിൽ പ്രാവർത്തികമാക്കാവുന്നതാണ്.

(i) *ഡയാലിസിസ് (dialysis):* ഉചിതമായ നേർത്ത സ്തരങ്ങളിലൂടെ കടത്തിവിട്ട് കൊളോയിഡൽ മിശ്രിതത്തിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങളെ നീക്കം ചെയ്യുന്ന ഒരു ശുദ്ധീകരണ പ്രക്രിയയാണ് ഡയാലിസിസ്. ഉത്തമ ലായനിയിലെ കണങ്ങൾക്ക് (അയോണുകൾ അല്ലെങ്കിൽ ചെറിയ തന്മാത്രകൾ) മൃഗസ്തരത്തിലൂടെ (animal bladder) അഥവാ ചർമപത്രത്തിലൂടെ (parchment paper അഥവാ സെല്ലോഫെയിൻ ഷീറ്റിലൂടെ) കടന്നുപോകാനാകും. എന്നാൽ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾക്ക് ഇത് സാധ്യമല്ലാത്തതിനാൽ ഡയാലിസിസിനായി ഇത്തരം സ്തരങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. ഇതിനായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ഉപകരണത്തെ ഡയലൈസർ എന്നു വിളിക്കുന്നു. അനുയോജ്യമായ സ്തരത്താൽ നിർമ്മിതമായ ഒരു സഞ്ചിയിൽ നിറച്ചിട്ടുള്ള കൊളൊയിഡൽ മിശ്രിതം ജലപ്രവാഹത്തിൽ മുങ്ങിനിൽക്കും വിധം ക്രമീകരിക്കുന്നു. (ചിത്രം 5.9) ശുദ്ധമായ കൊളോയിഡൽ ലായനിയെ അവശേഷിപ്പിച്ചുകൊണ്ട് ലയിച്ചു ചേർന്നിട്ടുള്ള തന്മാത്രകളും അയോണുകളും പുറത്തേക്കുള്ള ജലത്തിലേക്ക് പ്രസരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5.9: ഡയാലിസിസ്

(ii) *വൈദ്യുതഡയാലിസിസ് (electro-dialysis):* സാധാരണയായി, ഡയാലിസിസ് പ്രക്രിയ വളരെ സാവധാനത്തിലാണ് നടക്കുന്നത്. കൊളോയിഡൽ മിശ്രിതത്തിൽ മാലിന്യങ്ങൾ ഇല്കട്രോലൈറ്റുകൾ മാത്രമാണെങ്കിൽ വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ (electric field) സാന്നിധ്യത്തിൽ ഈ പ്രക്രിയ ശീഘ്രഗതിയിലാക്കാവുന്നതാണ്. ഈ പ്രക്രിയയെ വൈദ്യുത ഡയാലിസിസ് എന്ന് നാമകരണം ചെയ്തിരിക്കുന്നു. അനുയോജ്യമായ സ്തരം കൊണ്ട് നിർമ്മിതമായ സഞ്ചിയിൽ കൊളോയിഡൽ ലായനിയും പുറത്ത് ജലവും എടുക്കുന്നു. ചിത്രത്തിൽ കാണുന്നതുപോലെ ഈ സംവിധാനത്തിൽ ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഘടിപ്പിക്കുക. (ചിത്രം 5.10) കൊളോയിഡൽ ലായനിയിലുള്ള അയോണുകൾ വിപരീത ചാർജുള്ള ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് ചലിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5.10: ഇലക്ട്രോഡയാലിസിസ്

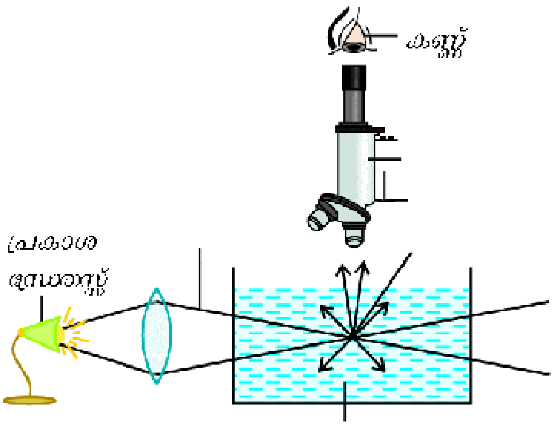
(iii) *അതിസൂക്ഷ്മഅരിച്ചെടുക്കൽ (ultrafiltration) :* കൊളോയിഡൽ കണികകൾ ഒഴികെ മറ്റെല്ലാ പദാർഥങ്ങൾക്കും കടന്നുപോകാൻ കഴിയുന്ന പ്രത്യേക പേപ്പറുകൾ ഉപയോഗിച്ചു ലായകത്തിലുള്ള കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളെയും അതിൽ ലയിച്ചിട്ടുള്ള ലീനത്തെയും വേർതിരിച്ചെടുക്കുന്ന പ്രക്രിയയാണ് അതിസൂക്ഷ്മ അരിക്കൽ.

വലിയ സുഷിരങ്ങളുള്ള സാധാരണ ഫിൽറ്റർ പേപ്പറിലൂടെ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾക്ക് കടന്നു പോകാനാകും. എന്നാൽ കൊളൊയിഡൽ കണങ്ങളുടെ ഒഴുക്ക് തടയുന്നതിനു ഫിൽറ്റർ പേപ്പർ കൊളോഡിയോൺ ലായനിയിൽ മുക്കി വച്ചുകൊണ്ട് അതിലെ സുഷിരങ്ങളിലെ വലുപ്പം കുറയ്ക്കാവുന്നതാണ്. ആൽക്കഹോൾ, ഈതർ എന്നിവയുടെ മിശ്രിതത്തിലുള്ള 4% നൈട്രോസെല്ലുലോസ് ലായനിയാണ് സാധാരണ ഉപയോഗിക്കുന്ന കൊളോഡിയോൺ. അരിപ്പക്കടലാസ് കൊളോഡിയോൺ ലായനിയിൽ മുക്കിയ ശേഷം ഫോർമാൽഡിഹൈഡ് ഉപയോഗിച്ച് കാഠിന്യം വരുത്തി, ഉണക്കിയെടുത്താണ് ഒരു അതിസൂക്ഷ്മ അരിപ്പക്കടലാസ് തയാറാക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെ അതിസൂക്ഷ്മ അരിപ്പക്കടലാസ് ഉപയോഗിച്ച് കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളെ മറ്റു പദാർഥങ്ങളിൽ നിന്ന് വേർതിരിച്ചെടുക്കാവുന്നതാണ്. അതിസൂക്ഷ്മ അരിക്കൽ സാവധാനത്തിൽ നടക്കുന്ന ഒരു പ്രക്രിയയാണ്. മർദം പ്രയോഗിച്ചോ വായു വലിച്ചെടുത്തോ (suction) ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗത വർധിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്. അതിസൂക്ഷ്മ അരിപ്പക്കടലാസിൽ അവശേഷിക്കുന്ന ശുദ്ധമായ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളെ വീണ്ടെടുക്കാൻ ശുദ്ധമായ വിതരണമാധ്യമം (ലായകം) ചേർത്തിളക്കിയാൽ മതിയാകും.

5.4.6 കൊളോയിഡൽ ലായനിയുടെ ഗുണധർമ്മങ്ങൾ

കൊളോയിഡൽ ലായനിയുടെ വ്യത്യസ്തങ്ങളായ ഗുണങ്ങൾ താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

(i) *കൊളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമ്മം:* ശുദ്ധലായനിയുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ കൊളോയിഡൽ ലായനിയിലെ കണങ്ങൾ കൂട്ടമായി കാണുന്നതിനാൽ അവയുടെ എണ്ണം താരതമ്യേന കുറവാണ്. ഒരേ ഗാഢതയിലുള്ള ശുദ്ധ ലായനിയുടെ മൂല്യങ്ങളുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ കൊളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമ്മങ്ങളുടെ മൂല്യം [വ്യതിവ്യാപന മർദം, ആപേക്ഷിക ബാഷ്പമർദ താഴ്ച, ഖരാങ്ക അവനമനം (*depression in freezing point*), തിളനില ഉയർച്ച, (*elevation in boiling point*) എന്നിവ] കുറഞ്ഞ അളവിലായിരിക്കും.



ചിത്രം 5.11: ടിൻഡാൽ പ്രഭാവം

(ii) *ടിൻഡൽ പ്രഭാവം (Tyndall effect):* ഇരുട്ടിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു ഏകാത്മ ലായനിയിൽക്കൂടി പ്രകാശരശ്മി കടത്തിവിട്ടുകൊണ്ട്, പ്രകാശം കടന്നുപോകുന്ന ദിശയിൽ നിരീക്ഷിച്ചാൽ ലായനി സുതാര്യമാണെന്നു കാണാം. എന്നാൽ പ്രകാശദിശയ്ക്ക് ലംബമായി വീക്ഷിച്ചാൽ അത് പൂർണമായും ഇരുണ്ടതായി കാണപ്പെടുന്നു. ഇതേ സാഹചര്യങ്ങളിൽ പുറത്തേക്കുവരുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ ദിശയിൽ വീക്ഷിച്ചാൽ ഏകദേശം സുതാര്യമായോ അർധതാര്യമായോ ആകും ഒരു കൊളോയിഡൽ മിശ്രിതം കാണപ്പെടുന്നത്. പക്ഷേ ലംബദിശയിൽ നിരീക്ഷിക്കുമ്പോൾ അത് നേരിയ തോതിലോ, തീവ്രമായോ ശോഭിക്കുന്നതു കാണാം. അതായത് പ്രകാശബീമിന്റെ പാത നീലവർണത്താൽ പ്രകാശിതമാകുന്നു. ഈ പ്രഭാവം ആദ്യം വീക്ഷിച്ചത് ഫാരഡെ ആണെങ്കിലും തുടർന്ന് വിശദമായ പഠനം നടത്തിയത് ടിൻഡൽ ആണ്. അതിനാൽ ഈ പ്രതിഭാസം ടിൻഡൽ പ്രഭാവം എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

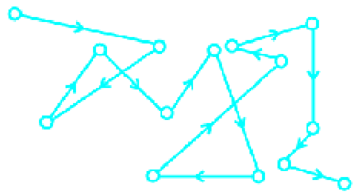
ഇവിടെ ഉണ്ടാകുന്ന പ്രകാശിത കോണിനെ 'ടിൻഡൽ കോൺ' എന്നു പറയുന്നു (ചിത്രം 5.11). കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ പ്രകാശത്തെ എല്ലാ ദിശകളിലേയ്ക്കും വിസരണം നടത്തുന്നതാണ് ടിൻഡൽ പ്രഭാവത്തിനു കാരണമാകുന്നത്. കൊളോയിഡൽ വിസരണത്തിൽ ചിതറിയ വെളിച്ചം പ്രകാശപാതയെ ദീപ്തമാക്കുന്നു. സിനിമഹാളിൽ ചിത്രം പ്രദർശിപ്പിക്കുമ്പോൾ അവിടെയുള്ള പൊടിയിലും പുകപടലങ്ങളിലും തട്ടി വിസരിച്ചുവരുന്ന പ്രകാശത്തിൽ നമുക്ക് ടിൻഡൽ പ്രഭാവം ദർശിക്കാവുന്നതാണ്. ചുവടെ പറയുന്ന രണ്ട് വ്യവസ്ഥകൾ പാലിക്കപ്പെട്ടാൽ മാത്രമേ ടിൻഡൽ പ്രഭാവം ദർശിക്കാനാകൂ.

(a) പരിക്ഷേപണം ചെയ്യപ്പെട്ട കണങ്ങളുടെ വ്യാസം ഉപയോഗിക്കുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യത്തെക്കാൾ അധികം ചെറുതാകരുത്.

(b) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെയും വിതരണമാധ്യമത്തിന്റെയും അപവർത്തനസൂചിരാങ്കങ്ങൾ തമ്മിൽ വലിയ വ്യത്യാസം ഉണ്ടായിരിക്കണം.

കൊളോയിഡൽ ലായനിയും ശുദ്ധലായനിയും തമ്മിൽ വേർതിരിച്ചറിയുന്നതിന് ടിൻഡൽ പ്രഭാവം പ്രയോജനപ്പെടുന്നു. 1903ൽ സിഗ്മോൺഡി (Zsigmondy) അതിസൂക്ഷ്മദർശിനി സജ്ജീകരിക്കുന്നതിനായി ടിൻഡാൽ പ്രഭാവം പ്രയോജനപ്പെടുത്തുകയുണ്ടായി. ചില്ലു പാത്രത്തിലെ കൊളോയിഡൽ ലായനിയിൽ തീവ്രമായ ഒരു പ്രകാശരശ്മി ഫോക്കസ് ചെയ്യുന്നു. പ്രകാശ പാതയ്ക്ക് 90^0 കോണിൽ വച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു സൂക്ഷ്മദർശിനിയിലൂടെ അതിനെ വീക്ഷിക്കുന്നു. ഇരുണ്ട പശ്ചാത്തലത്തിൽ ഓരോ കണവും നക്ഷത്രങ്ങളെപ്പോലെ തിളങ്ങുന്നതു കാണാം. അതിസൂക്ഷ്മ ദർശിനി യഥാർഥ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളെ ദൃശ്യമാക്കുന്നില്ല, പകരം കണങ്ങളാൽ വിസരണം ചെയ്യപ്പെട്ട പ്രകാശത്തെയാണ് ദൃശ്യമാക്കുന്നത്. അതിനാൽ അതിസൂക്ഷ്മ ദർശിനി കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ വലുപ്പത്തെക്കുറിച്ചോ രൂപത്തെക്കുറിച്ചോ ഉള്ള യാതൊരു അറിവും പ്രദാനം ചെയ്യുന്നില്ല.

(iii) *നിറം (colour)* : കൊളോയിഡൽ ലായനികളുടെ നിറം കണങ്ങളാൽ വിസരിക്കപ്പെട്ട പ്രകാശത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. കൂടാതെ വിസരിത പ്രകാശത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യം കണങ്ങളുടെ വലിപ്പത്തെയും സ്വഭാവത്തെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. നിരീക്ഷകൻ പ്രകാശരശ്മിയെ നിരീക്ഷിക്കുന്ന രീതിക്കനുസരിച്ചും കൊളോയിഡൽ ലായനിയുടെ നിറം മാറുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് പാലും വെള്ളവും കലർന്ന മിശ്രിതം പ്രതിഫലിച്ച പ്രകാശത്തിൽ നീലയായും പ്രസരിപ്പിക്കപ്പെട്ട പ്രകാശത്തിൽ ചുവപ്പായും കാണപ്പെടുന്നു. ചുവപ്പു നിറമുള്ള അതിസൂക്ഷ്മമായ ഗോൾഡു സോൾ കണികകളുടെ വലിപ്പം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് പർപ്പിൾ നിറത്തിലും പിന്നീട് നീലയായും അവസാനം സ്വർണ നിറത്തിലും കാണുന്നു.


ചിത്രം. 5.12: ബ്രൗണിയൻ ചലനം

(iv) *ബ്രൗണിയൻ ചലനം* : കൊളോയിഡൽ ലായനി ശക്തിയേറിയ അതി സൂക്ഷ്മദർശിനിയിലൂടെ വീക്ഷിക്കുമ്പോൾ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ നിരന്തരം വെട്ടിത്തിരിയുന്ന *(zig-zag)* പാതയിലൂടെ ചലനത്തിൽ ഏർപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതായി കാണാം. ഈ ചലനം ആദ്യം നിരീക്ഷിച്ചത് ബ്രിട്ടീഷ് സസ്യശാസ്ത്രജ്ഞനായ റോബർട്ട് ബ്രൗൺ ആണ്. അതിനാൽ ഈ ചലനം ബ്രൗണിയൻ ചലനം എന്നറിയപ്പെടുന്നു. (ചിത്രം 5.12) ഈ ചലനം കൊളോയിഡിന്റെ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നില്ല, മറിച്ച് കണങ്ങളുടെ വലിപ്പത്തെയും ലായനിയുടെ ശ്യാനതയെയും (*viscosity*) ആശ്രയിക്കുന്നു. വലിപ്പവും ശ്യാനതയും എത്രയും കുറഞ്ഞിരിക്കുന്നുവോ അത്രയും വേഗതയിലായിരിക്കും ചലനം.

കണങ്ങളുടെ വിതരണ മാധ്യമത്തിലുള്ള തന്മാത്രകളുമായുള്ള അസന്തുലിതമായ കൂട്ടിമുട്ടലുകളാണ് ബ്രൗണിയൻ ചലനത്തിനു കാരണം എന്നാണ് വിശദീകരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നത്. കണങ്ങളെ അടിഞ്ഞുകൂടാൻ അനുവദിക്കുന്നില്ല എന്ന ബ്രൗണിയൻ ചലനത്തിന്റെ സവിശേഷഗുണമാണ് സോളിന്റെ സ്ഥിരതയ്ക്കു കാരണം.

(v) *കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളിലെ ചാർജ്:* കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ എപ്പോഴും വൈദ്യുത ചാർജുള്ളവയാണ്. ഒരു കൊളോയിഡൽ ലായനിയിലെ എല്ലാ കണങ്ങളിലുമുള്ള ചാർജിന്റെ സ്വഭാവം ഒരു പോലെയാണ്. ഇത് പോസിറ്റീവോ നെഗറ്റീവോ ആകാം. ചില സാധാരണ സോളുകളുടെയും അവയുടെ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജുകളുടെ സ്വഭാവത്തേയും കാണിക്കുന്ന ഒരു പട്ടിക താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ള സോളുകൾ	നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ള സോളുകൾ
ജലസംയോജിതമായ ലോഹീയ ഓക്സൈഡുകൾ, ഉദാഹരണം: $Al_2O_3.xH_2O$. $CrO_3.xH_2O$, $Fe_2O_3.xH_2O$, മുതലായവ	ലോഹങ്ങൾ, ഉദാഹരണം: കോപ്പർ, സിൽവർ, ഗോൾഡ് തുടങ്ങിയവയുടെ സോളുകൾ.
ക്ഷാരഗുണമുള്ള ചായങ്ങൾ ഉദാഹരണം : മെഥലീൻ ബ്ലൂ (methylene blue sol) സോൾ	ലോഹീയ സൾഫൈഡുകൾ, ഉദാഹരണം : As_2S_3, Sb_2S_3, CdS തുടങ്ങിയ സോളുകൾ.
ഹീമോഗ്ലോബിൻ (രക്തം)	അമ്ല സ്വഭാവമുള്ള ചായങ്ങൾ, ഉദാഹരണം: ഇയോസിൻ (eosin) കോംഗോ റെഡ് (Congo red sols) സോളുകൾ
ഓക്സൈഡുകൾ, ഉദാഹരണം: TiO_2സോൾ	സ്റ്റാർച്ച്, പശ, ജലാറ്റിൻ, കളിമണ്ണ്, കരി മുതലായവയുടെ സോളുകൾ

കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ ഉപരിതലത്തിലുള്ള തുല്യവും ഒരേ ഇനത്തിലുള്ളതുമായ ചാർജുകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ് കൊളോയിഡൽ പരിക്ഷേപണങ്ങളുടെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് ആധാരം. കാരണം ഒരേ ചാർജുള്ള കണങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണ ബലംമൂലം അവയ്ക്ക് ഒത്തുചേരാനോ സംയോജനം നടത്താനോ കഴിയുന്നില്ല.

സോൾ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജിനു കാരണം പലതാണ്. ഇത് ലോഹങ്ങളുടെ വൈദ്യുതശിഥിലീകരണ സമയത്ത് സോൾ കണങ്ങൾ ഇലക്ട്രോണുകളെ നേടുന്നതുമൂലമോ, ലായനിയിലെ അയോണുകളുടെ മുൻഗണനാപരമായ അധിശോഷണം മൂലമോ, അല്ലെങ്കിൽ - വൈദ്യുതദ്വിപാളി (*double layer*) രൂപീകരണം മൂലമോ ആണ്. മുൻഗണനാപരമായി അയോണുകളെ അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നതുമൂലം സോൾ കണങ്ങൾക്ക് ചാർജ് രൂപപ്പെടുന്നത് ചുവടെ വിവരിക്കുന്നു. മുൻഗണനാക്രമത്തിൽ പോസിറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് അയോണുകളുടെ അധിശോഷണത്തിലൂടെ സോൾ കണങ്ങൾ പോസിറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജ് ആർജിക്കുന്നു. രണ്ടോ അതിലധികമോ അയോണുകൾ വിതരണ മാധ്യമത്തിലുള്ളപ്പോൾ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ അവയിലും മാധ്യമത്തിലും പൊതുവായുള്ള അയോണിനെ അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നു. ചില ഉദാഹരണങ്ങളിലൂടെ ഇത് വിശദീകരിച്ചിട്ടുള്ളത് ശ്രദ്ധിക്കുക.

(a) സിൽവർ നൈട്രേറ്റ് ലായനി അത്യധികം നേർപ്പിച്ച പൊട്ടാസ്യം അയോഡൈഡ് ലായനിയിലേക്ക് ഒഴിക്കുമ്പോൾ, അവിക്ഷിപ്തപ്പെടുന്ന സിൽവർ അയോഡൈഡ് വിതരണ മാധ്യമത്തിൽ നിന്ന് അയോഡൈഡ് അയോണിനെ അധിശോഷണം ചെയ്യുകയും നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ള കൊളൊയിഡൽ കണങ്ങളുള്ള ലായനി ഉണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു. എന്നാൽ കുറച്ച് പൊട്ടാസ്യം അയൊഡൈഡ് ലായനി കൂടുതൽ സിൽവർ നൈട്രേറ്റ് ലായനിയിലേയ്ക്കാണ് ഒഴിക്കുന്നതെങ്കിൽ വിതരണ മാധ്യമത്തിൽ നിന്നുള്ള സിൽവർ അയോണുകളുടെ അധിശോഷണം മുഖേന പോസിറ്റീവ് ചാർജ് കണങ്ങളുള്ള സോൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

AgI/I — നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളത്

AgI/Ag^- — പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ളത്

(b) കൂടിയ അളവിൽ എടുത്തിരിക്കുന്ന ചൂടു വെള്ളത്തിലേയ്ക്ക് $FeCl_3$ ചേർക്കുമ്പോൾ Fe^{3+} അയോണുകളുടെ അധിശോഷണത്തിലൂടെ ജലസംയോജിത പോസിറ്റീവ് ഫെറിക് ഓക്സൈഡ് ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സോൾ ഉണ്ടാകുന്നു. എന്നാൽ ഫെറിക് ക്ലോറൈഡ്, NaOH ലേക്ക് ചേർക്കുമ്പോൾ OH അയോണുകളുടെ അധിശോഷണത്തിലൂടെ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ള കണങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സോൾ ലഭിക്കുന്നു.

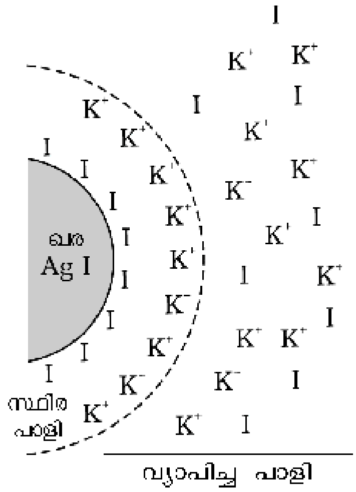
$Fe_2O_3.xH_2O/Fe^{3+}$ — പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ളത്

$Fe_2O_3.xH_2O/OH^-$ — നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളത്

നേരത്തെ സൂചിപ്പിച്ചതുപോലെ, കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ ഉപരിതലത്തിലേക്ക് അധിശോഷണത്തിലൂടെ പോസിറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ നെഗറ്റീവ് ചാർജ് ആർജിച്ചശേഷം ഈ അയോൺ പാളി മാധ്യമത്തിൽ നിന്നു എതിർ ചാർജുള്ള അയോണുകളെ ആകർഷിച്ച് രണ്ടാമത്തെ പാളി രൂപീകരിക്കുന്നു. ഇത് താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെയാണ്.

AgI/I K   AgI/Ag I

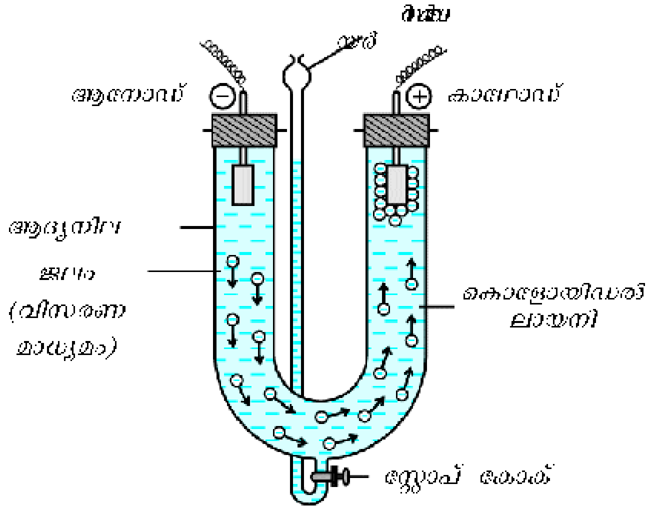
കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾക്കു ചുറ്റുമുണ്ടാകുന്ന ചാർജുള്ള രണ്ട് പാളികളുടെ സംയോജനത്തെ ഹെംഹോൾട്സ് വൈദ്യുതദ്വിപാളി (Helmholtz electrical double layer) എന്നു വിളിക്കുന്നു. പുതിയ കാഴ്ചപ്പാടിൽ ആദ്യത്തെ പാളി ദൃഢമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന സ്ഥിരമായ (Fixed) പാളി എന്നും രണ്ടാമത്തെ പാളി ചലനാത്മകമാകയാൽ അതിനെ വ്യാപിത പാളി (diffused layer) എന്നും വിളിക്കുന്നു. വേർതിരിഞ്ഞ ചാർജുകൾ പൊട്ടൻഷ്യലുകളുടെ സ്രോതസ്സാകയാൽ സ്ഥിരപാളിയിലും വ്യാപിത പാളിയിലുമുള്ള വിരുദ്ധ ചാർജുകൾ, ഈ പാളികൾക്കിടയിലുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസത്തിനു കാരണമാകുന്നു. സ്ഥിരപാളിക്കും വ്യാപിത പാളിക്കുമിടയ്ക്കുള്ള ഈ പൊട്ടൻഷ്യൽ വ്യത്യാസത്തിനെ വൈദ്യുതഗതിക (electro kinetic) പൊട്ടൻഷ്യൽ അഥവാ സീറ്റാ പൊട്ടൻഷ്യൽ (zeta potential) എന്നു വിളിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5.13: വൈദ്യുത ദ്വിപാളി രൂപീകരണം

ഒരു അലേയ വസ്തുവിന്റെ (അവക്ഷിപ്തം) രണ്ട് കണങ്ങൾക്ക് വൈദ്യുത ദ്വിപാളി ഇല്ലാത്തതിനാൽ അടുത്തുവരാനും വാൻഡെർവാൾസ് ആകർഷണ ബലംമൂലം ഒരുമിച്ച് നിൽക്കാനും കഴിയുന്നു. എന്നാൽ ചിത്രം 5.13 ൽ കാണിച്ചിട്ടുള്ളതുപോലെ വൈദ്യുത ദ്വിപാളി രൂപപ്പെട്ടിട്ടുള്ള കണങ്ങൾക്ക് വികർഷണംമൂലം അടുത്തുവരാൻ കഴിയുന്നില്ല. ഈ വികർഷണം അത്തരം കണങ്ങൾ യോജിക്കുന്നതിനെ തടയുന്നു. തന്മൂലം അവ വിതരണം ചെയ്യപ്പെട്ട്, കൊളോയിഡ് സ്ഥിരതയുള്ളതായി നിലനിൽക്കുന്നു. സോളിലേക്ക് കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് ചേർക്കുന്നതുമൂലം വ്യാപിതപാളി (diffused layer) യുടെ ചാർജ് കുറയുകയും തന്മൂലം സീറ്റാ പൊട്ടൻഷ്യൽ കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. തന്മൂലം കണങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള വൈദ്യുതവികർഷണം വൻതോതിൽ കുറയ്ക്കുകയും കൊളോയിഡ് അവക്ഷിപ്തപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇക്കാരണത്താലാണ് കൊളോയിഡുകൾ എതിർ ചാർജുള്ള അയോണുകളുമായി വേഗത്തിൽ പ്രതികരിക്കുന്നത്.

(vi) *വൈദ്യുതസഞ്ചലനം (Electrophoresis):* കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജുകളുടെ സാന്നിധ്യത്തെ വൈദ്യുതസഞ്ചലനപരീക്ഷണം മുഖേന സ്ഥിരീകരിക്കാനാവുന്നതാണ്. കൊളോയിഡൽ ലായനിയിൽ മുക്കിയിരിക്കുന്ന രണ്ടു പ്ലാറ്റിനം ഇലക്ട്രോഡുകൾക്കിടയിൽ വൈദ്യുത പൊട്ടൻഷ്യൽ നൽകുമ്പോൾ കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ ഏതെങ്കിലുമൊരു ഇലക്ട്രോഡിലേക്ക് നീങ്ങുന്നു. വൈദ്യുത പൊട്ടൻഷ്യലിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിലുള്ള കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ ഈ ചലനത്തെ വൈദ്യുതസംചലനം (electro-phoresis) എന്നു പറയുന്നു. പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ള കണങ്ങൾ കാഥോഡിലേക്കും നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ള കണങ്ങൾ ആനോഡിലേയ്ക്കും നീങ്ങുന്നു. താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പരീക്ഷണ സജ്ജീകരണം ഇത് വ്യക്തമാക്കുന്നു (ചിത്രം (5.14)).



ചിത്രം 5.14 വൈദ്യുതസഞ്ചലനം

വൈദ്യുതസംചലനത്തിൽ കണങ്ങളുടെ ചലനം ഉചിതമായ രീതിയിൽ തടസ്സപ്പെടുത്തിയാൽ വിതരണ മാധ്യമം വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിൽ ചലിക്കുവാൻ തുടങ്ങുന്നു. ഈ പ്രതിഭാസത്തെയാണ് വൈദ്യുത വ്യതിവ്യാപനം (electro osmosis) എന്നു പറയുന്നത്.

(vii) *ഉറകുടൽ (coagulation)* : കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജുകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ് ലായകവിരോധി കൊളോയിഡുകളുടെ സ്ഥിരതയ്ക്കു കാരണം. ഏതെങ്കിലുംവിധത്തിൽ ഈ ചാർജ് നീക്കം ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ ഇവ പരസ്പരം അടുത്തുവന്ന് കൂടിച്ചേരുകയും ഭൂഗുരുത്വബലത്തിനു വിധേയമായി അടിയുകയും ചെയ്യുന്നു.

കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ അടിയുന്ന ഈ പ്രതിഭാസത്തിനെ ഉറകുടൽ അഥവാ അവക്ഷിപ്ത രൂപീകരണം എന്നു പറയുന്നു.

താഴെപ്പറയുന്ന മാർഗങ്ങളിലൂടെ ലായകവിരോധി കൊളോയിഡുകളെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്താവുന്നതാണ്.

(i) *വൈദ്യുതസംചലനത്തിലൂടെ:* കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ വിപരീത ചാർജുള്ള ഇലക്ട്രോഡുകളിലേയ്ക്ക് നീങ്ങുകയും ചാർജ് നഷ്ടപ്പെട്ട് അവക്ഷിപ്തം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു.

(ii) *വിപരീത ചാർജുള്ള സോളുകളെ കൂട്ടികലർത്തിക്കൊണ്ട്:* വിപരീത ചാർജുള്ള സോളുകളെ തുല്യാനുപാതത്തിൽ കലർത്തുമ്പോൾ ചാർജ് നിർവീരീകരണത്തിനു വിധേയമായി കണങ്ങൾ ഭാഗികമായോ പൂർണമായോ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുന്നു. ജലസംയോജിത ഫെറിക് ഓക്സൈഡും (പോസിറ്റീവ് സോൾ) ആഴ്സീനിയസ് സൾഫൈഡും (നെഗറ്റീവ് സോൾ) തമ്മിൽ കലർത്തുമ്പോൾ അവക്ഷിപ്തം ഉണ്ടാകുന്നു. ഇത്തരം ഉറകൂടലിനെ അന്യോന്യ ഉറകൂടൽ (mutual coagulation) എന്നു പറയുന്നു.

(iii) *തിളപ്പിക്കലിലൂടെ:* സോളുകൾ തിളപ്പിക്കുമ്പോൾ, വിതരണമാധ്യമത്തിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ വർധിച്ച കൂട്ടിമുട്ടലുകൾ കാരണം അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട പാളിക്ക് വ്യതിയാനം സംഭവിക്കുന്നു. ഇത് കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജുകൾ കുറയ്ക്കുകയും ഇവ അടിഞ്ഞ് അവക്ഷിപ്തമായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.

(iv) *നിരന്തരമായ ഡയാലിസിസിലൂടെ:* ദീർഘനേരത്തേക്ക് ഡയാലിസിസിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ, ലായനിയിൽ നേരിയ അളവിലുള്ള ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ മിക്കവാറും പൂർണമായി നീക്കപ്പെടുകയും അസ്ഥിരമായി തീരുന്ന കൊളോയിഡ് അവക്ഷിപ്തമായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.

(v) ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ ചേർക്കുന്നതുമൂലം : ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ കൂടുതലായി ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ കൊളോയിഡു കണങ്ങൾ അവക്ഷിപ്തമായി മാറുന്നു. കൊളോയിഡുകൾ അവയുടെ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജിന്റെ വിപരീത ചാർജുള്ള അയോണുകളുമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നത് നിർവീരീകരണത്തിനു കാരണമാകുകയും അവക്ഷിപ്തമുണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളിലുള്ള ചാർജിന്റെ നിർവീരീകരണത്തിനു കാരണമായ അയോണിനെ ഉറക്കൂട്ടുന്ന അയോൺ (Coagulating ion) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഒരു നെഗറ്റീവ് അയോൺ പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ള സോളിന്റെ നിർവീരീകരണത്തിനു കാരണമാകുന്നു, തിരിച്ചും.

ഉറക്കൂട്ടുന്ന അയോണിന്റെ സംയോജകത എത്രമാത്രം ഉയർന്നതാണോ അത്രമാത്രം വലുതായിരിക്കും അവയുടെ അവക്ഷിപ്ത രൂപീകരണത്തിനുള്ള കഴിവ്. ഇത് 'ഹാർഡി ഷൂൾസ് നിയമം' (Hardy shulze rule) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. നെഗറ്റീവ് സോളിനെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്താനുള്ള ഘനീഭവശേഷി (flocculating power) യുടെ ക്രമം $Al^{3+} > Ba^{2+} > Na^{+}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്.

അതുപോലെ, പോസിറ്റീവ് സോളിനെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്താനുള്ള ഘനീഭവ ശേഷി താഴെപ്പറയുന്ന ക്രമത്തിലാണ്: $[Fe(CN)_6]^{4} > PO_4^{3} > SO_4^{2} > Cl$.

രണ്ടു മണിക്കൂറിനുള്ളിൽ ഒരു സോളിനെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്തുവാൻ വേണ്ട മില്ലി മോൾസ്/ലിറ്ററിലുള്ള ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ഗാഢതയെ സ്കന്ദനമൂല്യം (Coagulating value) എന്നു പറയുന്നു. എത്രമാത്രം കുറഞ്ഞ അളവിൽ ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന്റെ ആവശ്യം വേണ്ടി വരുന്നോ അത്രമാത്രം വലുതായിരിക്കും അയോണിന്റെ സ്കന്ദനക്ഷമത.

ലായകാനുകൂല സോളിന്റെ അവക്ഷിപ്തീകരണം

ലായകാനുകൂല സോളിന്റെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് കാരണമായി രണ്ടു ഘടകങ്ങളാണുള്ളത്, ചാർജും കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ വിലായകയോജന (solvation) വും. ഈ രണ്ടു ഘടകങ്ങളെയും ഒഴിവാക്കിയാൽ ലായകാനുകൂല സോളിനെ അവക്ഷിപ്തമാക്കി മാറ്റാവുന്നതാണ്. ഇലക്ട്രോലൈറ്റോ അല്ലെങ്കിൽ അനുയോജ്യമായ ലായകമോ ചേർത്തുകൊണ്ട് ഇത് സാധ്യമാക്കാവുന്നതാണ്. ആൽക്കഹോൾ, അസറ്റോൺ തുടങ്ങിയ ലായകങ്ങൾ ജലാനുകൂല സോളുകളിൽ (hydrophilic sols) ചേർക്കുമ്പോൾ, പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെ നിർജലീകരണം സംഭവിക്കുന്നു. ഈ സാഹചര്യത്തിൽ ഒരു ചെറിയ അളവ് ഇലക്ട്രോലൈറ്റിന് അവക്ഷിപ്തീകരണം എളുപ്പത്തിൽ സാധ്യമാക്കാവുന്നതാണ്.

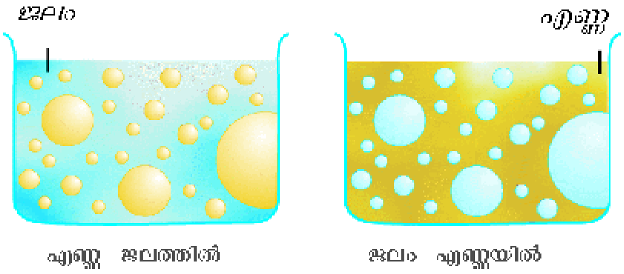
കൊളോയിഡുകളുടെ പരിരക്ഷണം (Protection of Colloids)

ലായകാനുകൂല സോളുകൾ ലായകവിരോധി സോളുകളേക്കാൾ സ്ഥിരതയുള്ളവയാണ്. ഇതിനു കാരണം ലായകാനുകൂല സോളുകളുടെ സമഗ്രമായ വിലായകയോജനമാണ്. അതായത് വിതരണ മാധ്യമമായ ദ്രാവകത്തിന്റെ ഒരു കവചം കൊണ്ട് കൊളോയിഡൽ കണങ്ങൾ ആവരണം ചെയ്തിരിക്കുന്നു എന്നർഥം.

ലായകാനുകൂല സോളിന് ലായകവിരോധ സോളിന് പരിരക്ഷണം നൽകാനുള്ള (സ്ഥിരത നൽകാനുള്ള) ഒരു സവിശേഷ ഗുണമുണ്ട്. ഒരു ലായകാനുകൂല സോൾ മറ്റൊരു ലായകവിരോധ സോളിൽ ചേർക്കുമ്പോൾ ലായകവിരോധ സോളിന് ചുറ്റും ലായകാനുകൂല സോൾ ഒരു ആവരണം ഉണ്ടാക്കുകയും സ്ഥിരത നൽകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇതിനുവേണ്ടി ഉപയോഗിക്കുന്ന ലായകാനുകൂല സോളിനെ പരിരക്ഷണ കൊളോയിഡുകൾ (protective colloids) എന്നു വിളിക്കുന്നു.

5.5 എമൾഷനുകൾ (Emulsions)

ഇവ ദ്രാവക-ദ്രാവക കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹങ്ങളാണ്. അതായത് അതിസൂക്ഷ്മമായ ദ്രാവക തുള്ളികൾ മറ്റൊരു ദ്രാവകത്തിൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്യപ്പെട്ടത്. പരസ്പരം ലയിക്കാത്ത അല്ലെങ്കിൽ ഭാഗികമായ ലയിക്കുന്ന രണ്ടു ദ്രാവകങ്ങൾ തമ്മിൽ കലർത്തുമ്പോൾ ഒരു ദ്രാവകത്തിന്റെ സാമാന്യമായ പരിക്ഷേപണം മറ്റൊന്നിൽ നടക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ലഭിക്കുന്ന മിശ്രിതമാണ് എമൾഷൻ. സാധാരണയായി ഈ രണ്ടു ദ്രാവങ്ങളിൽ ഒന്ന് ജലമായിരിക്കും. അതിനാൽ രണ്ടുതരം എമൾഷനുകൾ സാധ്യമാണ്.



ചിത്രം 5.14: വിവിധ തരം എമൾഷനുകൾ

(i) എണ്ണ ജലത്തിൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്യപ്പെട്ടവ (O/W തരം)

(ii) ജലം എണ്ണയിൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്യപ്പെട്ടവ (W/O തരം)

ആദ്യത്തെ വ്യൂഹത്തിൽ ജലം വിതരണ മാധ്യമമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. പാലും വാനിഷിങ് ക്രീമും ഇത്തരം എമൾഷന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. പാലിൽ, ദ്രാവക കൊഴുപ്പ് ജലത്തിൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്യപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. രണ്ടാമത്തെ വ്യൂഹത്തിൽ എണ്ണ വിതരണ മാധ്യമമായി വർത്തിക്കുന്നു. വെണ്ണയും ക്രീമും പൊതുവായ ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

ജലത്തിലുള്ള എണ്ണയുടെ എമൾഷൻ അസ്ഥിരമാണ്. അതായത് കുറച്ചു സമയം കഴിയുമ്പോൾ അവ രണ്ടു പാളികളായി തിരിയുന്നു. ഒരു എമൾഷന്റെ സ്ഥിരത വർധിപ്പിക്കു

ന്നതിനായി മൂന്നാമതായൊരു ഘടകം ചേർക്കുന്നു. ഇതിനെ എമൾസിഫൈയിങ് ഏജന്റ് എന്നുവിളിക്കുന്നു. വിതരണ മാധ്യമത്തിനും കണങ്ങൾക്കുമിടയിൽ എമൽസിഫൈയിങ് ഏജന്റ് ഒരു അന്തർപ്രതലപാളി രൂപീകരിക്കുന്നു. O/W തരം എമൾഷനിൽ ഉപയോഗിക്കുന്ന മുഖ്യമായ എമൾസീകാരികൾ പ്രോട്ടീനുകൾ, പശകൾ, പ്രകൃതിദത്തമായതും കൃത്രിമവുമായ സോപ്പുകൾ മുതലായവയാണ്. W/O തരം എമൾഷനിൽ ഉയർന്ന മാസുള്ള ഫാറ്റി ആസിഡുകളുടെ ലോഹലവണങ്ങൾ, ശൃംഖലകളുള്ള ആൾക്കഹോളുകൾ, വിളക്കുകരി മുതലായവയാണ് എമൾസീകാരികളായി ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

എമൾഷനുകൾ വിതരണ മാധ്യമം ഉപയോഗിച്ച് ഏതളവിലേക്കും നേർപ്പിക്കാവുന്നതാണ്. എന്നാൽ പരിക്ഷേപണം ചെയ്യാനുള്ള ദ്രാവകം കൂട്ടിക്കലർത്തുമ്പോൾ മറ്റൊരു പാളി രൂപപ്പെടുന്നു. എമൾഷന്റെ സൂക്ഷ്മതുള്ളികൾ പൊതുവെ നെഗറ്റീവ് ചാർജുള്ളവയും ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ ഉപയോഗിച്ച് അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്താവുന്നതുമാണ്. എമൾഷനുകൾ ബ്രൗണിയൻ ചലനവും, ടിൻഡൽ പ്രഭാവവും കാണിക്കും. ചൂടാക്കിയോ ഘനീഭവിപ്പിച്ചോ സെൻട്രിഫ്യൂജ് ചെയ്തോ എമൾഷനെ അതിന്റെ ഘടകങ്ങളാക്കി മാറ്റാവുന്നതാണ്.

5.6. നമുക്കു ചുറ്റുമുള്ള കൊളോയിഡുകൾ

ദൈനംദിന ജീവിതത്തിൽ നാം കാണുന്ന മിക്ക പദാർഥങ്ങളും കൊളോയിഡുകളാണ്. നാം കഴിക്കുന്ന ഭക്ഷണം, ധരിക്കുന്ന വസ്ത്രം, തടികൊണ്ടുള്ള ഫർണിച്ചറുകൾ, വസിക്കുന്ന പാർപ്പിടം, വായിക്കുന്ന പത്രക്കടലാസുകൾ എന്നിവയിലെല്ലാം കൊളോയിഡുകൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു.

കൊളോയിഡുകളുടെ രസകരവും ശ്രദ്ധേയവുമായ ഉദാഹരണങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(i) *ആകാശത്തിന്റെ നീലനിറം* : വായുവിൽ കാണപ്പെടുന്ന പൊടിപടലവും ജലവും നീലവെളിച്ചത്തെ വിസരണം ചെയ്യുന്നു. അവ നമ്മുടെ കണ്ണുകളിലെത്തുമ്പോൾ നീലയായി അനുഭവപ്പെടുന്നു.

(ii) *മഞ്ഞ്, മൂടൽമഞ്ഞ്, മഴ* : പൊടിയുടെ കണങ്ങൾ നിറഞ്ഞ ഒരു വലിയ അളവ് വായു ഹിമാങ്കത്തിനു താഴേക്ക് തണുക്കുമ്പോൾ വായുവിൽ നിന്നുള്ള ഈർപ്പം ഈ കണങ്ങളുടെ പ്രതലത്തിൽ ഘനീഭവിച്ച് അതിസൂക്ഷ്മമായ തുള്ളികൾ രൂപീകരിക്കപ്പെടുന്നു. കൊളോയിഡൽ സ്വഭാവമുള്ള ഈ തുള്ളികൾ മഞ്ഞ് അല്ലെങ്കിൽ മൂടൽമഞ്ഞിന്റെ രൂപത്തിൽ വായുവിൽ ഒഴുകി നടക്കുന്നു. വായുവിൽ അടിഞ്ഞു കിടക്കുന്ന വെള്ളത്തിന്റെ തുള്ളികളുള്ള എയ്റോസോളുകളാണ് മേഘങ്ങൾ. ഉപരിമണ്ഡല അന്തരീക്ഷത്തിലെ സാന്ദ്രീകരണം മൂലം മഴയായി താഴെ എത്തുന്നതുവരെ ഈ കൊളോയിഡൽ ജലത്തിന്റെ തുള്ളികൾ വലുതായിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നു. വിപരീത ചാർജുള്ള മേഘങ്ങൾ പരസ്പരം കൂട്ടിമുട്ടുമ്പോൾ ചിലപ്പോൾ അത് മഴയായി മാറുന്നു.

വിമാനത്തിൽ നിന്ന്, വൈദ്യുതീകരിച്ച മണ്ണ് വിതറിയോ മേഘങ്ങളുടെ ചാർജിന് എതിരായ ചാർജുള്ള സോളുകൾ തളിച്ചോ കൃത്രിമ മഴ സൃഷ്ടിക്കാവുന്നതാണ്.

(iii) *ഭക്ഷണ പദാർഥങ്ങൾ* : പാൽ, വെണ്ണ, ഐസ്ക്രീം, പഴച്ചാറുകൾ മുതലായവ ഒന്നല്ലെങ്കിൽ മറ്റൊരു രൂപത്തിലുള്ള കൊളോയിഡുകളാണ്.

(iv) *രക്തം*: ആൽബുമിനോയ്ഡ് പദാർഥങ്ങളുടെ ഒരു കൊളോയിഡൽ ലായനിയാണ് രക്തം. ആലത്തിന്റെയും ഫെറിക് ക്ലോറൈഡിന്റെയും രക്തസ്രാവം തടയുന്ന പ്രവർത്തനം (styptic) അവ രക്തവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഉറക്കുടൽ നടക്കുന്നതിനാലാണ്.

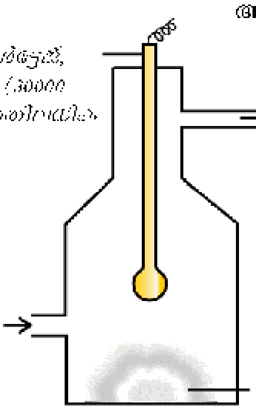
(v) *മണ്ണുകൾ*: കൊളോയിഡൽ സ്വഭാവമുള്ള ഫലഭൂയിഷ്ടമായ മണ്ണിൽ ജൈവാവശിഷ്ടം (humus) ഒരു പരിരക്ഷണ കൊളോയ്ഡ് ആണ്. കൊളോയിഡൽ സ്വഭാവമുള്ളതിനാലാണ് മണ്ണ് ഈർപ്പവും പോഷക പദാർഥങ്ങളും അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നത്.

(vi) *ഡൽറ്റ രൂപീകരണം (Formation of delta)* : പുഴയിലെ ജലം കളിമണ്ണിന്റെ ഒരു കൊളോയിഡൽ ലായനിയാണ്. കടൽ വെള്ളത്തിൽ ധാരാളം ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകളുണ്ട്. കടൽവെള്ളവും പുഴവെള്ളവും തമ്മിൽ കലരുമ്പോൾ കടൽ ജലത്തിലെ ഇലക്ട്രോലൈറ്റുകൾ, പുഴവെള്ളത്തിലെ കളിമണ്ണ് നിറഞ്ഞ കൊളോയിഡൽ ലായനിയെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്തുന്നു. ഇങ്ങനെ അടിഞ്ഞുണ്ടാകുന്ന അവക്ഷിപ്തമാണ് ഡൽറ്റ രൂപീകരണത്തിന് കാരണമാകുന്നത്.

കൊളോയിഡുകളുടെ പ്രയോജനങ്ങൾ

വ്യവസായത്തിൽ കൊളോയിഡുകൾ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. താഴെപ്പറയുന്നവ ചില ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

(i) *വൈദ്യുതി ഉപയോഗിച്ച് പുകയെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്തുന്ന പ്രക്രിയ:* കാർബൺ, ആഴ്സനിക് സംയുക്തങ്ങൾ, പൊടിപോലുള്ള ഖരപദാർഥങ്ങൾ മുതലായവ വായുവുമായി ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന കൊളോയിഡൽ ലായനിയാണ് പുക. ചിമ്മിനിയിൽ നിന്ന് പുറത്തു വരുന്നതിനുമുമ്പ് വിപരീത ചാർജുള്ള ലോഹഫലകം വച്ചിട്ടുള്ള ഒരു അറയിൽ കൂടി പുക കടത്തി വിടുന്നു. പുകയിലെ കണങ്ങൾ ലോഹഫലകവുമായി സമ്പർക്കത്തിൽ വരുമ്പോൾ കണങ്ങൾ ചാർജ് നഷ്ടപ്പെട്ട് അവക്ഷിപ്തമായി മാറുന്നു. ഇവ അറയിൽ അടിഞ്ഞു കൂടുന്നു. ഇതിനു വേണ്ടിയുള്ള സജ്ജീകരണത്തെ 'കോട്രൽ പ്രസിപ്പിറ്റേറ്റർ' (Cottrell precipitator) എന്നു വിളിക്കുന്നു. (ചിത്രം 5.16)



ചിത്രം 5.16: കോട്രൽ പ്രെസിപ്പിറ്റേറ്റർ

(ii) *കുടിവെള്ള ശുദ്ധീകരണം* : പ്രകൃതിയിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്ന ജലത്തിൽ വിലോപനം ചെയ്യപ്പെട്ട ധാരാളം മാലിന്യങ്ങൾ കാണും. ഇത്തരം ജലത്തിലേക്ക്, ആലം ചേർക്കുമ്പോൾ വിലോപനം ചെയ്യപ്പെട്ട മാലിന്യങ്ങൾ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുകയും ജലം കുടിക്കാൻ യോഗ്യമായിത്തീരുകയും ചെയ്യുന്നു.

(iii) *മരുന്നുകൾ:* മരുന്നുകളിലധികവും കൊളോയിഡൽ സ്വഭാവമുള്ളവയാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് സിൽവർ സോളായ ആർജിറോൾ (argyrol) കണ്ണിലൊഴിക്കുന്ന ലോഷനാണ്. കാലാസർ (kalaazar) എന്ന രോഗം ഭേദമാക്കുന്നതിന് കൊളോയിഡൽ ആന്റിമണി ഉപയോഗിക്കുന്നു. കൊളോയിഡൽ ഗോൾഡ് പേശികളിലെ കുത്തിവയ്പിനായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഉദര സംബന്ധമായ രോഗങ്ങൾക്കുപയോഗിക്കുന്ന മിൽക്ക് ഓഫ് മഗ്നീഷ്യ (milk of magnesia) ഒരു എമൽഷനാണ്. കൊളോയിഡൽ മരുന്നുകൾ കൂടുതൽ പ്രയോജനപ്രദമാണ്. കാരണം കൂടുതൽ പ്രതലവിസ്തീർണമുള്ള ഇവ വളരെ വേഗത്തിൽ ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്നു.

(iv) *തുകൽ ഊറയ്ക്കിടൽ:* മൃഗങ്ങളുടെ തുകൽ കൊളോയിഡൽ സ്വഭാവമുള്ളതാണ്. ധനവൈദ്യുത ചാർജുള്ള കണങ്ങളുള്ള തുകൽ ഋണവൈദ്യുതചാർജുള്ള കണങ്ങളടങ്ങിയ ടാനിനിൽ (Tannin) മുക്കി വയ്ക്കുമ്പോൾ പരസ്പര നിർവീരീകരണത്താൽ അവക്ഷിപ്തം ഉണ്ടാകുന്നു. ഇത് തുകലിന്റെ കട്ടി കൂടാൻ കാരണമാക്കുന്നു. ഈ പ്രക്രിയയെ ഊറയ്ക്കിടൽ എന്നു പറയുന്നു. ടാനിനു പകരം ക്രോമിയം ലവണവും ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്.

(v) *സോപ്പും ഡിറ്റർജന്റും ഉപയോഗിച്ചുള്ള ശുദ്ധീകരണ പ്രക്രിയ:* ഭാഗം 5.4.3 ൽ ഇതിന്റെ വിശദീകരണം നൽകിയിട്ടുണ്ട്.

(vi) *ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റുകളും ഫിലിമുകളും:* ഇവ നിർമ്മിക്കുന്നത് ജലാറ്റിനിൽ പ്രകാശ സംവേദിയായ സിൽവർ ബ്രോമൈഡ് അടങ്ങിയ എമൽഷൻ, ഗ്ലാസ് ഫലകത്തിൽ അഥവാ സെല്ലുലോയ്ഡ് ഫിലിമിൽ പുരട്ടിയാണ്.

(vii) *റബ്ബർ വ്യവസായം:* ഋണവൈദ്യുതചാർജുള്ള റബ്ബർ കണങ്ങളടങ്ങിയ ഒരു കൊളോയിഡൽ ലായനിയാണ് റബ്ബർപാൽ. ഇതിനെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്തിയാണ് റബ്ബർ ഉണ്ടാക്കുന്നത്.

(viii) *വ്യാവസായികോൽപ്പന്നങ്ങൾ:* പെയിന്റുകൾ, മഷികൾ, കൃത്രിമ പ്ലാസ്റ്റിക്കുകൾ, റബ്ബർ, ഗ്രാഫൈറ്റ് സ്നേഹകങ്ങൾ (lubricants), സിമന്റ് മുതലായവ കൊളോയിഡൽ ലായനികളാണ്.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

5.7 ഹാർഡി ഷൂൾസ് നിയമത്തിൽ വരുത്താവുന്ന ഒരു മാറ്റം നിർദേശിക്കുക.

5.8 പാരിമാണികമായ മൂല്യനിർണയം നടത്തുന്നതിനുമുമ്പ് അവക്ഷിപ്തം വെള്ളമുപയോഗിച്ച് കഴുകുന്നതിന്റെ ആവശ്യകത എന്ത്?

സംഗ്രഹം

ഒരു ഖരപദാർഥത്തിന്റെ പ്രതലത്തിൽ അതിന്റെ അന്തർ ഭാഗത്തുള്ളതിനേക്കാൾ കൂടിയ ഗാഢതയിൽ ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ തന്മാത്രകളെ ആകർഷിക്കുകയും നിലനിർത്തുകയും ചെയ്യുന്ന പ്രതിഭാസമാണ് അധിശോഷണം. അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട പദാർഥത്തെ 'അധിശോഷ്യം' (adsorbate) എന്നും ഏത് പദാർഥത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലാണോ അധിശോഷണം സംഭവിക്കുന്നത് ആ പദാർഥത്തെ അധിശോഷകം (adsorbent) എന്നും പറയുന്നു. ഭൗതികാധിശോഷണത്തിൽ അധിശോഷ്യത്തെ അധിശോഷകത്തിൽ ബന്ധിച്ചു നിറുത്തുന്നത് ശക്തി കുറഞ്ഞ വാൻഡെർ വാൾസ് ബലമാണെങ്കിൽ രാസാധിശോഷണത്തിൽ ഈ ബലം ശക്തികൂടിയ രാസബന്ധനമാണ്. പൊതുവെ എല്ലാ ഖരപദാർഥങ്ങളും വാതകത്തെ അധിശോഷണം ചെയ്യുന്നു. ഒരു ഖരപദാർഥത്തിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന വാതകത്തിന്റെ അളവ്, വാതകത്തിന്റെ സ്വഭാവം, ഖരപദാർഥത്തിന്റെ സ്വഭാവം, ഖരപദാർഥത്തിന്റെ പ്രതല വിസ്തീർണ്ണം, വാതകമർദം, വാതകത്തിന്റെ താപനില എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. യൂണിറ്റ് മാസിൽ അധിശോഷണം ചെയ്യുന്ന വാതകവും (x/m) മർദവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധത്തെ അധിശോഷണ സമതാപവക്രം എന്നു വിളിക്കുന്നു.

സ്വയം രാസപ്രവർത്തനത്തിനു വിധേയമാകാതെ രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗതയെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്ന പദാർഥത്തിനെ ഉൽപ്രേരകം എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഉൽപ്രേരകം ഉപയോഗപ്പെടുന്ന പ്രതിഭാസത്തെ ഉൽപ്രേരണം എന്നു പറയുന്നു. ഏകാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിൽ ഉൽപ്രേരകവും അഭികാരകങ്ങളും ഒരേ പ്രാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ, ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിൽ ഉൽപ്രേരകവും അഭികാരകങ്ങളും വ്യത്യസ്ത പ്രാവസ്ഥകളിൽ ആയിരിക്കും.

യഥാർഥ ലായനിക്കും സസ്പെൻഷനും ഇടയിലുള്ള ഒരു അവസ്ഥയാണ് കൊളോയിഡൽ ലായനിക്കുള്ളത്. കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളുടെ വലുപ്പം 1-1000nm കൾക്കിടയിലാണ്. കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹത്തിലെ രണ്ട് ഘടകങ്ങളാണ്, പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും വിതരണ മാധ്യമവും. കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹത്തെ താഴെപ്പറയുന്നവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി മൂന്നായി തരംതിരിക്കാം. (i) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെയും വിതരണ മാധ്യമത്തിന്റെയും ഭൗതികാവസ്ഥ (ii) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും വിതരണ മാധ്യമവും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വഭാവം (iii) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെ കണങ്ങളുടെ സ്വഭാവം. കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹം താൽപ്പര്യജനകമായ പ്രകാശ, യാന്ത്രിക, വിദ്യുത് സ്വഭാവ സവിശേഷതകൾ കാണിക്കുന്നു. ഒരു സോളിലുള്ള കൊളോയിഡൽ കണങ്ങളെ അനുയോജ്യമായ ഇലക്ട്രോലൈറ്റ് ഉപയോഗിച്ച് അലേയമായ അവക്ഷിപ്തമാക്കി മാറ്റുന്നതിനെ അവക്ഷിപ്തീകരണം എന്നു വിളിക്കുന്നു. പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും വിതരണ മാധ്യമവും ദ്രാവകമായിട്ടുള്ള ഒരു കൊളോയിഡൽ വ്യൂഹമാണ് എമൾഷൻ. ഇവ (i) ജലം എണ്ണയിൽ (ii) എണ്ണ ജലത്തിൽ, എന്നിങ്ങനെ രണ്ടു തരത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു. എമൾഷൻ ഉണ്ടാക്കുന്ന പ്രക്രിയയെ എമൾസീകരണം എന്നു പറയുന്നു. എമൾഷനുകൾക്ക് സ്ഥിരത നൽകാൻ എമൾസിഫയിങ് ഏജന്റ് അഥവാ എമൾസിഫയർ ചേർക്കുന്നു. സോപ്പും ഡിറ്റർജന്റും സർവസാധാരണമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന എമൾസിഫയറുകളാണ്. കൊളോയിഡുകൾ വ്യവസായത്തിലും അനുദിന ജീവിതത്തിലും ഒരു പോലെ പ്രയോജനപ്രദമാണ്.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

5.1 അധിശോഷണം, അവശോഷണം എന്നീ പദങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അർഥവ്യത്യാസം വ്യക്തമാക്കുക. ഓരോന്നിനും ഓരോ ഉദാഹരണം വീതം നൽകുക.

5.2 ഭൗതികാധിശോഷണവും രാസാധിശോഷണവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസമെന്ത്?

5.3 അതിസൂക്ഷ്മമായി വിഭജിച്ചിട്ടുള്ള പദാർഥങ്ങൾ അധിശോഷകമെന്ന നിലയിൽ കൂടുതൽ ഫലപ്രദമാണെന്നു പറയാൻ കാരണമെന്ത്?

5.4 ഖരപദാർഥത്തിലുള്ള വാതകത്തിന്റെ അധിശോഷണത്തെ ബാധിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ ഏവ?

5.5 എന്താണ് അധിശോഷണ സമതാപവക്രം? ഫ്രോണ്ട്ലിഷ് അധിശോഷണ സമതാപവക്രമെന്നാൽ എന്തെന്ന് വിശദമാക്കുക.

5.6 അധിശോഷകത്തിന്റെ ഉത്തേജിപ്പിക്കൽ എന്നാൽ എന്ത്? ഇത് എങ്ങനെ സാധ്യമാക്കാം?

5.7. ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണത്തിൽ അധിശോഷണത്തിന്റെ പങ്കെന്ത്?

5.8. അധിശോഷണം എല്ലായ്പ്പോഴും താപമോചക പ്രവർത്തനമാകാൻ കാരണമെന്ത്?

5.9 പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടേയും വിതരണ മാധ്യമത്തിന്റേയും ഭൗതികാവസ്ഥയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി കൊളോയിഡൽ ലായനികളെ എങ്ങനെ തരംതിരിക്കാം?

5.10 ഖരപദാർഥത്തിൽ വാതകത്തിന്റെ അധിശോഷണത്തിൽ മർദത്തിനും താപത്തിനുമുള്ള പങ്ക് ചർച്ച ചെയ്യുക.

5.11 ലായകാനുകൂല സോൾ, ലായകവിരോധി സോൾ എന്നിവ എന്തെന്ന് വ്യക്തമാക്കുക. ഓരോന്നിനും ഓരോ ഉദാഹരണം വീതം നൽകുക. ലായകവിരോധി സോളുകൾ എളുപ്പത്തിൽ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുന്നതിന്റെ കാരണമെന്ത്?

5.12 ബഹുതന്മാത്രാകൊളോയ്ഡുകൾ, ബൃഹദ് തന്മാത്രാകൊളോയ്ഡുകൾ എന്നിവ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസമെന്ത്? ഓരോ ഉദാഹരണം വീതം നൽകുക. സംയോജിത കൊളോയിഡുകൾ ഇവ രണ്ടിൽ നിന്നും എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു?

5.13 രാസാഗ്നി എന്നാൽ എന്ത്? രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരണത്തിന്റെ ക്രിയാവിധി ചുരുക്കി എഴുതുക.

5.14 താഴെപ്പറയുന്നവയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ കൊളോയിഡുകളെ എങ്ങനെ തരം തിരിക്കാം.
(i) ഘടകങ്ങളുടെ ഭൗതികാവസ്ഥ
(ii) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയുടെ സ്വഭാവം
(iii) പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥയും വിതരണ മാധ്യമവും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം

5.15 എന്താണ് നിരീക്ഷിക്കുന്നതെന്ന് വിശദീകരിക്കുക
(i) ഒരു കൊളോയ്ഡൽ സോളിലൂടെ ഒരു പ്രകാശവീചി (Beam) കടത്തിവിടുന്നു
(ii) ജലസംയോജിത ഫെറിക് ഓക്സൈഡ് സോളിലേക്ക് ഇലക്ട്രോലൈറ്റായ NaCl ചേർക്കുന്നു.
(iii) ഒരു കൊളോയ്ഡൽ സോളിലൂടെ വൈദ്യുതി കടത്തിവിടുന്നു.

5.16 എമൾഷൻ എന്നാൽ എന്ത്? അവയുടെ വിവിധതരങ്ങളേവ? ഓരോ തരത്തിനും ഉദാഹരണം നൽകുക.

5.17 എമൾസിഫയറുകൾ എമൾഷന് സ്ഥിരത നൽകുന്നതെങ്ങനെ? രണ്ടു എമൾസിഫയറുകളുടെ പേരു പറയുക.

5.18 സോപ്പിന്റെ പ്രവർത്തനം എമൾസിഫിക്കേഷൻ, മിസെല്ലി രൂപീകരണം എന്നിവ മൂലമാണ്. സമർഥിക്കുക.

5.19 ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരകത്തിന് നാലു ഉദാഹരണങ്ങൾ നൽകുക.

5.20 ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ ക്രിയാശീലത, വരണാത്മകത എന്നിവ എന്ത്?

5.21 സിയോലൈറ്റ് ഉപയോഗിച്ചുള്ള ഉൽപ്രേരണത്തിന്റെ പ്രത്യേകതകൾ വിവരിക്കുക.

5.22 രൂപവരണാത്മക ഉൽപ്രേരണം എന്നാലെന്ത്?

5.23 താഴെ തന്നിരിക്കുന്നവ എന്തെന്ന് വിവരിക്കുക.
(i) വൈദ്യുതസഞ്ചലനം (ii) അവക്ഷിപ്തീകരണം (iii) ഡയാലിസിസ്
iv) ടിൻഡൽ പ്രഭാവം

5.24 എമൾഷന്റെ നാലു ഉപയോഗങ്ങൾ എഴുതുക

5.25 മിസെല്ലി എന്നാൽ എന്ത്? ഒരു മിസെല്ലി വ്യൂഹത്തിന് ഉദാഹരണം പറയുക.

5.26 ഉചിതമായ ഉദാഹരണ സഹിതം താഴെപ്പറയുന്നവ വിവരിക്കുക.
(i) ആൽക്കോസോൾ (ii) എയ്റോസോൾ (iii) ഹൈഡ്രോസോൾ

5.27 "കൊളൊയ്ഡ് ഒരു പദാർഥമല്ല. ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ അവസ്ഥയാണ്". സമർഥിക്കുക.

K4N3X5

യൂണിറ്റ് 6

മൂലകങ്ങളുടെ വേർതിരിക്കലിനുള്ള പൊതുതത്വങ്ങളും പ്രക്രിയകളും

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ:

- ധാതുക്കൾ, അയിരുകൾ, സാന്ദ്രീകരണം, കാൽസിനേഷൻ, റോസ്റ്റിംഗ്, ശുദ്ധീകരണം മുതലായവ വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയും.
- വേർതിരിക്കൽ പ്രക്രിയയിൽ എങ്ങനെ ഓക്സീകരണ-നിരോക്സീകരണതത്വങ്ങൾ പ്രയോഗിക്കാം എന്നു മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയും.
- താപഗതിക ആശയങ്ങളായ ഗിബ്സ് എനർജി, എൻട്രോപി തുടങ്ങിയവയെ Al, Cu, Zn, Fe എന്നിവയുടെ വേർതിരിക്കൽ തത്വങ്ങളിൽ പ്രയോഗിക്കാൻ കഴിയും.
- Cu_2O പോലെയുള്ള ഓക്സൈഡുകളുടെ നിരോക്സീകരണം Fe_2O_3 യേക്കാൾ എളുപ്പത്തിലാണെന്ന് വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയും.
- ചില താപനിലകളിൽ CO ഉം മറ്റുചിലപ്പോൾ കോക്കും അനുയോജ്യമായ നിരോക്സീകാരികളായിരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ടെന്ന് വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയും.
- ചില നിരോക്സീകരണ പ്രക്രിയകൾക്ക് എന്തുകൊണ്ട് പ്രത്യേക നിരോക്സീകാരികൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു എന്ന് വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയും.

ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിൽ ഒരു ലോഹ ഓക്സൈഡിനെ ലോഹമായി നിരോക്സീകരിക്കുന്ന പ്രക്രിയയിൽ എന്തുകൊണ്ടാണ് ചില പ്രത്യേക നിരോക്സീകാരികളും ചില പ്രത്യേക താഴ്ന്ന താപനിലകളും വേണ്ടിവരുന്നതെന്ന് താപഗതികം വ്യക്തമാക്കുന്നു.

സംസ്കാരത്തിന്റെ ചരിത്രം പലതരത്തിലും പുരാതനകാലത്തെ ലോഹങ്ങളുടെ ഉപയോഗവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. പഴയ മനുഷ്യസംസ്കാരത്തിന്റെ പല കാലഘട്ടങ്ങളും ലോഹങ്ങളുടെ നാമത്താൽ അറിയപ്പെടുന്നു. ലോഹത്തെ വേർതിരിക്കാനുള്ള കഴിവ് നിരവധി ലോഹങ്ങളെ പ്രദാനം ചെയ്യാനും മാനവസമൂഹത്തിന് വിവിധതരം മാറ്റങ്ങൾ സൃഷ്ടിക്കാനും കാരണമായി. അത് ആയുധങ്ങൾ, ഉപകരണങ്ങൾ, പാത്രങ്ങൾ തുടങ്ങിയ നൽകുകയും അതുവഴി സാംസ്കാരികജീവിതത്തെ സമ്പുഷ്ടപ്പെടുത്തുകയും ചെയ്തു. സ്വർണം, ചെമ്പ്, വെള്ളി, ഈയം, നാകം, ഇരുമ്പ്, രസം (മെർക്കുറി) ഇവയെ ചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ **പ്രാചീനകാലത്തെ ഏഴ് ലോഹങ്ങൾ** എന്ന് വിളിക്കുന്നു. വ്യാവസായിക വിപ്ലവത്തിനുശേഷം ആധുനിക ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിന് വലിയ വളർച്ചയുണ്ടായിട്ടുണ്ടെങ്കിലും ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിന്റെ പല ആധുനിക ആശയങ്ങളുടെയും പേര് വ്യാവസായിക വിപ്ലവത്തിനുമുമ്പ് നിലനിന്നിരുന്ന പുരാതന രീതികളെ അവലംബിച്ചുകൊണ്ടാണെന്നുള്ളത് രസാവഹമായ കാര്യമാണ്. ലോഹനിഷ്കർഷണപാടവത്തിൽ ഭാരതത്തിന് 7000 വർഷത്തോളമുള്ള മഹത്തായ പാരമ്പര്യമുണ്ട്.

ഭാരതത്തിന്റെ ലോഹനിഷ്കർഷണ ചരിത്രത്തിന്റെ രണ്ട് പ്രധാന ഉറവിടങ്ങളാണ് പുരാവസ്തു ഗവേഷണവും സാഹിത്യപരമായ തെളിവുകളും. ബലൂചിസ്ഥാനിലെ മെഹർഗാർഹ് എന്ന സ്ഥലത്ത് നിന്ന് ഒരു ചെറിയ ചെമ്പിന്റെ തരി BCE 6000 ന് മുമ്പ് കണ്ടെടുത്തതാണ് ഉപഭൂഖണ്ഡത്തിലെ ലോഹത്തിന്റെ ആദ്യ തെളിവായി കണക്കാക്കുന്നത്. അത് പ്രകൃതിദത്തമായ ചെമ്പ് ആയിരുന്നു. അയിരിൽ നിന്ന് വേർതിരിച്ചെടുത്തതായിരുന്നില്ല. രാജസ്ഥാനിലെ ഖേത്രിയിലെ പുരാതന ഖനി കുഴികളിൽനിന്നും ഹരിയാനയിലെ മിതാതൽ, രാജസ്ഥാൻ, ഗുജറാത്ത്, മധ്യപ്രദേശ്, മഹാരാഷ്ട്ര എന്നിവിടങ്ങളിലെ എട്ട് പ്രദേശങ്ങളിൽനിന്നും കണ്ടെടുത്ത ഹാരപ്പൻ കരകൗ

ശല വസ്തുക്കളിലെ ചെമ്പ് അയിരുകളുടെ സാംപിളിന്റെ സ്പെക്ട്രോ സ്കോപിക് പഠനത്തിൽനിന്ന് ഭാരത ഉപഭൂഖണ്ഡത്തിൽ ചെമ്പിന്റെ ലോഹനിഷ്കർഷണം ചാൽകോലിതിക് സംസ്കാരത്തിനു മുൻപു തന്നെ നിലനിന്നിരുന്നതായി മനസ്സിലാക്കുന്നു. ഈ ചെമ്പ് വസ്തുക്കൾ എല്ലാം തന്നെ തദ്ദേശീയമായി നിർമിച്ചിരിക്കാൻ സാധ്യതയുള്ളതാണ്. ആരവല്ലി കുന്നുകളിലെ ചാൽകോപൈറൈറ്റു അയിര് നിക്ഷേപങ്ങളിൽ നിന്നാണ് വസ്തുക്കൾ നിർമിക്കാനുള്ള ലോഹത്തിന്റെ വേർതിരിക്കലിനാവശ്യമായ അയിര് ലഭിച്ചിരുന്നത്. ഇന്ത്യയിലെ പുരാവസ്തു സർവേ വകുപ്പ്, ചെമ്പ് തകിടിൽ നിന്നുള്ള പുരാവസ്തു ലിഖിതങ്ങളുടെ ശേഖരണവും ശിലാലിഖിതങ്ങളും സംയോജിപ്പിക്കുകയും പ്രസിദ്ധീകരിക്കുകയും ചെയ്തത് ഈ കഴിഞ്ഞ നൂറ്റാണ്ടിലാണ്. രാജകീയരേഖകൾ ചെമ്പ് തകിടുകളിലാണ് കൊത്തിവെച്ചിരുന്നത് (*താമ്രപത്രം*). ഏറ്റവും ആദ്യം കണ്ടെത്തിയ ചെമ്പ് തകിട് മൗര്യൻ ഗ്രന്ഥമായിരുന്നു. അതിൽ ക്ഷാമത്തെ തുടർന്നുള്ള ആശ്വാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ പ്രതിപാദിച്ചിരുന്നു. ഇത് ഭാരതത്തിലെ അശോക-ബ്രഹ്മിക്കു മുൻപുള്ള ചുരുക്കം ചില രേഖപ്പെടുത്തലുകളിൽ ഒന്നാണ്.

ഹാരപ്പയിലെ ജനങ്ങൾ സ്വർണം, വെള്ളി ഇവയ്ക്ക് പുറമേ ഇലക്ട്രം എന്നു പറയുന്ന സംയുക്ത ലോഹസങ്കരവും ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു. വ്യത്യസ്തതരം ആഭരണങ്ങളായ പതക്കങ്ങൾ, വളകൾ, മുത്തുകൾ, മോതിരങ്ങൾ തുടങ്ങിയവ മൺപാത്രങ്ങളിലും വെങ്കല പാത്രങ്ങളിലും കണ്ടെത്തിയിരുന്നു. ഇതിനുമുൻപ് സ്വർണം, വെള്ളിആഭരണങ്ങൾ സിന്ധുനദീതടസ്ഥലമായ മൊഹൻജദാരോ (BCE 3000) യിൽ കണ്ടെത്തിയിരുന്നു. ഇവയിപ്പോൾ ന്യൂഡെൽഹിയിലെ ദേശീയ മ്യൂസിയത്തിൽ പ്രദർശനത്തിന് വെച്ചിട്ടുണ്ട്. ലോകത്തിലേക്കും ആഴമേറിയ പുരാതന സ്വർണ്ണഖനി കർണാടകത്തിലെ മാസ്കി പ്രദേശത്താണ് എന്നുള്ളത് ഇന്ത്യക്ക് അഭിമാനിക്കാൻ വകനൽകുന്നതാണ്. BCE 1 ദശലക്ഷം വർഷം മധ്യേ പഴക്കമാണ് കാർബൺ ഡേറ്റിംഗിലൂടെ ഇവയ്ക്ക് കണക്കാക്കിയിട്ടുള്ളത്.

ഭാരതത്തിലെ അലൂവിയൽ പ്രദേശത്തുള്ള സ്വർണനിക്ഷേപത്തെക്കുറിച്ച് ആദ്യത്തെ പരോക്ഷ വ്യാഖ്യാനം നൽകുന്നത് ഋഗ്വേദത്തിന്റെ ചരണങ്ങളിലാണ്. പ്രാചീനകാലത്തെ സ്വർണത്തിന്റെ പ്രധാന ഉറവിടമായിരുന്നു സിന്ധുനദി. സിന്ധുനദിയിലെ അലൂവിയിൽ പ്രദേശത്തുള്ള സ്വർണത്തിന്റെ ലഭ്യതയെക്കുറിച്ച് ആധുനിക കാലത്തും വാർത്തകൾ വരുന്നു എന്നുള്ളത് രസകരമാണ്. മാനസരോവറിലും തോക്ജൽയുഗിലും സ്വർണത്തിന്റെ വലിയ ഖനികൾ ഇപ്പോഴും ഉണ്ടെന്നുള്ള വാർത്തകൾ പുറത്ത് വന്നുകൊണ്ടിരിക്കുന്നു. പാലി പുസ്തകമായ '*അങ്കുത്തരനികായ*'യിൽ അലൂവിയയിൽ സ്വർണനിക്ഷേപത്തിൽ നിന്ന് സ്വർണത്തിന്റെ പൊടി അല്ലെങ്കിൽ കണങ്ങൾ വീണ്ടെടുക്കുന്ന രീതി പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു. വേദപുസ്തകങ്ങളിൽ സ്വർണത്തിന്റെ ശുദ്ധീകരണം വിവരിച്ചിട്ടുണ്ടെങ്കിലും BCE മൂന്ന് അല്ലെങ്കിൽ നാലാം നൂറ്റാണ്ടിൽ മൗര്യൻ കാലഘട്ടത്തിൽ എഴുതപ്പെട്ട കൗടില്യന്റെ അർഥശാസ്ത്രത്തിലാണ് സ്വർണം, വെള്ളി, ചെമ്പ്, ഈയം, നാകം, ഇരുമ്പ് തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളുടെ അയിരുകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന ധാതുക്കളിലും ഖനികളിലും നിലനിന്നിരുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെക്കുറിച്ചു കൂടുതൽ വിവരങ്ങൾ പ്രതിപാദിച്ചിരുന്നത്. കൗടില്യൻ പ്രകൃതിദത്തമായ ഒരു പ്രത്യേകതരം സ്വർണലായനിയെ *രസവിദ്ധ* എന്നു വിളിച്ചു. കാളിദാസനും അങ്ങനെയുള്ള ലായനിയെപ്പറ്റി പ്രതിപാദിച്ചിരുന്നു. ഈ ലായനികളെ ജനങ്ങൾ എങ്ങനെ തിരിച്ചറിഞ്ഞെന്നുള്ളത് ആശ്ചര്യകരമായ വസ്തുതയാണ്.

പ്രകൃതിദത്തമായ സ്വർണത്തിന് അതിന്റെ സ്വഭാവത്തെയും അതിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന അപദ്രവ്യങ്ങളുടെ അളവിന്റെയും അടിസ്ഥാനത്തിൽ പല നിറങ്ങൾ ഉണ്ടാകാം. പ്രകൃതിദത്ത സ്വർണത്തിന്റെ വ്യത്യസ്ത നിറങ്ങൾ സ്വർണത്തിന്റെ ശുദ്ധീകരണ മാർഗത്തിന്റെ പുരോഗമനത്തിന് ആക്കം കൂട്ടാൻ ഏറെ സഹായിച്ചിട്ടുണ്ട്.

ഗംഗാനദീതടത്തിലേയും വിന്ധ്യാപർവതനിരകളുടെ മധ്യഭാഗങ്ങളിൽ അടുത്ത കാലത്തായി നടന്ന പര്യവേഷണങ്ങളിൽനിന്ന് BCE 1800 ൽ ഇരുമ്പ് നിർമിച്ചതായി തെളിഞ്ഞു. ഉത്തർപ്രദേശ് സംസ്ഥാന പുരാവസ്തുവകുപ്പ് അടുത്തകാലത്തായി നടത്തിയ പര്യവേഷണങ്ങളിൽനിന്ന് ഇരുമ്പ് ചൂളകൾ, കരകൗശലവസ്തുക്കൾ, ടൈയറുകൾ, സ്ലാഗിന്റെ പാളികൾ ഇവ കണ്ടെടുത്തു. റേഡിയോ കാർബൺ ഡേറ്റിംഗ് ഉപയോഗിച്ച് ഇവ BCE 1800 1000 കാലത്തിനുള്ളിലാണെന്നു സമാപിക്കുന്നു. ഇരുമ്പിന്റെ വേർതിരിക്കലും ഇരുമ്പ് ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ വ്യവയാസവും കിഴക്കൻ വിന്ധ്യയിൽ ഏറെ പ്രശസ്തമായിരുന്നെന്നും മധ്യഗംഗാപ്രതലങ്ങളിൽ കുറഞ്ഞത് BCE 2 ദശലക്ഷത്തിന് മുൻപേ ഇരുമ്പ് ഉപയോഗത്തിലിരുന്നെന്നും ഈ പര്യവേഷണത്തിൽ നിന്ന് കിട്ടിയ ഫലങ്ങളാണ്. ഇരുമ്പ് ഉൽപ്പന്നങ്ങളുടെ അളവും തരവും സാങ്കേതികമേന്മയുടെ തോതും ഇരുമ്പിന്റെ ഉപയോഗം നീണ്ടകാലം മുതൽക്കേ ആരംഭിച്ചിരുന്നു എന്നതിന്റെ സൂചനയാണ്. രാജ്യത്തിന്റെ മറ്റ് ഭാഗങ്ങളിലും ആദ്യകാലം മുതൽക്കേ ഇരുമ്പ് ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു എന്നുള്ളത് ഇരുമ്പ് ഉപയോഗത്തിൽ ഇന്ത്യ സ്വതന്ത്ര കേന്ദ്രമായിരുന്നെന്നുള്ളത് തെളിയിക്കുന്നതാണ്.

ദക്ഷിണേന്ത്യയിലെ മഹാശിലായുഗ സംസ്കാര കാലഘട്ടം മുതൽക്കുതന്നെ അയണിന്റെ ഉരുക്കി വേർതിരിക്കലും ഉപയോഗങ്ങളും പ്രചാരത്തിലുണ്ടായിരുന്നു. കലണ്ടർവർഷം ഒന്നാം സഹസ്രാബ്ദത്തിൽതന്നെ പച്ചിരുമ്പിന്റെ വിവിധ ഉപയോഗങ്ങൾ ഇന്ത്യയിൽ വ്യാപകമായി പ്രചാരത്തിലുണ്ടായിരുന്നതായി കരുതപ്പെടുന്നു. തീച്ചൂള ഉപയോഗിച്ചുള്ള ഉരുക്കുനിർമാണം ഇന്ത്യയിൽ നിലവിലുണ്ടായിരുന്നതായി ഗ്രീക്ക് ലിഖിതങ്ങളും വ്യക്തമാക്കുന്നു. അയൺ, കരി, ഗ്ലാസ് എന്നിവയടങ്ങിയ മിശ്രിതത്തെ പ്രത്യേക ചൂളയിലിട്ട്, അയൺ ഉരുകി കാർബണിനെ ആഗിരണം ചെയ്യുന്നതുവരെ ചൂടാക്കുന്നു. മേൽത്തരം ഉരുക്കുനിർമാണത്തിൽ നൂതനമാർഗങ്ങൾ ആവിഷ്കരിച്ചത് ഇന്ത്യയാണ്. തക്ഷശിലയിലെ പോറസ് രാജാവ് (326 BCE) മഹാനായ അലക്സാണ്ടർ ചക്രവർത്തിക്ക് നൽകിയ സമ്മാനങ്ങളിലൊന്ന് ഏകദേശം രണ്ടര ടൺ ഭാരമുള്ള വൂട്സ് സ്റ്റീൽ ആണെന്ന് റോമൻ ചരിത്രകാരനായ ക്വിന്റസ് കർട്ടിയസ് രേഖപ്പെടുത്തിയിട്ടുണ്ട്. ഉയർന്ന അനുപാതത്തിൽ കാർബൺ (1.0–1.9%) അടങ്ങിയ അയണാണ് വൂട്സ് സ്റ്റീൽ. വൂട്സ് എന്നത് കർണാടക, ആന്ധ്രാപ്രദേശ് എന്നിവിടങ്ങളിൽ സ്റ്റീലിനെ വിളിക്കുന്ന '*ഉക്കു*' എന്ന പദത്തിന്റെ ഇംഗ്ലീഷ് രൂപമാണ്. ഇന്ത്യൻ ഉപഭൂഖണ്ഡത്തിന്റെ ദക്ഷിണ ഭാഗത്തുനിന്നുമുള്ള വൂട്സ് സ്റ്റീൽ യൂറോപ്പ്, ചൈന, അറേബ്യൻ നാടുകൾ എന്നിവിടങ്ങളിലേക്ക് കയറ്റുമതി ചെയ്തിരുന്നുവെന്ന് ചരിത്രരേഖകൾ വ്യക്തമാക്കുന്നു. മധ്യപൂർവ രാജ്യങ്ങളിൽ വളരെ പ്രാധാന്യമുണ്ടായിരുന്ന ഇത് ഡമാസ്കസ് സ്റ്റീൽ എന്ന പേരിൽ അവിടെ അറിയപ്പെട്ടിരുന്നു. ഉൽകൃഷ്ട ലോഹങ്ങൾ ഉൾപ്പെടെയുള്ള വ്യത്യസ്ത ലോഹങ്ങളുമായി അയണിനെ മിശ്രണം ചെയ്തുകൊണ്ട് ഈ സ്റ്റീലിന്റെ അനുകരണങ്ങൾ നിർമിക്കുവാൻ മൈക്കൾ ഫാരഡെ ശ്രമിച്ചുവെങ്കിലും അദ്ദേഹം പരാജയപ്പെട്ടു.

ഇരുമ്പയിരിനെ ഖരാവസ്ഥയിൽ കരി ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരിച്ചാൽ സരന്ധ്രമായ അയൺ കട്ടകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. അതിനാൽ നിരോക്സീകരിച്ച ഇരുമ്പ് കട്ടകളെ സ്പോഞ്ച് അയൺ കട്ടകളെന്നും വിളിക്കുന്നു. ഈ വസ്തുവിൽനിന്ന് ഉപയോഗപ്രദമായ ഏത് ഉൽപ്പന്നവും ലഭിക്കണമെങ്കിൽ, ചൂടാക്കി അതിലെ സുഷിരങ്ങൾ നീക്കേണ്ടതായിട്ടുണ്ട്. ഇങ്ങനെ ലഭിക്കുന്ന അയണിനെ പച്ചിരുമ്പ് (റോട്ട് അയൺ) എന്നു വിളിക്കുന്നു. പുരാതന ഇന്ത്യയിൽ പച്ചിരുമ്പ് ഉൽപ്പാദിച്ചിരുന്നു എന്നതിന് ഒരു ഉത്തമോദാഹരണമാണ് ലോകപ്രശസ്തമായ അയൺ സ്തംഭം. കലണ്ടർ വർഷം 5-ാം നൂറ്റാണ്ടിലാണ് ഡൽഹിയിൽ ഇന്നത്തെ സ്ഥാനത്ത് അത് സ്ഥാപിച്ചത്. ഇതിൽ കൊത്തിവെച്ചിട്ടുള്ള സംസ്കൃത ലിഖിതങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഗുപ്തകാലഘട്ടത്തിൽ മറ്റെവിടെയോ നിന്ന് അത് ഇവിടേയ്ക്ക് കൊണ്ടുവന്നതാണെന്നാണ്. ഈ സ്തംഭത്തിലെ അയൺ ഒഴികെയുള്ള മറ്റു മൂലകങ്ങളുടെ ശരാശരി ഘടക ശതമാനം (മാസ് ശതമാനം) ഇപ്രകാരമാണ്. C = 0.15%, Si = 0.05%, Mn = 0.05%, P = 0.25%, Ni = 0.005%, Cu = 0.03%, N = 0.02%. ഏക

ദേശം 1600 വർഷങ്ങളായി അന്തരീക്ഷവുമായി സമ്പർക്കത്തിലുള്ള ഈ സ്തംഭത്തിന് അല്പം പോലും ലോഹനാശനം സംഭവിച്ചിട്ടില്ല എന്നത് വളരെ പ്രസക്തമായ വസ്തുതയാണ്.

ഇരുമ്പ് സ്ലാഗിൽ നിന്നുള്ള കരിയുടെ റേഡിയോ കാർബൺ ഡേറ്റിങ്ങിൽ നിന്ന് മേഘാലയയിലെ ഖാസി കുന്നുകളിൽ അയൺ വേർതിരിക്കൽ പ്രക്രിയ അനുസ്യൂതം നടന്നിരുന്നുവെന്ന് തെളിയുന്നു. BCE 353 നും CE 128 നുമിടയിൽ കാലഗണന ചെയ്യപ്പെട്ട ഉത്തര പൂർവ ഇന്ത്യൻ പ്രദേശങ്ങളിലെ സ്ലാഗ് പാളികളിൽ നടത്തിയ പഠനങ്ങളിൽ നിന്ന് ഖാസി കുന്നുകൾ പുരാതനകാലത്ത് അയൺ ഉരുക്കി വേർതിരിക്കൽ കേന്ദ്രമായിരുന്നു എന്നു വ്യക്തമാകുന്നു. പുരാതന ഇരുമ്പയിര് പര്യവേഷണത്തിന്റേയും ഇരുമ്പുവ്യവസായത്തിന്റേയും ശേഷിപ്പുകൾ ഖാസി കുന്നിൻ പ്രദേശങ്ങളിൽ ഇന്നും ദൃശ്യമാണ്. ഖാസി കുന്നുകളുടെ ഉയർന്ന മേഖലയിൽ അഭിവൃദ്ധിപ്പെട്ടിരുന്ന ഇരുമ്പുവ്യവസായങ്ങളെക്കുറിച്ച് 19-ാം നൂറ്റാണ്ടിന്റെ ആരംഭകാലത്ത് മേഘാലയ സന്ദർശിച്ച ബ്രിട്ടീഷ് പ്രകൃതിശാസ്ത്രജ്ഞർ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

BCE 6 ലോ 5 ലോ രാജസ്ഥാനിലെ സാവാർ ഖനികളിൽ സിങ്ക് ഉൽപ്പാദനം നടന്നിരുന്നതായി പുരാവസ്തു ശാസ്ത്ര തെളിവ് ലഭ്യമാണ്. സിങ്ക് സ്വേദനത്തിൽ മികച്ചതായി നിൽക്കുന്ന ആദ്യ രാജ്യം ഇന്ത്യയാണ്. കുറഞ്ഞ തിളനില കാരണം അയിരിനെ ചൂടാക്കി ഉരുക്കുമ്പോൾത്തന്നെ സിങ്ക് ബാഷ്പീകരിക്കുന്നു. അധോഗമന സ്വേദനം എന്ന പരിഷ്കരിച്ച സാങ്കേതികവിദ്യ ഉപയോഗിച്ച് ശുദ്ധമായ സിങ്ക് നിർമിക്കാം. അവിടെ താഴ്ന്ന പാത്രത്തിൽ സിങ്ക് ബാഷ്പം ഘനീഭവിക്കുന്നു. ഈ സാങ്കേതികവിദ്യ മെർക്കുറിക്കും പ്രയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. ഇന്ത്യൻ ലോഹനിഷ്കർഷകർ ഈ സാങ്കേതികവിദ്യയിൽ വിദഗ്ധരാണ്. ഇത് 14- ാം നൂറ്റാണ്ടിലെ സംസ്കൃത പുസ്തകങ്ങളിൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

ഇന്ത്യക്കാർക്ക് മെർക്കുറിയെക്കുറിച്ചുള്ള അറിവുണ്ടായിരുന്നു. അവർ ഔഷധ ആവശ്യങ്ങൾക്കായി അത് ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു. ബ്രിട്ടീഷ് കോളനിവത്കരണ സമയത്ത് ഖനനവും ലോഹനിഷ്കർഷണവും ക്ഷയിച്ചു. ഒരുകാലത്ത് സമ്പന്നമായിരുന്ന രാജസ്ഥാനിലെ ഖനികൾ 19-ാം നൂറ്റാണ്ടോടുകൂടി ഉപേക്ഷിക്കപ്പെടുകയും അന്യം നിൽക്കുകയും ചെയ്തു. 1947 ൽ സ്വാതന്ത്ര്യാനന്തരം യൂറോപ്യൻ ശാസ്ത്രരചനകൾ ഇന്ത്യയിൽ ക്രമേണ പ്രാമുഖ്യം നേടി. സ്വാതന്ത്ര്യാനന്തര കാലഘട്ടത്തിൽ ഇന്ത്യ ഗവൺമെന്റ് രാഷ്ട്രനിർമാണത്തിന് വേണ്ടി നിരവധി ശാസ്ത്ര-സാങ്കേതിക സ്ഥാപനങ്ങൾ ആരംഭിച്ചു. താഴെപ്പറയുന്ന ഭാഗങ്ങളിൽ മൂലകങ്ങളുടെ വേർതിരിക്കലിനുള്ള ആധുനിക മാർഗങ്ങളെപ്പറ്റി നമ്മൾ പഠിക്കും.

6.1 ലോഹങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം

കാർബൺ, സൾഫർ, സ്വർണം, ഉൽകൃഷ്ട വാതകങ്ങൾ തുടങ്ങിയ ചില മൂലകങ്ങൾ സ്വതന്ത്ര അവസ്ഥയിലും മറ്റ് ചിലത് സംയോജിത രൂപത്തിലും ഭൂവല്കത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു. മൂലകങ്ങൾ അവയുടെ ലഭ്യതയിൽ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഭൂവൽക്കത്തിൽ ഏറ്റവും കൂടുതലായി കാണപ്പെടുന്ന ലോഹവും ഏറ്റവും കൂടുതലായി കാണപ്പെടുന്ന മൂന്നാമത്തെ മൂലകവും (ഭാരത്തിൽ ഏകദേശം 8.3%) അലൂമിനിയമാണ്. മൈക്ക, ക്ലേ തുടങ്ങിയ നിരവധി ആഗ്നേയ ധാതുക്കളിലെ ഒരു പ്രധാന ഘടകമാണിത്. നിരവധി രത്നങ്ങൾ Al_2O_3 യുടെ അശുദ്ധരൂപങ്ങളാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് മാണിക്യ (Ruby) ത്തിൽ Cr ഉം ഇന്ദ്രനീലത്തിൽ Co യും യഥാക്രമം അപദ്രവ്യ (Sapphire) ങ്ങളായി Al_2O_3 യിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ഭൂവൽക്കത്തിൽ കൂടുതൽ അളവിൽ കാണപ്പെടുന്ന രണ്ടാമത്തെ ലോഹം ഇരുമ്പാണ്. അത് വ്യത്യസ്തതരം സംയുക്തങ്ങളുണ്ടാക്കുകയും അതിന്റെ വിവിധ ഉപയോഗങ്ങൾ ആ മൂലകത്തിന്റെ പ്രാധാന്യം വർധിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ജൈവാവസ്ഥയിൽ അത്യന്താപേക്ഷിതമായ ഒരു മൂലകം കൂടിയാണിത്.

ഒരു പ്രത്യേക ലോഹം ലഭിക്കണമെങ്കിൽ ആദ്യമായി വേണ്ടത് അതിന്റെ ധാതുക്കളാണ്. ഭൂവൽക്കത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നതും ഖനനം ചെയ്തെടുക്കുന്നതുമായ പ്രകൃതിദത്തമായ രാസപദാർഥങ്ങളെയാണ് ധാതുക്കൾ എന്നു പറയുന്നത്. ഒരു ലോഹത്തിന്

ധാരാളം ധാതുക്കളുണ്ടെങ്കിലും അതിൽ ചിലത് മാത്രമേ ലോഹത്തിന്റെ ഉറവിടമായി നമുക്ക് ഉപയോഗിക്കാൻ സാധിക്കുകയുള്ളൂ. അങ്ങനെയുള്ള ധാതുക്കളെ അയിരുക്കളെന്നു പറയുന്നു.

അലൂമിനിയം, അയൺ, കോപ്പർ, സിങ്ക് തുടങ്ങിയവയുടെ പ്രധാന അയിരുകൾ താഴെയുള്ള പട്ടികയിൽ (6.1) കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 6.1: ചില പ്രധാന ലോഹങ്ങളുടെ മുഖ്യ അയിരുകൾ

ലോഹം	അയിരുകൾ	സംഘടനം
അലൂമിനിയം	ബോക്സൈറ്റ്	$AlO_x(OH)_{3-2x}$ [ഇവിടെ $0 < x < 1$]
	കയോലിനൈറ്റ് (കളിമണ്ണിന്റെ ഒരു രൂപം)	$[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$
അയൺ	ഹേമറ്റൈറ്റ്	Fe_2O_3
	മാഗ്നറ്റൈറ്റ്	Fe_3O_4
	സിഡറൈറ്റ്	$FeCO_3$
	അയൺ പൈറൈറ്റിസ്	FeS_2
കോപ്പർ	കോപ്പർ പൈറൈറ്റിസ്	$CuFeS_2$
	മാലകൈറ്റ്	$CuCO_3.Cu(OH)_2$
	കുപ്രൈറ്റ്	Cu_2O
	കോപ്പർ ഗ്ലാൻസ്	Cu_2S
സിങ്ക്	സിങ്ക് ബ്ലെൻഡ്/സ്ഫാലറൈറ്റ്	ZnS
	കലാമിൻ	$ZnCO_3$
	സിങ്കൈറ്റ്	ZnO

ഒരു പ്രത്യേക മൂലകത്തിന് വിഭിന്ന സംയുക്തങ്ങളായി നിലനിൽക്കാൻ സാധിക്കും. ലോഹനിഷ്കർഷണ പ്രക്രിയയും വേർതിരിക്കലും രാസപരമായി സാധ്യമാവുന്നതും വ്യാവസായികമായി എളുപ്പം നടത്താൻ കഴിയുന്നതുമായിരിക്കണം.

അലൂമിനിയത്തിന്റെ നിഷ്കർഷണത്തിനായി ബോക്സൈറ്റാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത്. കൂടിയ അളവിൽ കാണപ്പെടുന്നതും മലിനീകരണവാതകങ്ങളെ ഉല്പാദിപ്പിക്കാത്തതും (SO_2 പോലുള്ളവ അയൺ പൈറൈറ്റിസിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്നു) ആയ ഓക്സൈഡ് അയിരുകളാണ് ഇരുമ്പിന്റെ നിഷ്കർഷണത്തിന് സാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്നത്. കോപ്പറിനും സിങ്കിനും പട്ടിക (6.1) ലുള്ള ഏത് അയിരുകളെയും അവയുടെ ലഭ്യതയും മറ്റ് പ്രധാനഘടകങ്ങളും ആശ്രയിച്ച് ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്.

ലോഹത്തെ അതിന്റെ അയിരിൽ നിന്ന് വേർതിരിക്കാനുപയോഗിക്കുന്ന ശാസ്ത്രീയവും സാങ്കേതികവുമായ പ്രക്രിയകളെ ലോഹനിഷ്കർഷണം എന്നു പറയുന്നു. ഒരു മൂലകത്തെ അതിന്റെ സംയുക്തരൂപങ്ങളിൽനിന്ന് വേർതിരിക്കുന്നതിലും വീണ്ടെടുക്കുന്നതിലും രസതന്ത്രത്തിന്റെ വിവിധ തത്വങ്ങൾ ഉൾപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ ചില സാമാന്യതത്വങ്ങൾ ലോഹങ്ങളുടെ എല്ലാ വേർതിരിക്കൽ പ്രക്രിയകൾക്കും പൊതുവായുണ്ട്.

നാം പ്രതീക്ഷിക്കുന്ന പദാർഥം മാത്രം കാണപ്പെടുന്ന അയിരുകൾ വളരെ വിരളമാണ്. ഇവ മിക്കവാറും ഗാങ്ങ് എന്നറിയപ്പെടുന്ന മണ്ണോ മറ്റ് വസ്തുക്കളോമൂലം മലിനമായിട്ടുള്ളതായിരിക്കും. ലോഹങ്ങളെ അവയുടെ അയിരുകളിൽനിന്ന് വേർതിരിക്കുന്നതിൽ താഴെപ്പറയുന്ന മുഖ്യഘടകങ്ങൾ ഉണ്ട്.

- അയിരിന്റെ സാന്ദ്രണം
- സാന്ദ്രീകരിച്ച അയിരിൽ നിന്നു ലോഹത്തിന്റെ വേർതിരിക്കൽ
- ലോഹത്തിന്റെ ശുദ്ധീകരണം

താഴെപ്പറയുന്ന ഭാഗങ്ങളിൽ നാം ആദ്യം അയിരിന്റെ കാര്യക്ഷമമായ സാന്ദ്രണത്തിനുള്ള വിവിധ ഘട്ടങ്ങൾ വിശദീകരിക്കും. അതിനുശേഷം ചില ലോഹനിഷ്കർഷണ പ്രക്രിയകൾക്കുള്ള തത്വങ്ങൾ ചർച്ച ചെയ്യുന്നു. ഈ തത്വങ്ങളിൽ സാന്ദ്രീകരിച്ച അയി

രിനെ ലോഹമാക്കി ഫലപ്രദമായി നിരോക്സീകരിക്കുന്നതിൽ ഉൾപ്പെട്ടിട്ടുള്ള താപഗതികവും വൈദ്യുതരാസപരവുമായ ഘടകങ്ങളും അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു.

6.2 അയിരിന്റെ സാന്ദ്രണം (Concentration of Ores)

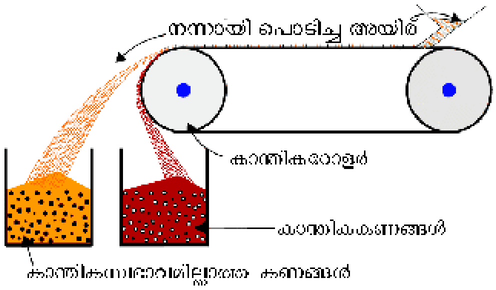
അയിരിൽ നിന്ന് അപദ്രവ്യങ്ങളെ (ഉദാ: മണ്ണ്, ചെളി മുതലായവ) നീക്കം ചെയ്യുന്ന പ്രക്രിയയെ സാന്ദ്രണം, ഡ്രെസ്സിംഗ്, അല്ലെങ്കിൽ ബെനിഫാക്ഷൻ എന്ന് പറയുന്നു. ഇതിൽ നിരവധി ഘട്ടങ്ങൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ലോഹസംയുക്തത്തിന്റേയും, ഗ്യാങ്ങിന്റേയും ഭൗതികഗുണങ്ങളിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങളെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ് സാന്ദ്രണ ഘട്ടങ്ങൾ തിരഞ്ഞെടുക്കേണ്ടത്. കൂടാതെ ലോഹത്തിന്റെ തരം, ലഭ്യമായ സൗകര്യങ്ങൾ, പരിസ്ഥിതിഘടകങ്ങൾ എന്നിവയും കണക്കിലെടുക്കണം. ചില പ്രധാനപ്പെട്ട മാർഗങ്ങൾ താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

6.2.1 ജലപ്രവാഹത്തിൽ കഴുകിയെടുക്കൽ (Hydraulic Washing)

ഇത് അയിരിന്റെയും ഗ്യാങ്ങിന്റെയും ആപേക്ഷികസാന്ദ്രത വ്യത്യാസത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള രീതിയാണ്. അതിനാൽ ഇതിനെ ഗുരുത്വ വേർതിരിക്കൽ എന്നും പറയുന്നു. ഈ പ്രക്രിയയിൽ, പൊടിച്ച അയിരിനെ മുകളിലേക്കുള്ള ജലപ്രവാഹത്തിൽ കഴുകുന്നു. ഭാരംകുറഞ്ഞ ഗാങ് കണങ്ങൾ കഴുകിമാറ്റപ്പെടുകയും ഭാരം കൂടിയ അയിര് അവശേഷിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

6.2.2 കാന്തിക വേർതിരിക്കൽ (Magnetic Separation)

അയിരിലെ ഘടകങ്ങളുടെ കാന്തിക ഗുണങ്ങളുടെ വ്യത്യാസത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലുള്ളതാണ് ഈ രീതി. ഒന്നുകിൽ അയിര് അല്ലെങ്കിൽ ഗ്യാങ് (ഈ രണ്ടെണ്ണത്തിൽ ഒന്ന്) കാന്തികമാണെങ്കിൽ, ഈ വേർതിരിക്കൽ പ്രക്രിയ ഉപയോഗിക്കാം (ഉദാ: ഇരുമ്പിന്റെ അയിരുകൾ). പൊടിച്ച അയിരിനെ കാന്തിക റോളറിൽ ഘടിപ്പിച്ച കൺവെയർ ബെൽറ്റിലൂടെ കടത്തിവിട്ട് കാന്തികപദാർഥങ്ങളെ വേർതിരിക്കുന്നു. (ചിത്രം 6.1)

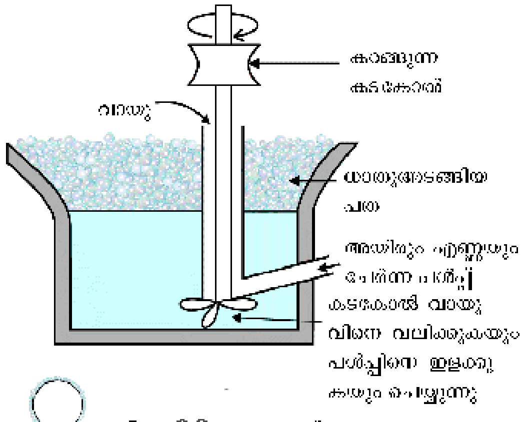


ചിത്രം 6.1 കാന്തികവേർതിരിക്കൽ

6.2.3 പ്ലവനപ്രക്രിയ (Froth Floatation Method)

സൾഫൈഡ് അയിരുകളിൽ നിന്ന് ഗ്യാങ്ങിനെ നീക്കം ചെയ്യാനാണ് ഈ മാർഗം ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഈ പ്രക്രിയയിൽ പൊടിച്ച അയിരിനെ വെള്ളവുമായി ചേർത്ത് സസ്പെൻഷൻ (suspension) ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഇതിലേക്ക് കളക്റ്ററുകളും (collectors) പ്ലവനസ്ഥിരീകാരികളും (froth stabilisers) ചേർക്കുന്നു. കളക്റ്ററുകൾ (ഉദാ: പൈൻ എണ്ണ, ഫാറ്റി ആസിഡുകൾ, സാന്തേറ്റുകൾ മുതലായവ) ധാതുക്കളിലെ കണങ്ങളുടെ നനയപ്പെടാത്ത അവസ്ഥ നിലനിർത്തുകയും പ്ലവനസ്ഥിരീകാരികൾ (ഉദാ: ക്രിസോളുകൾ, അനിലീൻ) പതയെ സ്ഥിരതയുള്ളതാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

ധാതുകണങ്ങൾ എണ്ണയാൽ നനയപ്പെടുകയും എന്നാൽ ഗ്യാങ് കണങ്ങൾ ജലത്താൽ നനയപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഒരു കറങ്ങുന്ന കടകോൽ മിശ്രിതത്തെ ഇളക്കിമറിക്കുകയും വായുവിനെ അതിലേക്ക് കടത്തിവിടുകയും ചെയ്യുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി, പതയുണ്ടാകുകയും അതിൽ ധാതുകണങ്ങൾ പറ്റിപ്പിടിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഭാരംകുറഞ്ഞ പതയെ നീക്കം ചെയ്തതിനുശേഷം അതിനെ ഉണക്കി അയിരുകണങ്ങളെ വേർതിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 6.2 പ്ലവനപ്രക്രിയ

ചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ രണ്ട് സൾഫൈഡ് അയിരുകളെ വേർതിരിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി എണ്ണയും, ജലവും തമ്മിലുള്ള അനുപാതം ക്രമീകരിക്കുകയോ അല്ലെങ്കിൽ 'മന്ദീകാരികൾ' (depressants) ഉപയോഗിക്കുകയോ ചെയ്യാം. ഉദാഹരണത്തിന് ZnS ഉം PbS ഉം അടങ്ങിയ അയിരിൽ NaCN മന്ദീകാരിയായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇത് ZnS നെ പതയിൽ പറ്റിപ്പിടിക്കുന്നതിൽ നിന്ന് തടയുകയും PbS നെ അതിന് അനുവദിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

അന്വേഷണാത്മക അലക്കുകാരി

ഒരു വ്യക്തിക്ക് അദ്ഭുതങ്ങൾ സൃഷ്ടിക്കണമെന്നുണ്ടെങ്കിൽ ഒരു ശാസ്ത്രത്വരയും നിരീക്ഷണപാടവവും ഉണ്ടായിരിക്കണം. ഒരു അലക്കുകാരിക്ക് അന്വേഷണാത്മക മനസ്സുണ്ടായിരുന്നു. അവർ ഒരു ഖനി തൊഴിലാളിയുടെ വസ്ത്രങ്ങൾ കഴുകിയപ്പോൾ, മണ്ണും അതുപോലെയുള്ള മാലിന്യങ്ങളും അലക്കുപാത്രത്തിൽ അടിയുകയും ഖനിയിൽനിന്ന് വസ്ത്രങ്ങളിൽ പറ്റിയ കോപ്പറടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങൾ, സോപ്പുപതയിൽ പറ്റി മുകളിലേക്ക് വരികയും ചെയ്യുന്നത് ശ്രദ്ധയിൽപെട്ടു. അവളുടെ ഒരു ഉപഭോക്താവ് രസതന്ത്രജ്ഞയായ ശ്രീമതി. കാരി എവെർസൺ ആയിരുന്നു. അലക്കുകാരി അവളുടെ അനുഭവം ശ്രീമതി. എവെർസണിനോട് പറഞ്ഞു. എവെർസൺ ഈ ആശയം ഉപയോഗപ്പെടുത്തി കോപ്പർ സംയുക്തങ്ങളെ വലിയ അളവിൽ പാറകൾ മറ്റ് ഭൂതല മാലിന്യങ്ങൾ എന്നിവയിൽ നിന്ന് വേർതിരിക്കാമെന്ന് ചിന്തിച്ചു. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഒരു കണ്ടുപിടിത്തം തന്നെയുണ്ടായി. ആ കാലഘട്ടത്തിൽ ധാരാളം കോപ്പർ ലഭിക്കുന്ന അയിരുകളെ മാത്രമേ കോപ്പർ നിർമിക്കാൻ ഉപയോഗിച്ചിരുന്നുള്ളൂ. പ്ലവനപ്രക്രിയയുടെ കണ്ടുപിടിത്തം വഴി കോപ്പർ ലാഭകരമായി നിലവാരം കുറഞ്ഞ അയിരിൽ നിന്നു പോലും ഉണ്ടാക്കാൻ സാധ്യമായി. തന്മൂലം ലോകത്തിലാകമാനം കോപ്പർ നിർമാണം കുതിച്ചുകയറുകയും കോപ്പർ വിലകുറഞ്ഞതായിമാറുകയും ചെയ്തു.

6.2.4 ലീച്ചിംഗ്

ചില അനുയോജ്യലായകത്തിൽ അയിര് ലയിക്കുകയും അതിലെ ഗാംഗ് ലയിക്കാതിരിക്കുകയും ചെയ്യുമ്പോഴാണ് ലീച്ചിംഗ് ഉപയോഗപ്പെടുത്തുന്നത്. താഴെപ്പറയുന്ന ഉദാഹരണങ്ങൾ ഈ പ്രവർത്തനത്തെ വിവരിക്കുന്നു.

(a) ബോക്സൈറ്റിൽ നിന്ന് അലൂമിനായുടെ ലീച്ചിംഗ്

അലുമിനിയത്തിന്റെ മുഖ്യഅയിരായ ബോക്സൈറ്റിൽ മാലിന്യങ്ങളായി SiO_2, അയൺ ഓക്സൈഡുകൾ, ടൈറ്റാനിയം ഡൈഓക്സൈഡ് (TiO_2) എന്നിവ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. സാന്ദ്രണം നടത്തുന്നതിനായി പൊടിച്ച അയിരിനെ 473 – 523 K ലും 35 - 36 ബാർ മർദത്തിലും, ഗാഢ NaOH ലായനിയിൽ ലയിപ്പിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി Al_2O_3, സോഡിയം അലുമിനേറ്റായി ലയിച്ചു ചേരുകയും (SiO_2 സോഡിയം സിലിക്കേറ്റായി ലയിക്കുന്നു) മാലിന്യങ്ങൾ അവശേഷിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na[Al(OH)_4](aq) \quad (6.1)$$

ലായനിയിലുള്ള അലുമിനേറ്റിനെ CO_2 കടത്തിവിട്ട് നിർവീര്യമാക്കുമ്പോൾ ജലസംയോജിത Al_2O_3 ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ ഘട്ടത്തിൽ ലായനിയിൽ പുതുതായി നിർമിച്ച ജലസംയോജിത Al_2O_3 ചേർക്കുന്നു. ഇത് സീഡിംഗ് എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇത് അലുമിനയുടെ അവക്ഷിപ്തപ്പെടലിന് കാരണമാകുന്നു.

$$2Na[Al(OH)_4](aq) + 2CO_2(g) + (x\text{-}3)H_2O \rightarrow Al_2O_3.xH_2O(s) + 2NaHCO_3(aq) \quad (6.2)$$

സോഡിയം സിലിക്കേറ്റ്, ലായനിയിൽ അവശേഷിക്കുന്നു. ഹൈഡ്രേറ്റഡ് അലുമിനയെ അരിച്ചെടുത്ത് ഉണക്കി ചൂടാക്കിയാൽ ശുദ്ധമായ അലുമിന ലഭിക്കും.

$$Al_2O_3.xH_2O(s) \xrightarrow{1470\ K} Al_2O_3(s) + xH_2O(g) \quad (6.3)$$

(b) മറ്റ് ഉദാഹരണങ്ങൾ

ഗോൾഡിന്റെയും സിൽവറിന്റെയും ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിൽ അതാതു ലോഹങ്ങൾ NaCN അല്ലെങ്കിൽ KCN-ന്റെ നേർപ്പിച്ച ലായനിയുമായി വായുവിന്റെ (O_2) സാന്നിധ്യത്തിൽ ലീച്ചിംഗ് നടത്തുന്നു. ഇവിടെ കിട്ടുന്ന ലായനിയിൽ നിന്ന് Zn ചേർത്ത് ആദേശരാസപ്രവർത്തനം വഴി ലോഹം വേർതിരിക്കുന്നു.

$$4M(s) + 8CN^-(aq) + 2H_2O(aq) + O_2(g) \rightarrow 4[M(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq) \quad (M = Ag \text{ or } Au) \quad (6.4)$$

$$2[M(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) + 2M(s) \quad (6.5)$$

പാഠഭാഗചോദ്യങ്ങൾ

6.1 പട്ടിക 6.1 ലെ ഏതൊക്കെ അയിരുകളെയാണ് കാന്തികവിഭജനം വഴി സാന്ദ്രണം ചെയ്യാവുന്നത്?

6.2 അലൂമിനിയത്തിന്റെ വേർതിരിക്കലിൽ ലീച്ചിംഗിന്റെ പ്രധാന്യം എന്താണ്?

6.3 സാന്ദ്രീകരിച്ച അയിരിൽ നിന്ന് അസംസ്കൃതലോഹത്തെ വേർതിരിക്കൽ

സാന്ദ്രീകരിച്ച അയിരിനെ നിരോക്സീകരണത്തിനനുയോജ്യമായ രൂപത്തിലേക്ക് മാറ്റേണ്ടതുണ്ട്. സാധാരണയായി സൾഫൈഡ് അയിരിനെ നിരോക്സീകരണത്തിനുമുമ്പായി ഓക്സൈഡ് ആക്കി മാറ്റും. ഇതിനു കാരണം ഓക്സൈഡുകളെ വേഗത്തിൽ നിരോക്സീകരിക്കാമെന്നതാണ് (കൂടുതൽ വിശദീകരണത്തിനായി എല്ലിംഗ്ഹാം രേഖാചിത്രം പരിശോധിക്കുക). സാന്ദ്രീകരിച്ച അയിരിൽ നിന്ന് ലോഹങ്ങളെ വേർതിരിച്ചെടുക്കുന്നതിന് രണ്ട് പ്രധാന ഘട്ടങ്ങൾ ഉണ്ട്. അവയാണ്

(a) ഓക്സൈഡാക്കി മാറ്റുക.

(b) ഓക്സൈഡിനെ നിരോക്സീകരിച്ച് ലോഹമാക്കുക.

(a) ഓക്സൈഡാക്കിയുള്ള മാറ്റം

(i) ***കാൽസിനേഷൻ:*** ഈ പ്രക്രിയയിൽ അയിരിനെ വായുവിന്റെ പരിമിതമായ അളവിലോ, അഭാവത്തിലോ ചൂടാക്കുന്നു. അപ്പോൾ ബാഷ്പശീലമുള്ള പദാർഥങ്ങൾ നഷ്ടപ്പെടുകയും ലോഹ ഓക്സൈഡുകൾ അവശേഷിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$Fe_2O_3.xH_2O(s) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3\,(s) + xH_2O(g) \qquad (6.6)$$

$$ZnCO_3\,(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g) \qquad (6.7)$$

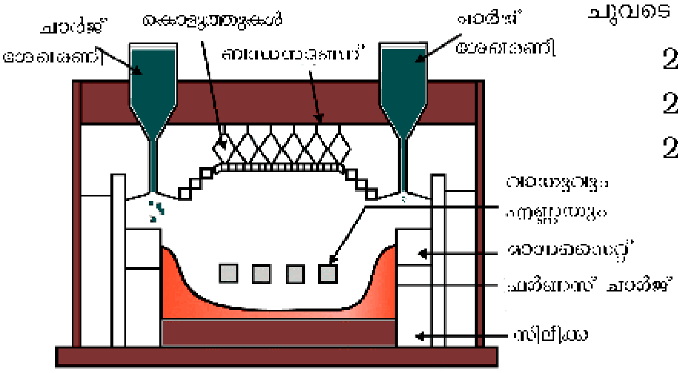
$$CaCO_3.MgCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + MgO(s) + 2CO_2(g) \qquad (6.8)$$

(ii) ***റോസ്റ്റിംഗ്*** : ഈ പ്രക്രിയയിൽ അയിരിനെ വായുവിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ലോഹത്തിന്റെ ദ്രവണാങ്കത്തിന് താഴെയുള്ള താപനിലയിൽ ഒരു ചൂളയിൽ വെച്ച് ചൂടാക്കുന്നു. പ്രധാനമായും സൾഫൈഡ് അയിരുകളെ ഓക്സൈഡാക്കി മാറ്റാനാണ് ഈ പ്രക്രിയ ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഇതിനു ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2 \qquad (6.9)$$

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \qquad (6.10)$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \qquad (6.11)$$



ചിത്രം **6.3:** ആധുനിക പ്രതിപതന ചൂള

കോപ്പറിന്റെ സൾഫൈഡ് അയിരുകളെ പ്രതിപതനച്ചൂള (reverberatory furnace) യിൽ ചൂടാക്കുന്നു. അയിരിൽ ഇരുമ്പ് അടങ്ങിയിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ ചൂടാക്കുന്നതിനുമുൻപായി സിലിക്കയുമായി കലർത്തുന്നു. അപ്പോൾ അയൺഓക്സൈഡ് അയൺ സിലിക്കേറ്റ് *സ്ലാഗ് ആയി മാറുകയും 'കോപ്പർ മാറ്റ്' രൂപത്തിൽ കോപ്പർ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അതിൽ Cu_2S ഉം FeS ഉം അടങ്ങിയിരിക്കും.

$$FeO + SiO_2 \rightarrow \underset{(\text{സ്ലാഗ്})}{FeSiO_3} \qquad (6.12)$$

* ലോഹനിഷ്കർഷണവേളയിൽ ചേർക്കുന്ന ഫ്ളക്സ് ഗാങ്ങുമായി ചേർന്ന് സ്ലാഗ് ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഗാങ്ങിനേക്കാൾ വേഗത്തിൽ സ്ലാഗിനെ അയിരിൽനിന്ന് വേർതിരിക്കാൻ സാധിക്കും. ഈ രീതിയിൽ ഗാങ്ങിനെ എളുപ്പത്തിൽ നീക്കം ചെയ്യാം.

റോസ്റ്റിംഗിന്റെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് H_2SO_4 ന്റെ വ്യാവസായിക നിർമാണത്തിന് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

***(b)* ഓക്സൈഡിനെ നിരോക്സീകരിച്ച് ലോഹമാക്കൽ**

ലോഹ ഓക്സൈഡിനെ നിരോക്സീകാരികളായ ചില വസ്തുക്കൾ (C, CO അല്ലെങ്കിൽ മറ്റേതെങ്കിലും ലോഹം) ചേർത്ത് ചൂടാക്കി നിരോക്സീകരിക്കുന്നു. നിരോക്സീകാരി (ഉദാ: കാർബൺ) ലോഹീയ ഓക്സൈഡിലെ ഓക്സിജനുമായിച്ചേരുന്നു.

$$M_xO_y + yC \rightarrow xM + y\,CO \qquad (6.13)$$

ചില ലോഹ ഓക്സൈഡുകളെ എളുപ്പം നിരോക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും. എന്നാൽ മറ്റുള്ളവയെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ പ്രയാസമാണ് (ലോഹ അയോണിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ നേടിയെടുക്കലോ ലോഹ അയോണിലേക്ക് ഇലക്ട്രോൺ ചേർക്കലോ ആണ് നിരോക്സീകരണം). ഇവിടെ ചൂടാക്കേണ്ടത് അത്യന്താപേക്ഷിതമാണ്.

6.4 ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിലെ താപഗതിക തത്വങ്ങൾ

ലോഹനിഷ്കർഷണ പരിവർത്തനം സംബന്ധിച്ച തത്ത്വങ്ങൾ മനസ്സിലാക്കാൻ താപഗതികത്തിലെ ചില അടിസ്ഥാനാശയങ്ങൾ സഹായിക്കുന്നു.

ഇവിടെ ഗിബ്സ് ഊർജം സുപ്രധാനമാണ്. താപീയനിരോക്സീകരണത്തിനാവശ്യമായ താപനിലയിലെ വ്യത്യാസം മനസ്സിലാക്കുന്നതിനും ഒരു നിശ്ചിത ലോഹ ഓക്സൈഡിന്റെ (M_xO_y) നിരോക്സീകാരിയായി അനുയോജ്യമായ ഏത് മൂലകത്തെ തെരഞ്ഞെടുക്കാമെന്ന് പ്രവചിക്കാനും ഗിബ്സ് ഊർജ വ്യാഖ്യാനങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കാം. ഒരു താപീയ നിരോക്സീകരണ പ്രക്രിയ നടക്കാനുള്ള സാധ്യതയുടെ മാനദണ്ഡം എന്നത് തന്നിരിക്കുന്ന താപനിലയിൽ അതിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജവ്യത്യാസം നെഗറ്റീവ് ആയിരിക്കണം എന്നതാണ്. ഏതൊരു പ്രക്രിയയുടെയും ഏതു താപനിലയിലേയും ഗിബ്സ് ഊർജവ്യത്യാസം, ΔG ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമവാക്യത്തിലൂടെ വിശദീകരിക്കുന്നു.

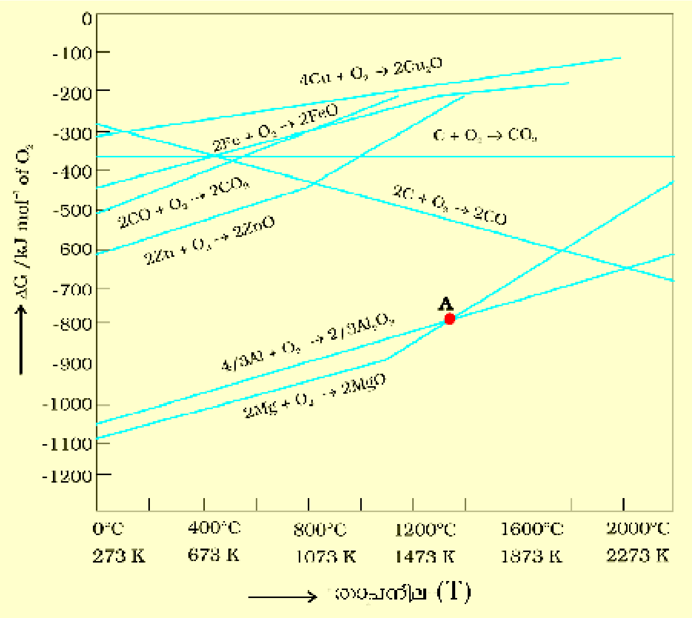
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (6.14)$$

ഇവിടെ ΔH എൻഥാൽപിയുടെ വ്യത്യാസവും ΔS എൻട്രോപിയുടെ വ്യത്യാസവും ആണ്.

സമവാക്യം 6.14 ൽ ΔG യുടെ മൂല്യം നെഗറ്റീവ് ആണെങ്കിൽ മാത്രമേ ഒരു പ്രവർത്തനം സ്വാഭാവികമായി സാധ്യമാകൂ. ΔG യുടെ മൂല്യം നെഗറ്റീവ് ആകുന്നത് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സാഹചര്യങ്ങളിലാണ്:

1. ΔS പോസിറ്റീവായാൽ, താപനില (T) കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് $T\Delta S$ ന്റെ മൂല്യം വർദ്ധിക്കുകയും അതുവഴി $\Delta H < T\Delta S$ ആയാൽ ΔG താപനില കൂടുമ്പോൾ നെഗറ്റീവാകുകയും ചെയ്യുന്നു.
2. രണ്ടു രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ സംയോജിപ്പിക്കുകയും (ഓക്സീകരണവും നിരോക്സീകരണവും) ആകെ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ΔG മൂല്യം –ve ആകുകയും ചെയ്താൽ ആകമാന രാസപ്രവർത്തനം സാധ്യമാണ്. ഇത്തരം സംയോജനങ്ങളെ ഓക്സൈഡുകളുടെ രൂപീകരണ ഗിബ്സ് ഊർജവും ($\Delta_f G^{\ominus}$) T യും തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫ് (ചിത്രം 6.4) ഉപയോഗിച്ച് എളുപ്പത്തിൽ മനസ്സിലാക്കാം. ഒരു ഗ്രാം മോൾ ഓക്സിജൻ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഗിബ്സ് ഊർജവ്യതിയാനമാണ് ഇത്തരം രേഖാചിത്രങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

ഗിബ്സ് ഊർജത്തിന്റെ ഗ്രാഫിക്കൽ ചിത്രീകരണം ആദ്യമായി ഉപയോഗിച്ചത് H.J.T. എല്ലിങ്ങ്ഹാം ആണ്. ഓക്സൈഡുകളുടെ നിരോക്സീകരണത്തിനായി നിരോക്സീകാരികളെ തെരഞ്ഞെടുക്കാനുള്ള പ്രധാന മാർഗ ദർശനം ഇത് നമുക്ക് നൽകുന്നു. ഇതിനെയാണ് എല്ലിങ്ങ്ഹാം രേഖാചിത്രം എന്നു പറയുന്നത്. ഒരു അയിരിന്റെ താപീയനിരോക്സീകരണത്തിന്റെ സാധ്യതയെപ്പറ്റി പ്രവചിക്കാൻ ഈ രേഖാചിത്രങ്ങൾ സഹായിക്കുന്നു. ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ഒരു പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സാധ്യതയുടെ മാനദണ്ഡം ഗിബ്സ് ഊർജം നെഗറ്റീവാകണമെന്നതാണ്.



ചിത്രം 6.4: ചില ഓക്സൈഡുകൾ രൂപീകൃതമാകുന്നതിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജവും ($\Delta_r G^{\ominus}$) താപനില *(T)* യും തമ്മിലുള്ള ഗ്രാഫുകൾ ഒരു മോൾ ഓക്സിജൻ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുമ്പോൾ. (എല്ലിങ്ങ്ഹാം രേഖാചിത്രം)

നിരോക്സീകരണത്തിൽ ലോഹഓക്സൈഡ് വിഘടിക്കുകയും നിരോക്സീകാരി ഓക്സിജനെ കൊണ്ടുപോകുകയും ചെയ്യുന്നു. നിരോക്സീകാരിയുടെ പങ്ക് എന്നത് പരമാവധി നെഗറ്റീവ് ΔG^0 പ്രദാനം ചെയ്ത്, ലോഹ ഓക്സൈഡിന്റെ നിരോക്സീകരണപ്രവർത്തനത്തിന്റെയും നിരോക്സീകാരിയുടെ ഓക്സീകരണപ്രവർത്തനത്തിന്റെയും (രണ്ടു പ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും കൂടിയുള്ള) ആകെ $\Delta_r G^0$ പരമാവധി നെഗറ്റീവ് ആക്കുക എന്നതാണ്.

നിരോക്സീകരണസമയത്ത് ലോഹ ഓക്സൈഡ് വിഘടന വിധേയമാകുമെന്ന് നമുക്കറിയാം.

$$M_xO(s) \rightarrow xM\ (s\ or\ l) + \frac{1}{2} O_2\ (g)\ [\Delta_r G^{\ominus}_{(M_xO,\ M)}] \qquad (6.15)$$

കാർബൺ ആണ് നിരോക്സീകരണം നടത്തുന്നതെങ്കിൽ അതിന് (നിരോക്സീകാരി) ഓക്സീകരണം സംഭവിക്കുന്നു.

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad [\Delta G^{\ominus}_{(C,\ CO)}] \qquad (6.16)$$

കാർബൺ പൂർണമായി ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ടാൽ താഴെ പറയുന്ന സമവാക്യവും സാധ്യമാണ്.

$$\frac{1}{2} C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2} CO_{2(g)} \qquad [\frac{1}{2}\ \Delta_r G^{\ominus}_{(C,\ CO_2)}] \qquad (6.17)$$

സമവാക്യം 6.15, 6.16 എന്നിവയെ യോജിപ്പിക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്നതാണ്:

$$M_xO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow xM_{(s\ or\ l)} + CO_{(g)} \qquad (6.18)$$

സമവാക്യം 6.16, 6.17 എന്നിവ സംയോജിപ്പിച്ചാൽ:

$$M_xO_{(s)} + \frac{1}{2} C_{(s)} \rightarrow xM_{(s\ or\ l)} + \frac{1}{2} CO_{2(g)} \qquad (6.19)$$

ഇതുപോലെ, കാർബൺ മോണോക്സൈഡ് ആണ് നിരോക്സീകാരിയെങ്കിൽ പ്രവർത്തനങ്ങളായ 6.15, ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്ന 6.20 എന്നിവ യോജിപ്പിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad [\Delta_r G^{\ominus}_{(CO,CO_2)}] \qquad (6.20)$$

ആകെ മാനപ്രവർത്തനം ചുവടെ നൽകുന്നവിധമാണ്.

$$M_xO(s) + CO(g) \rightarrow xM(s\ or\ l) + CO_2(g) \qquad (6.21)$$

എല്ലിങ്ഹാം രേഖാചിത്രം

(a) മൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സൈഡുകളുടെ രൂപീകരണത്തിലെ (അതായത് $xM_{(s)} + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow M_xO(s)$ എന്ന പ്രവർത്തനത്തിലെ) Δ_fG^0 ഉം 'T' ഉം തമ്മിൽ വരയ്ക്കുന്ന ഗ്രാഫിനെയാണ് സാധാരണ ഗതിയിൽ എല്ലിങ്ഹാം രേഖാചിത്രം എന്നു പറയുന്നത്.

ഈ പ്രവർത്തനത്തിൽ വാതകം ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നതിനാൽ വാതകത്തിന്റെ അളവും തന്മൂലം തന്മാത്രകളുടെ ക്രമരാഹിത്യവും കുറയുന്നു. അതുകൊണ്ട് ΔS ന്റെ മൂല്യം –ve ആവുകയും സമവാക്യം 6.14 ൽ രണ്ടാം പദത്തിന്റെ TAS ചിഹ്നം മാറുകയും ചെയ്യും. അതിന്റെ ഫലമായി താപനില കൂടിയാലും ΔG കൂടുന്നു. (സാധാരണയായി താപനില കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ΔG കുറയുകയാണ് ചെയ്യുന്നത്.) ഫലത്തിൽ $M_xO(s)$ രൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഗ്രാഫുകൾ +ve ചരിവ് കാണിക്കുന്നു.

(b) ചില അവസ്ഥാമാറ്റങ്ങളിലൊഴികെ (ഖരം–ദ്രാവകം, അല്ലെങ്കിൽ ദ്രാവകം–വാതകം) മറ്റെല്ലായിപ്പോഴും ഓരോ ഗ്രാഫും നേർരേഖയായാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. ഇത്തരം അവസ്ഥാമാറ്റങ്ങൾ സംഭവിച്ചത് +ve ഭാഗത്തേക്കുള്ള ഗ്രാഫിന്റെ ചരിവ് വർധനവിൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കാം. (ഉദാ: Zn, ZnO ആയി മാറുന്ന ഗ്രാഫിൽ ദ്രവീകരണത്തെ ഗ്രാഫിലെ പെട്ടെന്നുള്ള വ്യതിയാനത്തിൽനിന്നും മനസ്സിലാക്കാം)

(c) ഗ്രാഫിലെ ഒരു പ്രത്യേക ബിന്ദുവിനുതാഴെ ΔG യുടെ മൂല്യം നെഗറ്റീവാകുന്നു. (അതിനാൽ M_xO സ്ഥിരതയുള്ളതാകുന്നു.) ഈ ബിന്ദുവിന് മുകളിൽ M_xO സ്വയം വിഘടിക്കുന്നു.

(d) എല്ലിങ്ഹാം രേഖാചിത്രത്തിൽ ചില ലോഹങ്ങളുടെയും നിരോക്സീകാരികളുടെയും ഓക്സീകരണത്തിന്റെ (അനുയോജ്യ പദാർഥങ്ങളുടെ നിരോക്സീകരണത്തിന്റെ) $\Delta G^{\ominus}$ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. വിവിധ താപനിലയിലുള്ള $\Delta_fG^{\ominus}$-യുടെ മൂല്യങ്ങൾ (ഓക്സൈഡുകളുടെ രൂപീകരണം) നൽകിയിരിക്കുന്നത് വ്യാഖ്യാനം എളുപ്പമാക്കുന്നു.

(e) സൾഫൈഡുകൾക്കും ഹാലൈഡുകൾക്കും ഇത്തരം രേഖാചിത്രങ്ങൾ നിർമിക്കുന്നതുവഴി, എന്തുകൊണ്ട് M_xS ന്റെ നിരോക്സീകരണം പ്രയാസകരമാണെന്നു വ്യക്തമാകാം. ഇവിടെ, M_xS-ന്റെ $\Delta_fG^{\ominus}$ നഷ്ടം പരിഹരിക്കപ്പെടുന്നില്ല.

എല്ലിങ്ഹാം രേഖാചിത്രത്തിന്റെ പരിമിതികൾ

1. താപഗതിക ആശയങ്ങളാണ് എല്ലിങ്ഹാം രേഖാചിത്രത്തിന്റെ ആധാരം. ആയതിനാൽ ഇത് ഒരു രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സാധ്യത (ഒരു നിരോക്സീകാരി ഉപയോഗിച്ചുള്ള നിരോക്സീകരണ പ്രവണത) മാത്രമേ നൽകുന്നുള്ളൂ. അതായത് എത്രമാത്രം വേഗതയിലാണ് ആ പ്രവർത്തനം സംഭവിക്കുന്നത് എന്നതിന് ഉത്തരം നൽകുന്നില്ല.

2. $\Delta G^{\ominus}$ വിശകലനം ചെയ്യുന്നത് സംതുലന സ്ഥിരാങ്ക ($\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$) ത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ്. ഇതിൽനിന്ന് അഭികാരകങ്ങളും ഉത്പന്നങ്ങളും സംതുലനത്തിലാണെന്ന് അനുമാനിക്കാം.

$$M_xO + A_{red} \rightleftharpoons M + AO_{ox}$$

ഇതെല്ലായപ്പോഴും ശരിയല്ല. കാരണം അഭികാരകമോ ഉത്പന്നമോ ഖരപദാർഥമാകാം. (എന്നിരുന്നാലും എല്ലാ പദാർഥങ്ങളും ഖരാവസ്ഥയിലായിരിക്കുമ്പോൾ പ്രവർത്തനം മന്ദീഭവിക്കുന്നതും ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലായിരിക്കുമ്പോൾ പ്രവർത്തനം വേഗത്തിൽ നടക്കുന്നതും ഇത് വിശദമാക്കുന്നു. എന്നാൽ താപനിലയ്ക്ക് വ്യതിയാനം വരുത്തിയാലും രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ΔS (എൻട്രോപി വ്യതിയാനം) ΔH (എൻഥാൽപി വ്യതിയാനം) എന്നിവ ഏകദേശം സ്ഥിരമായി നിൽക്കുന്നു. അതിനാൽ സമവാക്യം 6.14 ലെ മാറ്റം വരുന്ന പ്രധാന ഘടകം T മാത്രമാണ്. എന്നാൽ ΔS, സംയുക്തത്തിന്റെ ഭൗതികാവസ്ഥയെ ഏറെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. എൻട്രോപി ഒരു വ്യൂഹത്തിന്റെ ക്രമരാഹിത്യത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ, സംയുക്തം ഉരുകുകയോ (s→l) ബാഷ്പീകരിക്കുകയോ (l→g) ചെയ്താൽ എൻട്രോപി വർധിക്കുന്നു. എന്തെന്നാൽ തന്മാത്രകളുടെ ക്രമരാഹിത്യം ഖരാവസ്ഥയിൽ നിന്ന് ദ്രാവകാവസ്ഥയിലേക്കോ വാതകാവസ്ഥയിലേക്കോ മാറുമ്പോൾ വർധിച്ചു കൊണ്ടിരിക്കുന്നു.)

6.18, 6.21 എന്നീ സമവാക്യങ്ങൾ ലോഹഓക്സൈഡി (M_xO) ന്റെ യഥാർഥ നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ പൊതുവായ Δ_rG^0 മൂല്യങ്ങൾ അവയുടെ ഓക്സൈഡുകളുടെ Δ_fG^0 മൂല്യങ്ങളിൽ നിന്ന് ലഭിക്കുന്നു.

താപനില ഉയർത്തിയാൽ $\Delta_rG^{\ominus}$ നെഗറ്റീവ് ആകുമെന്ന് നമുക്കറിയാം. ആയതിനാൽ രണ്ടു പ്രവർത്തനങ്ങളുടേയും സംയോജിതമായ റിഡോക്സ് പ്രവർത്തനത്തിൽ ആകെ $\Delta_rG^{\ominus}$ പരമാവധി നെഗറ്റീവ് ആക്കുവാനുള്ള താപനില തിരഞ്ഞെടുക്കുന്നു. Δ_rG^0-T രേഖീയചിത്രത്തിൽ, രണ്ടു വക്രങ്ങൾ (M_xO യുടെ വക്രവും നിരോക്സീകാരിയുടെ ഓക്സീകരണ വക്രവും) ഖണ്ഡിക്കുന്ന ബിന്ദു ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഈ ബിന്ദുവിനുശേഷം M_xO യുടെ നിരോക്സീകരണം ഉൾപ്പെടുന്ന സംയോജിത

പ്രക്രിയയുടെ $\Delta_r G^0$ മൂല്യം കൂടുതൽ നെഗറ്റീവ് ആകുന്നു. രണ്ട് $\Delta_r G$ മൂല്യങ്ങളുടെ വ്യത്യാസത്തിൽനിന്ന് മുകളിലെ വക്രം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ലോഹത്തിന്റെ ഓക്സൈഡിനെ താഴത്തെ വക്രം സൂചിപ്പിക്കുന്ന മൂലകം കൊണ്ട് നിരോക്സീകരിക്കാൻ പറ്റുമോ എന്ന് തീരുമാനിക്കാം. വ്യത്യാസം വളരെ കൂടുതലാണെങ്കിൽ നിരോക്സീകരണം വളരെ എളുപ്പമായിരിക്കും.

ഉദാ : 6.1 ഏതൊക്കെ സാഹചര്യങ്ങളിലാണ് അലുമിനയെ മഗ്നീഷ്യത്തിന് നിരോക്സീകരണം നടത്താൻ കഴിയുന്നതെന്ന് നിർദേശിക്കുക.

ഉത്തരം ഇതുമായി ബന്ധപ്പെട്ട പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സമവാക്യങ്ങളാണ്:

(a) $\frac{4}{3}Al + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$ (b) $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

Al_2O_3, MgO രേഖകളുടെ സംഗമബിന്ദുവിൽ (ചിത്രം 6.4 ൽ "A" എന്ന് അടയാളപ്പെടുത്തിയത്) താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ΔG^0 പൂജ്യമാകുന്നു.

$$\frac{2}{3}Al_2O_3 + 2Mg \rightarrow 2MgO + \frac{4}{3}Al$$

ഈ ബിന്ദുവിന് താഴെ മഗ്നീഷ്യത്തിന് അലുമിനിയയെ നിരോക്സീകരിക്കാം.

ഉദാ : 6.2 താപഗതികമായി സാധ്യമാണെങ്കിലും, പ്രായോഗികതലത്തിൽ അലുമിനിയത്തിന്റെ ലോഹനിഷ്കർഷണപ്രക്രിയയിൽ അലുമിനയെ മഗ്നീഷ്യം ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരണം നടത്താറില്ല. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം Al_2O_3, MgO എന്നിവയുടെ രേഖകളുടെ സംഗമബിന്ദുവിനു താഴെയുള്ള താപനിലകളിൽ മഗ്നീഷ്യത്തിന് അലുമിനിയയെ നിരോക്സീകരിക്കാം. എന്നാൽ പ്രക്രിയ ചെലവേറിയതും സാങ്കേതികമായി ബുദ്ധിമുട്ടേറിയതും ആകുന്നു.

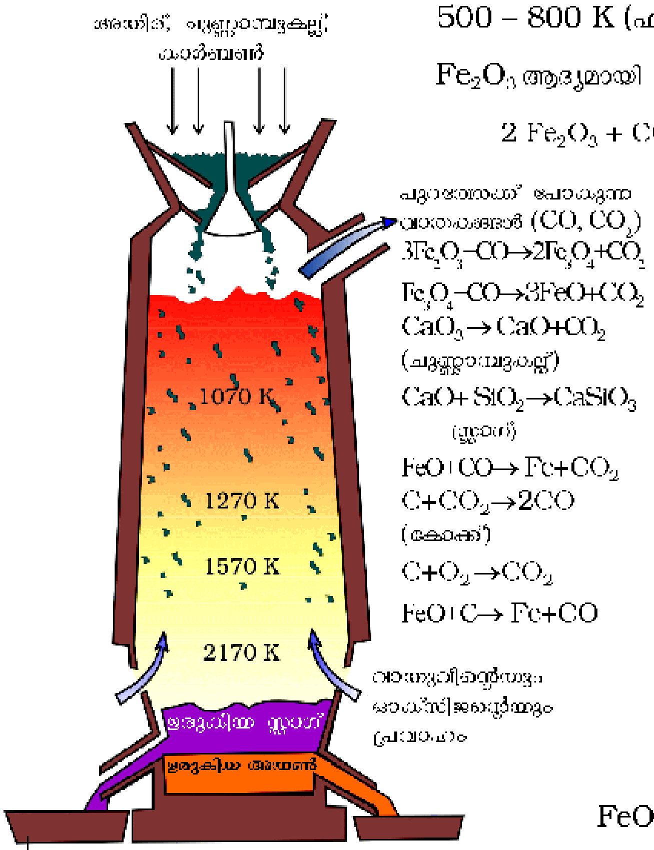
ഉദാ : 6.3 നിരോക്സീകരണതാപനിലയിൽ ലോഹം ദ്രാവകാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ ആ ലോഹീയ ഓക്സൈഡിന്റെ നിരോക്സീകരണം എളുപ്പമായിരിക്കും. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം ലോഹം ദ്രാവകാവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ എൻട്രോപി ഖരാവസ്ഥയിലുള്ളതിനേക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കും. നിരോക്സീകരിക്കാനുള്ള ലോഹീയ ഓക്സൈഡ് ഖരാവസ്ഥയിലും ഉണ്ടായ ലോഹം ദ്രാവകാവസ്ഥയിലും ആണെങ്കിൽ നിരോക്സീകരണപ്രക്രിയയുടെ എൻട്രോപി വ്യത്യാസത്തിന്റെ (ΔS) മൂല്യം കൂടുതൽ പോസിറ്റീവായി മാറും. അതിന്റെ ഫലമായി ΔG^0 യുടെ മൂല്യം കൂടുതൽ നെഗറ്റീവാകുകയും നിരോക്സീകരണം വേഗത്തിലാകുകയും ചെയ്യുന്നു.

6.4.1 പ്രായോഗിക ഉപയോഗങ്ങൾ

(a) ഓക്സൈഡുകളിൽ നിന്ന് ഇരുമ്പിന്റെ നിർമാണം

പ്രാഥമിക സാന്ദ്രണത്തിനുശേഷം അയൺ ഓക്സൈഡുകൾ (Fe_2O_3, Fe_3O_4) കാൽസിനേഷൻ അല്ലെങ്കിൽ റോസ്റ്റിംഗിന് വിധേയമാക്കുന്നു. (ജലത്തെ നീക്കാനും, കാർബണേറ്റുകളെ വിഘടിപ്പിക്കാനും, സൾഫൈഡുകളെ ഓക്സീകരിക്കാനും). അതിനുശേഷം അയണിന്റെ അയിരുകളെ ചുണ്ണാമ്പ്കല്ല്, കോക്ക് തുടങ്ങിയവയുമായി കലർത്തി ബ്ലാസ്റ്റ് ഫർണസിന്റെ മുകളിൽക്കൂടി നിക്ഷേപിക്കുന്നു. ഇവിടെ ഓക്സൈഡ് ലോഹമായി നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ബ്ലാസ്റ്റ് ഫർണസിൽ (ചിത്രം 6.5) വിവിധ താപനിലകളിൽ അയൺ ഓക്സൈഡിന്റെ നിരോക്സീകരണം സംഭവിക്കുന്നു. ഫർണസിന്റെ അടിഭാഗത്ത് നിന്ന് ചൂടാക്കിയ വായുപ്രവാഹം ഉള്ളിലേക്ക് അടിച്ചു കയറ്റുന്നു. കരിക്കരിയുടെ ജ്വലനംമൂലം താപനില 2200K വരെ ഉയരുന്നു. കൽക്കരിയുടെ ജ്വലനമാണ് പ്രക്രിയയ്ക്കാവശ്യമായ താപം പ്രധാനം ചെയ്യുന്നത്. CO യും താപവും ഫർണസിന്റെ മുകൾഭാഗത്തേയ്ക്ക് നീങ്ങുന്നു. മുകൾഭാഗത്ത് താരതമ്യേന താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ അയൺ ഓക്സൈഡുകൾ (Fe_2O_3, Fe_3O_4) ഘട്ടംഘട്ടമായി നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് FeO ആയി മാറുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നവിധം ചുരുക്കിയെഴുതാം.



ചിത്രം 6.5: ബ്ലാസ്റ്റ് ഫർണസ്

500 – 800 K (ഫർണസിലെ താഴ്ന്ന താപനിലാപരിധി),

Fe_2O_3 ആദ്യമായി നിരോക്സീകരിച്ച് Fe_3O_4 യും FeO യും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2\ Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2 \qquad (6.22)$$

$$Fe_3O_4 + 4\ CO \rightarrow 3Fe + 4\ CO_2 \qquad (6.23)$$

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2 \qquad (6.24)$$

ചുണ്ണാമ്പ് കല്ല് വിഘടിച്ചുണ്ടാകുന്ന CaO അയിരിലെ സിലിക്കേറ്റ് മാലിന്യത്തെ സ്ലാഗാക്കി മാറ്റി നീക്കം ചെയ്യുന്നു. ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലുള്ള സ്ലാഗ് അയണിൽനിന്ന് നീക്കം ചെയ്യപ്പെടുന്നു.

900 – 1500 K (ഫർണസിലെ ഉയർന്ന താപനിലാപരിധി)

$$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO \qquad (6.25)$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \qquad (6.26)$$

ഓക്സൈഡിനെ കോക്ക് എങ്ങനെ നിരോക്സീകരിക്കുന്നുവെന്നും, എന്തുകൊണ്ട് ഈ ഫർണസ് തെരഞ്ഞെടുത്തുവെന്നും മനസ്സിലാക്കാൻ താപഗതികം സഹായിക്കുന്നു. ഈ പ്രക്രിയയിലുള്ള ഒരു പ്രധാന നിരോക്സീകരണ ഘട്ടമാണ്

$$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s/l) + CO\ (g) \qquad (6.27)$$

രണ്ട് ലളിതപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സംയോജനമായി ഇതിനെ കാണാം. ഇതിൽ ഒന്നാമത്തേത് FeO നിരോക്സീകരിച്ച് Fe ആയി മാറുന്നതും രണ്ടാമത്തേത് C ഓക്സീകരിച്ച് CO ആയി മാറുന്നതുമാണ്.

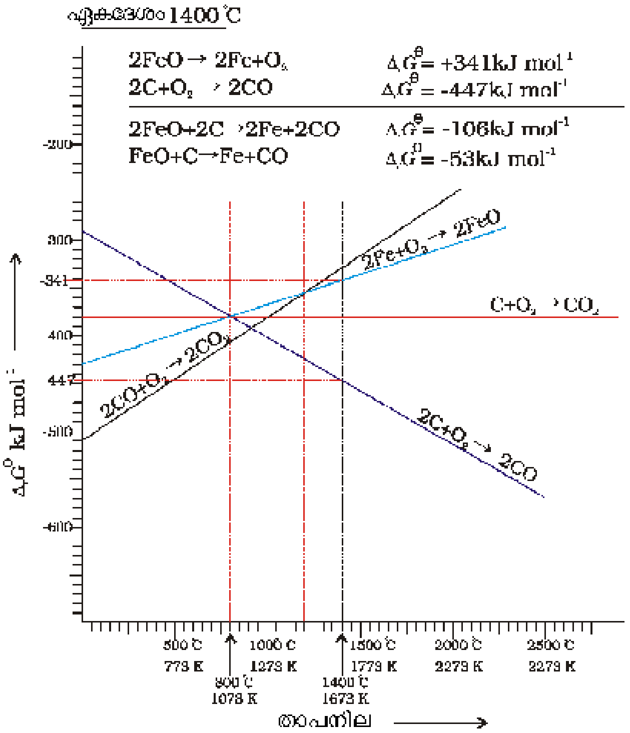
$$FeO(s) \rightarrow Fe(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad [\Delta G_{(FeO,\ Fe)}] \qquad (6.28)$$

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g) \qquad [\Delta G_{(C,\ CO)}] \qquad (6.29)$$

ഈ രണ്ട് പ്രവർത്തനങ്ങളും ഒരുമിച്ച് ചേർക്കുമ്പോൾ സമവാക്യം (6.27) ലഭിക്കുകയും ആകെ ഗിബ്സ് ഊർജമാറ്റം രണ്ട് പ്രവർത്തനങ്ങളുടെയും ഗിബ്സ് ഊർജമാറ്റത്തിന്റെ തുകയ്ക്ക് തുല്യമാകുകയും ചെയ്യും.

അതായത്, $\Delta_r G^\ominus_{(C,\ CO)} + \Delta_r G^\ominus_{(FeO,\ Fe)} = \Delta_r G^\ominus$ (6.30)

ആകെ രാസപ്രവർത്തനം സ്വാഭാവികമായി, നടക്കണമെന്നുണ്ടെങ്കിൽ സമവാക്യം 6.30 ന്റെ വലതുഭാഗം നെഗറ്റീവാകണം. $\Delta_r G^\ominus$ vs T ഗ്രാഫിൽ Fe→ FeO (ചിത്രം 6.6) പ്രവർത്തനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന രേഖ മുകളിലേക്കും C→CO മാറ്റം (C, CO) പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന രേഖ താഴേക്കുമാണുള്ളത്. 1073K (ഏകദേശം)-നു മുകളിലുള്ള താപനിലകളിൽ C,CO രേഖ Fe, FeO രേഖയ്ക്ക് താഴെവരുന്നു $[\Delta G_{(C,\ CO)} < \Delta G_{(Fe,\ FeO)}]$. അതുകൊണ്ട് 900–1500 K ഈ പരിധിയിൽ 1073 K ന് മുകളിൽ കോക്ക് FeO യെ നിരോക്സീകരിക്കുകയും അത് സ്വയം ഓക്സീകരിച്ച് CO ആകുകയും ചെയ്യും.



ചിത്രം 6.6: അയൺ, കാർബൺ എന്നിവയുടെ ഓക്സൈഡ് രൂപീകരണം ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്ന ഗിബ്സ് ഊർജ-T ഗ്രാഫ് (എല്ലിംഗ് ഹാം ഡയഗ്രം)

ആയത് ചിത്രം 6.6 ൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കാവുന്നതാണ്. ($\Delta_r G^{\ominus}$ യുടെ ഏകദേശ വിലകൾ നൽകിയിരിക്കുന്നു.) 1673K (1400°C) ൽ $2FeO \rightarrow 2Fe + O_2$ എന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta_r G^{\ominus}$ മൂല്യം +341 $kJmol^{-1}$ ആണ്. കാരണം ഇത് $Fe \rightarrow FeO$ മാറ്റത്തിനു എതിർദിശയിൽ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനമാണ്. അതുപോലെ $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ എന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta_r G^{\ominus}$ മൂല്യം -447 $kJmol^{-1}$ ആണ്. സമവാക്യം 6.27 സൂചിപ്പിക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ആകെ $\Delta_r G^{\ominus}$ മൂല്യം -53 $kJmol^{-1}$ ആണ്. ആയതിനാൽ ഈ പ്രവർത്തനം സ്വാഭാവികമായും സാധ്യമാണ്. ഇതുപോലെ താരതമ്യേന താഴ്ന്ന താപനിലകളിൽ Fe_3O_4, Fe_2O_3 എന്നിവയെ CO ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരിക്കുന്നത് ഇവയുടെ ഗ്രാഫുകളും CO, CO_2 എന്നിവയുടെ ഗ്രാഫും തമ്മിലുള്ള സംഗമബിന്ദുക്കൾ ഉപയോഗിച്ച് വിശദീകരിക്കാം.

ബ്ലാസ്റ്റ് ഫർണസിൽനിന്ന് കിട്ടുന്ന ഇരുമ്പിൽ ഏകദേശം 4% കാർബണും ചെറിയ അളവിൽ മറ്റ് ധാരാളം അപദ്രവ്യങ്ങളുമുണ്ട്. (ഉദാ: S, P, Si, Mn) ഇതിനെ **പിഗ്അയൺ** എന്നുവിളിക്കുന്നു. അതിനെ വ്യത്യസ്ത ആകൃതിയിൽ വാർത്തെടുക്കാൻ സാധിക്കും. പിഗ് അയൺ **കാസ്റ്റ് അയണിൽ** നിന്നു വ്യത്യസ്തമാണ്. പിഗ്അയണിനെ അയൺ സ്ക്രാപ്പുകളും കാർബണും ചേർത്ത് ചൂടു വായുപ്രവാഹത്തിൽ ഉരുക്കിയാണ് കാസ്റ്റ് അയൺ നിർമിക്കുന്നത്. അതിൽ കാർബണിന്റെ അളവ് അല്പം കുറവാണ് (ഏകദേശം 3%). അത് കാഠിന്യമുള്ളതും എളുപ്പത്തിൽ പൊട്ടുന്നതുമാണ്.

കൂടുതൽ നിരോക്സീകരണങ്ങൾ

റോട്ട് അയൺ അല്ലെങ്കിൽ മാലിയബിൾ അയൺ വ്യാവസായിക അയണിന്റെ ഏറ്റവും ശുദ്ധരൂപമാണ്. കാസ്റ്റ് അയണിലുള്ള മാലിന്യങ്ങളെ ഹേമറ്റൈറ്റ് പാകിയ പ്രതിപതനച്ചൂള (reverberatory furnace) യിൽ ഓക്സീകരണം നടത്തിയാണ് ഇത് നിർമിക്കുന്നത്. ഹേമറ്റൈറ്റ് കാർബണിനെ കാർബൺ മോണോക്സൈഡാക്കി ഓക്സീകരണം നടത്തുന്നു.

$$Fe_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,Fe + 3\,CO \qquad (6.31)$$

ചുണ്ണാമ്പുകല്ല് ഒരു ഫ്ളക്സായി ചേർക്കുകയും സൾഫർ, സിലിക്കൺ, ഫോസ്ഫറസ് ഇവ ഓക്സീകരണം നടന്ന് സ്ലാഗായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. റോളറിലൂടെ കടത്തിവിട്ട് ലോഹത്തെ സ്ലാഗിൽ നിന്ന് മുക്തമാക്കുന്നു.

***(b)* കുപ്രസ് ഓക്സൈഡിൽ (കോപ്പർ (I) ഓക്സൈഡ്) നിന്നുള്ള കോപ്പറിന്റെ നിഷ്കർഷണം**

$\Delta_r G^{\ominus}$ ഉം T ഉം തമ്മിലുള്ള രേഖാചിത്രത്തിൽ (ചിത്രം 6.4) Cu_2O യുടെ രേഖ വളരെ മുകളിലാണ്. അതുകൊണ്ട് കോപ്പറിന്റെ ഓക്സൈഡുകളെ കോക്കുപയോഗിച്ച് ചൂടാക്കി എളുപ്പത്തിൽ നിരോക്സീകരിക്കാം. (C, CO യുടെയും

C, CO_2 ന്റെയും രേഖകൾ ഏറ്റവും താഴെയാണ്, പ്രത്യേകിച്ചും 500 – 600K ന് ശേഷം) എന്നാൽ മിക്കവാറും അയിരുകളും സൾഫൈഡുകളാണ്. ചിലതിൽ അയണും അടങ്ങിയിട്ടുണ്ടാകാം. സൾഫൈഡ് അയിരുകളെ സ്മെൽറ്റിംഗ് അല്ലെങ്കിൽ റോസ്റ്റിങ്ങിലൂടെ ഓക്സൈഡുകളാക്കാം.

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \quad (6.32)$$

ഈ ഓക്സൈഡിനെ വളരെ എളുപ്പം കോക്കുപയോഗിച്ച് ലോഹീയ കോപ്പറാക്കി മാറ്റാം.

$$Cu_2O + C \rightarrow 2\ Cu + CO \quad (6.33)$$

സാധാരണയായി അയിരിനെ സിലിക്കയുമായി കലർത്തിയതിനുശേഷം പ്രതിപതന ചൂളയിൽ ചൂടാക്കുന്നു. ചൂളയിൽ അയൺ ഓക്സൈഡ്, അയൺ സിലിക്കേറ്റ് സ്ലാഗായും കോപ്പർ, 'കോപ്പർ മാറ്റാ'യും മാറുന്നു. ഇതിൽ Cu_2S, FeS എന്നിവ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു.

$$\underset{\text{(സ്ലാഗ്)}}{FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3} \quad (6.34)$$

സിലിക്ക പാകിയ കൺവെർട്ടറിലേക്ക് കോപ്പർമാറ്റിനെ നിക്ഷേപിക്കുന്നു. കുറച്ചു സിലിക്ക ചേർത്തതിനുശേഷം ചൂടുവായുപ്രവാഹം കടത്തിവിട്ട് അവശേഷിക്കുന്ന FeS നെ FeO ആക്കുകയും, ആയത് $FeSiO_3$ (സ്ലാഗ്) രൂപത്തിൽ നീക്കം ചെയ്യപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. Cu_2S ന്റെ ഒരു ഭാഗം Cu_2O ആകുകയും, അവ തമ്മിൽ പ്രവർത്തിച്ച് ലോഹീയകോപ്പർ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സമവാക്യങ്ങളാണ്:

$$2FeS + 3O_2 \rightarrow 2FeO + 2SO_2 \quad (6.35)$$
$$FeO + SiO_2 \rightarrow FeSiO_3 \quad (6.36)$$
$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2 \quad (6.37)$$
$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2 \quad (6.38)$$

കോപ്പർ ഖനീഭവിക്കുമ്പോൾ SO_2 പുറന്തള്ളപ്പെടുന്നതിനാൽ അതിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ കുമിളകൾ രൂപപ്പെടുന്നു. അതിനാൽ അതിനെ ബ്ലിസ്റ്റർ കോപ്പർ എന്നുവിളിക്കുന്നു.

(c) സിങ്ക് ബ്ലെൻഡിൽ നിന്ന് സിങ്കിന്റെ നിർമാണം

സിങ്ക് ഓക്സൈഡിന്റെ നിരോക്സീകരണം കോക്ക് ഉപയോഗിച്ചാണ് നടത്തുന്നത്. ഇവിടെ ആവശ്യമായ താപനില കോപ്പറിന്റേതിനെക്കാൾ ഉയർന്നതാണ്. ചൂടാക്കുന്നതിനുവേണ്ടി ഓക്സൈഡുകളെ കോക്കും ക്ലേയും ചേർത്ത് കട്ടകളാക്കി മാറ്റുന്നു.

$$ZnO + C \xrightarrow{coke, 1673K} Zn + CO \quad (6.39)$$

ലോഹത്തെ സ്വേദനം ചെയ്യുകയും വേഗത്തിൽ തണുപ്പിച്ച് ശേഖരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

63 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനം ശ്രദ്ധിക്കുക.

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr \qquad [\Delta G^{\circ} = -421\ kJ]$$

ഗിബ്സ് ഊർജമൂല്യത്തിൽ നിന്ന് താപഗതികപരമായി സാധ്യതയുള്ള പ്രക്രിയയാണിത് എന്ന് വ്യക്തമാണ്. എന്നാലിത് സാധാരണ താപനിലയിൽ സാധ്യമല്ല. അതെന്തുകൊണ്ടാണ്?

64 ചില സാഹചര്യങ്ങളിൽ Al_2O_3 യെ Mg യ്ക്ക് നിരോക്സീകരിക്കാൻ സാധിക്കും. മറ്റുചിലപ്പോൾ MgO യെ Al നും നിരോക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും. ഏതാണ് ആ സാഹചര്യങ്ങൾ?

6.5 ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിലെ വൈദ്യുതരാസ തത്വങ്ങൾ

താപഗതികത്തിലെ തത്വങ്ങൾ എങ്ങനെ പൈറോമെറ്റലർജിയിൽ (താപീയലോഹ നിഷ്കർഷണത്തിൽ) പ്രയോഗിക്കാമെന്ന് നാം കണ്ടുകഴിഞ്ഞു. ഇതേ തത്വങ്ങൾ ലായനികളിലുള്ളതോ ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലുള്ളതോ ആയ ലോഹ അയോണുകളുടെ നിരോക്സീകരണത്തിനും ഉതകുന്നതാണ്. ഇവിടെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം വഴിയോ നിരോക്സീകാരിമൂലകങ്ങൾ ചേർത്തോ ആണ് നിരോക്സീകരിക്കുന്നത്.

ഉരുകിയ ലോഹലവണത്തിന്റെ നിരോക്സീകരണത്തിനായി വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം നടത്തുന്നു. വൈദ്യുതരാസതത്വങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലുള്ള അത്തരം മാർഗങ്ങൾ താഴെപ്പറയുന്ന സമവാക്യത്തിലൂടെ മനസ്സിലാക്കാം.

$$\Delta G^{\ominus} = -nE^{\ominus}F \qquad (6.40)$$

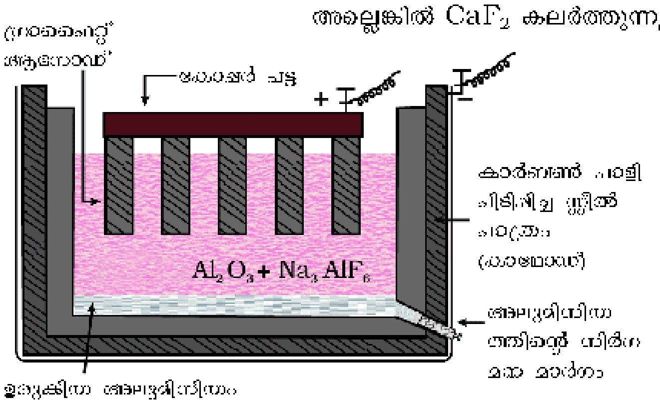
ഇവിടെ n എന്നത് ഇലക്ട്രോണുകളുടെ മോൾ എണ്ണവും $E^{\ominus}$ എന്നത് വ്യൂഹത്തിൽ രൂപീകൃതമായ റിഡോക്സ് ജോഡിയുടെ പൊട്ടൻഷ്യലുമാണ്. ക്രിയാശീലം കൂടിയ ലോഹങ്ങൾക്ക് ഉയർന്ന നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ മൂല്യങ്ങളാണുള്ളത്. അതിനാൽ നിരോക്സീകരണം പ്രയാസമേറിയതാണ്. രണ്ട് $E^{\ominus}$ വിലകൾ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം പോസിറ്റീവ് $E^{\ominus}$ ആണെങ്കിൽ സമവാക്യം 6.42, ലുള്ള $\Delta G^{\ominus}$ നെഗറ്റീവ് ആകുകയും, കുറഞ്ഞ ക്രിയാശേഷിയുള്ള ലോഹം ലായനിയിൽ നിന്ന് പുറത്തുവരുകയും കൂടിയ ക്രിയാശേഷിയുള്ള ലോഹം ലായനിയിലേക്ക് പോകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉദാ:

$$Cu^{2+}(aq) + Fe(s) \rightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq) \qquad (6.41)$$

ലളിതമായ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിൽ M^{n+} അയോണുകൾ നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോഡുകളിൽ (കാഥോഡുകൾ) നിക്ഷേപിക്കുകയും അവിടെ പറ്റിപിടിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉണ്ടായ ലോഹത്തിന്റെ ക്രിയാശീലം കണക്കിലെടുത്തുകൊണ്ട് മറ്റു മുൻകരുതൽ സ്വീകരിക്കുകയും അനുയോജ്യമായ വസ്തുക്കളെ ഇലക്ട്രോഡുകളായി ഉപയോഗിക്കുകയും വേണം. ചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ ഫ്ളക്സ് ചേർത്ത് ഉരുകിയ വസ്തുവിന്റെ ചാലകത കൂട്ടാറുണ്ട്.

അലൂമിനിയം

അലുമിനിയത്തിന്റെ ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിൽ, ശുദ്ധീകരിച്ച Al_2O_3 യുമായി Na_3AlF_6 അല്ലെങ്കിൽ CaF_2 കലർത്തുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി മിശ്രിതത്തിന്റെ ദ്രവണാങ്കം കുറയുകയും ചാലകത കൈവരുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ ഉരുകിയ മിശ്രിതത്തെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം നടത്തുന്നു. ഉരുക്ക് പാത്രത്തിൽ പിടിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന കാർബൺ പാളി കാഥോഡ് ആയും ഗ്രാഫൈറ്റ് ആനോഡായും പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ആകമാന രാസപ്രവർത്തനം ഇങ്ങനെ എഴുതാം.



ചിത്രം 6.7: അലൂമിനിയം നിഷ്കർഷണത്തിനുള്ള വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണസെൽ

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2 \qquad (6.42)$$

ഈ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണപ്രക്രിയയെ **ഹാൾ-ഹെറൗൾട്ട് പ്രക്രിയ** (Hall-Heroult process) എന്നുപറയുന്നു. കാർബൺ ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഉപയോഗിച്ച് വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണസെല്ലിൽ ഉരുകിയ പദാർഥത്തെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാക്കുന്നു. ആനോഡിൽ സ്വതന്ത്രമാക്കപ്പെടുന്ന ഓക്സിജൻ ആനോഡിലെ കാർബണുമായി പ്രവർത്തിച്ച് CO യും CO_2 ഉം ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ രീതിയിൽ ഓരോ കിലോഗ്രാം അലുമിനിയം ഉണ്ടാകുമ്പോഴും ഏകദേശം 0.5 കിലോഗ്രാം കാർബൺ ആനോഡ് ജ്വലനവിധേയമാകുന്നു. വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണപ്രവർത്തനങ്ങൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$\text{കാഥോഡ് : } Al^{3+}(\text{ഉരുകിയത്}) + 3e^- \rightarrow Al(l) \qquad (6.43)$$

$$\text{ആനോഡ് : } C(s) + O^{2-}(\text{ഉരുകിയത്}) \rightarrow CO(g) + 2e^- \qquad (6.44)$$

$$C(s) + 2O^{2-}(\text{ഉരുകിയത്}) \rightarrow CO_2(g) + 4e^- \qquad (6.45)$$

കുറഞ്ഞനിലവാരമുള്ളതും പാഴായതുമായ അയിരുകളിൽ നിന്ന് കോപ്പറിന്റെ നിർമാണം

കുറഞ്ഞനിലവാരമുള്ള അയിരുകളിൽ നിന്ന് ഹൈഡ്രോമെറ്റലർജി വഴി കോപ്പർ നിർമിക്കാം. ആസിഡോ അല്ലെങ്കിൽ ബാക്ടീരിയയോ ഉപയോഗിച്ച് ഇതിനെ ലീച്ച് ചെയ്തെടുക്കാം. Cu^{2+} അടങ്ങിയ ലായനിയെ സ്ക്രാപ്പ് അയൺ കഷണങ്ങൾ അല്ലെങ്കിൽ H_2 ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു. (സമവാക്യങ്ങൾ 6.40; 6.46).

$$Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \rightarrow Cu(s) + 2H^+(aq) \quad (6.46)$$

ഉദാ : 6.4

ഒരു പ്രദേശത്ത് കുറഞ്ഞ നിലവാരമുള്ള കോപ്പർ അയിരുകളും പാഴായ സിങ്ക്, അയൺ എന്നിവയും ലഭ്യമാണ്. ലീച്ച് ചെയ്ത കോപ്പറിന്റെ അയിരിനെ നിരോക്സീകരണം നടത്താൻ ഈ രണ്ട് ലോഹങ്ങളിൽ ഏതാണ് കൂടുതൽ അനുയോജ്യം? എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

വൈദ്യുതരാസശ്രേണിയിൽ ഇരുമ്പിന് മുകളിലാണ് സിങ്ക് (കൂടുതൽ ക്രിയാശേഷിയുള്ള ലോഹം സിങ്കാണ്). നിരോക്സീകരണം വേഗത്തിൽ നടക്കുന്നത് സിങ്ക് ഉപയോഗിക്കുമ്പോഴാണ്. പക്ഷേ സിങ്ക് അയണിനേക്കാൾ കൂടുതൽ വിലയുള്ള ലോഹമായതിനാൽ ഇരുമ്പ് ഉപയോഗിക്കുന്നതാണ് കൂടുതൽ പ്രയോജനപ്രദവും ആശാസ്യവും.

6.6 ഓക്സീകരണം–നിരോക്സീകരണം

ചില നിഷ്കർഷണങ്ങൾ, പ്രത്യേകിച്ചും ചില അലോഹങ്ങളുടെ നിർമാണം നിരോക്സീകരണത്തിന് പുറമെ ഓക്സീകരണം കൂടി അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ളതാണ്. ഓക്സീകരണം അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള നിർമാണത്തിന് ഏറ്റവും സാധാരണ ഉദാഹരണം ഉപ്പ് ലായനിയിൽ നിന്നുള്ള (brine) ക്ലോറിന്റെ വേർതിരിക്കലാണ് (ക്ലോറിൻ കടൽജലത്തിലെ ഉപ്പിൽ സമൃദ്ധമായി അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു).

$$2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2OH^-(aq) + H_2(g) + Cl_2(g) \quad (6.47)$$

ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ $\Delta G^\ominus$ മൂല്യം + 422 kJ ആണ്. അതിനെ $E^\ominus$ മൂല്യമാക്കി മാറ്റുമ്പോൾ ($\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F$ ഉപയോഗിച്ച്), $E^\ominus = -2.2$ V. എന്ന് ലഭിക്കും. സ്വാഭാവികമായി ഇതിനുവേണ്ടി 2.2 V നേക്കാൾ കൂടുതലായ ഒരു ബാഹ്യ emf ആവശ്യമുണ്ട്. എന്നാൽ ഈ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിനെ തടസ്സപ്പെടുത്തുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളെ തരണം ചെയ്യാൻ അധിക പൊട്ടൻഷ്യൽ ആവശ്യമാണ്. അങ്ങനെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിൽകൂടി Cl_2 ലഭിക്കുമ്പോൾ H_2 ഉം ജലീയ NaOH ഉം ഉപോല്പന്നങ്ങളായി ലഭിക്കുന്നു. ഉരുകിയ NaCl ന്റെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണവും ഇതുപോലെ നടത്താം. ഇവിടെ Na ലോഹം ലഭിക്കുന്നു. പക്ഷെ NaOH ലഭിക്കുന്നില്ല.

മുൻപ് പഠിച്ചത് പോലെ ഗോൾഡ്, സിൽവർ തുടങ്ങിയവയുടെ നിർമാണത്തിൽ ലോഹത്തെ CN ഉപയോഗിച്ച് ലീച്ചിംഗിന് വിധേയമാക്കുന്നു. ഇതും ഒരു ഓക്സീകരണ പ്രവർത്തനമാണ് ($Ag \rightarrow Ag^+$ അല്ലെങ്കിൽ $Au \rightarrow Au^+$). പിന്നീട് ലോഹത്തെ ആദേശ പ്രവർത്തനത്തിൽക്കൂടി തിരിച്ചെടുക്കാം.

$$4Au(s) + 8CN^-(aq) + 2H_2O(aq) + O_2(g) \rightarrow 4[Au(CN)_2]^-(aq) + 4OH^-(aq) \quad (6.48)$$

$$2[Au(CN)_2]^-(aq) + Zn(s) \rightarrow 2Au(s) + [Zn(CN)_4]^{2-}(aq) \quad (6.49)$$

ഈ പ്രവർത്തനത്തിൽ സിങ്ക് നിരോക്സീകാരിയായി വർത്തിക്കുന്നു.

6.7 ശുദ്ധീകരണം (Refining)

ഏതു രീതിയിൽക്കൂടി നിർമിച്ച ലോഹവും സാധാരണയായി ചില അപദ്രവ്യങ്ങളാൽ മലിനമായിരിക്കും. കൂടുതൽ ശുദ്ധമായ ലോഹങ്ങൾ ലഭിക്കാൻ, ലോഹത്തിന്റേയും അപദ്രവ്യങ്ങളുടേയും സ്വഭാവങ്ങളിലുള്ള വ്യത്യസ്തത കണക്കിലെടുത്ത് വിവിധ സങ്കേതങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. അവയിൽ ചിലത് ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

(a) സ്വേദനം (distillation)

(b) ഉരുക്കി വേർതിരിക്കൽ (liquation)

(c) വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ശുദ്ധീകരണം (electrolytic refining)

(d) മേഖലാസംസ്കരണം (zone refining)

(e) ബാഷ്പതലസംസ്കരണം (vapour phase refining)

(f) വർണലേഖനരീതികൾ (chromatographic methods)

ഇവ വിശദമായി താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

***(a)* സ്വേദനം (distillation)**

താഴ്ന്ന തിളനിലയുള്ള ലോഹങ്ങളായ, സിങ്ക്, മെർക്കുറി തുടങ്ങിയവയ്ക്കാണ് ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഇവിടെ അശുദ്ധലോഹത്തെ ഒരു റിട്ടോർട്ടിൽ വച്ച് ചൂടാക്കുമ്പോൾ ശുദ്ധലോഹം മാത്രം ബാഷ്പീകരിക്കുന്നു. ഈ ബാഷ്പം ഘനീഭവിപ്പിക്കുമ്പോൾ ശുദ്ധമായ ലോഹം ലഭിക്കുന്നു.

***(b)* ഉരുക്കിവേർതിരിക്കൽ (liquation)**

ഇവിടെ താഴ്ന്ന ദ്രവണാങ്കമുള്ള Sn, Pb തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളെ ഫർണസിന്റെ ചരിഞ്ഞ പ്രതലത്തിൽ വെച്ച് ചൂടാക്കുമ്പോൾ ശുദ്ധലോഹം അപദ്രവ്യങ്ങളിൽ നിന്ന് വേർതിരിഞ്ഞ് ഉരുകി താഴേക്കുവരുന്നു.

***(c)* വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ശുദ്ധീകരണം (electrolytic refining)**

ഈ രീതിയിൽ അശുദ്ധലോഹത്തെ ആനോഡായും ശുദ്ധ ലോഹത്തിന്റെ കനം കുറഞ്ഞ കഷണത്തെ കാഥോഡായും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇവയെ ഇതേ ലോഹത്തിന്റെ അനുയോജ്യമായ ലവണ ലായനിയടങ്ങിയ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ പാത്രത്തിൽ താഴ്ത്തി വയ്ക്കുന്നു. കൂടിയ ബേസികലോഹം ലായനിയിൽ അവശേഷിക്കുകയും കുറഞ്ഞ ബേസികലോഹം ആനോഡ് മഡിലേക്ക് ചേരുകയും ചെയ്യുന്നു. മുൻപ് പഠിച്ചതുപോലെ ഈ പ്രക്രിയയെയും ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ, ഓവർ പൊട്ടൻഷ്യൽ, ഗിബ്സ് ഊർജം തുടങ്ങിയ ആശയങ്ങളിൽക്കൂടി വിശദീകരിക്കാം. ഇവിടെ നടക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളാണ്:

ആനോഡ്: $M \rightarrow M^{n+} + ne$

കാഥോഡ്: $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$ (6.50)

ഉദാഹരണം:- കോപ്പറിന്റെ ശുദ്ധീകരണം

ഇവിടെ അശുദ്ധ കോപ്പറിനെ ആനോഡായും ശുദ്ധകോപ്പർ കഷണത്തെ കാഥോഡായും കോപ്പർ സൾഫേറ്റിന്റെ അസിഡിക് ലായനിയെ ഇലക്ട്രോലൈറ്റായും ഉപയോഗിക്കുന്നു. വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിന്റെ ഫലമായി ആനോഡിൽ നിന്ന് കാഥോഡിലേക്ക് ശുദ്ധകോപ്പർ മാറ്റപ്പെടുന്നു.

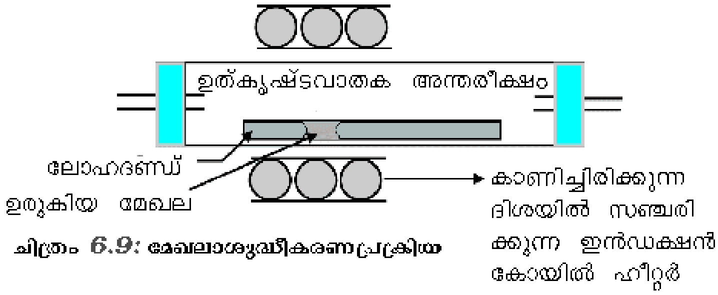
ആനോഡ്: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^{-}$

കാഥോഡ്: $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ (6.51)

ബ്ലിസ്റ്റർകോപ്പറിൽ നിന്നുള്ള മാലിന്യങ്ങൾ ആനോഡ്മഡിലേക്ക് നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതിൽ ആന്റിമണി, സെലീനിയം, ടെലൂറിയം, സിൽവർ, ഗോൾഡ്, പ്ലാറ്റിനം എന്നീ മൂലകങ്ങൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ഈ മൂലകങ്ങളുടെ വേർതിരിച്ചെടുക്കൽ ശുദ്ധീകരണ പ്രക്രിയയെ ലാഭകരമാക്കും. സിങ്കിനെയും ഈ രീതിയിൽ ശുദ്ധീകരിക്കാം.

***(d)* മേഖലാശുദ്ധീകരണം (zone refining)**

അപദ്രവ്യങ്ങൾക്ക് ലോഹത്തിന്റെ ഖരാവസ്ഥയിലുള്ളതിനേക്കാൾ ലേയത്വം കൂടുതൽ ഉരുകിയ അവസ്ഥയിലാണ് എന്ന തത്വത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയിട്ടുള്ളതാണ് ഈ മാർഗം. ചലിക്കുന്ന ഒരു ഹീറ്റർ അശുദ്ധലോഹദണ്ഡിന്റെ ഒരറ്റത്ത് ഘടിപ്പിക്കുന്നു (ചിത്രം 6.9). ഉരുകിയഭാഗം ഹീറ്ററിനൊപ്പം മുന്നോട്ട് ചലിക്കുന്നു. ഹീറ്റർ



ചിത്രം *6.9:* മേഖലാശുദ്ധീകരണപ്രക്രിയ

മുന്നോട്ട് പോകുന്നതിനനുസരിച്ച്, ശുദ്ധലോഹം ഉരുകിയ അവസറയിൽ നിന്ന് ക്രിസ്റ്റലീകരിക്കപ്പെടുകയും അപദ്രവ്യങ്ങൾ തൊട്ടടുത്ത ഉരുകിയ മേഖലയിലേക്ക് കടക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഹീറ്റർ ഇതേ ദിശയിൽ തന്നെ ചലിപ്പിച്ചുകൊണ്ട് ഈ പ്രക്രിയ ആവർത്തിക്കുക. ഒരറ്റത്ത് മാലിന്യങ്ങൾ കേന്ദ്രീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ആ അറ്റം മുറിച്ചുമാറ്റുക. അർധചാലകങ്ങളും ഉയർന്ന ശുദ്ധതയുള്ള ലോഹങ്ങളും നിർമിക്കാൻ ഈ രീതി വളരെ പ്രയോജനപ്രദമാണ്. ഉദാ: ജെർമേനിയം, സിലിക്കൺ, ബോറോൺ, ഗാലിയം, ഇൻഡിയം.

(e) ബാഷ്പതല ശുദ്ധീകരണം *(vapour phase refining)*

ഈ രീതിയിൽ, ലോഹത്തെ ഒരു ബാഷ്പശീലമുള്ള സംയുക്തമായി മാറ്റുകയും മറ്റൊരിടത്ത് ശേഖരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അതിനെ പിന്നീട് വിഘടിപ്പിച്ച് ശുദ്ധലോഹമാക്കി മാറ്റുന്നു. ഈ പ്രക്രിയയ്ക്ക് അവശ്യം വേണ്ടവ;

(i) ലഭ്യമായ ഒരു അഭികർമകവുമായി ചേർന്ന് ലോഹം ഒരു ബാഷ്പശീലമുള്ള സംയുക്തം രൂപീകരിക്കണം.

(ii) ഈ സംയുക്തം, ലോഹത്തെ വേഗത്തിൽ വീണ്ടെടുക്കുന്നതരത്തിൽ വിഘടിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്നതായിരിക്കണം.

താഴെപ്പറയുന്ന ഉദാഹരണങ്ങൾ ഈ രീതി വിശദീകരിക്കും.

നിക്കലിന്റെ ശുദ്ധീകരണത്തിനുള്ള മോണ്ട് പ്രക്രിയ ***(Mond process)***

ഈ പ്രക്രിയയിൽ നിക്കലിനെ കാർബൺ മോണോക്സൈഡിന്റെ പ്രവാഹത്തിൽ ചൂടാക്കി ബാഷ്പശീലമുള്ള നിക്കൽ ടെട്രാ കാർബണൈലായി രൂപപ്പെടുത്തുന്നു.

$$Ni + 4CO \xrightarrow{330-350\ K} Ni(CO)_4 \quad (6.52)$$

കാർബണൈലിനെ ഉയർന്ന താപനിലയിൽ ശുദ്ധലോഹമായി വിഘടിപ്പിക്കുന്നു.

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{450-470\ K} Ni + 4CO \quad (6.53)$$

സിർക്കോണിയം, ടൈറ്റാനിയം തുടങ്ങിയവയുടെ വാൻ ആർക്കൽ രീതിയിലുള്ള ശുദ്ധീകരണം ***(Van Arkel method)***: Zr, Ti തുടങ്ങിയ ചില ലോഹങ്ങളിലുള്ള അപദ്രവ്യങ്ങളായ ഓക്സിജനെയും നൈട്രജനേയും നീക്കം ചെയ്യാൻ ഫലപ്രദമാണ്. അശുദ്ധലോഹത്തെ അയോഡിനുമായി വായു നീക്കം ചെയ്ത പാത്രത്തിനുള്ളിൽ ചൂടാക്കുന്നു. ലോഹഅയോഡൈഡ് സഹസംയോജകസ്വഭാവമുള്ളതിനാൽ ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

$$Zr + 2I_2 \rightarrow ZrI_4 \quad (6.54)$$

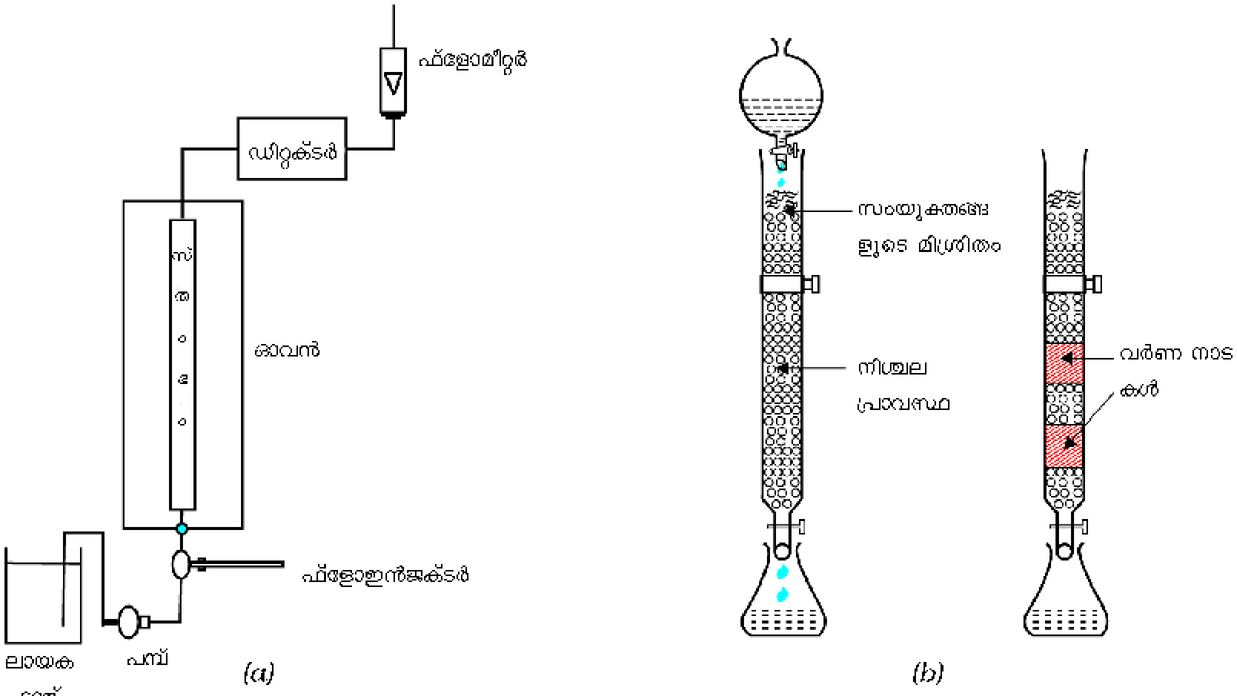
വൈദ്യുതി ഉപയോഗിച്ച് 1800K ൽ ചൂടാക്കിയ ടങ്സ്റ്റൺ ഫിലമെന്റിൽ ലോഹഅയഡൈഡ് വിഘടിക്കുന്നു. അങ്ങനെ ശുദ്ധലോഹം ഫിലമെന്റിൽ നിക്ഷേപിക്കപ്പെടുന്നു.

$$ZrI_4 \rightarrow Zr + 2I_2 \quad (6.55)$$

(f) വർണലേഖനരീതികൾ *(chromatographic methods)*

ഒരു മിശ്രിതത്തിലെ വ്യത്യസ്ത ഘടകങ്ങൾ ഒരു അധിശോഷകത്തിൽ വ്യത്യസ്തമായി അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമെന്ന തത്വമാണ് ഇതിന്റെ അടിസ്ഥാനം. മിശ്രിതത്തെ അധിശോഷകത്തിൽക്കൂടി ചലിക്കുന്ന ദ്രാവക/വാതക മാധ്യമത്തിൽ ലയിപ്പിക്കുന്നു. കോളത്തിൽ വ്യത്യസ്ത ഭാഗങ്ങളിലായി വ്യത്യസ്ത ഘടകങ്ങൾ അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെടും. പിന്നീട് അധിശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട ഘടകങ്ങളെ അനുയോജ്യ

ലായകങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് നീക്കുകയും (എല്യൂഷൻ) ചെയ്യുന്നു. ചലനമാധ്യമത്തിന്റെയും അധിശോഷക പദാർഥത്തിന്റെയും ഭൗതികാവസ്ഥയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലും, അതുപോലെതന്നെ ചലനമാധ്യമം കടന്നുപോകുന്ന പ്രക്രിയയെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുമാണ് വർണലേഖനരീതിക്ക് ആ പേര്* നൽകിയിരിക്കുന്നത്. ഇങ്ങനെയുള്ള ഒരു രീതിയിൽ ഒരു ഗ്ലാസ് ട്യൂബിനുള്ളിൽ തയ്യാറാക്കിയിരിക്കുന്ന Al_2O_3 യുടെ സ്തംഭം (column) നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയായും ഘടകങ്ങളുടെ ദ്രാവകരൂപത്തിലുള്ള ലായനി ചലനപ്രാവസ്ഥയായും വർത്തിക്കുന്നു. ഇത് സ്തംഭവർണലേഖനത്തിന് (column chromatography) ഉദാഹരണമാണ്. സൂക്ഷ്മമായ അളവിൽ ലഭ്യമാകുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ ശുദ്ധീകരണത്തിനും, (ശുദ്ധീകരിക്കേണ്ട മൂലകത്തിൽ നിന്ന് അപദ്രവ്യങ്ങളുടെ രാസഗുണങ്ങൾ വളരെ വ്യത്യസ്തമല്ലെങ്കിലും) ഈ രീതി പ്രയോജനപ്പെടുത്താവുന്നതാണ്. വർണലേഖന സാങ്കേതങ്ങൾ വ്യത്യസ്തതരത്തിലുണ്ട്. പേപ്പർ വർണലേഖനം, സ്തംഭ വർണലേഖനം, വാതകവർണലേഖനം മുതലായവ ഇവയിൽ ചിലതാണ്. സ്തംഭ വർണലേഖനത്തിൽ പിന്തുടരുന്ന മാർഗങ്ങൾ ചിത്രം 6.8 ൽ തന്നിരിക്കുന്നു.



വ്യാവസായിക രീതി — പരീക്ഷണശാലാരീതി

ചിത്രം 6.10: സ്തംഭവർണലേഖനത്തിന്റെ ചിത്രീകരണം

* മറ്റൊരു രീതിയിൽ ചിന്തിച്ചാൽ വർണലേഖനരീതിയിൽ പൊതുവായി ഒരു നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയും ചലനപ്രാവസ്ഥയുമുണ്ട്. സാമ്പിളിനെ/സത്തിനെ ഒരു ചലനപ്രാവസ്ഥയിൽ ലയിപ്പിക്കുന്നു. ചലനപ്രാവസ്ഥ ഒരു വാതകമോ, ഒരു ദ്രാവകമോ അല്ലെങ്കിൽ അതിക്രാന്തികദ്രവമോ *(super critical fluid)* ആകാം. നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥ ചലനരഹിതവും പരസ്പരം കുടിക്കലരാത്തതും ആയിരിക്കും (മുകളിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഉദാഹരണത്തിലെ Al_2O_3 കോളം പോലെ) അതിനുശേഷം ചലനപ്രാവസ്ഥയെ നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയിലൂടെ കടന്നുപോകാൻ അനുവദിക്കുന്നു. ചലനപ്രാവസ്ഥയും നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയും തെരഞ്ഞെടുക്കേണ്ടത് സാമ്പിളിലെ ഘടകങ്ങൾക്ക് രണ്ട് പ്രാവസ്ഥയിലും ഉള്ള വ്യത്യസ്ത ലേയത്വത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ്. നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയിൽ നന്നായി ലയിക്കാത്തതും ചലന പ്രാവസ്ഥയിൽ വളരെ ലയിക്കുന്നതുമായ ഒരു ഘടകത്തേക്കാൾ നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയിൽ നന്നായി ലയിക്കുന്നഘടകം അതിലൂടെ കടന്നുപോകാൻ കൂടുതൽ സമയമെടുക്കുന്നു, അതിനാൽ നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയിലൂടെ കടന്നുപോകുമ്പോൾ സാമ്പിളിലെ ഘടകങ്ങൾ വേർതിരിക്കപ്പെടുന്നു. രണ്ട് പ്രാവസ്ഥകളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലും സാംപിൾ ഇവയിലേക്ക് കടത്തിവിടുന്ന രീതിയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലും വർണലേഖന സങ്കേതങ്ങൾക്ക് വ്യത്യസ്ത നാമങ്ങൾ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ഈ രീതികൾ വിശദമായി *XI* -ാം ക്ലാസിലെ യൂണിറ്റ് 12 ൽ (12.8.5) പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

6.8 അലുമിനിയം, കോപ്പർ, സിങ്ക്, അയൺ എന്നിവയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

അലുമിനിയത്തിന്റെ നേർത്ത ലോഹപാളികൾ ചോക്കളേറ്റ് പൊതിയുവാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. അതിന്റെ സൂക്ഷ്മധൂളി പെയിന്റ്, വാർണീഷ് എന്നിവയുടെ നിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നു. അലുമിനിയം ക്രിയാശേഷികൂടിയ ലോഹമായതിനാൽ ക്രോമിയം, മാംഗനീസ് തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളെ അവയുടെ ഓക്സൈഡുകളിൽ നിന്ന് വേർതിരിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. അലുമിനിയം വയറുകൾ വൈദ്യുതചാലകങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഭാരം കുറവായതിനാൽ അലുമിനിയം ലോഹസങ്കരങ്ങൾ വളരെ ഉപയോഗപ്രദമാണ്.

കോപ്പർ, വൈദ്യുതചാലകങ്ങൾ വയറുകൾ ഉണ്ടാക്കുവാനും, ജലം, നീരാവി തുടങ്ങിയവ വഹിക്കുന്ന പൈപ്പുകളുണ്ടാക്കുവാനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഈ ലോഹത്തേക്കാൾ കാഠിന്യമുള്ള ലോഹസങ്കരങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുവാനും ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഉദാ: പിച്ചള (brass) (സിങ്കുമായി), വെങ്കലം (bronze) (ടിന്നുമായി), കോയിനേജ് ലോഹസങ്കരം (നിക്കലുമായി).

അയണിനെ ഗാൽവനൈസ് ചെയ്യാൻ സിങ്ക് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ബാറ്ററികളിലും ധാരാളം അളവിൽ ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ലോഹസങ്കരങ്ങളിലെ ഘടകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഉദാ: പിച്ചള (Cu 60%, Zn 40%) ജർമ്മൻ സിൽവർ (Cu 25-30%, Zn 25-30%, Ni 40-50%). ചായങ്ങളുടേയും പെയിന്റുകളുടേയും വ്യാവസായികനിർമാണത്തിനുള്ള നിരോക്സീകാരിയായി സിങ്ക്പൊടി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

കാസ്റ്റ്അയൺ, അയണിന്റെ പ്രധാനരൂപമാണ്. അത് സ്റ്റൗവുകൾ, റെയിൽവേസ്ലീപ്പറുകൾ, ഗട്ടർ പൈപ്പുകൾ, കളിപ്പാട്ടങ്ങൾ മുതലായവ നിർമിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇത് റോട്ട് അയണിന്റേയും സ്റ്റീലിന്റേയും വ്യാവസായികനിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നു. **റോട്ട് അയൺ** നങ്കൂരങ്ങൾ, വയറുകൾ, ബോൾട്ടുകൾ, ചങ്ങലകൾ, കൃഷിയാവശ്യത്തിനുള്ള ഉപകരണങ്ങൾ എന്നിവ ഉണ്ടാക്കുവാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. സ്റ്റീലിനു നിരവധി ഉപയോഗങ്ങളുണ്ട്. ഇതിലേക്ക് മറ്റ് ലോഹങ്ങൾ ചേർക്കുമ്പോൾ അലോയ് സ്റ്റീലുകൾ ലഭിക്കുന്നു. നിക്കൽസ്റ്റീൽ കേബിളുകൾ, വാഹനങ്ങൾ, വിമാനങ്ങളുടെ ഭാഗങ്ങൾ, പെൻഡുലം, അളക്കുന്ന ടേപ്പുകൾ എന്നിവയുണ്ടാക്കാനും, ക്രോംസ്റ്റീൽ, മുറിക്കാനുള്ള ഉപകരണങ്ങൾ, പൊടിക്കാനുള്ള യന്ത്രങ്ങൾ എന്നിവ ഉണ്ടാക്കുവാനും, സ്റ്റെയിൻലസ്സ്റ്റീൽ സൈക്കിളുകൾ, വാഹനങ്ങൾ, പാത്രങ്ങൾ, പേനകൾ ഇവ നിർമിക്കാനും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

സംഗ്രഹം

വ്യാവസായിക വിപ്ലവാനന്തരം ലോഹനിഷ്ക്കർഷണത്തിന് ക്രമാതീതമായ വികാസമാണുണ്ടായതെങ്കിലും നിരവധി ആധുനിക ലോഹനിഷ്കർഷണ ആശയങ്ങളുടെ വേരുകൾ വ്യാവസായിക വിപ്ലവത്തിനും വളരെയധികം മുൻപേ നിലനിന്നിരുന്ന പുരാതന പ്രയോഗവിദ്യകളിൽ കാണാൻ കഴിയും. 7000 വർഷങ്ങൾക്കുമുൻപേ തുടങ്ങുന്ന മഹത്തായ പാരമ്പര്യം ഇന്ത്യക്ക് ലോഹനിഷ്കർഷണ നൈപുണികളിലുണ്ട്. ലോഹനിഷ്ക്കർഷണ ചരിത്രത്തിൽ ഇടംപിടിക്കുന്ന തരത്തിലുള്ള മഹത്തായ സംഭാവനകൾ പുരാതന ഇന്ത്യൻ ലോഹനിഷ്കർഷകർ നൽകിയിട്ടുണ്ട്. സിങ്ക്, വർധിതകാർബൺ-ഉരുക്ക് എന്നിവയിൽ പുരാതന ഇന്ത്യാക്കാർ നൽകിയ സംഭാവനകൾ ആധുനിക ലോഹനിഷ്കർഷണ വികാസങ്ങൾക്ക് അടിത്തറ പാകുകയും വ്യാവസായിക വിപ്ലവത്തിലേക്ക് നയിക്കുന്ന തരത്തിൽ നിഷ്കർഷണ വിദ്യകളുടെ പഠനത്തെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുകയും ചെയ്തു.

ലോഹങ്ങൾ വ്യത്യസ്ത ഉപയോഗങ്ങൾക്കായി നമുക്കാവശ്യമുണ്ട്. ഇതിനായി ഇവ അടങ്ങിയതും, വ്യാവസായികമായി എളുപ്പത്തിൽ വേർതിരിയ്ക്കാൻ കഴിയുന്നതുമായ ധാതുക്കളിൽ നിന്ന് ഇവയെ വേർതിരിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഈ ധാതുക്കളെ അയിരെന്ന് വിളിക്കുന്നു. ലോഹങ്ങളുടെ അയിരുകളിൽ ധാരാളം അപദ്രവ്യങ്ങളും അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. സാന്ദ്രീകരണം വഴി നമുക്ക് ഈ അപദ്രവ്യങ്ങളെ ഒരു പരിധിവരെ നീക്കം ചെയ്യാം. സാന്ദ്രീകരിച്ച അയിരിൽനിന്ന് രാസപ്രക്രിയയിലൂടെ ലോഹം ലഭ്യമാകുന്നു. സാധാരണയായി ലോഹസംയുക്തങ്ങളെ (ഉദാ: ഓക്സൈഡുകൾ, സൾഫൈഡുകൾ) നിരോക്സീകരണം നടത്തി ലോഹമാക്കി മാറ്റുന്നു. നിരോക്സീകാരികളായി, കാർബൺ, CO, ചില ലോഹങ്ങൾ എന്നിവ ഉപയോഗി

ക്കുന്നു. ഈ നിരോക്സീകരണപ്രക്രിയകളിൽ താപഗതിക-വൈദ്യുതരാസതത്വങ്ങൾക്ക് പ്രത്യേക പരിഗണന നൽകിയിരിക്കുന്നു. ലോഹ ഓക്സൈഡ് നിരോക്സീകാരിയുമായി പ്രവർത്തിക്കുകയും, ഓക്സൈഡ് ലോഹമായി നിരോക്സീകരിക്കപ്പെടുകയും, നിരോക്സീകാരി ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ രണ്ട് പ്രവർത്തനങ്ങളുടേയും പരിണത ഗിബ്സ് ഊർജമാറ്റം നെഗറ്റീവാണ്. അത് താപനില കൂടുന്തോറും കൂടുതൽ നെഗറ്റീവിലേക്ക് പോകുന്നു. ഖരാവസ്ഥയിൽ നിന്നു ദ്രാവകത്തിലേക്കോ വാതകത്തിലേക്കോ ഉള്ള മാറ്റവും വാതകാവസ്ഥാരൂപീകരണവും മൊത്തം വ്യൂഹത്തിന്റെ ഗിബ്സ് ഊർജത്തെ നെഗറ്റീവിലേക്ക് നയിക്കുന്നു. വിവിധ താപനിലകളിലെ ഇത്തരം ഓക്സീകരണ നിരോക്സീകരണ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ ΔG^0 യും T യും തമ്മിലുള്ള രേഖാചിത്രം (എല്ലിങ്ഹാം രേഖാചിത്രം) ഈ ആശയം വ്യക്തമാക്കുന്നു. ലോഹങ്ങളുടെ (ഉദാ: Al. Ag. Au) വീണ്ടെടുക്കലിൽ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ തത്വം ഉപയോഗപ്പെടുത്താം. ഇവിടെ രണ്ട് റിഡോക്സ് ജോടികൾ ഉൾപ്പെടുന്ന സെൽപൊട്ടൻഷ്യൽ തുക +ve ആകുകയും അതിന്റെ ഫലമായി ഗിബ്സ് ഊർജം നെഗറ്റീവാകുകയും ചെയ്യുന്നു. സാധാരണ രീതിയിൽ കിട്ടുന്ന ലോഹങ്ങളിൽ ചെറിയ അളവിൽ അപദ്രവ്യങ്ങൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ശുദ്ധലോഹങ്ങൾ കിട്ടുന്നതിനായി വീണ്ടും ശുദ്ധീകരിക്കേണ്ടതുണ്ട്. ശുദ്ധീകരണരീതികൾ ലോഹത്തിന്റെയും അപദ്രവ്യങ്ങളുടെയും ഗുണത്തിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. സാധാരണയായി അലുമിനിയത്തിന്റെ വേർതിരിക്കൽ നടത്തുന്നത്, ബോക്സൈറ്റ് അയിരിനെ NaOH ഉപയോഗിച്ച് ലീച്ചിംഗ് നടത്തിയാണ്. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന സോഡിയം അലുമിനേറ്റിനെ വേർതിരിക്കുകയും, നിർവീര്യമാക്കി ജലസംയോജിത ഓക്സൈഡാക്കി മാറ്റുകയും ചെയ്യുന്നു. അതിനുശേഷം ക്രയോലൈറ്റിനെ ഫ്ളക്സായി ഉപയോഗിച്ച് വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം നടത്തുന്നു. ബ്ലാസ്റ്റ് ചൂളയിൽ ഓക്സൈഡിനെ നിരോക്സീകരണം നടത്തി അയൺ നിർമിക്കുന്നു. പ്രതിപതന ചൂളയിൽ സ്മെൽറ്റിങ്ങും ചൂടാക്കലും നടത്തി കോപ്പർ നിർമിക്കുന്നു. സിങ്ക് ഓക്സൈഡിൽ നിന്ന് കോക്ക് ഉപയോഗിച്ച് സിങ്ക് നിർമിക്കുന്നു. ലോഹത്തിന്റെ ശുദ്ധീകരണരീതിയിൽ നിരവധി മാർഗങ്ങൾ അവലംബിക്കപ്പെടുന്നു. ലോഹങ്ങൾ പൊതുവെ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നതിനാൽ പലതരം വ്യവസായങ്ങളുടെ പുരോഗതിയിൽ നിർണായക പങ്ക് വഹിക്കുന്നു.

ചില ലോഹങ്ങളുടെ ലഭ്യത, നിഷ്കർഷണം എന്നിവ ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള പട്ടികയിൽ സംഗ്രഹിച്ചു നൽകിയിരിക്കുന്നു.

ലോഹം	അയിരുകൾ	നിർമാണരീതി	നിർമാണ സാഹചര്യങ്ങൾ
അലുമിനിയം	1. ബോക്സൈറ്റ്, $Al_2O_3 . x H_2O$ 2. ക്രയോലൈറ്റ് Na_3AlF_6	ഉരുകിയ Na_3AlF_6 ൽ ലയിപ്പിച്ച Al_2O_3 യുടെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം	വേർതിരിക്കലിന് വൈദ്യുതിയുടെ നല്ല ഉറവിടം ആവശ്യമാണ്.
അയൺ	1. ഹേമറ്റൈറ്റ്, Fe_2O_3 2. മാഗ്നറ്റൈറ്റ്, Fe_3O_4	ബ്ലാസ്റ്റ് ചൂളയിൽ ഓക്സൈഡിനെ CO യും C യും ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരണം.	2170 K ന് അടുത്തുള്ള താപനില ആവശ്യമാണ്.
കോപ്പർ	1. കോപ്പർ പൈറൈറ്റിസ്, $CuFeS_2$ 2. കോപ്പർ ഗ്ലാൻസ്, Cu_2S 3. മാലക്കൈറ്റ് $CuCO_3.Cu(OH)_2$ 4. കുപ്രൈറ്റ് Cu_2O	സൾഫൈഡിന്റെ ഭാഗികമായ റോസ്റ്റിംഗും തുടർന്നുള്ള നിരോക്സീകരണവും	പ്രത്യേകം തയ്യാറാക്കിയ കൺവെർട്ടറിൽ സ്വയം നിരോക്സീകരണം വേഗത്തിൽ നടക്കുന്നു. കുറഞ്ഞ നിലവാരമുള്ള അയിരുകളെ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ഉപയോഗിച്ച് ലീച്ചിങ് നടത്തിയും ഹൈഡ്രോമെറ്റലർജിയിലും നിർമിക്കുന്നു.
സിങ്ക്	1 സിങ്ക്ബ്ലെൻഡ് അഥവാ സ്ഫാലറൈറ്റ്, ZnS 2 കലാമിൻ, $ZnCO_3$ 3. സിങ്കൈറ്റ്, ZnO	റോസ്റ്റിങ്ങും തുടർന്നു കോക്ക് ഉപയോഗിച്ചുള്ള നിരോക്സീകരണവും.	ലോഹത്തെ ഭാഗികസ്വേദനം വഴി ശുദ്ധീകരിക്കാം.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

6.1 കോപ്പറിനെ ജലലോഹ നിഷ്കർഷണം ഹൈഡ്രോമെറ്റലർജി വഴി വേർതിരിക്കാൻ കഴിയും. എന്നാൽ സിങ്കിനെ വേർതിരിക്കാൻ കഴിയില്ല. വിശദമാക്കുക.

6.2 പ്ലവനരീതിയിൽ മന്ദീകാരിയുടെ (depressant) പങ്ക് എന്താണ്?

6.3 എന്തുകൊണ്ടാണ് പൈറൈറ്റിസിൽ നിന്നുള്ള കോപ്പറിന്റെ വേർതിരിക്കൽ ഓക്സൈഡിൽ നിന്നുള്ള നിരോക്സീകരണത്തേക്കാൾ ബുദ്ധിമുട്ടാകുന്നത്?

6.4 വിശദീകരിക്കുക (1) മേഖലാശുദ്ധീകരണം (2) സ്തംഭവർണലേഖനരീതി

6.5 673 K-നിൽ, C, CO എന്നിവയിൽ ഏതാണ് നല്ല നിരോക്സീകാരി?

6.6 കോപ്പറിന്റെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണശുദ്ധീകരണത്തിൽ ആനോഡ് മഡിലുള്ള സാധാരണ മൂലകങ്ങളുടെ പേര് പറയുക. എന്തുകൊണ്ടാണ് അവ അങ്ങനെ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നത്?

6.7 അയണിന്റെ നിർമാണത്തിൽ ബ്ലാസ്റ്റ് ഫർണസിൽ വ്യത്യസ്ത ഭാഗങ്ങളിൽ നടക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എഴുതുക?

6.8 സിങ്ക് ബ്ലെൻഡിൽ നിന്ന് സിങ്ക് നിർമിക്കുന്നതിന്റെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എഴുതുക.

6.9 കോപ്പറിന്റെ ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിൽ സിലിക്കയുടെ പങ്ക് വ്യക്തമാക്കുക.

6.10 'വർണലേഖനം' എന്ന പദം കൊണ്ട് അർഥമാക്കുന്നത് എന്ത്?

6.11 വർണലേഖനത്തിൽ നിശ്ചലപ്രാവസ്ഥയെ തെരഞ്ഞെടുക്കുന്നതിന് എന്ത് മാനദണ്ഡമാണ് പിന്തുടരുന്നത്?

6.12 നിക്കലിനെ ശുദ്ധീകരിക്കാനുള്ള ഒരു രീതി വിവരിക്കുക?

6.13 സിലിക്ക അടങ്ങിയ ബോക്സൈറ്റ് അയിരിൽ നിന്ന് അലുമിനയെ സിലിക്കയിൽ നിന്ന് എങ്ങനെ വേർതിരിക്കും? സമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

6.14 റോസ്റ്റിങ്ങ്, കാൽസിനേഷൻ എന്നിവ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം ഉദാഹരണസഹിതം എഴുതുക.

6.15 കാസ്റ്റ് അയൺ പിഗ് അയണിൽനിന്ന് വ്യത്യസ്തമാകുന്നത് എങ്ങനെ?

6.16 ധാതുക്കളും അയിരുകളും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങൾ കണ്ടെത്തുക.

6.17 'കോപ്പർ മാറ്റി' നെ സിലിക്ക പാകിയ വേർതിരിക്കൽ യന്ത്രത്തിലിടുന്നു. എന്തുകൊണ്ട്?

6.18 അലുമിനിയത്തിന്റെ ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിൽ ക്രയോലൈറ്റിന്റെ പങ്ക് എന്താണ്?

6.19 നിലവാരം കുറഞ്ഞ കോപ്പർ അയിരുകളെ എങ്ങനെ ലീച്ചിംഗിന് വിധേയമാക്കാം?

6.20 സിങ്ക് ഓക്സൈഡിനെ CO ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരണം നടത്തി സിങ്ക് നിർമിക്കുന്നില്ല. എന്തുകൊണ്ട്?

6.21 Cr_2O_3 യുടെ രൂപീകരണത്തിന്റെ $\Delta_f G^{\ominus}$ മൂല്യം 540 kJ mol^{-1} ഉം Al_2O_3 യുടേത് 827 kJ mol^{-1} ഉം ആണ്. Cr_2O_3 യെ Al ഉപയോഗിച്ച് നിരോക്സീകരണം നടത്താൻ സാധിക്കുമോ?

6.22 C. CO ഇതിൽ ഏതാണ് ZnO നെ നിരോക്സീകരണം നടത്താൻ കൂടുതൽ അനുയോജ്യം?

6.23 "താപഗതികഘടകത്തെ ആശ്രയിച്ചാണ് ഒരു പ്രത്യേക സാഹചര്യത്തിലുള്ള നിരോക്സീകാരിയെ തെരഞ്ഞെടുക്കുന്നത്." ഈ പ്രസ്താവനയെ നിങ്ങൾ എത്രത്തോളം പിന്താങ്ങുന്നു? നിങ്ങളുടെ അഭിപ്രായത്തെ രണ്ടുദാഹരണങ്ങളിൽ കൂടി സ്ഥാപിക്കുക?

6.24 ക്ലോറിൻ ഉപോല്പന്നമായി ലഭിക്കുന്ന ഒരു പ്രക്രിയയുടെ പേര് പറയുക. NaCl ന്റെ ജലീയലായനിയെ വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിനു വിധേയമാക്കിയാൽ എന്തു സംഭവിക്കും?

6.25 അലുമിനിയത്തിന്റെ വൈദ്യുതലോഹനിഷ്കർഷണത്തിൽ ഗ്രാഫൈറ്റ് ദണ്ഡിന്റെ പങ്ക് എന്താണ്?

6.26 താഴെപ്പറയുന്ന രീതികളിലുള്ള ലോഹശുദ്ധീകരണത്തിന്റെ തത്വങ്ങൾ വിശദമാക്കുക.

(i) മേഖലാശുദ്ധീകരണം

(ii) വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ ശുദ്ധീകരണം

(iii) ബാഷ്പീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ശുദ്ധീകരണം

6.27 Al ലോഹത്തിന് MgO-നെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ സാധിക്കുമെന്ന് കരുതുന്ന സാഹചര്യം പ്രവചിക്കുക?

(സൂചന : 6.4 കാണുക).

ചില പാഠഭാഗ ചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

6.1 അയിരിലെ ഏതെങ്കിലും ഒരു ഘടകം (ഒന്നുകിൽ അപദ്രവ്യമോ അല്ലെങ്കിൽ ക്രിയാശേഷിയുള്ള ലോഹമോ) കാന്തികഗുണമുള്ളതാണെങ്കിൽ സാന്ദ്രീകരിക്കാം. ഉദാ: ഹേമറ്റൈറ്റ്, മാഗ്നറ്റൈറ്റ്, സിഡറൈറ്റ്, അയൺ പൈറൈറ്റിസ് മുതലായവ.

6.2 SiO_2, Fe_2O_3 തുടങ്ങിയ അപദ്രവ്യങ്ങളെ ബോക്സൈറ്റ് അയിരിൽ നിന്ന് നീക്കം ചെയ്യാൻ സഹായിക്കുന്നു എന്നുള്ളതിനാലാണ് ലീച്ചിംഗ് പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നത്.

6.3 താപഗതികമായി സാധ്യതയുള്ള ചില പ്രവർത്തനങ്ങൾക്കു ചില അളവിലുള്ള ഉത്തേജന ഊർജം അത്യാവശ്യമാണ്. അതിനാൽ താപം നൽകേണ്ടത് ആവശ്യമാണ്.

6.4 ശരിയാണ്. 1350°C ന് താഴെ Mg ക്ക് Al_2O_3 യെ നിരോക്സീകരിക്കാം. 1350°C, ന് മുകളിൽ Al ത്തിന് MgO യെ നിരോക്സീകരിക്കാം. ഇത് ΔG^0, T എന്നിവ തമ്മിൽ വരച്ച ഗ്രാഫിലൂടെ മനസ്സിലാക്കാം. (ചിത്രം 6.4).

യൂണിറ്റ് 7

p-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ നിങ്ങൾക്ക് സാധ്യമാകുന്നത്:

- 15,16,17,18 എന്നീ ഗ്രൂപ്പുകളിലെ മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രത്തിലെ പൊതുപ്രവണതകൾ വിവേചിച്ചറിയുവാൻ.
- ഡൈനൈട്രജന്റെയും ഫോസ്ഫറസിന്റെയും അവയുടെ ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങളുടെയും നിർമാണം, സവിശേഷതകൾ ഉപയോഗങ്ങൾ എന്നിവ മനസ്സിലാക്കുവാൻ.
- ഡൈഓക്സിജൻ, ഓസോൺ എന്നിവയുടെ നിർമാണവും സ്വഭാവസവിശേഷതകളും ചില ലഘുഓക്സൈഡുകളുടെ രസതന്ത്രവും വിവരിക്കുവാൻ.
- സൾഫറിന്റെ രൂപാന്തരങ്ങൾ, അതിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട സംയുക്തങ്ങളുടെ രസതന്ത്രം, ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടന എന്നിവ അറിയുവാൻ.
- ക്ലോറിന്റെയും ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡിന്റെയും നിർമാണം, സ്വഭാവം, ഉപയോഗം എന്നിവ വിശദീകരിക്കാൻ.
- ഇന്റർഹാലൊജനുകളുടെ രസതന്ത്രവും ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടനയും മനസ്സിലാക്കുവാൻ.
- ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങളുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ ഇനം തിരിച്ച് പറയുവാൻ.
- ഈ മൂലകങ്ങളുടെയും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളുടെയും നിത്യജീവിതത്തിലുള്ള പ്രാധാന്യം വിവേചിച്ചറിയുവാൻ.

രസതന്ത്രത്തിന്റെ വൈവിധ്യമെന്ന മുഖമുദ്ര p - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ സാക്ഷാത്കരിക്കുന്നത് അവയ്ക്ക് സ്വന്തം ബ്ലോക്കിലെ മൂലകങ്ങളുമായും s, d, f- ബ്ലോക്കിലെ മൂലകങ്ങളുമായും പ്രതിപ്രവർത്തിക്കാനുള്ള കഴിവിലൂടെയാണ്.

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിൽ 13 മുതൽ 18 വരെ ഗ്രൂപ്പുകളിലാണ് p-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളെ ഉൾപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നതെന്ന് 11 -ാം ക്ലാസിൽ നിങ്ങൾ പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. അവയുടെ ബാഹ്യതമഷെൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $ns^2 np^{1-6}$ ആകുന്നു ($1s^2$ വിന്യാസമുള്ള He ഒഴികെ). അറ്റോമിക വലിപ്പം, അയോണീകരണ എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി എന്നിവയാണ് മറ്റുള്ളവയെപ്പോലെ p-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ സ്വഭാവങ്ങളെയും സ്വാധീനിക്കുന്നത്. രണ്ടാം പീരിയഡിൽ d - ഓർബിറ്റലിന്റെ അഭാവവും (ഘനമൂലകങ്ങളിൽ d ഓർബിറ്റൽ അഥവാ d, f തുടങ്ങിയ ഓർബിറ്റലുകളുടെ സാന്നിധ്യവും (മൂന്നാം പീരിയഡ് മുതൽ) മൂലകങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തിൽ പ്രബലമായ പ്രഭാവം ഉളവാക്കുന്നു. കൂടാതെ ലോഹങ്ങൾ, ഉപലോഹങ്ങൾ, അലോഹങ്ങൾ എന്നീ മൂന്ന് തരത്തിലുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം അവയുടെ സ്വഭാവത്തിന് വൈവിധ്യം ഉളവാക്കുന്നു. 13 ഉം 14 ഉം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രം 11-ാം ക്ലാസിൽ പഠിച്ചതിനാൽ അവശേഷിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പുകളെക്കുറിച്ച് നമുക്ക് ഈ യൂണിറ്റിൽ പഠിക്കാം.

7.1 15 -ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

15-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ ഉൾപ്പെടുന്ന മൂലകങ്ങളാണ് നൈട്രജൻ, ഫോസ്ഫറസ്, ആഴ്സനിക്, ആന്റിമണി, ബിസ്മത്, മോസ്കോവിയം എന്നിവ. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് പോകുന്തോറും അലോഹസ്വഭാവത്തിൽ നിന്നും ഉപലോഹസ്വഭാവത്തിലൂടെ ലോഹസ്വഭാവത്തിലേക്ക് മാറുന്നു. നൈട്രജനും ഫോസ്ഫറസും അലോഹങ്ങളും ആഴ്സനിക്കും ആന്റിമണിയും ഉപലോഹങ്ങളും ബിസ്മത്തും മോസ്കോവിയവും യഥാർഥ ലോഹങ്ങളുമാണ്.

7.1.1 സാന്നിധ്യം

അന്തരീക്ഷത്തിൽ ആകെ വ്യാപ്തത്തിന്റെ 78% തന്മാത്രാനൈട്രജൻ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ഇത് സോഡിയം നൈട്രേറ്റ് [$NaNO_3$ (ചിലി സാൾട്ട്പീറ്റർ)], പൊട്ടാസ്യം നൈട്രേറ്റ് (ഇന്ത്യൻ സാൾട്ട്പീറ്റർ) എന്നീ രൂപങ്ങളിൽ ഭൂവൽക്കത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു. സസ്യങ്ങളിലും മൃഗങ്ങളിലും പ്രോട്ടീനുകളിൽ നൈട്രജൻ കാണപ്പെടുന്നു. ഫോസ്ഫേറ്റ് പാറ

കളുടെ പ്രധാന ഘടകമായ അപ്പറ്റൈറ്റ് കുടുംബത്തിൽ, $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaX_2$ (X = F, Cl അഥവാ OH) (ഉദാ: ഫ്ളൂറാപ്പറ്റൈറ്റ് $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaF_2$) ഉൾപ്പെട്ട ധാതുക്കളായാണ് ഫോസ്ഫറസ് കാണപ്പെടുന്നത്. ജന്തുജന്യ-സസ്യജന്യവസ്തുക്കളിലെ ഒരു പ്രധാനഘടകമാണ് ഫോസ്ഫറസ്. എല്ലുകളിലും ജീവനുള്ള കോശങ്ങളിലും ഇതിന്റെ സാന്നിധ്യമുണ്ട്. പാലിലും മുട്ടയിലും ഫോസ്ഫോപ്രോട്ടീനുകൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ആഴ്സനിക്, ആന്റിമണി, ബിസ്മത്ത് എന്നിവ പ്രധാനമായും സൾഫൈഡ് ധാതുരൂപത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു.

മൊസ്കോവിയം ഒരു കൃത്രിമ റേഡിയോ ആക്ടീവ് മൂലകമാണ്. ഇതിന്റെ പ്രതീകമാണ് Mc. അറ്റോമികസംഖ്യ 115 ഉം അറ്റോമിക മാസ് 289 ഉം ആയ ഈ മൂലകത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണ് $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^3$ വളരെകുറഞ്ഞ അളവിൽ ലഭ്യമാകുന്ന ഹ്രസ്വ അർധായുസ് മാത്രമുള്ള ഈ മൂലകത്തിന്റെ രസതന്ത്രം ഇനിയും അംഗീകരിക്കപ്പെടേണ്ടതായിട്ടുണ്ട്.

ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമുൾപ്പെടെ ഈ ഗ്രൂപ്പിലെ മൊസ്കോവിയം ഒഴികെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവുമായ പ്രധാനപ്പെട്ട സവിശേഷതകൾ പട്ടിക 7.1 ൽ തന്നിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.1: 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവുമായ സവിശേഷതകൾ

ഗുണം		N	P	As	Sb	Bi
അറ്റോമിക സംഖ്യ		7	15	33	51	83
അറ്റോമിക മാസ്/g mol^{-1}		14.01	30.97	74.92	121.75	208.98
ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം		$[He]2s^2 2p^3$	$[Ne]3s^2 3p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^3$
അയോണീകരണ എൻഥാൽപി	I	1402	1012	947	834	703
($\Delta_i H$/(kJ mol^{-1})	II	2856	1903	1798	1595	1610
	III	4577	2910	2736	2443	2466
ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി		3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
സഹസംയോജകആരം/pm[a]		70	110	121	141	148
അയോണിക ആരം/pm		171[b]	212[c]	222[c]	76[e]	103[e]
ദ്രവണാങ്കം/K		63*	317[d]	1089[f]	904	544
തിളനില/K		77.2*	554[d]	888[f]	1860	1837
സാന്ദ്രത/[g cm^{-3}(298 K)]		0.879*	1.823	5.778[g]	6.697	9.808

*[a] E^{III} ഏകബന്ധനം (E = മൂലകം); [b] E^{3-}; [c] E^{3+}; [d] വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസ്; 38.6 atm ലെ ചാരനിറത്തിലുള്ള α- രൂപം; [f] ഉത്പതന താപനില [g] 63K ൽ h ചാരനിറത്തിലുള്ള α രൂപം. *തന്മാത്രാ N_2*

7.1.2 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

ഗ്രൂപ്പിലെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവും രാസികവുമായ സവിശേഷതകളുടെ പ്രവണതകൾ ചുവടെ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^3 എന്നാണ്. ഈ മൂലകങ്ങളിലെ പൂർണമായും നിറഞ്ഞ s ഓർബിറ്റലും പകുതി നിറഞ്ഞ p - ഓർബിറ്റലും അവയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിന് അധികസ്ഥിരത നൽകുന്നു.

7.1.3 അറ്റോമിക ആരവും അയോണിക ആരവും

സഹസംയോജക ആരവും അയോണിക ആരവും (ഒരു പ്രത്യേക അവസ്ഥയിൽ) ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കൂടിവരുന്നു. N മുതൽ P വരെ സഹസംയോജക ആരത്തിന് ഗണ്യമായ വർധനവുണ്ട്. എന്നിരുന്നാലും As മുതൽ Bi വരെ സഹസംയോജക ആരത്തിൽ ചെറിയ വർധനവേ കാണപ്പെടുന്നുള്ളൂ. ഭാരമേറിയ അംഗങ്ങളിലെ പൂർണമായും നിറഞ്ഞ d അല്ലെങ്കിൽ f ഓർബിറ്റലുകൾ അഥവാ d-യും f ഉം ഓർബിറ്റലുകളുടെ സാന്നിദ്ധ്യമാണ് ഇതിന് കാരണം.

7.1.4 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

അറ്റോമിക വലിപ്പത്തിലുള്ള അനുക്രമമായ വർധനവ് കാരണം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും കുറയുന്നു. അധികസ്ഥിരതയുള്ള അർധപൂരിത p - ഓർബിറ്റൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം, വലിപ്പക്കുറവ് എന്നിവ കാരണം 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾക്ക് അതാത് പീരിയഡുകളിലെ 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളേക്കാൾ അയോണീകരണ എൻഥാൽപി കൂടുതലാണ്. $\Delta_i H_1 < \Delta_i H_2 < \Delta_i H_3$ (പട്ടിക 7.1) എന്നതാണ് തുടർച്ചയായ അയോണീകരണ എൻഥാൽപികളുടെ പ്രതീക്ഷിതക്രമം.

7.1.5 ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റി

ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേയ്ക്ക് വരുന്തോറും അറ്റോമിക വലിപ്പം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് പൊതുവെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിമൂല്യം കുറയുന്നു. എന്നിരുന്നാലും ഘനമൂലകങ്ങളിൽ ഈ വ്യത്യാസം അത്ര പ്രകടമല്ല.

7.1.6 ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ

ഈ ഗ്രൂപ്പിലെ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും ബഹുഅറ്റോമികമാണ്. ഡൈനൈട്രജൻ ഒരു ദ്വയാറ്റോമികവാതകമാണ്. അതേസമയം മറ്റുള്ളവ ഖരങ്ങളാണ്. ലോഹസ്വഭാവം ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കൂടിവരുന്നു. നൈട്രജനും ഫോസ്ഫറസും അലോഹങ്ങളും ആഴ്സനിക്കും ആന്റിമണിയും ഉപലോഹങ്ങളും ബിസ്മത്ത് ഒരു ലോഹവുമാണ്. അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയിലുള്ള കുറവും അയോണിക വലിപ്പത്തിലുള്ള വർധനവുമാണ് ഇതിന് കാരണം. സാധാരണയായി ഗ്രൂപ്പിൽ മുകളിൽ നിന്ന് താഴോട്ട് തിളനില കൂടുന്നു. എന്നാൽ ദ്രവണാങ്കം ആഴ്സനിക് വരെ കൂടുകയും പിന്നീട് ബിസ്മത്ത് വരെ കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. നൈട്രജൻ ഒഴികെ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും രൂപാന്തരത്വം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു.

7.1.7 രാസഗുണങ്ങൾ

ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും രാസപ്രവർത്തനപ്രവണതകളും

ഈ മൂലകങ്ങളുടെ സാധാരണ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ -3, +3, +5 എന്നിവയാണ്. വലിപ്പം, ലോഹസ്വഭാവം എന്നിവയുടെ വർധനവ് കാരണം താഴേക്ക് -3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കാനുള്ള പ്രവണത കുറയുന്നു. ഗ്രൂപ്പിലെ അവസാന അംഗമായ ബിസ്മത്ത് -3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല. +5 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് കുറയുന്നു. പൂർണസവിശേഷതകളുള്ള ഒരേ ഒരു Bi(V) സംയുക്തമാണ് BiF_5. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേയ്ക്ക് വരുമ്പോൾ +5 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത കുറയുകയും +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത കൂടുകയും ചെയ്യുന്നു (അലസജോഡി പ്രഭാവം മൂലം). ഓക്സിജനുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ +1, +2, +4 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കൂടി നൈട്രജൻ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. ചില ഓക്സോ ആസിഡുകളിൽ ഫോസ്ഫറസും +1, +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നു.

നൈട്രജന്റെ കാര്യത്തിൽ +1 മുതൽ +4 വരെയുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾക്ക് അസിഡിക് ലായനിയിൽ അസമാനുപാതരാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്ന പ്രവണതയുണ്ട്.

ഉദാ:- $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

ഇതുപോലെ ഫോസ്ഫറസിന്റെ -3 - നും +5 -നും ഇടയിലുള്ള മിക്കവാറും എല്ലാ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും അസമാനുപാതരാസപ്രവർത്തനത്താൽ +5, -3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളിലേക്ക് മാറുന്നു. ആഴ്സനിക്, ആന്റിമണി, ബിസ്മത്ത് എന്നിവ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ സ്ഥിരതകൂടിയ +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു.

ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടാൻ വെറും നാല് ഓർബിറ്റലുകൾ (ഒരു s ഉം മൂന്ന് p യും) മാത്രമുള്ളതുകൊണ്ട് നൈട്രജന്റെ പരമാവധി സഹസംയോജകത നാലായി പരിമിതപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഭാരമേറിയ മൂലകങ്ങൾക്ക് ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ ശൂന്യമായ d ഓർബിറ്റലുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടാനും സഹസംയോജകത PF_6^- ലെപ്പോലെ വിപുലമാക്കാനും കഴിയും.

നൈട്രജന്റെ അസാധാരണ സവിശേഷതകൾ

വലിപ്പക്കുറവും ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റിയും ഉയർന്ന അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയും d ഓർബിറ്റലുകൾ ലഭ്യമല്ലാത്തതും കാരണം നൈട്രജൻ മറ്റ് അംഗ

ങ്ങളിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തത പുലർത്തുന്നു. വലിപ്പക്കുറവും ഉയർന്ന വിദ്യുത്ഋണതയു മുള്ള മൂലകങ്ങളുമായും (ഉദാ: O, C) സ്വന്തമായും $p\pi-p\pi$ ബഹുബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാ ക്കാനുള്ള അനന്യമായ കഴിവ് നൈട്രജനുണ്ട്. വലുതും വിസ്തൃതവുമായ ഓർബിറ്റലു കൾക്ക് ഫലപ്രദമായി അതിവ്യാപനം നടത്താൻ കഴിയാത്തതിനാൽ ഗ്രൂപ്പിലെ ഭാരമേ റിയ മൂലകങ്ങൾ $p\pi-p\pi$ ബന്ധനം ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല. അതിനാൽ, രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ത്രിബന്ധനമുള്ള (ഒരു s ഉം രണ്ട് p യും) ഒരു ദ്വയാറ്റോമിക തന്മാത്രയായി നൈട്ര ജൻ നിലനിൽക്കുന്നു. തത്ഫലമായി അതിന്റെ ബോണ്ട് എൻഥാൽപി (941.4 KJ/mol) വളരെ ഉയർന്നതാണ്. നേരെ മറിച്ച്, ഫോസ്ഫറസ്, ആർസനിക്, ആന്റിമണി എന്നിവ P-P, As-As, Sb-Sb എന്നതരത്തിൽ ഏകബന്ധനം ഉണ്ടാക്കുന്നു. എന്നാൽ ബിസ്മത്ത് മൂലകാവസ്ഥയിൽ ലോഹീയബന്ധനത്തിലാണ്. എന്നിരുന്നാലും, N-N ഏകബന്ധനം P-P ഏകബന്ധനത്തേക്കാൾ ദുർബലമാണ്. ഇതിന് കാരണം ചെറിയ ബന്ധനദൈർഘ്യം മൂലം ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണമാണ്. അതിന്റെ ഫലമായി ശൃംഖലനത്തിൽ (Catenation) ഏർപ്പെടാൻ നൈട്രജന് പ്രവണത കുറവാണ്. നൈട്രജന്റെ രാസിക സ്വഭാവത്തെ ബാധിക്കുന്ന മറ്റൊരു ഘടകമാണ് d ഓർബി റ്റലിന്റെ അഭാവം. തന്മൂലം നൈട്രജന്റെ സഹസംയോജകത നാലായി പരിമിതപ്പെട്ടിരി ക്കുന്നു എന്നുമാത്രമല്ല ഘനമൂലകങ്ങളെപ്പോലെ അതിന് $d\pi-p\pi$ ബന്ധനം രൂപീകരി ക്കുവാൻ കഴിയുകയുമില്ല. ഉദാ: $R_3P=O$, $R_3P=CH_2$ (R - ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പ്). ഫോസ്ഫ റസിനും ആഴ്സനിക്കിനും സംക്രമണമൂലകങ്ങളുമായും $d\pi-d\pi$ ബന്ധനം ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയും $P(C_2H_5)_3$, $As(C_6H_5)_3$ തുടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങൾ ലിഗാൻഡുകൾ ആയി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോഴാണ് ഇത് സാധ്യമാകുന്നത്.

i) **ഹൈഡ്രജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത:** 15-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും EH_3 രൂപത്തിലുള്ള ഹൈഡ്രൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു (E = N, P, As, Sb, Bi). അവ ക്രമാനുഗതമായ ചില സവിശേഷതകൾ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. അവ പട്ടിക 7.2 ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. NH_3 മുതൽ BiH_3 വരെ ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ സ്ഥിരത കുറയു ന്നു. ഇത് അവയുടെ ബന്ധനവിഘടനഎൻഥാൽപിയിൽ നിന്ന് നിരീക്ഷിക്കാവുന്ന താണ്. തത്ഫലമായി ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ നിരോക്സീകാരസ്വഭാവം വർധനി ക്കുന്നു. അമോണിയ ഒരു വീര്യം കുറഞ്ഞ നിരോക്സീകാരിയും BiH_3 തീവ്രത യേറിയ നിരോക്സീകാരിയുമാണ്. ബേസികതയും $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 \geq BiH_3$ എന്ന ക്രമത്തിൽ കുറയുന്നു. നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെ ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റിയും കുറഞ്ഞ വലിപ്പവും കാരണം അമോണിയയിൽ ഖരാവസ്ഥയിലും ദ്രാവകാവസ്ഥയിലും ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം കാണപ്പെടുന്നു. ആയതിനാൽ അമോ ണിയയുടെ ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും PH_3 യേക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കും.

പട്ടിക 7.2: 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ സ്വഭാവങ്ങൾ

ഗുണധർമ്മം	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
ദ്രവനില/K	195.2	139.5	156.7	185	
തിളനില/K	238.5	185.5	210.6	254.6	290
(E-H) അകലം/pm	101.7	141.9	151.9	170.7	
HEH കോണളവ് (°)	107.8	93.6	91.8	91.3	–
$\Delta_f H^\ominus/kJ\ mol^{-1}$	–46.1	13.4	66.4	145.1	278
$\Delta_{diss} H^\ominus(E-H)/kJ\ mol^{-1}$	389	322	297	255	

ii) ഓക്സിജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത: എല്ലാ മൂലകങ്ങളും E_2O_3, E_2O_5 എന്നി രണ്ട് തരം ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ഓക്സൈഡുകൾക്ക് താഴ്ന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ളവയേക്കാൾ അസിഡിക് സ്വഭാവം കൂടുതലാണ്. അവയുടെ അസിഡിക് സ്വഭാവം ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കുറയുന്നു. നൈട്രജന്റെയും ഫോസ്ഫറസിന്റെയും E_2O_3 തരം ഓക്സൈഡുകൾ പൂർണമായും അസിഡിറ്റി ഉള്ളവയാണ്. ആഴ്സനിക്കിന്റെയും ആന്റിമണിയുടെയും സമാന ഓക്സൈഡുകൾ ആംപാർട്ടിക്കും (ഉഭയധർമി) ബിസ്മതിന്റേത് ബേസികതയുള്ളതുമാണ്.

iii) ഹാലൊജനുകളുമായുള്ള ക്രിയാശീലത: ഈ മൂലകങ്ങൾ പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് രണ്ടു ശ്രേണിയിലുള്ള ഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു - EX_3, EX_5. ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ d - ഓർബിറ്റൽ ലഭ്യമല്ലാത്തതിനാൽ നൈട്രജൻ പെന്റാഹാലൈഡ് ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല. പെന്റാഹാലൈഡുകൾക്ക് ട്രൈഹാലൈഡുകളേക്കാൾ കൂടുതൽ സഹസംയോജകത ഉണ്ട്. നൈട്രജന്റെ ഒഴികെ ബാക്കി എല്ലാ മൂലകങ്ങളുടെയും ട്രൈഹാലൈഡുകൾ സ്ഥിരതയുള്ളവയാണ്. നൈട്രജനെ സംബന്ധിച്ച് NF_3 മാത്രമേ സ്ഥിരതയുള്ളതായി അറിയപ്പെടുന്നുള്ളൂ. BiF_3 ഒഴികെ എല്ലാ ട്രൈഹാലൈഡുകളും മുഖ്യമായും സഹസംയോജകത ഉള്ളവയാണ്.

iv) ലോഹങ്ങളുമായുള്ള ക്രിയാശീലത: Ca_3N_2 (കാൽസ്യം നൈട്രൈഡ്), Ca_3P_2 (കാൽസ്യം ഫോസ്ഫൈഡ്), Na_3As_2 (സോഡിയം ആർസനൈഡ്), Zn_3Sb_2 (സിങ്ക് ആന്റിമൊണൈഡ്), Mg_3Bi_2 (മഗ്നീഷ്യം ബിസ്മതൈഡ്) എന്നിവപോലെ - 3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കുന്ന ദ്വയാംഗസംയുക്തങ്ങൾ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും ലോഹങ്ങളുമായി ചേർന്നുണ്ടാക്കുന്നു.

ഉദാ : 7.1

നൈട്രജൻ 5 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നുണ്ടെങ്കിലും പെന്റാഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല. കാരണമെഴുതുക.

ഉത്തരം

നൈട്രജന് s ഉം p യും ഓർബിറ്റലുകൾ മാത്രമേ ഉള്ളൂ. അതിന് d ഓർബിറ്റലുകൾ ഇല്ലാത്തതിനാൽ നാലിൽ കൂടിയ സഹസംയോജകത ഇല്ല. ഇക്കാരണത്താൽ നൈട്രജൻ പെന്റാഹാലൈഡ് ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല.

ഉദാ : 7.2

PH_3 ക്ക് NH_3 യേക്കാൾ തിളനില കുറവാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

PH_3 തന്മാത്രകൾ NH_3 തന്മാത്രകളെപ്പോലെ ദ്രാവകാവസ്ഥയിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിലൂടെ സംയോജിക്കപ്പെടുന്നില്ല. അതിനാൽ PH_3 യുടെ തിളനില NH_3 യുടേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.1 പെന്റാഹാലൈഡുകൾ ട്രൈഹാലൈഡുകളേക്കാൾ സഹസംയോജകമായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.2 15-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങളുടെ എല്ലാ ഹൈഡ്രൈഡുകളേക്കാളും BiH_3 തീവ്രതയേറിയ നിരോക്സീകാരിയായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.2 ഡൈനൈട്രജൻ

നിർമാണം

വായുവിന്റെ ദ്രവീകരണവും ആംശികസ്വേദനവും വഴിയാണ് ഡൈനൈട്രജൻ വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കുന്നത്. ദ്രാവക ഡൈനൈട്രജൻ (തിളനില 77.2K) ആദ്യവും ദ്രാവക ഓക്സിജൻ (തിളനില 90K) പിന്നീടും ആശ്രിതസ്വേദനത്തിലൂടെ ലഭിക്കുന്നു.

അമോണിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ ജലീയലായനി സോഡിയം നൈട്രൈറ്റുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാണ് പരീക്ഷണശാലയിൽ ഡൈനൈട്രജൻ നിർമിക്കുന്നത്.

$$NH_4Cl(aq) + NaNO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) + NaCl\ (aq)$$

ഈ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ കുറഞ്ഞ അളവിൽ NO യും HNO_3 യും കൂടി ഉണ്ടാകുന്നുണ്ട്. പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് അടങ്ങിയ ജലീയ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിലൂടെ ഈ മിശ്രിത വാതകത്തെ കടത്തിവിട്ട് ഈ മാലിന്യങ്ങളെ നീക്കം ചെയ്യാം. അമോണിയം ഡൈക്രോമേറ്റിനെ താപീയവിഘടനം നടത്തിയും ഡൈനൈട്രജൻ നിർമിക്കാം.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\text{താപം}} N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$$

സോഡിയം അല്ലെങ്കിൽ ബേരിയം അസൈഡുകളുടെ താപീയവിഘടനം നടത്തിയാൽ വളരെ ശുദ്ധമായ നൈട്രജൻ ലഭിക്കുന്നു.

$$Ba(N_3)_2 \rightarrow Ba + 3N_2$$

ഗുണധർമങ്ങൾ

ഡൈനൈട്രജൻ നിറമോ, മണമോ, രുചിയോ, വിഷാംശമോ ഇല്ലാത്ത ഒരു വാതകമാണ്. ^{14}N, ^{15}N എന്നീ രണ്ട് ഐസോടോപ്പുകൾ നൈട്രജനുണ്ട്. ഇതിന് ജലത്തിലെ ലേയത്വം കുറവാണ് (273 കെൽവിനിലും 1 ബാർ മർദ്ദത്തിലും ഒരു ലിറ്റർ വെള്ളത്തിൽ 23.2 cm^3). കൂടാതെ ഇതിന് കുറഞ്ഞ ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയുമാണുള്ളത് (പട്ടിക 7.1)

$N \equiv N$ ബന്ധനത്തിന്റെ ഉയർന്ന ബന്ധന എൻഥാൽപി കാരണം സാധാരണ ഊഷ്മാവിൽ ഡൈനൈട്രജൻ അലസമാണ്. എങ്കിലും, താപനില കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ക്രിയാശീലത വളരെപ്പെട്ടെന്ന് കൂടുന്നു. ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ ചില ലോഹങ്ങളുമായി നേരിട്ട് പ്രവർത്തിച്ച് പ്രധാനമായും അയോണിക നൈട്രൈഡുകളും അലോഹങ്ങളുമായി സഹസംയോജക നൈട്രൈഡുകളും ഉണ്ടാക്കുന്നു. ചില രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$6Li + N_2 \xrightarrow{\text{താപം}} 2Li_3N$$

$$3Mg + N_2 \xrightarrow{\text{താപം}} Mg_3N_2$$

ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ 773K താപനിലയിൽ ഇത് ഹൈഡ്രജനുമായി സംയോജിച്ച് അമോണിയ ഉണ്ടാകുന്നു. (ഹേബർ പ്രക്രിയ)

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightleftharpoons{773\,k} 2NH_3(g); \qquad \Delta_f H^\ominus = -46.1\ kJ\ mol^{-1}$$

ഡൈനൈട്രജൻ ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ മാത്രം (ഏകദേശം 2000K) ഡൈഓക്സിജനുമായി സംയോജിച്ച് നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ് (NO) ഉണ്ടാകുന്നു.

$$N_2 + O_2(g) \xrightleftharpoons{\text{താപം}} 2NO(g)$$

ഉപയോഗങ്ങൾ: അമോണിയയുടെയും നൈട്രജൻ അടങ്ങിയ വ്യാവസായിക രാസവസ്തുക്കളുടെയും (ഉദാ: കാൽസ്യം സയനമൈഡ്) നിർമാണത്തിനാണ് ഡൈനൈട്രജൻ പ്രധാനമായും ഉപയോഗിക്കുന്നത്. നിഷ്ക്രിയ അന്തരീക്ഷം വേണ്ട സന്ദർഭങ്ങളിൽ (ഉദാ: ഇരുമ്പ്, ഉരുക്ക് വ്യവസായം) ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ജൈവവസ്തുക്കൾ, ആഹാര പദാർഥങ്ങൾ എന്നിവ കേടു കൂടാതെ സൂക്ഷിക്കാനുള്ള ശീതീകാരിയായും ക്രയോസർജറിക്കും ദ്രവ നൈട്രജൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഉദാ : 7.3 സോഡിയം അസൈഡിന്റെ താപീയവിഘടനരാസപ്രവർത്തനം എഴുതുക.

ഉത്തരം സോഡിയം അസൈഡിന്റെ താപീയവിഘടനം വഴി ഡൈനൈട്രജൻ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2NaN_3 \rightarrow 2Na + 3N_2$$

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

73 സാധാരണ താപനിലയിൽ നൈട്രജന്റെ ക്രിയാശീലത കുറഞ്ഞിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.3 അമോണിയ

നിർമാണം

നൈട്രജനടങ്ങിയ കാർബണികവസ്തുക്കൾക്ക് (ഉദാ: യൂറിയ) അപചയം സംഭവിക്കുന്നതിലൂടെ ചെറിയ ഒരളവിൽ അമോണിയ വായുവിലും മണ്ണിലും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \qquad 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

അമോണിയം ലവണങ്ങൾ കാസ്റ്റിക് സോഡയുമായോ ലൈമുമായോ പ്രവർത്തിപ്പിച്ച് ചെറിയ അളവിൽ അമോണിയ ഉണ്ടാകുന്നു.

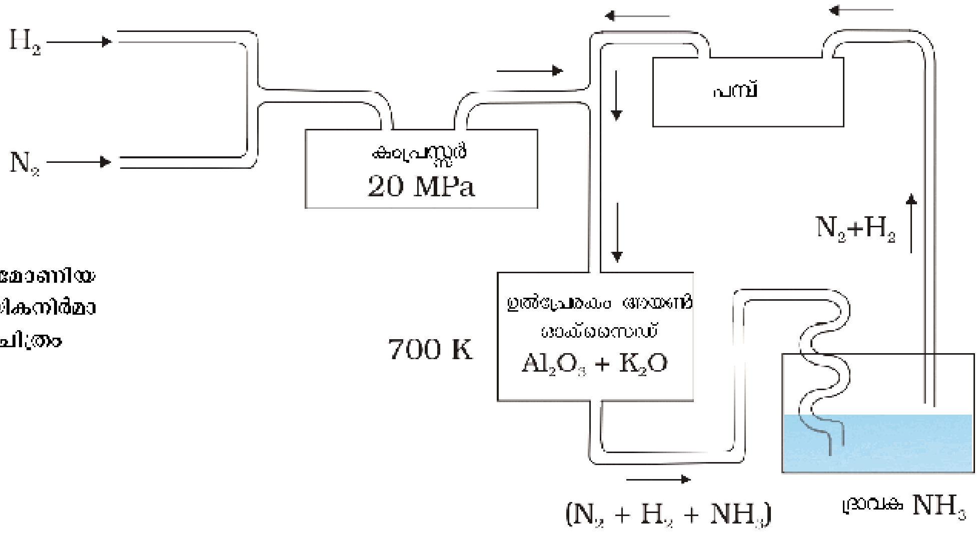
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

$$(NH_4)_2 SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Na_2SO_4$$

ഉയർന്ന തോതിൽ അമോണിയ വ്യാവസായികമായി ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്നത് ഹേബർ പ്രക്രിയ വഴിയാണ്.

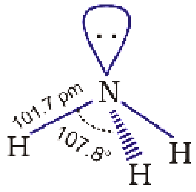
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g); \qquad \Delta_f H^\circ = -46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ലെ ഷാറ്റ്ലിയർ തത്വപ്രകാരം ഉയർന്ന മർദ്ദം അമോണിയയുടെ ഉൽപാദനം വർധിപ്പിക്കും. അമോണിയയുടെ ഉല്പാദനത്തിന് അനുഗുണമായ അവസ്ഥകൾ 200×10^5 Pa (ഏകദേശം 200 atm) മർദ്ദവും 700 K താപനിലയുമാണ്. അല്പം K_2O യും Al_2O_3 യും അടങ്ങിയ അയൺഓക്സൈഡ്ഉൽപ്രേരകം സംതുലനാവസ്ഥ എത്തിച്ചേരുന്നതിന്റെ നിരക്ക് വർധനിപ്പിക്കും. അമോണിയയുടെ ഉല്പാദനത്തിന്റെ രേഖാചിത്രം ചിത്രം 7.1 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. മുൻകാലങ്ങളിൽ അയൺ ഉൽപ്രേരകമായും മോളിബ്ഡിനം, പ്രവർധകം (promoter) ആയും ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു.



ചിത്രം 7.1 : അമോണിയയുടെ വ്യാവസായികനിർമാണത്തിന്റെ രേഖാചിത്രം

ഗുണധർമങ്ങൾ



രൂക്ഷഗന്ധമുള്ള നിറമില്ലാത്ത വാതകമാണ് അമോണിയ. ഇതിന്റെ ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും യഥാക്രമം 198.4K നും 239.7K നും ആണ്. തന്മാത്രാമാസ് അടിസ്ഥാനത്തിൽ പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിനേക്കാൾ ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയുമാണ് ഇതിന്. ജലത്തെപ്പോലെ തന്നെ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം വഴി ഖരാവസ്ഥയിലും ദ്രാവകാവസ്ഥയിലും അമോണിയ തന്മാത്രകൾ സംയോജിച്ചിരിക്കുന്നതാണ് ഇതിനുകാരണം.

ശീർഷകത്തിൽ നൈട്രജൻ ആറ്റം വരുന്ന രീതിയിലുള്ള ത്രികോണീയ പിരമിഡീയ ആകൃതിയാണ് അമോണിയ തന്മാത്രയ്ക്ക്. ഇതിൽ ഘടനയിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്

പോലെ മൂന്ന് ബന്ധനജോടി ഇലക്ട്രോണുകളും ഒരു ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളും ഉണ്ട്.

അമോണിയാവാതകം ജലത്തിൽ നന്നായി ലയിക്കുന്നു. OH^- അയോണുകൾ ഉണ്ടാകുന്നതിനാൽ ഇതിന്റെ ജലീയലായനി വീര്യം കുറഞ്ഞ ബേസികസ്വഭാവം കാണിക്കുന്നു.

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

ഇത് ആസിഡുകളുമായി ചേർന്ന് അമോണിയം ലവണങ്ങളുണ്ടാക്കുന്നു. ഉദാ: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ എന്നിവ. ഒരു വീര്യം കുറഞ്ഞ ബേസ് ആയതിനാൽ അനേകം ലോഹങ്ങളുടെ ഹൈഡ്രോക്സൈഡുകളെ (ചില ലോഹങ്ങളുടെ ജലമടങ്ങിയ ഓക്സൈഡുകളെ) അവയുടെ ലായനിയിൽ നിന്ന് ഇത് അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്തുന്നു. ഉദാഹരണമായി,

$$FeCl_3(aq) + NH_4OH(aq) \rightarrow Fe_2O_3.xH_2O(s) + NH_4Cl(aq)$$

(തവിട്ടു നിറത്തിലുള്ള അവക്ഷിപ്തം)

$$ZnSO_4(aq) + 2NH_4OH(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + (NH_4)_2SO_4(aq)$$

(വെളുത്ത അവക്ഷിപ്തം)

നൈട്രജനിലെ ഒരു ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണിന്റെ സാന്നിധ്യം അമോണിയ തന്മാത്രയെ ഒരുലൂയിസ് ബേസ് ആക്കിമാറ്റുന്നു. ഇത് വിട്ടു നൽകുന്ന ഇലക്ട്രോൺ ജോടി ലോഹ അയോണുമായി ബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ട് ഉണ്ടാകുന്ന ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ (coordination compounds) Cu^{2+}, Ag^+ പോലെയുള്ള ലോഹ അയോണുകളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിന് ഉപയോഗപ്പെടുന്നു.

$$Cu^{2+}(aq) + 4NH_3(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

(നീല) (കടും നീല)

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)$$

(നിറമില്ല) (വെളുത്ത അവക്ഷിപ്തം)

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl(aq)$$

(വെളുത്ത അവക്ഷിപ്തം) (നിറമില്ല)

ഉപയോഗങ്ങൾ: അമോണിയം നൈട്രേറ്റ്, യൂറിയ, അമോണിയം ഫോസ്ഫേറ്റ്, അമോണിയം സൾഫേറ്റ് തുടങ്ങിയ നൈട്രജനടങ്ങിയ വിവിധ രാസവളങ്ങൾ നിർമിക്കുവാനും നൈട്രിക് ആസിഡുപോലെ വളരെ പ്രാധാന്യമുള്ള ചില അകാർബണിക നൈട്രജൻ സംയുക്തങ്ങൾ വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കുവാനും അമോണിയ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ദ്രാവക അമോണിയ ഒരു ശീതീകാരിയായും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഉദാ : 7.4 NH_3 ഒരു ലൂയിസ് ബേസ് ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം NH_3 യിലെ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിൽ ദാനം ചെയ്യാവുന്ന ഒരു ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. അതിനാലാണ് അമോണിയ ഒരു ലൂയിസ് ബേസ് ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നത്.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

74 ഹേബർ പ്രക്രിയയിൽ അമോണിയയുടെ ലഭ്യത വർധിപ്പിക്കാനാവശ്യമായ അനുകൂല സാഹചര്യങ്ങൾ എന്തെല്ലാമെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുക?

75 Cu^{2+} ലായനിയുമായി അമോണിയ ഏത് വിധത്തിലാണ് പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നത്?

7.4 നൈട്രജന്റെ ഓക്സൈഡുകൾ

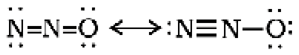
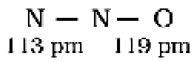
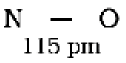
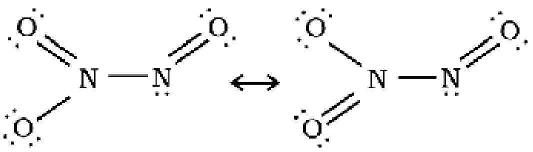
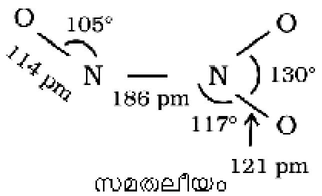
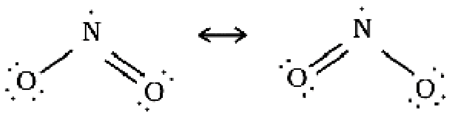
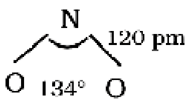
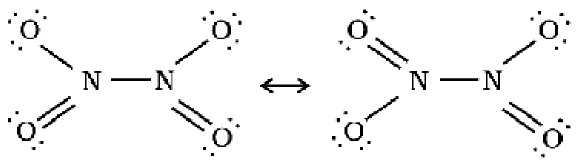
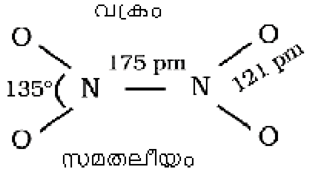
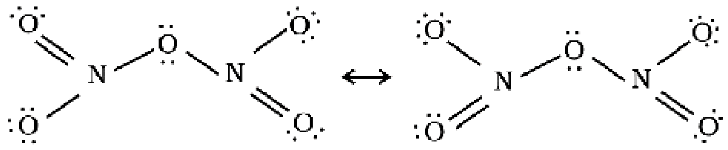
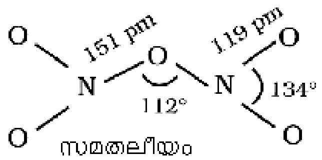
വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളിലുള്ള നിരവധി ഓക്സൈഡുകൾ നൈട്രജൻ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. പട്ടിക 7.3 ൽ ഇത്തരം ഓക്സൈഡുകളുടെ പേര്, സൂത്രവാക്യം, നിർമാണം, ഭൗതികരൂപം എന്നിവ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.3: നൈട്രജന്റെ ഓക്സൈഡുകൾ

പേര്	സൂത്രവാക്യം	നൈട്രജന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ	സാധാരണ നിർമാണ രീതികൾ	ഭൗതിക രൂപവും രാസസ്വഭാവവും
ഡൈനൈട്രജൻ ഓക്സൈഡ് [നൈട്രജൻ (I) ഓക്സൈഡ്]	N_2O	+1	$NH_4NO_3 \xrightarrow{} N_2O + 2H_2O$	വർണരഹിത വാതകം, നിർവീര്യമായത്
നൈട്രജൻ മോണോക്സൈഡ് [നൈട്രജൻ (II) ഓക്സൈഡ്]	NO	+2	$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$	വർണരഹിത വാതകം നിർവീര്യമായത്
ഡൈനൈട്രജൻ ട്രയോക്സൈഡ് [നൈട്രജൻ (III) ഓക്സൈഡ്]	N_2O_3	+3	$2NO + N_2O_4 \xrightarrow{250K} 2N_2O_3$	നീലഖരവസ്തു, അസിഡിക്
നൈട്രജൻ ഡയോക്സൈഡ് [നൈട്രജൻ (IV) ഓക്സൈഡ്]	NO_2	+4	$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{673K} 4NO_2 + 2PbO + O_2$	തവിട്ടുനിറമുള്ള വാതകം, അസിഡിക്
ഡൈനൈട്രജൻ ടെട്രോക്സൈഡ് [നൈട്രജൻ (IV) ഓക്സൈഡ്]	N_2O_4	+4	$2NO_2$ [illegible] N_2O_4	വർണരഹിതഖരം/ ദ്രാവകം, അസിഡിക്
ഡൈനൈട്രജൻ പെന്റോക്സൈഡ് [നൈട്രജൻ (V) ഓക്സൈഡ്]	N_2O_5	+5	$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2N_2O_5$	വർണരഹിതഖര പദാർഥം, അസിഡിക്

ഓക്സൈഡുകളുടെ ലൂയിസ് ഡോട്ട് അനുരൂപീകരണഘടനകളും (resonance structure) പരാമിതി (bond parameters) പട്ടിക 7.4 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.4: നൈട്രജന്റെ ഓക്സൈഡുകളുടെ ഘടനകൾ

രാസസൂത്രം	അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ	ബന്ധനസവിശേഷതകൾ
N_2O		 രേഖീയം
NO		
N_2O_3		 സമതലീയം
NO_2		 വക്രം
N_2O_4		 സമതലീയം
N_2O_5		 സമതലീയം

ഉദാഹരണം 7.5

NO_2 ദ്വിതയീകരിക്കുന്നത് (dimerise) എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

NO_2 വിൽ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെ സംയോജകതാ ഷെല്ലിൽ ഒറ്റസംഖ്യാ ഇലക്ട്രോൺ കാണപ്പെടുന്നു. അതിനാൽ NO_2 ഒരു മാതൃകാ "ഒറ്റ ഇലക്ട്രോൺ" തന്മാത്ര ആണ്. ദ്വിതയീകരണത്തിലൂടെ ഇത് ഇരട്ട ഇലക്ട്രോണുകളുള്ള സ്ഥിരതയുള്ള N_2O_4 തന്മാത്രയായി മാറുന്നു.

പാഠചോദ്യം

7.6 N_2O_5 ൽ നൈട്രജന്റെ സഹസംയോജകത എത്ര?

7.5 നൈട്രിക് ആസിഡ്

$H_2N_2O_2$ (ഹൈപ്പോനൈട്രസ് ആസിഡ്), HNO_2 (നൈട്രസ് ആസിഡ്) HNO_3 (നൈട്രിക് ആസിഡ്) എന്നീ ഓക്സോ ആസിഡുകൾ നൈട്രജൻ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഇവയിൽ പ്രധാനപ്പെട്ടത് HNO_3 ആണ്.

നിർമാണം

ഒരു ഗ്ലാസ് റിട്ടോർട്ടിൽ KNO_3 അഥവാ $NaNO_3$ ഗാഢ H_2SO_4 മായി ചേർത്ത് ചൂടാക്കി നൈട്രിക് ആസിഡ് പരീക്ഷണശാലയിൽ നിർമിക്കുന്നു.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3$$

വ്യാവസായികമായി HNO_3 നിർമിക്കുന്നത് ഓസ്റ്റ്വാൾഡ് (ostwald) പ്രക്രിയയിലൂടെയാണ്. ഇവിടെ NH_3 യെ അന്തരീക്ഷ ഓക്സിജൻ ഉപയോഗിച്ച് ഉൽപ്രേരക സാന്നിധ്യത്തിൽ ഓക്സീകരിക്കുന്നു.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[500K,\ 9\ \text{ബാർ}]{Pt/Rh\ \text{ഉൽപ്രേരകം}} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(വായുവിൽ നിന്ന്)

അപ്രകാരമുണ്ടായ നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ് ഓക്സിജനുമായി സംയോജിച്ച് NO_2 ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

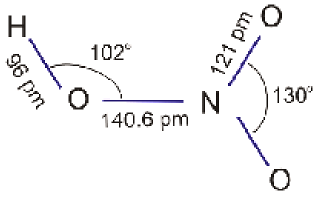
ഈ നൈട്രജൻ ഡയോക്സൈഡ് ജലത്തിൽ ലയിച്ച് HNO_3 ഉണ്ടാകുന്നു.

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

ഇങ്ങനെയുണ്ടായ NO പുനഃചംക്രമണം നടത്തുന്നു. സ്വേദനം വഴി ജലീയ HNO_3 ഏകദേശം 68% (w/w) ഗാഢതപ്പെടുത്തുന്നു. ഇതിനെ ഗാഢ H_2SO_4 ഉപയോഗിച്ച് നിർജലീകരണം നടത്തി 98% (w/w) വീര്യമുള്ളതാക്കാം.

ഗുണധർമങ്ങൾ

ഇതൊരു നിറമില്ലാത്ത ദ്രാവകമാണ്. (ഖരാങ്കം 231.4 K, തിളനില 355.6 K). പരീക്ഷണശാലാനിലവാര നൈട്രിക് ആസിഡിൽ മാസ് അനുപാതത്തിൽ ഏകദേശം 68% നൈട്രിക് അമ്ലം ഉണ്ട്. ഇതിന്റെ ആപേക്ഷികസാന്ദ്രത 1.504. ആണ്. വാതകാവസ്ഥയിൽ, ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഒരു സമതലീയ (planar) തന്മാത്രയായി HNO_3 സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. ജലീയലായനിയിൽ നൈട്രിക് ആസിഡ് ഹൈഡ്രോണിയം അയോണുകളും നൈട്രേറ്റ് അയോണുകളും നൽകുന്ന വീര്യമേറിയ ആസിഡാണ്.



$$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

ഗാഢനൈട്രിക് ആസിഡ് വീര്യമേറിയ ഒരു ഓക്സീകാരിയാണ്. ഇത് സ്വർണം, പ്ലാറ്റിനം എന്നി ഉൽകൃഷ്ട ലോഹങ്ങളൊഴികെ മറ്റു മിക്ക ലോഹങ്ങളുമായും പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഓക്സീകരണത്തിന് വിധേയമാകുന്ന വസ്തുവിന്റെ സ്വഭാവം, താപനില, ആസിഡിന്റെ ഗാഢത എന്നിവയനുസരിച്ച് ഓക്സീകരണ ഉൽപന്നങ്ങൾ വ്യത്യസ്തമായിരിക്കും.

$$3Cu + 8\,HNO_3(\text{നേർപ്പിച്ച}) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3(\text{ഗാഢ}) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

സിങ്ക് നേർപ്പിച്ച നൈട്രിക് ആസിഡുമായി പ്രവർത്തിച്ച് N_2O യും ഗാഢ അമ്ലവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് NO_2 വും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$4Zn + 10HNO_3(\text{നേർപ്പിച്ച}) \rightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + 5H_2O + N_2O$$

$$Zn + 4HNO_3(\text{ഗാഢ}) \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$

ചില ലോഹങ്ങൾ (ഉദാ: Fe, Cr, Al തുടങ്ങിയവ) ഗാഢ നൈട്രിക് ആസിഡുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ നിഷ്ക്രിയമാകുന്നു. ഇതിന് കാരണം അവയുടെ ഉപരിതലത്തിൽ രൂപം കൊള്ളുന്ന നിഷ്ക്രിയമായ ഓക്സൈഡുപാളിയാണ്.

ഗാഢ നൈട്രിക് ആസിഡ് അലോഹങ്ങളെയും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളെയും ഓക്സീകരിക്കുന്നുണ്ട്. അയൊഡിൻ, അയൊഡിക് ആസിഡായും കാർബൺ,

കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് ആയും സൾഫർ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡായും ഫോസ്ഫറസ് ഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡായും ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

$$I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

$$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4NO_2$$

$$S_8 + 48HNO_3 \rightarrow 8H_2SO_4 + 48NO_2 + 16H_2O$$

$$P_4 + 20HNO_3 \rightarrow 4H_3PO_4 + 20NO_2 + 4H_2O$$

ബ്രൗൺ റിംഗ് പരീക്ഷണം: നൈട്രേറ്റ് പരിശോധിച്ച് കണ്ടുപിടിക്കാൻ, പരിചിതമായ ബ്രൗൺ റിംഗ് പരീക്ഷണം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇത് നൈട്രേറ്റിനെ നൈട്രിക് ഓക്സൈഡായി നിരോക്സീകരിക്കാനുള്ള Fe^{2+} ന്റെ കഴിവിനെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ്. നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ് Fe^{2+} മായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് തവിട്ടു നിറത്തിലുള്ള ഒരു ഉപസംയോജക അയോൺ (കോഓർഡിനേറ്റ് അയോൺ) ഉണ്ടാകുന്നു. നേർപ്പിച്ച ഫെറസ് സൾഫേറ്റ് ലായനി നൈട്രേറ്റ് അയോൺ അടങ്ങിയ ജലീയലായനിയിൽ ചേർത്തശേഷം ഗാഢ സൾഫ്യൂറിക് ആസിഡ് ടെസ്റ്റ്ട്യൂബിന്റെ വശങ്ങളിലൂടെ സസൂക്ഷ്മം ചേർത്താണ് ഈ പരീക്ഷണം നടത്തുന്നത്. ലായനിയുടെയും സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന്റെയും സംഗമസ്ഥലത്ത് ഒരു ബ്രൗൺ വലയം ഉണ്ടാകുന്നത് നൈട്രേറ്റ് അയോണിന്റെ സാന്നിധ്യത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

$$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \rightarrow [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+} + H_2O$$

(തവിട്ട് നിറം)

ഉപയോഗങ്ങൾ: വളങ്ങൾക്കാവശ്യമായ അമോണിയം നൈട്രേറ്റ്, സ്ഫോടകവസ്തുക്കൾക്കും കതിമരുന്ന് പ്രയോഗത്തിനും ആവശ്യമായ മറ്റ് നൈട്രേറ്റുകൾ എന്നിവ നിർമിക്കാൻ നൈട്രിക് ആസിഡ് ഉപയോഗിക്കുന്നു. നൈട്രോ ഗ്ലിസറിൻ, ട്രൈനൈട്രോ ടൊളുവിൻ, മറ്റ് കാർബണിക നൈട്രോസംയുക്തങ്ങൾ എന്നിവ നിർമിക്കാനും ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു. സ്റ്റെയിൻലസ് സ്റ്റീൽ മിനുസപ്പെടുത്തുന്നതിനുവേണ്ടിയും ലോഹങ്ങളിലെ രൂപചിത്രണത്തിനുവേണ്ടിയും റോക്കറ്റ് ഇന്ധനങ്ങളിലെ ഓക്സീകാരിയായും നൈട്രിക് ആസിഡ് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

7.6 ഫോസ്ഫറസ് – രൂപാന്തരങ്ങൾ

ഫോസ്ഫറസിന് അനേകം രൂപാന്തരങ്ങളുണ്ട്. വെളുപ്പ്, ചുവപ്പ്, കറുപ്പ് എന്നി രൂപാന്തരങ്ങളാണ് ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ടവ.

വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസ്: ഇത് വെളുത്ത മെഴുക് പോലെയുള്ള ഒരു അർധതാര്യ ഖരമാണ്. ഇത് വിഷകരവും ജലത്തിൽ അലേയവും എന്നാൽ കാർബൺ ഡൈസൾഫൈഡിൽ ലയിക്കുന്നതും ഇരുട്ടിൽ തിളങ്ങുന്നതും (കെമിലുമിനസെൻസ്) ആണ്. നിഷ്ക്രിയ അന്തരീക്ഷത്തിൽ ഇത് തിളച്ച $NaOH$ ൽ ലയിച്ച് PH_3 ഉണ്ടാകുന്നു.

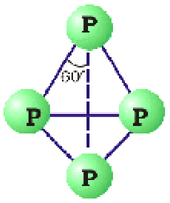
$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3NaH_2PO_2$$

(സോഡിയം ഹൈപ്പോഫോസ്ഫൈറ്റ്)

60° മാത്രം കോണളവുള്ള P_4 തന്മാത്രയിൽ കോണീയആയാസം (angular strain) ഉള്ളതിനാൽ വെളുത്തഫോസ്ഫറസ് അസ്ഥിരവും സാധാരണ സാഹചര്യങ്ങളിൽ മറ്റ് ഖരഫോസ്ഫറസുകളേക്കാൾ കൂടിയ ക്രിയാശീലത ഉള്ളതുമാണ്. ഇത് അന്തരീക്ഷവായുവിൽ പെട്ടെന്ന് കത്തി P_4O_{10} ന്റെ കട്ടികൂടിയ വെളുത്തപുക ഉണ്ടാക്കുന്നു.

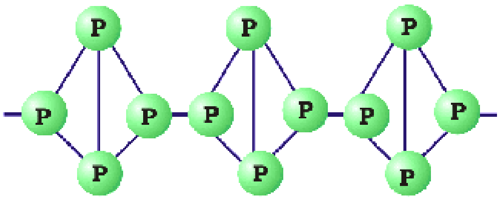
$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

ചിത്രം 7.2 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഒറ്റപ്പെട്ട ചതുർക (tetrahedral) P_4 തന്മാത്രകൾ ഇതിൽ ഉൾക്കൊള്ളുന്നു.



ചിത്രം 7.2
വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസ്

ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസ്: വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസിനെ കുറച്ചു ദിവസം നിഷ്ക്രിയ അന്തരീക്ഷത്തിൽ 573 K താപനിലയിൽ ചൂടാക്കിയാൽ ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസ് ഉണ്ടാകുന്നു. ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസ് ഉന്നത മർദ്ദത്തിൽ ചൂടാക്കിയാൽ കറുത്ത ഫോസ്ഫറസിന്റെ വിവിധ രൂപങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസിന് അയണിന് സമാനമായ നിറമാണുള്ളത്. ഇത് ഗന്ധമില്ലാത്തതും വിഷകരമല്ലാത്തതും ജലത്തിലോ കാർബൺ



ചിത്രം 7.3: ചുവന്ന ഫോസ്ഫറസ്

ഡൈസൾഫൈഡിലോ ലയിക്കാത്തതുമാണ്. ഇതിന് വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസിനേക്കാൾ ക്രിയാശീലത കുറവാണ്. ഇത് ഇരുട്ടിൽ തിളങ്ങുന്നില്ല. ചിത്രം 7.3 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നപോലെ ഇത് P_4 ചതുർകശൃംഖല ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഒരു ബഹുലകമാണ് (polymer)

കറുത്ത ഫോസ്ഫറസിന് രണ്ട് രൂപങ്ങളുണ്ട്. α-കറുത്ത ഫോസ്ഫറസും (α-black phosphorus) β-കറുത്ത ഫോസ്ഫറസും (β-black phosphorus). ഒരു അടച്ച ട്യൂബിൽ 803K ൽ ചുവപ്പ് ഫോസ്ഫറസ് ചൂടാക്കിയാൽ α-കറുപ്പ് ഫോസ്ഫറസ് ഉണ്ടാകും. ഇത് അതാര്യ മോണോക്ലിനിക് അഥവാ റോംബോഹെഡ്രൽ പരലുകളാണ്. ഇത് വായുവിൽ ഉത്പതനം (sublimation) ചെയ്യുന്നു. ഇത് വായുവിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നില്ല. വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസ് ഉയർന്ന മർദത്തിൽ 473 K ൽ ചൂടാക്കിയാണ് β-കറുത്ത ഫോസ്ഫറസ് നിർമിക്കുന്നത്. ഇത് വായുവിൽ 673 K വരെയും കത്തുന്നില്ല.

7.7 ഫോസ്ഫീൻ

നിർമാണം

കാൽസ്യം ഫോസ്ഫൈഡിനെ വെള്ളവുമായോ നേർപ്പിച്ച HCl മായോ പ്രവർത്തിപ്പിച്ച് ഫോസ്ഫീൻ നിർമിക്കുന്നു.

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

$$Ca_3P_2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3$$

CO_2 ന്റെ നിഷ്ക്രിയ അന്തരീക്ഷത്തിൽ വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസ് ഗാഢ NaOH ലായനിയുമായി ചേർത്ത് ചൂടാക്കി പരീക്ഷണശാലയിൽ ഫോസ്ഫീൻ നിർമിക്കുന്നു.

$$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + \underset{\text{(സോഡിയം ഹൈപ്പോ ഫോസ്ഫൈറ്റ്)}}{3NaH_2PO_2}$$

ശുദ്ധാവസ്ഥയിൽ ഇതിന് തീപിടിക്കുകയില്ല, എന്നാൽ P_2H_4, P_4 ബാഷ്പം എന്നിവയുടെ സാന്നിദ്ധ്യം കൊണ്ട് ഇത് ജ്വലിക്കപ്പെടും. ഇതിനെ മാലിന്യങ്ങളിൽ നിന്നും ശുദ്ധീകരിക്കുന്നതിനായി HI യിൽ ആഗിരണം ചെയ്യുന്നു. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന ഫോസ്ഫോണിയം അയൊഡൈഡിനെ (PH_4I) പിന്നീട് KOH മായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുമ്പോൾ ഫോസ്ഫീൻ പുറത്തുവിടും.

$$PH_4I + KOH \rightarrow KI + H_2O + PH_3$$

ഗുണധർമങ്ങൾ

ഇത് ചീഞ്ഞ മത്സ്യത്തിന്റെ ഗന്ധമുള്ള നിറമില്ലാത്ത വാതകമാണ്. വളരെ വിഷകരവുമാണ്. HNO_3, Cl_2, Br_2 ബാഷ്പം തുടങ്ങിയ ഓക്സീകാരികളുടെ നേരിയ സാന്നിധ്യത്തിൽ പോലും ഇത് സ്ഫോടന വിധേയമാകും.

ജലത്തിൽ ഇത് ഭാഗികമായി ലയിക്കും. PH_3 യുടെ ജലീയലായനി പ്രകാശത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ വിഘടിച്ച് ചുവപ്പ് ഫോസ്ഫറസ്, H_2 ഇവ ഉണ്ടാകുന്നു. കോപ്പർ സൾഫേറ്റ്ലായനിയിലോ മെർക്കുറിക് ക്ലോറൈഡ് ലായനിയിലോ ആഗിരണം ചെയ്താൽ തത്തുല്യമായ ഫോസ്ഫൈഡ് രൂപപ്പെടുന്നു.

$$3CuSO_4 + 2PH_3 \rightarrow Cu_3P_2 + 3H_2SO_4$$

$$3HgCl_2 + 2PH_3 \rightarrow Hg_3P_2 + 6HCl$$

ഫോസ്ഫീൻ വീര്യം കുറഞ്ഞ ബേസാണ്. അമോണിയയെപ്പോലെ ഇത് ആസിഡുകളുമായി ചേർന്ന് ഫോസ്ഫോണിയം സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$PH_3 + HBr \rightarrow PH_4Br.$$

ഉപയോഗങ്ങൾ: ഫോസ്ഫീനിന്റെ സ്വയം ജ്വലനമാണ് "ഹോംസ് സിഗ്നലിൽ" (Holme's signal) ഉപയോഗപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നത്. കാൽസ്യം കാർബൈഡ്, കാൽസ്യം ഫോസ്ഫൈഡ് ഇവ അടങ്ങിയ പേടകം തുളച്ച് ശേഷം കടലിലേക്ക് എറിയുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന വാതകങ്ങൾ കത്തി അടയാളമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. "പുകമറ" (smoke screen) രൂപീകരണത്തിനും ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഉദാ : 7.6

PH_3 ബേസികസ്വഭാവമുള്ളതാണെന്ന് ഏത് രീതിയിൽ തെളിയിക്കാം?

ഉത്തരം

HI പോലുള്ള ആസിഡുമായി PH_3 പ്രവർത്തിച്ച്, PH_4I ഉണ്ടാകുന്നതിൽ നിന്ന് ഇതിന്റെ ബേസികസ്വഭാവം വ്യക്തമാകുന്നു.

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I$$

ഫോസ്ഫറസിലെ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോൺ കാരണം PH_3 മേൽപ്പറഞ്ഞ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ലൂയിസ് ബേസായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.7 PH_3 യേക്കാൾ വലിയ ബന്ധനകോൺ ആണ് PH_4^+ ൽ ഉള്ളത്. എന്തുകൊണ്ട്?

7.8 CO_2 വിന്റെ നിഷ്ക്രിയ അന്തരീക്ഷത്തിൽ വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസിനെ ഗാഢ NaOH ലായനിയുമായി ചേർത്തു ചൂടാക്കിയാൽ എന്ത് സംഭവിക്കും?

7.8 ഫോസ്ഫറസ് ഹാലൈഡുകൾ

PX_3 (X = F, Cl, Br, I), PX_5 (X = F, Cl, Br) എന്നീ രണ്ട് തരം ഹാലൈഡുകൾ ഫോസ്ഫറസിനുണ്ട്.

7.8.1 ഫോസ്ഫറസ് ട്രൈക്ലോറൈഡ്

നിർമാണം

ചൂടാക്കിയ വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസിന് മുകളിലൂടെ ഈർപ്പരഹിത ക്ലോറിൻ കടത്തിവിടുമ്പോൾ PCl_3 ഉണ്ടാകും.

$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$$

തയൊണൈൽ ക്ലോറൈഡ് വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ചും ഇതുണ്ടാക്കാം.

$$P_4 + 8SOCl_2 \rightarrow 4PCl_3 + 4SO_2 + 2S_2Cl_2$$

ഗുണധർമങ്ങൾ

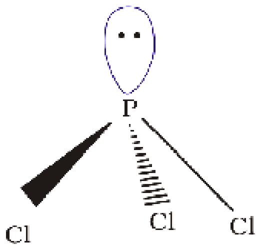
നിറമില്ലാത്ത എണ്ണപോലെയുള്ള ഈ ദ്രാവകം ഈർപ്പത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ജലവിശ്ലേഷണത്തിനു വിധേയമാകുന്നു.

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

CH_3COOH, C_2H_5OH എന്നീ –OH ഗ്രൂപ്പ് അടങ്ങിയ കാർബണികസംയുക്തങ്ങളുമായി ഇത് പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

$$3CH_3COOH + PCl_3 \rightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

$$3C_2H_5OH + PCl_3 \rightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$$



ഇതിൽ ഫോസ്ഫറസ് sp^3 സങ്കരണത്തിലാണ് (hybridization). ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഇതിന് പിരമിഡ് ആകൃതിയുമാണുള്ളത്.

7.8.2 ഫോസ്ഫറസ് പെന്റാക്ലോറൈഡ്

നിർമാണം

വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസിനെ ഉയർന്ന അളവിലുള്ള ഈർപ്പരഹിത ക്ലോറിനുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ചാണ് ഫോസ്ഫറസ് പെന്റാക്ലോറൈഡ് നിർമിക്കുന്നത്.

$$P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$$

ഫോസ്ഫറസിനെ സൾഫ്യൂറൈൽ ക്ലോറൈഡുമായി (SO_2Cl_2) പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചും ഇത് നിർമിക്കാം.

$$P_4 + 10SO_2Cl_2 \rightarrow 4PCl_5 + 10SO_2$$

ഗുണധർമങ്ങൾ

മഞ്ഞകലർന്ന വെളുത്ത പൊടിയാണ് PCl_5. ഈർപ്പമുള്ള വായുവിൽ ജലവിശ്ലേഷണം നടന്ന് $POCl_3$ യും അവസാനം ഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡായും ഇത് മാറ്റപ്പെടുന്നു.

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഇതിന് ഉത്പതനം (sublimation) നടക്കുകയും ശക്തമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ വിഘടിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$PCl_5 \xrightarrow{\text{താപം}} PCl_3 + Cl_2$$

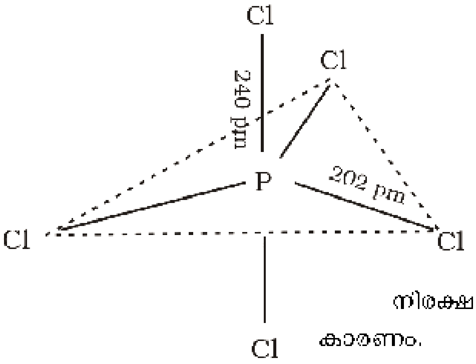
ഇത് –OH ഗ്രൂപ്പ് അടങ്ങിയ കാർബണികസംയുക്തങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് അവയെ ക്ലോറോവ്യുൽപ്പന്നങ്ങളാക്കി മാറ്റുന്നു.

$$C_2H_5OH + PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

നന്നായി പൊടിച്ച ലോഹങ്ങൾ PCl_5 ചേർത്ത് ചൂടാക്കുമ്പോൾ അതാതിന്റെ ക്ലോറൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2Ag + PCl_5 \rightarrow 2AgCl + PCl_3$$
$$Sn + 2PCl_5 \rightarrow SnCl_4 + 2PCl_3$$



ഇത് ചില കാർബണികസംയുക്തങ്ങൾ നിർമിക്കുവാനുപയോഗിക്കുന്നു. ഉദാ: C_2H_5Cl, CH_3COCl.

ഇതിന് ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ വാതകാവസ്ഥയിലും ദ്രാവകാവസ്ഥയിലും, ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡീയ ഘടനയാണുള്ളത്. മൂന്ന് നിരക്ഷീയ (equatorial) P–Cl ബന്ധനങ്ങളുടെയും നീളം തുല്യമാണ്. എന്നാൽ രണ്ട് അക്ഷീയ (axial) ബന്ധനങ്ങൾ നിരക്ഷീയ ബന്ധനങ്ങളേക്കാൾ നീളം കൂടിയതാണ്. അക്ഷീയബന്ധനജോടിക്ക് നിരക്ഷീയബന്ധനജോടിയേക്കാൾ വികർഷണം അനുഭവപ്പെടുന്നതാണിതിന് കാരണം.

ഉദാ : 7.7 PCl_3 ഈർപ്പത്തിൽ പുകയുന്നതിനുള്ള കാരണമെന്ത്?

ഉത്തരം PCl_3 ഈർപ്പത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി HCl ധൂമങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

ഉദാ : 7.8 PCl_5 തന്മാത്രയിലെ എല്ലാബന്ധനങ്ങളും തുല്യമാണോ? നിങ്ങളുടെ ഉത്തരം സാധൂകരിക്കുക.

ഉത്തരം PCl_5 ന് ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡീയ ഘടനയാണുള്ളത്. മൂന്ന് നിരക്ഷീയ P-Cl ബന്ധനങ്ങൾക്കും തുല്യനീളമാണ്. എന്നാൽ രണ്ട് അക്ഷീയ P-Cl ബന്ധനങ്ങൾ ഇവയിൽ നിന്നും വ്യത്യസ്തവും നീളം കൂടിയതുമാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.9 PCl_5 ചൂടാക്കുമ്പോൾ എന്ത് സംഭവിക്കും?

7.10 PCl_5 ന്റെ ജലവിശ്ലേഷണരാസ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സംതുലിത സമവാക്യം എഴുതുക.

7.9 ഫോസ്ഫറസിന്റെ ഓക്സോ അമ്ലങ്ങൾ

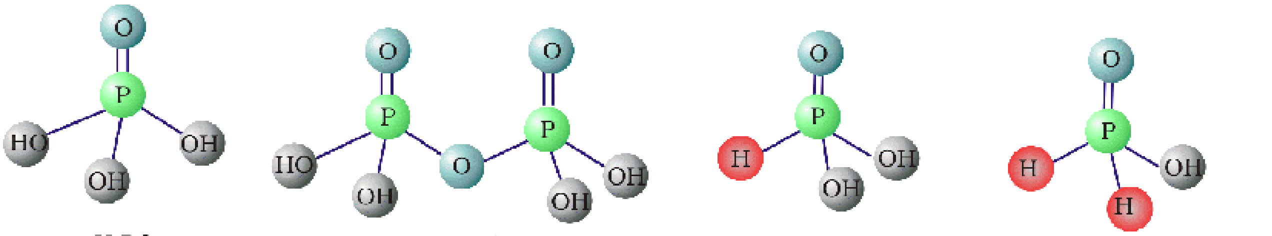
ഫോസ്ഫറസ് നിരവധി ഓക്സോഅമ്ലങ്ങൾ, ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഫോസ്ഫറസിന്റെ പ്രധാന ഓക്സോആസിഡുകൾ, അവയുടെ രാസസൂത്രം, നിർമാണരീതി, അവയുടെ ഘടനയിലുള്ള ചില സവിശേഷബന്ധനങ്ങൾ എന്നിവ പട്ടിക 7.5 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.5: ഫോസ്ഫറസിന്റെ ഓക്സോ അമ്ലങ്ങൾ

പേര്	രാസസൂത്രം	ഫോസ്ഫറസിന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ	സവിശേഷബന്ധനങ്ങളും അവയുടെ എണ്ണവും	നിർമ്മാണം
ഹൈപ്പോഫോസ്ഫോറസ് (ഫോസ്ഫിനിക്) ആസിഡ്	H_3PO_2	+1	ഒരു P – OH രണ്ട് P – H ഒരു P = O	വെളുത്ത P_4 + ആൽക്കലി
ഓർത്തോഫോസ്ഫോറസ് (ഫോസ്ഫോണിക്) ആസിഡ്	H_3PO_3	+3	രണ്ട് P – OH ഒരു P – H ഒരു P = O	$P_2O_3 + H_2O$
പൈറോഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ്	$H_4P_2O_5$	+3	രണ്ട് P – OH രണ്ട് P – H രണ്ട് P = O ഒരു P – O – P	$PCl_3 + H_3PO_3$
ഹൈപ്പോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്	$H_4P_2O_6$	+4	നാല് P – OH രണ്ട് P = O ഒരു P – P	ചുവന്ന P_4 + ആൽക്കലി
ഓർത്തോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്	H_3PO_4	+5	മൂന്ന് P – OH ഒരു P = O	$P_4O_{10} + H_2O$
പൈറോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്	$H_4P_2O_7$	+5	നാല് P – OH രണ്ട് P = O ഒരു P – O – P	ഫോസ്ഫോറിക് അമ്ലത്തെ ചൂടാക്കുക
മെറ്റാഫോസ്ഫോറിക്* ആസിഡ് ആസിഡ്	$(HPO_3)_n$	+5	മൂന്ന് P – OH മൂന്ന് P = O മൂന്ന് P – O – P	ഫോസ്ഫോറസ് + Br_2, അടഞ്ഞനാളിയിൽ ചൂടാക്കുക.

* ബഹുലക രൂപത്തിൽ മാത്രം കാണപ്പെടുന്നു. *$(HPO_3)_3$* ന്റെ ബന്ധന സവിശേഷതകൾ പട്ടികയിൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

H_2O തന്മാത്രയോ O- ആറ്റമോ നഷ്ടപ്പെടുന്നതോ സ്വീകരിക്കപ്പെടുന്നതോ ആയ രീതിയിൽ ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ രാസസംയോഗം പരസ്പരം ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. പ്രധാനപ്പെട്ട ചില ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടന ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

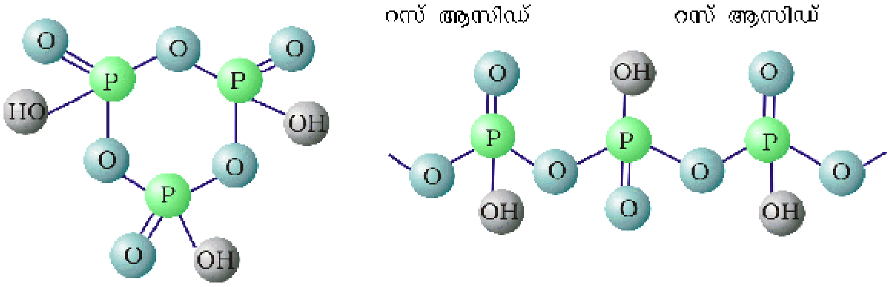


H_3PO_4 ഓർത്തോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്

$H_4P_2O_7$ പൈറോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്

H_3PO_3 ഓർത്തോഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ്

H_3PO_2 ഹൈപ്പോഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ്



സൈക്ലോട്രൈമെറ്റാഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്, $(HPO_3)_3$

പോളിമെറ്റാഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്, $(HPO_3)_n$

ചിത്രം 7.4 ഫോസ്ഫറസിന്റെ ചില പ്രധാന ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടനകൾ

ഓക്സോ ആസിഡുകളിൽ ഫോസ്ഫറസ് മറ്റ് ആറ്റങ്ങളാൽ ചതുർകമായി (tetrahedral) ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. എല്ലാ ആസിഡുകളിലും ഒരു P=O ബന്ധനവും ഒരു P–OH ബന്ധനവുമെങ്കിലും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഫോസ്ഫറസിന് കുറഞ്ഞ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുള്ള (+5 നേക്കാൾ കുറവ്) ഓക്സോ ആസിഡുകളിൽ P=O, P–OH എന്നീ ബന്ധനങ്ങളെക്കൂടാതെ ഒന്നുകിൽ P–P (ഉദാ : $H_4P_2O_6$) അല്ലെങ്കിൽ P–H (ഉദാ : H_3PO_2) ബന്ധനവും ഉണ്ടായിരിക്കും. എന്നാൽ ഇവ രണ്ടും ഒരുമിച്ച് കാണില്ല. ഫോസ്ഫറസ് +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ ഉള്ള ആസിഡുകൾ അസമാനുപാത രാസപ്രവർത്തന (disproportionation) ത്തിന് വിധേയമായി കുറഞ്ഞതും, കൂടിയതുമായ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പ്രാപിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി, ഓർത്തോ ഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ് (അല്ലെങ്കിൽ ഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ്) ചൂടാക്കുമ്പോൾ അസമാനുപാതം നടന്ന് ഓർത്തോഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡും (ഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡ്) ഫോസ്ഫീനും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

P–H ബന്ധനമുള്ള ആസിഡുകൾക്ക് ശക്തിയായ നിരോക്സീകരണ സ്വഭാവം ഉണ്ട്. അപ്രകാരം രണ്ട് P–H ബന്ധനങ്ങളുള്ള ഹൈപ്പോഫോസ്ഫോറസ് ആസിഡ് ഒരു നല്ല നിരോക്സീകാരി ആയതുകൊണ്ട് അത് $AgNO_3$ യെ സിൽവർ ലോഹമായി നിരോക്സീകരിക്കുന്നു.

$$4\,AgNO_3 + 2H_2O + H_3PO_2 \rightarrow 4Ag + 4HNO_3 + H_3PO_4$$

ഈ P–H ബന്ധനങ്ങൾ അയോണീകരിച്ച് H^+ നൽകുകയോ ബേസികതയിൽ പങ്ക് വഹിക്കുകയോ ചെയ്യുന്നില്ല. P–OH രീതിയിൽ ഓക്സിജനുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന H ആറ്റം മാത്രമേ അയോണീകരിക്കുകയും ബേസികതയ്ക്ക് കാരണമായിത്തീരുകയും ചെയ്യുന്നുള്ളൂ. അപ്രകാരം H_3PO_3, H_3PO_4 ഇവ യഥാക്രമം ദ്വിബേസികവും ത്രിബേസികവുമാണ്. എന്തെന്നാൽ H_3PO_3 യുടെ ഘടനയിൽ രണ്ട് P–OH ബന്ധനങ്ങളും H_3PO_4 ൽ മൂന്ന് P-OH ബന്ധനങ്ങളുമുണ്ട്.

ഉദാ : 7.9 ഘടനയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ H_3PO_2-ന്റെ നിരോക്സീകാര സ്വഭാവത്തെ എങ്ങനെ വിശദീകരിക്കും?

ഉത്തരം H_3PO_2-വിൽ രണ്ട് H ആറ്റങ്ങൾ P യുമായി നേരിട്ട് ബന്ധനത്തിലാണ്, ഇത് ആസിഡിന് നിരോക്സീകാര സ്വഭാവം പ്രദാനം ചെയ്യുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.11 H_3PO_4 ന്റെ ബേസികത എത്രയാണ്?

7.12 H_3PO_3 ചൂടാക്കിയാൽ എന്ത് സംഭവിക്കും?

7.10 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

ഓക്സിജൻ, സൾഫർ, സെലീനിയം, ടെല്യൂറിയം, പൊളോണിയം, ലിവർമോറിയം എന്നിവയാണ് ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ. "ചാൽക്കൊജനു"കളുടെ *(chalcogen)* ഗ്രൂപ്പ് എന്നും ഇത് അറിയപ്പെടുന്നു. സൾഫറും അതുപോലെയുള്ള മൂലകങ്ങളും കോപ്പറുമായി സംയോജിക്കുന്നതിന്റെ സൂചനയെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള, ബ്രാസ് (brass) ന്റെ ഗ്രീക്ക് വാക്കിൽ നിന്നാണ് ഈ പേര് ഉദ്ഭവിച്ചത്. കോപ്പറിന്റെ മിക്കവാറും എല്ലാ ധാതുക്കളിലും ഓക്സിജനോ, സൾഫറോ ഗ്രൂപ്പിലെ മറ്റ് അംഗങ്ങളോ കാണപ്പെടുന്നു.

7.10.1 പ്രകൃതിയിലെ ലഭ്യത

മറ്റ് മൂലകങ്ങളേക്കാൾ ഭൂമിയിൽ ഏറ്റവും കൂടുതൽ ലഭ്യമായത് ഓക്സിജനാണ്. ഭൂവൽക്കത്തിൽ ഏകദേശം 46.6% (മാസ് ശതമാനം) ഓക്സിജനാണ്. ഊർപ്പരഹിതവായുവിൽ 20.946% (വ്യാപ്തശതമാനം) ഓക്സിജനുണ്ട്.

എന്നിരുന്നാലും, ഭൂവൽക്കത്തിൽ സൾഫറിന്റെ ലഭ്യത വെറും 0.03-0.1% ആണ്. ജിപ്സം $CaSO_4.2H_2O$, എപ്സം ലവണം $MgSO_4.7H_2O$, ബെറൈറ്റ് $BaSO_4$, ഗലീന PbS, സിങ്ക് ബ്ലെൻഡ് ZnS, കോപ്പർ പൈറൈറ്റ്സ് $CuFeS_2$ എന്നീ സംയോജിതാവസ്ഥയിൽ സൾഫർ ഭൂവൽക്കത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു. വളരെക്കുറച്ച് സൾഫർ, ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈഡ് രൂപത്തിൽ അഗ്നിപർവ്വതങ്ങളിൽ കാണപ്പെടുന്നു. കാർബണികവസ്തുക്കളായ മുട്ട, പ്രോട്ടീൻ, വെളുത്തുള്ളി, ഉള്ളി, കടുക്, രോമം, കമ്പിളി എന്നിവയിലും സൾഫർ ഉണ്ട്.

സൾഫൈഡ് അയിരുകളിൽ ലോഹസെലിനൈഡുകളായും ലോഹടെല്ലുറൈഡുകളായും സെലീനിയവും ടെല്ല്യൂറിയവും കാണപ്പെടുന്നു. തോറിയം, യുറേനിയം ധാതുക്കളുടെ റേഡിയോ ആക്ടീവ് ജീർണോൽപ്പന്നമായാണ് പ്രകൃത്യാൽ പൊളോണിയം കാണപ്പെടുന്നത്. ലിവർമോറിയം ഒരു കൃത്രിമ റേഡിയോ ആക്ടീവ് മൂലകമാണ്. ഇതിന്റെ പ്രതീകമാണ് Lv. അറ്റോമികസംഖ്യ 116 ഉം അറ്റോമികമാസ് 292 ഉം ആയ ഈ മൂലകത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോവിന്യാസമാണ് [Rn] $5f^{14}6d^{10}7s^27p^4$ വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിൽ കാണപ്പെടുന്നതും ഒരു സെക്കന്റിന്റെ അംശത്തിലൊന്നുമാത്രം അർധായുസ്സുള്ളതും ഈ മൂലകത്തിന്റെ ഗുണധർമങ്ങളെക്കുറിച്ചുള്ള പഠനം പരിമിതപ്പെടുത്തുന്നു.

16-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ ലിവർമോറിയം ഒഴികെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ പ്രധാനപ്പെട്ട അറ്റോമികവും, ഭൗതികവും ആയ സവിശേഷതകൾ കൂടാതെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസവും പട്ടിക 7.6 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയുടെ ചില അറ്റോമിക, ഭൗതിക, രാസസവിശേഷതകളും അവയുടെ പ്രവണതകളും ചുവടെ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.6: 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക-ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ

ഗുണം	O	S	Se	Te	Po
അറ്റോമികസംഖ്യ	8	16	31	52	81
അറ്റോമികമാസ്/$g\ mol^{-1}$	16.00	32.06	78.96	127.60	210.00
ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം	$[He]2s^22p^4$	$[Ne]3s^23p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
സഹസംയോജകതാ ആരം /(pm)[a]	66	104	117	137	146
അയോണിക ആരം, E^{2-} /pm	140	184	198	221	230[b]
ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി /$\Delta_{eg}H$ kJ mol^{-1}	141	200	195	190	174
അയോണീകരണ എൻഥാൽപി (Δ_iH_1)/kJ mol^{-1}	1314	1000	941	869	813
ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി	3.50	2.58	2.55	2.01	1.76
സാന്ദ്രത /g cm^{-3} (298 K)	1.32[c]	2.06[d]	4.19[e]	6.25	
ദ്രവണാങ്കം /K	55	393[f]	490	725	520
തിളനില/K	90	718	958	1260	1235
ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ*	–2,–1,1,2	–2,2,4,6	–2,2,4,6	–2,2,4,6	2,4

[a]ഏകബന്ധനം; [b]ഏകദേശമൂല്യം; [c]ദ്രവണാങ്കത്തിൽ; [d] റോംബിക് സൾഫർ; [e]ഷഡ്ഭുജീയ, ചാരനിറം; [f]മോണോക്ലിനിക് രൂപം, 673 K.

* OF_2, O_2F_2 എന്നീ ഓക്സിജൻ ഫ്ളൂറൈഡുകളിൽ ഓക്സിജന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ യഥാക്രമം +2, +1 എന്നിവയാണ്.

7.10.2 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾക്ക് അവയുടെ ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിൽ 6 ഇലക്ട്രോണുകളുണ്ട്. അവയുടെ പൊതുഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^4 എന്നാണ്.

7.10.3 അറ്റോമിക ആരവും അയോണിക ആരവും

ഷെല്ലുകളുടെ എണ്ണം കൂടുന്നതിനാൽ ഗ്രൂപ്പിൽ മുകളിൽനിന്ന് താഴേക്ക് അറ്റോമിക ആരവും അയോണിക ആരവും കൂടുന്നു. ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റെ വലിപ്പം പ്രത്യേകിച്ചും തീരെക്കുറവാണ്.

7.10.4 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കുറയുന്നു. വലിപ്പം കൂടുന്നതാണിതിന് കാരണം. എന്നാൽ, അതാത് പീരിയഡുകളിൽ 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളേക്കാൾ ഈ ഗ്രൂപ്പിലുള്ളവയ്ക്ക് അയോണീകരണ എൻഥാൽപി കുറവാണ്. അധിക സ്ഥിരതയുള്ള പകുതി നിറഞ്ഞ p-ഓർബിറ്റൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾക്കുള്ളതാണ് ഇതിന് കാരണം.

7.10.5 ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി

ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റെ തീരെ ചെറിയ വലിപ്പം കാരണം സൾഫറിനേക്കാൾ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി കുറവാണ്. എന്നിരുന്നാലും സൾഫർ മുതൽ പൊളോണിയം വരെ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി കുറയുന്നു.

7.10.6 ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി

ഫ്ളൂറിൻ കഴിഞ്ഞാൽ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി ഏറ്റവും കൂടുതൽ ഓക്സിജനാണ്. ഗ്രൂപ്പിനുള്ളിൽ അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കുറയുന്നു. ഓക്സിജൻ മുതൽ പൊളോണിയം വരെ ലോഹീയസ്വഭാവം കൂടുന്നു എന്ന് ഇത് സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ഉദാ : 7.10

16-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങൾ സാധാരണയായി 15-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ അതാത് പീരിയഡുകളിലെ മൂലകങ്ങളേക്കാൾ ഒന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയിൽ കുറഞ്ഞ വിലകളാണ് കാണിക്കുന്നത്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ പകുതിനിറഞ്ഞ p-ഓർബിറ്റലുകളുടെ അധികസ്ഥിരതയുള്ള ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം മൂലം 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോണിനെ മാറ്റുവാൻ വേണ്ടി കൂടുതൽ ഊർജം ആവശ്യമുള്ളതാണ് കാരണം.

7.10.7 ഭൗതിക സവിശേഷതകൾ

16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ചില ഭൗതിക സവിശേഷതകൾ പട്ടിക 7.6 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ഓക്സിജനും സൾഫറും അലോഹങ്ങളും സെലീനിയവും ടെല്യൂറിയവും ഉപലോഹങ്ങളും പൊളോണിയം ഒരു ലോഹവുമാണ്. പൊളോണിയം റേഡിയോ ആക്ടീവതയുള്ളതും ജീവിതകാലം കുറഞ്ഞതുമാണ്. (അർധായുസ് 13.8 ദിവസങ്ങൾ). എല്ലാ മൂലകങ്ങളും രൂപാന്തരത്വം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. അറ്റോമികസംഖ്യ ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും വർധിക്കുന്നു. ദ്രവണാങ്കത്തിലും തിളനിലയിലും ഓക്സിജനും സൾഫറും തമ്മിലുള്ള വലിയ അന്തരം അവയുടെ അറ്റോമികതയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി വിശദീകരിക്കാം. ഓക്സിജൻ ദ്വയാറ്റോമിക തന്മാത്രയായും (O_2) അതേസമയം സൾഫർ ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്ര (S_8) യായും നിലനിൽക്കുന്നു.

7.10.8 രാസ സവിശേഷതകൾ

ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും രാസപ്രവർത്തന പ്രവണതകളും

16-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങൾ അനവധി ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. (പട്ടിക 7.6). -2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും കുറയുന്നു. പൊളോണിയം വളരെ അപൂർവമായി മാത്രമേ −2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നുള്ളൂ. വിദ്യുത്ഋണത വളരെ കൂടുതലായതിനാൽ ഓക്സിജൻ OF_2 വിലൊഴികെ (ഇതിൽ +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ) −2 പോലെയുള്ള നെഗറ്റീവ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ മാത്രമേ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നുള്ളൂ. മറ്റ് മൂലകങ്ങൾ +2, +4, +6 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നുണ്ടെങ്കിലും +4, +6 ഇവയാണ് കൂടുതൽ സാധാരണം. സൾഫർ, സെലീനിയം, ടെലൂറിയം എന്നിവ ഓക്സിജനുമായുള്ള സംയുക്തങ്ങളിൽ സാധാരണയായി +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും ഫ്ളൂറിനുമായുള്ള സംയുക്തങ്ങളിൽ +6 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും കാണിക്കുന്നു. +6 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് കുറയുകയും +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത കൂടുകയും ചെയ്യുന്നു (അലസജോഡിപ്രഭാവം). +4, +6 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളിലെ ബന്ധനം മുഖ്യമായും സഹസംയോജകമാണ്.

ഓക്സിജന്റെ അസാധാരണ സവിശേഷതകൾ

ഓക്സിജൻ, രണ്ടാം പീരിയഡിലെ മറ്റ് *p*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളെപ്പോലെ അസാധാരണ സവിശേഷതകൾ പ്രകടിപ്പിക്കാൻ കാരണം അതിന്റെ വലിപ്പക്കുറവും ഉയർന്ന വിദ്യുത്ഋണതയുമാണ്. വലിപ്പക്കുറവിന്റെയും ഉയർന്ന വിദ്യുത്ഋണതയുടെയും സ്വാധീനത്തിനുള്ള ഒരു ഉത്തമ ഉദാഹരണമാണ് H_2O -ലെ ശക്തമായ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന്റെ സാന്നിധ്യം. ഇത് H_2S ൽ കാണപ്പെടുന്നില്ല.

ഓക്സിജനിലെ *d*-ഓർബിറ്റലിന്റെ അസാന്നിധ്യം അതിന്റെ സഹസംയോജകത നാലിൽ പരിമിതപ്പെടുത്തുന്നു. പ്രയോഗത്തിൽ രണ്ടിൽ കൂടുന്നുമില്ല. നേരെമറിച്ച് ഗ്രൂപ്പിലെ മറ്റെല്ലാ മൂലകങ്ങൾക്കും ബാഹ്യതമഷെൽ വിസ്തൃതമാക്കാനും സഹസംയോജകത നാലിൽ കൂടുതലാക്കുവാനും കഴിയുന്നു.

(i) *ഹൈഡ്രജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത* : 16-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും H_2E (E = O, S, Se, Te, Po) രീതിയിലുള്ള ഹൈഡ്രൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ ചില സവിശേഷതകൾ പട്ടിക 7.7 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. H_2O മുതൽ H_2Te വരെ അവയുടെ അമ്ലസ്വഭാവം വർധിക്കുന്നു. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് ബന്ധന (H–E) വിഘടന എൻഥാൽപിയിലുണ്ടാകുന്ന കുറവിനെ അടിസ്ഥാനമാക്കി അവയുടെ അമ്ലസ്വഭാവത്തിലുള്ള വർധനവിനെ വിശദീകരിക്കാം. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് H_2O മുതൽ H_2Po വരെ ബന്ധന വിഘടന എൻഥാൽപി (Bond dissociation enthalpy) യിലുണ്ടാകുന്ന കുറവിനനുസരിച്ച് ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ താപീയസ്ഥിരത കുറയുന്നു. ജലം ഒഴികെ എല്ലാ ഹൈഡ്രൈഡുകളും നിരോക്സീകാരി സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുകയും ഈ സ്വഭാവം H_2S മുതൽ H_2Te വരെ വർധനിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പട്ടിക 7.7: 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ ഗുണധർമങ്ങൾ

ഗുണം	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
ദ്രവണാങ്കം/K	273	188	208	222
തിളനില/K	373	213	232	269
H–E അകലം/pm	96	134	146	169
HEH കോൺ (°)	104	92	91	90
$\Delta_f H$/kJ mol^{-1}	286	20	73	100
$\Delta_{diss} H$ (H–E)/kJ mol^{-1}	463	347	276	238
വിഘടനസ്ഥിരാങ്കം[a]	1.8×10^{16}	1.3×10^{7}	1.3×10^{4}	2.3×10^{3}

[a] ജലീയലായനി, 298 K

(ii) *ഓക്സിജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത* : ഈ ഗ്രൂപ്പിലെ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും EO_2, EO_3 എന്ന തരത്തിലുള്ള (E = S, Se, Te or Po) ഓക്സൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഓസോണും (O_3) സൾഫർഡൈഓക്സൈഡും വാതകങ്ങളും സെലീനിയം ഡയോക്സൈഡ് ഖരവുമാണ്. ഡയോക്സൈഡുകളുടെ നിരോക്സീകാരിസ്വഭാവം SO_2 മുതൽ TeO_2 വരെ കുറയുന്നു. SO_2 ഒരു നിരോക്സീകാരിയും TeO_2 ഒരു ഓക്സീകാരിയുമാണ്. EO_2 എന്നതു കൂടാതെ സൾഫർ, സെലീനിയം, ടെലൂറിയം ഇവ EO_3 എന്ന തരം ഓക്സൈഡുകളും രൂപീകരിക്കുന്നു (SO_3, SeO_3, TeO_3). രണ്ട് തരത്തിലുള്ള ഓക്സൈഡുകളും അമ്ലസ്വഭാവമുള്ളവയാണ്.

(iii) *ഹാലൊജനുകളുമായുള്ള ക്രിയാശീലത* : 16-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങൾ EX_6, EX_4, EX_2 എന്നിങ്ങനെ അനവധി ഹാലൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഹാലൈഡുകളുടെ സ്ഥിരത $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ എന്ന ക്രമത്തിൽ കുറയുന്നു. ഹെക്സാഹാലൈഡുകളിൽ, ഹെക്സാഫ്ളൂറൈഡുകൾ മാത്രമാണ് സ്ഥിരതയുള്ളവ. എല്ലാ ഹെക്സാ ഫ്ളൂറൈഡുകൾക്കും വാതക സ്വഭാവമാണ്. അവയ്ക്കെല്ലാം അഷ്ട

ഫലകീയ (ഒക്ടാഹൈഡ്രൽ) ഘടനയാണ്. സ്റ്റെറിക് കാരണങ്ങളാൽ SF_6 - ന് സ്ഥിരത കൂടുതലാണ്.

ടെട്രാഫ്ളൂറൈഡുകളിൽ, SF_4 ഒരു വാതകവും, SeF_4 ഒരു ദ്രാവകവും TeF_4 ഒരു ഖരവുമാണ്. ഈ ഫ്ളൂറൈഡുകൾക്ക് sp^3d സങ്കരണവും അതുകൊണ്ട് ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡൽ (trigonal bipyramidal) ഘടനയുമാണുള്ളത്. ഇതിന്റെ ഒരു നിരക്ഷീയ (equitorial) സ്ഥാനത്ത് ഒരു ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ കാണപ്പെടുന്നു. ഈ ഘടനയെ "സീസോ" ഘടന എന്നും കരുതാം.

ഓക്സിജൻ ഒഴികെ എല്ലാ മൂലകങ്ങളും ഡൈക്ലോറൈഡുകളും ഡൈബ്രോമൈഡുകളും രൂപീകരിക്കുന്നു. ഈ ഡൈഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത് sp^3 സങ്കരണം വഴിയും, തന്മൂലം അവയ്ക്ക് ചതുർക (tetrahedral) ഘടനയുമാണ് ഉള്ളത്. അറിയപ്പെടുന്ന മോണോഹാലൈഡുകൾ എല്ലാം ദ്വിതയ (dimeric) സ്വഭാവം ഉള്ളവയാണ്. ഉദാ: S_2F_2, S_2Cl_2, S_2Br_2, Se_2Cl_2, Se_2Br_2. ഇത്തരം ദ്വിതയ ഹാലൈഡുകൾ ചുവടെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ അസമാനുപാതരാസപ്രവർത്തനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു.

$$2Se_2Cl_2 \rightarrow SeCl_4 + 3Se$$

ഉദാ : 7.11

H_2Te യേക്കാൾ H_2S ന് അമ്ലത്വം കുറവാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

ബന്ധന (E–H) വിഘടന എൻഥാൽപി ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കുറയുന്നതിനാൽ അമ്ലത്വം കൂടുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.13 സൾഫറിന്റെ പ്രധാന സ്രോതസുകളുടെ നാമാവലി തയ്യാറാക്കുക.

7.14 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ താപീയ സ്ഥിരതയുടെ ക്രമം എഴുതുക.

7.15 H_2O ഒരു ദ്രാവകവും H_2S ഒരു വാതകവുമാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

7.11 ഡൈഓക്സിജൻ

നിർമാണം

പരീക്ഷണശാലയിൽ ചുവടെപ്പറയുന്ന രീതിയിൽ ഡൈഓക്സിജൻ ലഭ്യമാക്കാം.

(i) ക്ലോറേറ്റുകൾ, നൈട്രേറ്റുകൾ, പെർമാംഗനേറ്റുകൾ എന്നീ ഓക്സിജൻ അടങ്ങിയ ലവണങ്ങൾ ചൂടാക്കുമ്പോൾ

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{\text{താപം}} 2KCl + 3O_2$$

(ii) ക്രിയാശീല ശ്രേണിയിൽ താഴെയുള്ള ലോഹങ്ങളുടെ ഓക്സൈഡുകളുടെയും ചില ലോഹങ്ങളുടെ ഉയർന്ന ഓക്സൈഡുകളുടെയും താപീയവിഘടനം വഴി.

$2Ag_2O(s) \rightarrow 4Ag(s) + O_2(g)$; $2Pb_3O_4(s) \rightarrow 6PbO(s) + O_2(g)$

$2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$; $2PbO_2(s) \rightarrow 2PbO(s) + O_2(g)$

(iii) നന്നായി പൊടിച്ച ലോഹങ്ങൾ, മാംഗനീസ് ഡൈഓക്സൈഡ് എന്നീ ഉൽപ്രേരകങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഹൈഡ്രജൻ പെറോക്സൈഡ് സുഗമമായി വിഘടിച്ച് ജലവും ഡൈഓക്സിജനും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

(iv) ജലത്തിൽ നിന്നോ വായുവിൽ നിന്നോ വൻതോതിൽ ഇത് നിർമിക്കാം. ജലത്തിന്റെ വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണത്തിൽ ഹൈഡ്രജൻ കാഥോഡിലും ഓക്സിജൻ ആനോഡിലും മുക്തമാക്കപ്പെടുന്നു.

വ്യാവസായികമായി ഡൈഓക്സിജൻ വായുവിൽ നിന്ന് വേർതിരിച്ചെടുക്കുന്നു. വായുവിൽ നിന്ന് ആദ്യം കാർബൺ ഡയോക്സൈഡും ജല ബാഷ്പവും നീക്കം

ചെയ്തതിനുശേഷം അവശേഷിക്കുന്ന വാതകങ്ങളെ ദ്രവീകരിച്ച് ആംശികസ്വേദനം (fractional distillation) നടത്തുമ്പോൾ ഡൈഓക്സിജനും ഡൈനൈട്രജനും ലഭ്യമാകുന്നു.

ഗുണധർമങ്ങൾ

മണവും നിറവും ഇല്ലാത്ത വാതകമാണ് ഡൈഓക്സിജൻ. 293 K ൽ 100 cm^3 ജലത്തിൽ ഓക്സിജന്റെ ലേയത്വം 3.08 cm^3 ആണ്. ഇത് ജലജീവികളുടെ നിലനില്പിന് പര്യാപ്തമാണ്. ഇത് 90 K ൽ ദ്രവീകരിക്കപ്പെടുകയും 55 K ൽ ഖരമാവുകയും ചെയ്യുന്നു. ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O എന്നീ മൂന്ന് ഐസോടോപ്പുകൾ ഇതിനുണ്ട്. രണ്ട് അയുഗ്മ (ജോടിയല്ലാത്ത) ഇലക്ട്രോണുകൾ കാരണം O_2 തന്മാത്ര അനുകാന്തികം (paramagnetic) ആണ്. (11-ാം ക്ലാസിലെ രസതന്ത്ര പാഠപുസ്തകം 4-ാം യൂണിറ്റ് കാണുക).

ചില ലോഹങ്ങളും (ഉദാ : Au, Pt) ചില ഉൽകൃഷ്ട വാതകങ്ങളും ഒഴികെ മിക്കവാറും എല്ലാ ലോഹങ്ങളുമായും അലോഹങ്ങളുമായും ഡൈഓക്സിജൻ നേരിട്ട് പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു. രാസപ്രവർത്തനം തുടരത്തക്ക രീതിയിൽ തീവ്രമായ താപമോചനമാണ് ഇത് മറ്റ് മൂലകങ്ങളുമായി സംയോജിക്കുമ്പോൾ സംഭവിക്കുന്നത്. എന്നിരുന്നാലും, ഓക്സിജൻ-ഓക്സിജൻ ദ്വിബന്ധനത്തിന്റെ എൻഥാൽപി (493.4 kJ mol^{-1}) കൂടുതലായതിനാൽ രാസപ്രവർത്തനം തുടങ്ങുന്നതിന് പുറമെ നിന്നുള്ള ചൂടാക്കൽ അനിവാര്യമാണ്.

ലോഹങ്ങളുമായും അലോഹങ്ങളുമായും ചില സംയുക്തങ്ങളുമായും ഉള്ള ഡൈഓക്സിജന്റെ ചില പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

$$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$$

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$$

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

ചില സംയുക്തങ്ങൾ ഉൽപ്രേരകസാന്നിധ്യത്തിൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഉദാഹരണമായി,

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$$

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

ഉപയോഗങ്ങൾ: സാധാരണ ശ്വാസോച്ഛ്വാസത്തിലും ജ്വലനപ്രക്രിയയിലും ഉള്ള പ്രാധാന്യം കൂടാതെ ഓക്സീ അസറ്റിലിൻ വിളക്കിച്ചേർക്കലിനും (welding) ഓക്സിജൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. നിരവധി ലോഹങ്ങളുടെ, പ്രത്യേകിച്ച് ഉരുക്കിന്റെ, വ്യാവസായിക ഉത്പാദനത്തിന് ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ആശുപത്രികളിലും ഉയരത്തിൽ പറക്കുമ്പോഴും പർവ്വതാരോഹണ സമയത്തും ഓക്സിജൻ സിലിണ്ടറുകൾ വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇന്ധനങ്ങളുടെ ജ്വലനം, റോക്കറ്റുകളിൽ അതിശക്തിയായ തള്ളൽ (thrust) ഉണ്ടാക്കുന്നു. (ഉദാ: ഹൈഡ്രാസീനുകളും ദ്രാവക ഓക്സിജനും)

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.16 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിൽ ഓക്സിജനുമായി നേരിട്ട് പ്രതിപ്രവർത്തിക്കാത്തത് ഏതെല്ലാം?

Zn, Ti, Pt, Fe

7.17 ചുവടെയുള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ പൂർത്തിയാക്കുക.

(i) $C_2H_4 + O_2 \rightarrow$

(ii) $4Al + 3O_2 \rightarrow$

7.12 ലഘുഓക്സൈഡുകൾ (Simple Oxides)

ഓക്സിജൻ മറ്റൊരു മൂലകവുമായി ചേർന്നുണ്ടാകുന്ന ദ്വയാംഗ സംയുക്തമാണ് ഓക്സൈഡ്. മുൻപ് പ്രസ്താവിച്ചതുപോലെ ഓക്സിജൻ ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ മിക്കവാറും എല്ലാ മൂലകങ്ങളുമായും പ്രവർത്തിച്ച് ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. പലപ്പോഴും ഒരു മൂലകം തന്നെ രണ്ടോ അതിലധികമോ ഓക്സൈഡുകൾ ഉൽപ്പാദിക്കുന്നു. സ്വഭാവത്തിലും സവിശേഷതകളിലും ഓക്സൈഡുകൾ തമ്മിൽ വലിയ അന്തരമുണ്ട്.

ഓക്സൈഡുകൾ ലഘുവോ (simple) (e.g., MgO, Al_2O_3) സങ്കരമോ (mixed) (Pb_3O_4, Fe_3O_4) ആകാം. അസിഡിക്, ബേസിക്, ഉഭയധർമി (ആംഫട്ടറിക്) സ്വഭാവത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ലഘുഓക്സൈഡുകളെ വർഗീകരിക്കാം. ജലവുമായി സംയോജിച്ച് ആസിഡ് തരുന്ന ഓക്സൈഡുകളാണ് അസിഡിക് ഓക്സൈഡുകൾ (e.g., SO_2, Cl_2O_7, CO_2, N_2O_5). ഉദാഹരണമായി SO_2 ജലവുമായി സംയോജിച്ച് H_2SO_3 ഉണ്ടാകുന്നു.

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

ഒരു പൊതുനിയമം അനുസരിച്ച് അലോഹ ഓക്സൈഡുകൾക്കു മാത്രമേ അസിഡിക് സ്വഭാവമുള്ളൂ. എങ്കിലും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ചില ലോഹ ഓക്സൈഡുകളും അസിഡിക് സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു (e.g., Mn_2O_7, CrO_3, V_2O_5). ജലവുമായി ചേർന്ന് ബേസ് ഉണ്ടാകുന്നവ ബേസിക് ഓക്സൈഡുകൾ (basic oxides) എന്നറിയപ്പെടുന്നു (e.g., Na_2O CaO, BaO). ഉദാഹരണമായി, CaO ജലവുമായി സംയോജിച്ച് ബേസ് $Ca(OH)_2$ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

സാധാരണയായി, ലോഹഓക്സൈഡുകൾ ബേസിക് ഓക്സൈഡുകളാണ്.

ചില ലോഹഓക്സൈഡുകൾ ദ്വന്ദ്വസ്വഭാവം കാണിക്കുന്നു. അവ അസിഡിക് ഓക്സൈഡുകളുടെയും ബേസിക് ഓക്സൈഡുകളുടെയും സ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. അത്തരം ഓക്സൈഡുകൾ ഉഭയധർമ്മി (ആംഫട്ടറിക്) ഓക്സൈഡുകൾ (amphoteric oxides) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. അവ ആസിഡുമായും ബേസുമായും പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഉദാ: Al_2O_3

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(aq) + 9H_2O(l) \rightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6Cl(aq)$$

$$Al_2O_3(s) + 6NaOH(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6](aq)$$

അസിഡിക് സ്വഭാവമോ ബേസിക് സ്വഭാവമോ പ്രകടിപ്പിക്കാത്ത ചില ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ട്. അവ ഉദാസീന ഓക്സൈഡുകൾ (neutral) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. CO, NO, N_2O എന്നിവ ഉദാസീന ഓക്സൈഡുകൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

7.13 ഓസോൺ

ഓക്സിജന്റെ ഒരു രൂപാന്തരം ആണ് ഓസോൺ. ക്രിയാശീലത കൂടിയതിനാൽ സാധാരണ സമുദ്രനിരപ്പിൽ ഇതിന് സ്ഥിരത വളരെ കുറവാണ്. ഏകദേശം 20 കിലോമീറ്റർ ഉയരത്തിൽ സൂര്യപ്രകാശത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ അന്തരീക്ഷത്തിലെ ഓക്സിജനിൽ നിന്ന് ഇതുണ്ടാകുന്നു. ഈ ഓസോൺ പാളി, ഭൗമോപരിതലത്തിൽ അധികമായി അൾട്രാവയലറ്റ് വികിരണങ്ങൾ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നതിൽ നിന്ന് സംരക്ഷിക്കുന്നു.

നിർമാണം

ഈർപ്പരഹിത ഓക്സിജന്റെ ഒരു ചെറിയ പ്രവാഹം സൈലന്റ് വൈദ്യുത ഡിസ്ചാർജിന് വിധേയമാക്കുമ്പോൾ ഓക്സിജൻ ഓസോണായി (10%) മാറ്റപ്പെടുന്നു. ഈ ഉൽപന്നം ഓസോണീകൃത ഓക്സിജൻ എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 \; ; \Delta H^\ominus (298\ K) = +142\ kJ\ mol^{-1}$$

ഓക്സിജനിൽ നിന്ന് ഓസോൺ രൂപപ്പെടുന്നത് ഒരു താപശോഷക പ്രവർത്തനമാണ് എന്നതിനാലാണ് അതിന്റെ വിഘടനം ഒഴിവാക്കുന്നതിനായി സൈലന്റ് ഇലക്ട്രിക് ഡിസ്ചാർജ് ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

ഓസോണിന്റെ ഗാഢത 10 ശതമാനത്തേക്കാൾ കൂടുതൽ ആവശ്യമുണ്ടെങ്കിൽ ഓസോണൈസറുകളുടെ ഒരു ശ്രേണി ഉപയോഗിക്കാം. ശുദ്ധ ഓസോൺ (തിളനില 101.1 K) ദ്രവ ഓക്സിജനാൽ ചുറ്റപ്പെട്ട പാത്രത്തിൽ സാന്ദ്രണം (condense) ചെയ്തുകിട്ടും.

ഗുണധർമങ്ങൾ

ശുദ്ധഓസോൺ ഒരു ഇളംനീല വാതകമോ, കടുംനീല ദ്രാവകമോ, വയലറ്റ് കലർന്ന കറുത്ത ഖരമോ ആണ്. ഓസോണിന് സവിശേഷ ഗന്ധമുണ്ട്. ഇത് കുറഞ്ഞ അളവിൽ ഹാനികരം അല്ല. എന്നാൽ ഗാഢത 100 ppm (പ്രതിദശലക്ഷം ഭാഗം) നേക്കാൾ കൂടിയാൽ ശ്വസനം ദുഷ്കരമാവുകയും തലവേദനയും ഛർദിയും ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും.

ഓസോൺ വിഘടിച്ച് ഓക്സിജൻ ആകുന്നത് താപം ഉത്സർജിച്ചുകൊണ്ടായതിനാലും (ΔH നെഗറ്റീവ്) എൻട്രോപ്പി കൂടുന്നതിനാലും (ΔS പോസിറ്റീവ്) ഓസോൺ, ഓക്സിജനുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ താപഗതികമായി (thermodynamically) അസ്ഥിരമാണ്. ഈ രണ്ട് പ്രഭാവങ്ങളും പരസ്പരം ശക്തിപ്പെടുത്തുന്നതിനാൽ ഓസോണിന്റെ, ഓക്സിജനായുള്ള മാറ്റത്തിൽ വലിയ നെഗറ്റീവ് ഗിബ്സ് ഊർജ വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകുന്നു. **അതിനാൽ ഓസോൺ വലിയ ഗാഢതയിൽ അപകടകരമാംവിധം സ്ഫോടനം ചെയ്യുന്നു എന്നുള്ളത് അത്ഭുതമുളവാക്കുന്നില്ല.**

നവജാത ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങളെ എളുപ്പത്തിൽ നല്കുന്നതിനാൽ ഇതൊരു നല്ല ഓക്സീകാരിയായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. [$O_3 \rightarrow O_2 + O$]. ഉദാഹരണമായി, ഇത് ലെഡ് സൾഫൈഡിനെ ലെഡ് സൾഫേറ്റായും, അയൊഡൈഡിനെ അയൊഡിനായും ഓക്സീകരിക്കുന്നു.

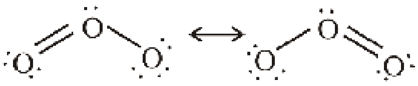
$$PbS(s) + 4O_3(g) \rightarrow PbSO_4(s) + 4O_2(g)$$
$$2I^-(aq) + H_2O(l) + O_3(g) \rightarrow 2OH^-(aq) + I_2(s) + O_2(g)$$

ബോറേറ്റ് ബഫർ (pH 9.2), ചേർത്ത പൊട്ടാസ്യം അയൊഡൈഡ് ലായനിയുമായി ഓസോൺ പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ മോചിതമാക്കപ്പെടുന്ന അയൊഡിൻ സോഡിയം തയോസൾഫേറ്റിന്റെ പ്രമാണ ലായനിയുമായി അനുമാപനം ചെയ്യാം. ഇത് O_3 വാതകത്തിന്റെ പാരിമാണിക അളവ് കണ്ടുപിടിക്കാനുള്ള ഒരു രീതിയാണ്.

നൈട്രജൻ ഓക്സൈഡുകൾ (മുഖ്യമായും നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ്) ഓസോണുമായി വളരെപ്പെട്ടെന്ന് സംയോജിക്കുന്നു. അതിനാൽ ശബ്ദാതീത ജെറ്റ് വിമാനങ്ങൾ പുറന്തള്ളുന്ന നൈട്രിക് ഓക്സൈഡുകൾ സാവധാനം അന്തരീക്ഷത്തിന്റെ മുകൾപ്പാളിയിലുള്ള ഓസോണിനെ നശിപ്പിക്കുന്നു.

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

എയ്റോസോൾ സ്പ്രേയിലും റഫ്രിജറേറ്ററുകളിലും ഉപയോഗിക്കുന്ന ഫ്രിയോണും (freon) ഓസോൺ പാളിക്ക് മറ്റൊരു ഭീഷണിയാണ്.



ഓസോൺ തന്മാത്രയിലെ രണ്ട് ഓക്സിജൻ-ഓക്സിജൻ ബന്ധന ദൈർഘ്യം ഒരേപോലെയാണ് (128 pm). പ്രതീക്ഷിത ബന്ധനകോൺ 117° ഉള്ള ഒരു കോണീയ തന്മാത്രയാണിത്. ഇത് രണ്ട് പ്രധാന രൂപങ്ങളുടെ അനുരൂപീകരണ സങ്കരം (resonance hybrid) ആണ്.

ഉപയോഗങ്ങൾ: ഇത് കീടനാശിനിയായും, അണുനാശിനിയായും വെള്ളത്തെ അണുമുക്തമാക്കാനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. എണ്ണ, ധാന്യപ്പൊടി, ആനക്കൊമ്പ്, അന്നജം എന്നിവയെ ബ്ലീച്ച് ചെയ്യാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റിന്റെ ഉത്പാദനത്തിൽ ഓക്സീകാരിയായി ഇത് പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.18 O_3 ശക്തികൂടിയ ഓക്സീകാരിയായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.19 പാരിമാണികമായി O_3 യുടെ അളവ് എങ്ങനെ കണ്ടുപിടിക്കാം?

7.14 സൾഫർ–രൂപാന്തരങ്ങൾ

സൾഫറിന്റെ നിരവധി രൂപാന്തരങ്ങളിൽ ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ടവ മഞ്ഞ റോംബിക് (α) സൾഫറും, മോണോക്ലിനിക് (β) സൾഫറും ആണ്. സാധാരണ ഊഷ്മാവിൽ സ്ഥിരതയുള്ള റോംബിക് സൾഫർ 369 K നു മുകളിൽ ചൂടാക്കിയാൽ മോണോക്ലിനിക് സൾഫർ ആയിമാറും.

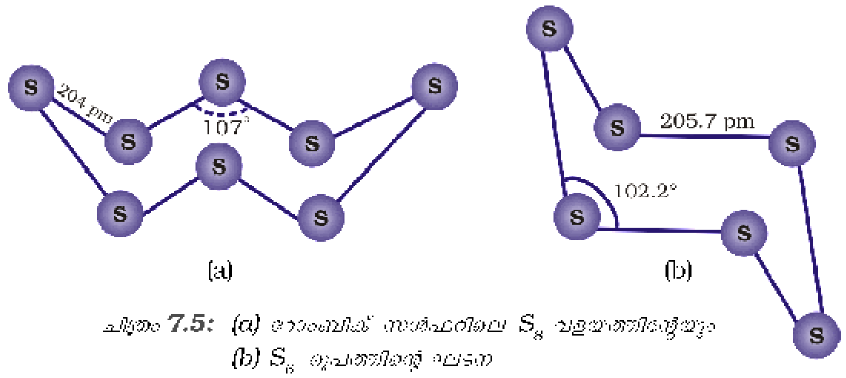
റോംബിക് സൾഫർ *(α-സൾഫർ)*

ഈ രൂപാന്തരത്തിന്റെ നിറം മഞ്ഞയും, ദ്രവണാങ്കം 385.8 K നും ആപേക്ഷിക സാന്ദ്രത (specific gravity) 2.06 ഉം ആണ്. അസംസ്കൃതസൾഫറിന്റെ CS_2 വിലുള്ള ലായനി ബാഷ്പീകരിക്കുമ്പോൾ റോംബിക് സൾഫർ ലഭിക്കുന്നു. ഇത് ജലത്തിൽ അലേയവും എന്നാൽ ബെൻസീൻ, ആൽക്കഹോൾ, ഈതർ എന്നിവയിൽ ചെറിയ തോതിൽ ലയിക്കുന്നതുമാണ്. ഇത് CS_2 വിൽ സുഗമമായി ലയിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

മോണോക്ലിനിക് സൾഫർ *(β-സൾഫർ)*

ഇതിന്റെ ദ്രവണാങ്കം 393 K നും ആപേക്ഷികസാന്ദ്രത 1.98 ഉം ആണ്. ഇത് CS_2 വിൽ ലയിക്കും. ഇത് നിർമിക്കാൻ റോംബിക് സൾഫർ ഒരു പാത്രത്തിൽ വച്ച് ഉരുക്കുകയും ഉപരിതലത്തിൽ ഒരു പാട ഉണ്ടാകുന്നതുവരെ തണുപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉപരിതല പാടയിൽ രണ്ട് സുഷിരങ്ങളുണ്ടാക്കി അവശേഷിക്കുന്ന ദ്രാവകത്തെ പുറത്തേക്ക് ഒഴുക്കിക്കളയുന്നു. ഈ പാട മാറ്റിയാൽ സൂചിയുടെ രൂപത്തിലുള്ള β-സൾഫർപരലുകൾ രൂപപ്പെടും. 369 K നു മുകളിലാണ്, ഇതിന് സ്ഥിരതയുള്ളത്. താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ ഇത് α -സൾഫറായി മാറുന്നു. 369 K -ൽ രണ്ടുരൂപങ്ങളും സ്ഥിരതയിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ഈ താപനിലയെ സംക്രമണ താപനില എന്നു പറയുന്നു.

റോംബിക് സൾഫറിനും മോണോക്ലിനിക് സൾഫറിനും S_8 തന്മാത്രകളാണുള്ളത്. ഇത്തരം S_8 തന്മാത്രകൾ അടുക്കുമ്പോൾ വ്യത്യസ്ത പരൽ ഘടന ഉണ്ടാകുന്നു. രണ്ട് രൂപാന്തരങ്ങളിലും ഉള്ള S_8 വലയങ്ങൾ വിവലിതവും (puckered), കിരീടാകൃതി (crown shape) ഉള്ളതുമാണ്. തന്മാത്രാമാനം ചിത്രം 7.5(a) യിൽ തന്നിരിക്കുന്നു.



*ചിത്രം **7.5:** (a) റോംബിക് സൾഫറിലെ S_8 വലയത്തിന്റെയും (b) S_6 രൂപത്തിന്റെ ഘടന*

കഴിഞ്ഞ രണ്ട് ദശാബ്ദങ്ങളിലായി 6 മുതൽ 20 വരെ സൾഫർ ആറ്റങ്ങളുള്ള നിരവധി മറ്റ് രൂപങ്ങളും കണ്ടു പിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. സൈക്ലോ-S_6 ൽ വലയത്തിന് കസേരയുടെ (chair) ആകൃതിയാണുള്ളത്. തന്മാത്രാപരിമാണത്തിന്റെ ചിത്രം 7.5 (b) യിൽകാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉയർന്ന താപനിലയിൽ (~1000 K), S_2 പ്രബലമായ രൂപമാണ്; O_2 വിനെപ്പോലെ അനുകാന്തികവും ആണ്.

ഉദാ : 7.12

അനുകാന്തികസ്വഭാവം പ്രകടമാക്കുന്ന സൾഫറിന്റെ രൂപം ഏത്?

ഉത്തരം

ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ സൾഫർ ഭാഗികമായി S_2 തന്മാത്രയായാണ് നിലനിൽക്കുന്നത്. ഓക്സിജനിലെപ്പോലെ π^* ആന്റിബോണ്ടിങ് ഓർബിറ്റലുകളിൽ രണ്ട് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുള്ളതിനാൽ ഇത് അനുകാന്തികസ്വഭാവം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു.

7.15 സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ്

നിർമാണം

സൾഫർ വായുവിലോ ഓക്സിജനിലോ കത്തിക്കുമ്പോൾ കുറച്ച് (6-8%) സൾഫർ ട്രൈഓക്സൈഡിനോടൊപ്പം സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് ഉണ്ടാകുന്നു.

$$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2\ (g)$$

സൾഫൈറ്റിനെ നേർപ്പിച്ച സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡുമായി ചേർത്ത് പരീക്ഷണശാലയിൽ ഇത് നിർമിക്കാം.

$$SO_3^{2-}\ (aq) + 2H^+\ (aq) \rightarrow H_2O(l) + SO_2\ (g)$$

സൾഫൈഡ് അയിരുകൾ റോസ്റ്റ് ചെയ്യുമ്പോൾ ഉപോൽപന്നമായി SO_2 ലഭിക്കുന്നു. ഇത് വ്യാവസായിക നിർമാണരീതിയാണ്.

$$4FeS_2(s) + 11O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8SO_2(g)$$

ഈ വാതകം ഈർപ്പരഹിതമാക്കിയശേഷം ദ്രവീകരിച്ച് ഉരുക്ക് സിലിണ്ടറുകളിൽ സൂക്ഷിക്കുന്നു.

ഗുണധർമങ്ങൾ

ജലത്തിൽ നന്നായി ലയിക്കുന്ന, രൂക്ഷഗന്ധമുള്ള, നിറമില്ലാത്ത വാതകമാണ് സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ്. 2 അന്തരീക്ഷമർദത്തിലും സാധാരണ താപനിലയിലും ഇത് ദ്രവീകരിക്കപ്പെടുകയും 263 K – ൽ തിളയ്ക്കുകയും ചെയ്യും.

ജലത്തിലൂടെ സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് കടത്തിവിട്ടാൽ സൾഫ്യൂറസ് ആസിഡിന്റെ ലായനി ഉണ്ടാകുന്നു.

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(aq)$$

ഇത് സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ലായനിയുമായി അനായാസം പ്രവർത്തിച്ച് സോഡിയം സൾഫൈറ്റും, അത് കൂടുതൽ സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡുമായി ചേർന്ന് സോഡിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈറ്റും രൂപപ്പെടുന്നു.

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + H_2O + SO_2 \rightarrow 2NaHSO_3$$

ആൽക്കലിയും ജലവുമായുള്ള പ്രവർത്തനത്തിൽ കാർബൺഡൈഓക്സൈഡിനെപ്പോലെ തന്നെയാണ്, സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡും പ്രവർത്തിക്കുന്നത്.

സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് കരിയുടെ (ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ) സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ക്ലോറിനുമായി പ്രവർത്തിച്ച് സൾഫ്യൂറൈൽ ക്ലോറൈഡ്, SO_2Cl_2, ഉണ്ടാകുന്നു. വനേഡിയം പെന്റോക്സൈഡ് (V_2O_5) ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഇത് സൾഫർ ട്രൈഓക്സൈഡായി ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

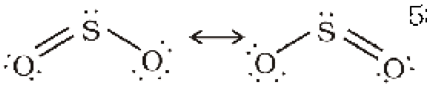
$$SO_2(g) + Cl_2\ (g) \rightarrow SO_2Cl_2(l)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3(g)$$

ഈർപ്പത്തോടെയായിരിക്കുമ്പോൾ, സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് നിരോക്സീകാരിയായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി ഇത് അയൺ (III) അയോണുകളെ അയൺ (II) അയോണുകളായി മാറ്റുകയും അസിഡിഫൈഡ് പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ് (VII) ലായനിയെ വർണരഹിതമാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. രണ്ടാമത്തെ രാസപ്രവർത്തനം ഈ വാതകത്തിന്റെ ഒരു തിരിച്ചറിയൽ പരീക്ഷണം ആണ്.

$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$$

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4H^+ + 2Mn^{2+}$$



SO_2 തന്മാത്ര കോണീയമാണ് (angular). ഇത് രണ്ട് കാനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളുടെ അനുരൂപീകരണസങ്കരം ആണ്.

ഉപയോഗങ്ങൾ: (i) പെട്രോളിയത്തിന്റെയും പഞ്ചസാരയുടെയും ശുദ്ധീകരണത്തിന്, (ii) കമ്പിളിയും സിൽക്കും ബ്ലീച്ച് ചെയ്യുന്നതിന് (bleaching), (iii) ആന്റിക്ലോറായും, അണുനാശിനിയായും സംരക്ഷണോപാധിയായും (preservative), (iv) സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ്, സോഡിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈറ്റ്, കാൽസ്യം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈറ്റ് എന്നിവ വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കാൻ. (v) ദ്രാവക SO_2 നിരവധി കാർബണികവും അകാർബണികവുമായ രാസവസ്തുക്കളെ ലയിപ്പിക്കാനുള്ള ലായകം ആയി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

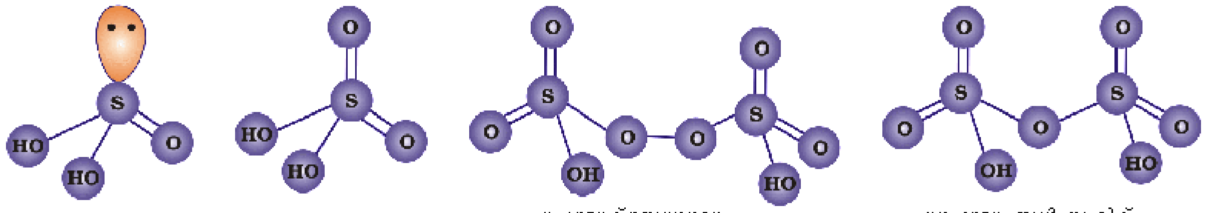
7.20 Fe(III) ലവണത്തിന്റെ ജലീയ ലായനിയിലൂടെ സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡ് കടത്തിവിട്ടാൽ എന്ത് സംഭവിക്കും?

7.21 SO_2 തന്മാത്രയിലെ രണ്ട് S–O ബന്ധനങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തെ വിലയിരുത്തുക. ഈ തന്മാത്രയിലെ രണ്ട് S–O ബന്ധനങ്ങളും തുല്യമാണോ?

7.22 SO_2 വിന്റെ സാന്നിധ്യം എങ്ങനെ കണ്ടുപിടിക്കാം?

7.16 സൾഫറിന്റെ ഓക്സോ ആസിഡുകൾ

H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_5$, $H_2S_xO_6$ (x = 2-5), H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$ എന്നിങ്ങനെ ധാരാളം ഓക്സോ ആസിഡുകൾ സൾഫർ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഇവയിൽ ചില അമ്ലങ്ങൾ അസ്ഥിരവും വേർതിരിച്ചെടുക്കാൻ കഴിയാത്തതുമാണ്. ഇവ ജലീയ ലായനിയിലോ അവയുടെ ലവണങ്ങളായിട്ടോ മാത്രമേ കാണപ്പെടുന്നുള്ളു. ചില പ്രധാനപ്പെട്ട ഓക്സോആസിഡുകളുടെ ഘടന, ചിത്രം 7.6 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



സൾഫ്യൂറസ് ആസിഡ് (H_2SO_3) സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് (H_2SO_4) പെറോക്സോഡൈ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ($H_2S_2O_8$) ഡൈ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് (ഒലിയം) ($H_2S_2O_7$)

ചിത്രം 7.6: സൾഫറിന്റെ ചില പ്രധാനപ്പെട്ട ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടന

7.17 സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ്

ഉത്പാദനം

ലോകവ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്ന ഒരു പ്രധാന വ്യാവസായിക രാസവസ്തു ആണ് സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ്.

സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നത് "സമ്പർക്കപ്രക്രിയ" (contact process) വഴിയാണ്. ഇതിൽ മൂന്ന് ഘട്ടങ്ങൾ ഉണ്ട്.

(i) സൾഫറിനെയോ സൾഫൈഡ് അയിരുകളെയോ വായുവിൽ കത്തിച്ച് SO_2 ഉണ്ടാക്കുന്നു.

(ii) SO_2 , ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ (V_2O_5 അഥവാ പ്ലാറ്റിനീകരിച്ച ആസ്ബസ്റ്റോസിന്റെ) സാന്നിധ്യത്തിൽ ഓക്സിജനുമായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ച് SO_3 ആയി മാറ്റുന്നു.

(iii) SO_3, H_2SO_4 ൽ ആഗിരണം ചെയ്ത് ഒലിയം ($H_2S_2O_7$) ഉണ്ടാക്കുന്നു.

സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന്റെ വ്യാവസായിക നിർമാണത്തിന്റെ രേഖാചിത്രം, ചിത്രം 7.7 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ഉൽപാദിപ്പിക്കപ്പെട്ട SO_2, പൊടിയും ആഴ്സനിക് സംയുക്തങ്ങളെപ്പോലെയുള്ള മാലിന്യങ്ങളും മാറ്റി ശുദ്ധീകരിക്കുന്നു.

V_2O_5 (ഉൽപ്രേരകം) ന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ SO_2, O_2 ഉപയോഗിച്ച് ഉൽപ്രേരക ഓക്സീകരണത്തിന് വിധേയമായി SO_3 ഉണ്ടാകുന്നതാണ് H_2SO_4 ന്റെ ഉൽപാദനത്തിലെ ഏറ്റവും പ്രധാന ഘട്ടം.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g); \Delta H^0 = -196.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

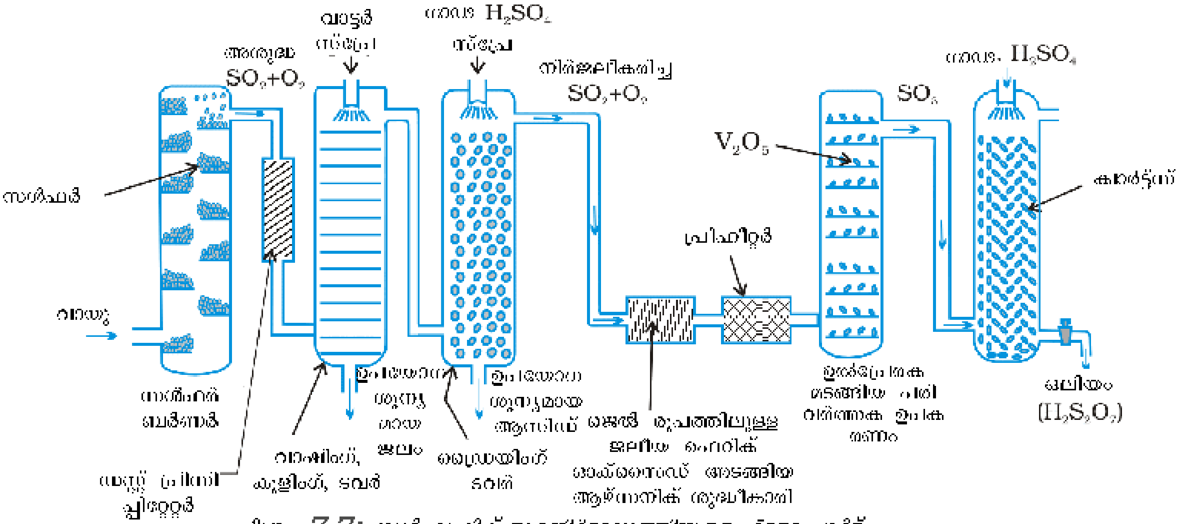
പുരോപ്രവർത്തനത്തിൽ വ്യാപ്തക്കുറവുണ്ടാകുന്ന താപമോചകമായ ഉഭയദിശാ പ്രവർത്തനമാണിത്. അതിനാൽ കുറഞ്ഞതാപനിലയും ഉന്നത മർദവുമാണ് കൂടുതൽ SO_3 ലഭ്യതയ്ക്കാവശ്യമായ അനുകൂല സാഹചര്യങ്ങൾ. എന്നാൽ, താപനില തീരെ താഴ്ന്നാൽ രാസപ്രവർത്തനനിരക്ക് കുറയും.

പ്രയോഗത്തിൽ, പ്ലാന്റ് പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നത് 2 ബാർ മർദത്തിലും 720 K താപനിലയിലുമാണ്. ഉൽപ്രേരക പരിവർത്തിനിയിൽ (catalytic converter) നിന്നുമുള്ള SO_3 വാതകം ഗാഢ H_2SO_4 ൽ ആഗിരണം ചെയ്ത് ഒലിയം ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഒലിയത്തെ ജലമുപയോഗിച്ച് നേർപ്പിച്ചാൽ ആവശ്യത്തിന് ഗാഢതയുള്ള H_2SO_4 ലഭിക്കും. പ്രക്രിയയുടെ തുടർച്ചയ്ക്കും ചെലവ് കുറയ്ക്കുന്നതിനുമായി വ്യാവസായിക നിർമാണത്തിൽ ഈ രണ്ടു ഘട്ടങ്ങളും ഒരേ സമയത്താണ് നടത്തുന്നത്.

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$

(ഒലിയം)

സമ്പർക്കപ്രക്രിയ (contact process) വഴി ലഭിക്കുന്ന സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് 96-98% ശുദ്ധമാണ്.



ചിത്രം. 7.7: സൾഫ്യൂരിക് അമ്ലനിർമാണത്തിനുള്ള ഫ്ളോ ചാർട്ട്

ഗുണധർമങ്ങൾ

298 K ൽ 1.84 ആപേക്ഷിക സാന്ദ്രതയുള്ള സാന്ദ്രതയേറിയ നിറമില്ലാത്ത എണ്ണ പോലെയുള്ള ദ്രാവകമാണ് സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ്. ഇത് 283 K ൽ ഘനീഭവിക്കുകയും 611 K ൽ തിളയ്ക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത് ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നത് ധാരാളം താപം ഉൽസർജിച്ചുകൊണ്ടാണ്. അതിനാൽ ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിൽ നിന്ന് സൾഫ്യൂരിക് അമ്ലലായനി ഉണ്ടാക്കുമ്പോൾ ജാഗ്രത പുലർത്തണം. ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ജലത്തിലേക്ക് വളരെ സാവധാനത്തിൽ ചേർത്തിളക്കിയാണ് ഇതു ചെയ്യുന്നത്.

സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന്റെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്ന സവി

ശേഷഗുണങ്ങളുടെ ഫലമാണ്. (a) താഴ്ന്ന ബാഷ്പീകരണം (b) തീവ്ര അമ്ലസ്വഭാവം (c) ജലത്തോടുള്ള തീവ്രമായ ആകർഷണം (d) ഓക്സീകാരിയായി പ്രവർത്തിക്കാനുള്ള കഴിവ്. ജലീയലായനിയിൽ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് രണ്ട് ഘട്ടങ്ങളിലായി അയോണീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

$$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq);\ K_{a_1} = \text{വളരെ ഉയർന്നത്}\ (K_{a_1} > 10)$$

$$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + SO_4^{2-}(aq);\ K_{a_2} = 1.2 \times 10^{-2}$$

K_a ($K_{a_1} > 10$) ന്റെ വലിയ മൂല്യം, H_2SO_4 വലിയ തോതിൽ H^+ ഉം HSO_4^- ഉം ആയി വിഘടിക്കും എന്ന് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. വിഘടന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ (K_a), മൂല്യം എത്ര വലുതാണോ അത്രയും വീര്യമുള്ളതായിരിക്കും ആസിഡ്.

സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് രണ്ട് ശ്രേണിയിലുള്ള ലവണങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നു: സാധാരണ സൾഫേറ്റുകളും (ഉദാ: സോഡിയം സൾഫേറ്റ്, കോപ്പർ സൾഫേറ്റ്) അസിഡിക് സൾഫേറ്റുകളും (ഉദാ: സോഡിയം ഹൈഡ്രജൻ സൾഫേറ്റ്)

സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന് ബാഷ്പശീലം കുറവായതിനാൽ, അത് ബാഷ്പശീലം കൂടിയ ആസിഡുകളെ അവയുടെ ലവണങ്ങളിൽ നിന്ന് നിർമിക്കാനുപയോഗിക്കുന്നു.

$$2\,MX + H_2SO_4 \rightarrow 2\,HX + M_2SO_4\ (X = F, Cl, NO_3)$$

(M = ലോഹം)

ശക്തിയേറിയ നിർജലീകാരിയാണ് ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ്. ആസിഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കാത്ത ഈർപ്പമുള്ള ധാരാളം വാതകങ്ങളെ ഈർപ്പരഹിതമാക്കാൻ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിലൂടെ കടത്തിവിടുന്നു. കാർബോഹൈഡ്രേറ്റുകൾ കരിയുന്നതിലൂടെ (charring) സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന് കാർബണിക സംയുക്തങ്ങളിൽ നിന്നും ജലത്തെ മാറ്റിക്കളയാൻ കഴിയും എന്ന് തെളിയുന്നു.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$

ചൂടുള്ള ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് താരതമ്യേന ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയാണ്. ഇക്കാര്യത്തിൽ ഇത് ഫോസ്ഫോറിക് ആസിഡിനും നൈട്രിക് ആസിഡിനും ഇടയിലാണ്. ലോഹങ്ങളും അലോഹങ്ങളും ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിനാൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുകയും ആസിഡ് നിരോക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് SO_2 ആവുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$Cu + 2\,H_2SO_4(\text{ഗാഢ}) \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4(\text{ഗാഢ}) \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4(\text{ഗാഢ}) \rightarrow CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

ഉപയോഗങ്ങൾ: സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ഒരു പ്രധാനപ്പെട്ട വ്യാവസായിക രാസവസ്തു ആണ്. ഒരു രാജ്യത്തിന്റെ വ്യാവസായിക ശക്തി, അത് ഉൽപാദിപ്പിക്കുകയും ഉപയോഗിക്കുകയും ചെയ്യുന്ന സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന്റെ അളവിൽ നിന്നും വിലയിരുത്താം. നൂറുകണക്കിന് സംയുക്തങ്ങൾ ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നതിനും ധാരാളം വ്യവസായ പ്രക്രിയകൾക്കും ഇത് ആവശ്യമാണ്. ഉൽപാദിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന്റെ പ്രധാന പങ്കും രാസവളങ്ങൾ (ഉദാ: അമോണിയം സൾഫേറ്റ്, സൂപ്പർ ഫോസ്ഫേറ്റ്) നിർമിക്കാനുപയോഗിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ മറ്റ് ഉപയോഗങ്ങൾ (a) പെട്രോളിയം ശുദ്ധീകരണം (b) വർണകങ്ങൾ, ചായങ്ങൾ, നിറക്കൂട്ടുകളുടെ ഇടനിലവസ്തുക്കൾ ഇവ നിർമിക്കുന്നതിന് (c) ഡിറ്റർജന്റ് വ്യവസായം (d) ലോഹനിഷ്കർഷണ പ്രയോഗങ്ങൾ (ഇനാമലിങ്, വൈദ്യുതലേപനം, ഗാൽവനൈസിങ് എന്നിവയ്ക്ക് മുൻപായി ലോഹപ്രതലം വൃത്തിയാക്കുന്നതിന്) (e) സംഭരണ സെല്ലുകൾ (f) നൈട്രോസെല്ലുലോസ് ഉൽപന്നങ്ങൾ വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കാൻ (g) ഒരു പരീക്ഷണശാലാ അഭികാരകമായി.

ചുവടെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ എന്ത് സംഭവിക്കുന്നുവെന്ന് എഴുതുക.

ഉദാ : 7.13

(i) കാൽസ്യം ഫ്ളൂറൈഡിൽ ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ചേർക്കുന്നു

(ii) SO_3 ജലത്തിലൂടെ കടത്തി വിടുമ്പോൾ

ഉത്തരം

(i) ഹൈഡ്രജൻ ഫ്ളൂറൈഡ് ഉണ്ടാകുന്നു.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HF$$

(ii) ഇത് SO_3 യെ ലയിപ്പിച്ച് H_2SO_4 തരുന്നു.

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.23 H_2SO_4 പ്രധാന പങ്ക് വഹിക്കുന്ന മൂന്ന് മേഖലകൾ പ്രസ്താവിക്കുക.

7.24 സമ്പർക്ക പ്രക്രിയയിൽ H_2SO_4 ന്റെ ലഭ്യത പരമാവധിയാക്കുവാനുള്ള അനുകൂല സാഹചര്യങ്ങൾ ഏവ?

7.25 H_2SO_4 ന് ജലത്തിൽ $K_{a_2} << K_{a_1}$ ആയിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.18 17–ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

ഫ്ളൂറിൻ, ക്ലോറിൻ, ബ്രോമിൻ, അയൊഡിൻ, അസ്റ്റാറ്റിൻ ടെന്നിസിൻ എന്നിവയാണ് 17–ാം ഗ്രൂപ്പിലെ അംഗങ്ങൾ. അവയെ മൊത്തത്തിൽ 'ഹാലൊജനുകൾ' (ഗ്രീക്കിൽ 'ഹാലോ'യുടെ അർഥം ലവണം എന്നും 'ജെൻ' എന്നാൽ ജനിക്കുന്നത് എന്നുമാണ്, അതായത്, ലവണം ഉണ്ടാക്കുന്നവ) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഹാലൊജനുകൾ ക്രിയാശീലത കൂടിയ അലോഹങ്ങളാണ്. ഒന്നും രണ്ടും ഗ്രൂപ്പുകളിലെപ്പോലെ, മൂലകങ്ങൾ തമ്മിൽ 17–ാം ഗ്രൂപ്പിൽ സാമ്യത വളരെക്കൂടുതലാണ്. മൂലകങ്ങൾ തമ്മിൽ ഇത്രയും സാമ്യത ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ മറ്റൊരു ഗ്രൂപ്പിലും കാണപ്പെടുന്നില്ല. അവയുടെ രാസഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങളിലും ക്രമമായ വ്യത്യാസം കാണിക്കുന്നു. അസ്റ്റാറ്റിൻ, ടെന്നിസിൻ എന്നിവ റേഡിയോ ആക്ടീവതയുള്ള മൂലകങ്ങളാണ്.

7.18.1 പ്രകൃതിയിലെ ലഭ്യത

ഫ്ളൂറിനും ക്ലോറിനും സാമാന്യം നല്ല അളവിൽ ലഭ്യമാണ്. എന്നാൽ ബ്രോമിനും അയൊഡിനും അത്രത്തോളമില്ല. ഫ്ളൂറിൻ പ്രധാനമായും അലേയ ഫ്ളൂറൈഡുകൾ (ഫ്ളൂവോസ്പാർ CaF_2, ക്രയോലൈറ്റ് Na_3AlF_6, ഫ്ളൂറാപ്പറ്റൈറ്റ് $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$) ആയാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. കുറഞ്ഞ അളവിൽ മണ്ണിലും നദീജലസസ്യങ്ങളിലും മൃഗങ്ങളുടെ എല്ലുകളിലും പല്ലുകളിലും കാണപ്പെടുന്നു. കടൽജലത്തിൽ സോഡിയം, പൊട്ടാസ്യം, മഗ്നീഷ്യം, കാൽസ്യം ഇവയുടെ ക്ലോറൈഡുകൾ, ബ്രോമൈഡുകൾ, അയൊഡൈഡുകൾ എന്നിവ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ മുഖ്യമായും സോഡിയം ക്ലോറൈഡ് (2.5% മാസ് അനുപാതം) ആണുള്ളത്. ഉണങ്ങിവരണ്ട കടലിൽ ഈ സംയുക്തങ്ങളുടെ ശേഖരമുണ്ട്. ഉദാ. സോഡിയം ക്ലോറൈഡും കാർണലൈറ്റും, $KCl.MgCl_2.6H_2O$. ചില കടൽ ജീവജാലങ്ങളിൽ അയൊഡിൻ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി, വിവിധ കടൽപ്പായലുകളിൽ 0.5% വരെ അയൊഡിനും, ചിലി സാൾട്ട് പീറ്ററിൽ 0.2% വരെ സോഡിയം അയൊഡേറ്റും അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു.

ടെന്നിസിനിൽ ഒഴികെയുള്ള 17–ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവുമായ സവിശേഷതകൾ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമുൾപ്പെടെ പട്ടിക 7.8 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ടെന്നിസിനിൽ കൃത്രിമ റേഡിയോ ആക്ടീവ് മൂലകമാണ്. ഇതിന്റെ പ്രതീകമാണ് Ts അറ്റോമികസംഖ്യ 117 ഉം അറ്റോമിക മാസ് 294 ഉം ആയ ഇതിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണ് $[Rn]\ 5f^{14}6d^{10}7s^27p^5$. വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിൽ മാത്രം ലഭിക്കുന്നതും മില്ലിസെക്കന്റ് മാത്രം അർധായുസ്സുള്ളതും ഈ മൂലകത്തിന്റെ രസതന്ത്ര പഠനം പരിമിതപ്പെടുത്തുന്നു.

പട്ടിക 7.8: ഹാലൊജനുകളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവുമായ സവിശേഷതകൾ

ഗുണം	F	Cl	Br	I	At[a]
അറ്റോമിക സംഖ്യ	9	17	35	53	85
അറ്റോമിക മാസ്/g mol^{-1}	19.00	35.45	79.90	126.90	210
ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം	[He]$2s^22p^5$	[Ne]$3s^23p^5$	[Ar]$3d^{10}4s^24p^5$	[Kr]$4d^{10}5s^25p^5$	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
സഹസംയോജക ആരം/pm	64	99	114	133	
അയോണിക ആരം X$^-$ /pm	133	184	196	220	–
അയോണീകരണ എൻഥാൽപി/kJ mol^{-1} l	680	1256	1142	1008	
ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി/kJ mol^{-1}	–333	–349	–325	–296	–
ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി[b]	4	3.2	3.0	2.7	2.2
$\Delta_{Hyd}H(X^-)$/kJ mol^{-1}	515	381	347	305	
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	–
ദ്രവനില/K	54.4	172.0	265.8	386.6	
തിളനില/K	84.9	239.0	332.5	458.2	–
സാന്ദ്രത/g cm^{-3}	1.5 (85)[c]	1.66 (203)[c]	3.19(273)[c]	4.94(293)[d]	–
അകലം X – X/ pm	143	199	228	266	–
ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപി /(kJ mol^{-1})	158.8	242.6	192.8	151.1	–
E^θ/V^e	2.87	1.36	1.09	0.54	

[a] റേഡിയോ ആക്ടീവാണ്; [b] പോളിങ് സ്കെയിൽ; [c] താപനില (K) ബ്രാക്കറ്റിൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു; [d] ഖരം; [e] അർധസെൽ പ്രവർത്തനം ആണ് $X_2(g) + 2e^- \rightarrow 2X^-(aq)$.

അറ്റോമികവും ഭൗതികവും രാസികവുമായ ചില സവിശേഷതകളുടെ പ്രവണതകൾ ചുവടെ വിശദമാക്കിയിരിക്കുന്നു.

7.18.2 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

ഈ മൂലകങ്ങൾക്കെല്ലാം അവയുടെ ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ ഏഴ് ഇലക്ട്രോണുകളാണുള്ളത് (ns^2np^5). ഇത് തൊട്ടടുത്ത ഉത്കൃഷ്ട വാതകത്തേക്കാൾ ഒന്ന് കുറവാണ്.

7.18.3 അറ്റോമിക ആരവും അയോണിക ആരവും

സഫല ന്യൂക്ലിയർ ചാർജ് *(effective nuclear charge)* പരമാവധിയായതിനാൽ ഹാലൊജനുകൾക്ക് അതാത് പീരിയഡുകളിൽ ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ അറ്റോമിക ആരമാണുള്ളത്. രണ്ടാം പീരിയഡിലെ മറ്റ് മൂലകങ്ങളെപ്പോലെ ഫ്ളൂറിന് അറ്റോമിക ആരം വളരെ കുറവാണ്. ക്വാണ്ടം ഷെല്ലുകൾ കൂടുന്നതിനാൽ ഫ്ളൂറിൻ മുതൽ അയൊഡിൻ വരെ അറ്റോമിക ആരവും അയോണിക ആരവും വർധിക്കുന്നു.

7.18.4 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

അവയ്ക്ക് ഇലക്ട്രോൺ നഷ്ടപ്പെടുത്തുവാനുള്ള പ്രവണത കുറവാണ്. അതിനാൽ അവയ്ക്ക് വളരെ കൂടിയ അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയാണുള്ളത്. അറ്റോമികവലിപ്പം കൂടുന്നതിനാൽ ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് അയോണീകരണ എൻഥാൽപി കുറയുന്നു.

7.18.5 ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി

അതാത് പീരിയഡുകളിൽ ഹാലൊജനുകൾക്ക് പരമാവധി നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപിയാണുള്ളത്. സ്ഥിരതയുള്ള ഉത്കൃഷ്ടവാതക ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തേക്കാൾ ഒരു ഇലക്ട്രോണിന്റെ മാത്രം കുറവ് ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ആറ്റങ്ങൾക്കുള്ളതാണിതിന് കാരണം. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും, ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപിയുടെ നെഗറ്റീവ് വില കുറയുന്നു. എന്നാൽ ഫ്ളൂറിന്റെ നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി ക്ലോറിന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. ഫ്ളൂറിൻ ആറ്റത്തിന്റെ വലിപ്പക്കുറവാണ് ഇതിന് കാരണം. ഫലമായി ഫ്ളൂറിന്റെ താരതമ്യേന ചെറിയ 2p ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിൽ ശക്തമായ വികർഷണം അനുഭവപ്പെടുന്നതിനാൽ ആറ്റത്തിലേക്ക് വരുന്ന ഇലക്ട്രോണിന് അധികം ആകർഷണം അനുഭവപ്പെടുന്നില്ല.

7.18.6 ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റി

അവയ്ക്ക് വളരെ ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി (വിദ്യുത്ഋണത) (electro negativity) ആണുള്ളത്. താഴേക്ക് വരുംതോറും ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കുറയുന്നു. ഫ്ളൂറിനാണ് ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി ഏറ്റവും ഉയർന്ന മൂലകം.

ഉദാ : 7.14

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ അതാത് പീരിയഡുകളിൽ പരമാവധി നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപിയുള്ളത് ഹാലൊജനുകൾക്കാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

അതാത് പീരിയഡുകളിൽ ഏറ്റവും വലിപ്പം കുറവ് ഹാലൊജനുകൾക്കാണ്. അതിനാൽ അവയുടെ സഫല ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ് ഉയർന്നതാണ്. തത്ഫലമായി, അവ സുഗമമായി ഒരു ഇലക്ട്രോണിനെ സ്വീകരിച്ച് ഉത്കൃഷ്ടവാതക ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിലെത്തുന്നു.

7.18.7 ഭൗതിക ഗുണധർമങ്ങൾ

ഹാലൊജനുകൾ അവയുടെ ഭൗതികഗുണധർമങ്ങളിൽ ക്രമമായ വ്യതിയാനം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. ഫ്ളൂറിനും ക്ലോറിനും വാതകങ്ങളും ബ്രോമിൻ ദ്രാവകവും അയൊഡിൻ ഒരു ഖരവുമാണ്. അവയുടെ ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും അറ്റോമിക സംഖ്യയനുസരിച്ച് തുടർച്ചയായി കൂടുന്നു. എല്ലാ ഹാലൊജനുകളും നിറമുള്ളവയാണ്. ദൃശ്യപ്രകാശ മേഖലയിൽ നിന്ന് വികിരണത്തെ ആഗിരണം ചെയ്ത് ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉന്നത ഊർജനിലയിലേക്ക് ഉത്തേജിക്കപ്പെടുന്നതാണ് ഇതിന് കാരണം. വ്യത്യസ്ത ഊർജമുള്ള വികിരണങ്ങൾ ആഗിരണം ചെയ്യുന്നതിനാൽ അവ വ്യത്യസ്ത നിറങ്ങളാണ് പ്രകടിപ്പിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി F_2 മഞ്ഞനിറം, Cl_2 പച്ചകലർന്ന മഞ്ഞ, Br_2 ചുവപ്പ്, I_2 വയലറ്റ് നിറം. ഫ്ളൂറിനും ക്ലോറിനും ജലവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു. ബ്രോമിനും അയൊഡിനും വളരെക്കുറച്ച് മാത്രമെ ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നുള്ളൂ, എന്നാൽ ക്ലോറോഫോം, കാർബൺ ടെട്രാക്ലോറൈഡ്, കാർബൺ ഡൈസൾഫൈഡ്, ഹൈഡ്രോകാർബണുകൾ തുടങ്ങിയ കാർബണിക ലായകങ്ങളിൽ അവ ലയിച്ച് നിറമുള്ള ലായനികൾ നൽകുന്നു.

പട്ടിക 7.8 ൽ ശ്രദ്ധയിൽപ്പെടേണ്ട ഒരു വിചിത്രമായ വസ്തുത ഫ്ളൂറിന്റെ വിഘടന എൻഥാൽപി Cl_2 ന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണെന്നതാണ്. എന്നാൽ X - X ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപി ക്ലോറിൻ മുതൽ പ്രതീക്ഷിത പ്രവണതയാണ്: $Cl - Cl > Br - Br > I - I$. Cl_2 നെ അപേക്ഷിച്ച് F_2 വിലെ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ താരതമ്യേന അടുത്തായതിനാൽ അവ തമ്മിലുള്ള വികർഷണം വളരെക്കൂടുതലായതാണ് ഇതിനു കാരണം.

ഉദാ : 7.15

ക്ലോറിനുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഫ്ളൂറിന്റെ നെഗറ്റീവ് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി കുറവാണെങ്കിലും ഫ്ളൂറിൻ ക്ലോറിനേക്കാൾ ശക്തമായ ഓക്സീകാരി ആണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

ഇത് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന കാരണങ്ങളാലാണ്.

(i) F-F ബന്ധനത്തിന്റെ കുറഞ്ഞ വിഘടന എൻഥാൽപി (പട്ടിക 7.8)

(ii) F^- ന്റെ ഉയർന്ന ഹൈഡ്രേഷൻ എൻഥാൽപി (പട്ടിക 7.8)

7.18.8 രാസഗുണധർമങ്ങൾ

ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും രാസക്രിയാശീലതാപ്രവണതയും

എല്ലാ ഹാലൊജനുകളും –1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. എന്നിരുന്നാലും ക്ലോറിൻ, ബ്രോമിൻ, അയൊഡിൻ ഇവ താഴെ വിവരിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം + 1, + 3, + 5, + 7 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു.

	ns	np			nd					
നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലുള്ള (ground state) ഹാലൊജൻ ആറ്റം (ഫ്ളൂറിൻ ഒഴികെ)	↑↓	↑↓	↑↓	↑						ജോടിയല്ലാത്ത ഒരു ഇലക്ട്രോൺ -1, +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ വിശദീകരിക്കുന്നു.
ഒന്നാം ഉത്തേജിതാവസ്ഥ	↑↓	↑↓	↑	↑	↑					ജോടിയല്ലാത്ത 3 ഇലക്ട്രോണുകൾ +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ വിശദീകരിക്കുന്നു.
രണ്ടാം ഉത്തേജിതാവസ്ഥ	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑				ജോടിയല്ലാത്ത 5 ഇലക്ട്രോണുകൾ +5 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ വിശദീകരിക്കുന്നു.
മൂന്നാം ഉത്തേജിതാവസ്ഥ	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑			ജോടിയല്ലാത്ത 7 ഇലക്ട്രോണുകൾ +7 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ വിശദീകരിക്കുന്നു.

ക്ലോറിൻ, ബ്രോമിൻ, അയഡിൻ എന്നിവയുടെ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ യാഥാർഥ്യമാകുന്നത് ചെറുതും ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയതുമായ ഫ്ളൂറിൻ, ഓക്സിജൻ എന്നിവയുമായി സംയോജിക്കുമ്പോഴാണ്. ഉദാ: അന്തർഹാലൊജനുകൾ, ഓക്സൈഡുകളും ഓക്സോ ആസിഡുകളും. +4, +6 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ ക്ലോറിന്റെയും ബ്രോമിന്റെയും ഓക്സൈഡുകളിലും ഓക്സോ ആസിഡുകളിലും കാണുന്നു. ഫ്ളൂറിൻ ആറ്റത്തിന് ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ d ഓർബിറ്റലുകൾ ഇല്ലാത്തതിനാൽ അതിന്റെ അഷ്ടകം വികസിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്നില്ല. ഏറ്റവും കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി ആയതിനാൽ –1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ മാത്രമേ ഫ്ളൂറിൻ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നുള്ളു.

എല്ലാ ഹാലൊജനുകൾക്കും ക്രിയാശീലത വളരെ കൂടുതലാണ്. അവ ലോഹങ്ങളുമായും അലോഹങ്ങളുമായും പ്രവർത്തിച്ച് ഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും ഹാലൊജനുകളുടെ ക്രിയാശീലത കുറയുന്നു.

ഒരു ഇലക്ട്രോണിനെ വളരെപ്പെട്ടെന്ന് സ്വീകരിക്കുന്നതാണ് അവയുടെ തീവ്രഓക്സീകാരി സ്വഭാവത്തിന് കാരണം. തീവ്ര ഓക്സീകാരിയായ ഹാലൊജൻ ആണ് F_2. ഇത് മറ്റ് ഹാലൈഡ് അയോണുകളെ ലായനിയിലോ ഖരാവസ്ഥയിൽ പോലുമോ ഓക്സീകരിക്കുന്നു. പൊതുവെ, ഒരു ഹാലൊജൻ അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടിയ മറ്റൊരു ഹാലൈഡ് അയോണിനെ ഓക്സീകരിക്കുന്നു.

$$F_2 + 2X^- \rightarrow 2F^- + X_2 \ (X = Cl,\ Br,\ I)$$

$$Cl_2 + 2X \rightarrow 2Cl + X_2 \ (X = Br,\ I)$$

$$Br_2 + 2I \rightarrow 2Br + I_2$$

ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും, ജലീയലായനിയിൽ ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സീകരിക്കാനുള്ള കഴിവ് കുറയുന്നത് അവയുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലിൽ നിന്നും പ്രകടമാണ് (പട്ടിക 7.8). അവ ചുവടെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന പരാമിതികളുമായി (parameter) ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$$\frac{1}{2}X_2(g) \xrightarrow{1/2\,\Delta_{diss}H^{\ominus}} X(g) \xrightarrow{\Delta_{eg}H^{\ominus}} X(g) \xrightarrow{\Delta_{hyd}H^{\ominus}} X\ (aq)$$

ജലവുമായുള്ള പ്രവർത്തനത്തിൽ നിന്ന് ഹാലൊജനുകളുടെ ആപേക്ഷിക ഓക്സീകരണക്ഷമത വിശദീകരിക്കാം. ഫ്ളൂറിൻ ജലത്തെ ഓക്സിജനായി ഓക്സീകരിക്കുന്നു. എന്നാൽ ക്ലോറിനും ബ്രോമിനും ജലവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഹൈഡ്രോഹാലിക് ആസിഡും ഹൈപോഹാലസ് ആസിഡും ഉണ്ടാകുന്നു. അയൊഡിൻ ജലവുമായുള്ള രാസപ്രവർത്തനം സ്വാഭാവികേതരമാണ് (non-spontaneous). യഥാർഥത്തിൽ, അസിഡിക് മാധ്യമത്തിൽ ഓക്സിജൻ I^- നെ ഓക്സീകരിക്കും. അതായത് ഫ്ളൂറിൻ നൽകുന്നതിന്റെ നേരെ വിപരീതരാസപ്രവർത്തനം ഇവിടെ നിരീക്ഷിക്കാൻ കഴിയും.

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4H^+(aq) + 4F^-(aq) + O_2(g)$$

$$X_2(g) + H_2O(l) \rightarrow HX(aq) + HOX(aq)$$

(ഇവിടെ X = Cl or Br)

$$4I^-(aq) + 4H^+(aq) + O_2(g) \rightarrow 2I_2(s) + 2H_2O(l)$$

ഫ്ളൂറിന്റെ അസാധാരണ സവിശേഷതകൾ

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ രണ്ടാം പീരിയഡിലെ മറ്റ് *p*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളെപ്പോലെ ഫ്ളൂറിന് പല ഗുണധർമങ്ങളിലും വ്യത്യസ്തതയുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി മറ്റ് ഹാലൊജനുകൾ തുടരുന്ന പ്രവണതകളിൽ നിന്നും പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിനേക്കാൾ ഉയർന്ന അയോണീകരണ എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി, ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ എന്നിവ ഫ്ളൂറിനുണ്ട്. കൂടാതെ അയോണിക ആരം, സഹസംയോജക ആരം, ദ്രവനില, തിളനില, ബന്ധന വിഘടന എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി ഇവയെല്ലാം പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. വലിപ്പക്കുറവ്, ഏറ്റവും കൂടിയ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി, കുറഞ്ഞ F-F ബന്ധന വിഘടന എൻഥാൽപി, ബാഹ്യതമഷെല്ലിലെ d ഓർബിറ്റലിന്റെ അലഭ്യത എന്നിവയാണ് ഫ്ളൂറിന്റെ വ്യത്യസ്ത സ്വഭാവത്തിന് കാരണം.

ഫ്ളൂറിന്റെ മിക്കവാറും എല്ലാ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും താപമോചകമാണ്. (മറ്റ് മൂലകങ്ങളുമായി ചെറുതും ശക്തവുമായ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നത് കൊണ്ട്). ഇത് ഒരു ഓക്സോ ആസിഡ് മാത്രമെ രൂപീകരിക്കുന്നുള്ളൂ. എന്നാൽ മറ്റുള്ള ഹാലൊജനുകൾ ധാരാളം ഓക്സോ ആസിഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. ശക്തിയേറിയ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം കാരണം ഹൈഡ്രജൻ ഫ്ളൂറൈഡ് ഒരു ദ്രാവകമാണ് (തിളനില 293 K). മറ്റ് ഹൈഡ്രജൻ ഹാലൈഡുകൾ വാതകങ്ങളാണ്.

(i) *ഹൈഡ്രജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത:* എല്ലാ ഹാലൊജനുകളും ഹൈഡ്രജനുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ ഹാലൈഡുകൾ തരുന്നു. എന്നാൽ ഹൈഡ്രജനോടുള്ള ആഭിമുഖ്യം ഫ്ളൂറിൻ മുതൽ അയൊഡിൻ വരെ കുറയുന്നു. അവ ജലത്തിൽ ലയിച്ച് ഹൈഡ്രോഹാലിക് ആസിഡ് ഉണ്ടാകുന്നു. ഹൈഡ്രജൻ ഹാലൈഡുകളുടെ ചില സവിശേഷതകൾ പട്ടിക 7.9 ൽ നൽകിയിട്ടുണ്ട്. ആസിഡുകളുടെ തീവ്രത വ്യത്യാസപ്പെടുന്ന ക്രമം; HF < HCl < HBr < HI. ഈ ഹാലൈഡുകളുടെ സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ മുകളിൽ നിന്നും താഴേക്ക് കുറയുന്നു, കാരണം H-X ബന്ധനത്തിന്റെ ബന്ധനവിഘടന എൻഥാൽപി, താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ക്രമത്തിൽ കുറയുന്നു: H-F > H-Cl > H-Br > H-I.

പട്ടിക 7.9: ഹൈഡ്രജൻ ഹാലൈഡുകളുടെ സവിശേഷതകൾ

ഗുണം	HF	HCl	HBr	HI
ദ്രവനില/K	190	159	185	222
തിളനില/K	293	189	206	238
ബന്ധനദൈർഘ്യം (H–X)/pm	91.7	127.4	141.4	160.9
$\Delta_{diss}H^{\ominus}/kJ\,mol^{-1}$	574	432	363	295
pK_a	3.2	–7.0	–9.5	–10.0

(ii) *ഓക്സിജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത:* ഹാലൊജനുകൾ ഓക്സിജനുമായി ചേർന്ന് ധാരാളം ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ടെങ്കിലും ഭൂരിപക്ഷവും അസ്ഥിരമാണ്. OF_2, O_2F_2 എന്നീ രണ്ട് ഓക്സൈഡുകൾ ഫ്ളൂറിൻ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. എന്നാൽ 298 K ൽ താപീയസ്ഥിരതയുള്ളത് OF_2 വിന് മാത്രമാണ്. ഫ്ളൂറിന് ഓക്സിജ

നേക്കാൾ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടുതലായതിനാൽ ഈ ഓക്സൈഡുകൾ അടിസ്ഥാനപരമായ ഓക്സിജൻ ഫ്ളൂറൈഡുകളാണ്. രണ്ടും തീവ്രതയേറിയ ഫ്ളൂറിനീകാരികളാണ്. O_2F_2 പ്ലൂട്ടോണിയത്തെ PuF_6 ആയി ഓക്സീകരിക്കുന്നു. ശോഷണം സംഭവിച്ച ആണവ ഇന്ധനത്തിൽ നിന്നും പ്ലൂട്ടോണിയത്തെ PuF_6 ആയി വേർതിരിച്ച് മാറ്റുവാൻ ഈ രാസപ്രവർത്തനം ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ +1 മുതൽ +7 വരെ അന്തരമുള്ള ഓക്സൈഡുകൾ ക്ലോറിൻ, ബ്രോമിൻ, അയൊഡിൻ എന്നിവ രൂപീകരിക്കുന്നുണ്ട്. ഗതികവും (kinetic) താപഗതികവും (thermodynamic) ആയ ഘടകങ്ങൾ സംയോജിച്ചാൽ ഹാലൊജനുകൾ രൂപീകരിക്കുന്ന ഓക്സൈഡുകളുടെ സ്ഥിരതയുടെ അവരോഹണ ക്രമം I > Cl > Br എന്നതാണ്. താഴ്ന്ന ഓക്സൈഡുകളേക്കാൾ സ്ഥിരതയുള്ളവയാണ് ഉയർന്ന ഓക്സൈഡുകൾ. അയൊഡിൻ ഓക്സൈഡുകളുടെ ഉയർന്ന സ്ഥിരതയ്ക്ക് കാരണം അയൊഡിൻ ഓക്സിജൻ ബന്ധനത്തിന്റെ ഉയർന്ന ധ്രുവണീയതയാണ്. ക്ലോറിനിൽ d ഓർബിറ്റലുകൾ ലഭ്യമായതിനാൽ ക്ലോറിൻ ഓക്സിജൻ ബഹുബന്ധനം സാധ്യമാണ്. ഇത് സ്ഥിരത വർധിപ്പിക്കുന്നു. എന്നാൽ ബ്രോമിന് ഈ രണ്ട് സവിശേഷതകളും ഇല്ലാത്തതിനാൽ ബ്രോമിൻ ഓക്സൈഡുകളുടെ സ്ഥിരത വളരെ കുറവാണ്. ഹാലൊജനുകളുടെ ഉയർന്ന ഓക്സൈഡുകൾ താഴ്ന്ന ഓക്സൈഡുകളെക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരത പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു.

സ്ഫോടനപ്രവണതയുള്ളതും ക്രിയാശീലത കൂടിയ ഓക്സീകാരികളുമായ ക്ലോറിന്റെ ഓക്സൈഡുകളാണ് Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7 എന്നിവ. ClO_2, പേപ്പർ പൾപ്പ്, തുണിത്തരങ്ങൾ എന്നിവയുടെ വിവർണനത്തിനും ജലത്തിന്റെ ശുദ്ധീകരണ പ്രക്രിയയിലും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

താഴ്ന്ന ഊഷ്മാവിൽ മാത്രം നിലനിൽക്കുന്ന ഏറ്റവും സ്ഥിരതകുറഞ്ഞ ഹാലൊജൻ ഓക്സൈഡുകളാണ് Br_2O, BrO_2 , BrO_3 എന്നി ബ്രോമിൻ ഓക്സൈഡുകൾ. (മധ്യനിര വ്യത്യസ്തത, middle row anomally). അവ വളരെ ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരികളാണ്.

അയൊഡിന്റെ ഓക്സൈഡുകളായ I_2O_4 , I_2O_5, I_2O_7 എന്നിവ അലേയ ഖരങ്ങളും ചൂടാക്കുമ്പോൾ വിഘടിക്കുന്നവയുമാണ്. I_2O_5 ഒരു നല്ല ഓക്സീകാരിയും കാർബൺമോണോക്സൈഡിന്റെ പാരിമാണിക അളവ് കണ്ടുപിടിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നതുമാണ്.

(iii) *ലോഹങ്ങളുമായുള്ള ക്രിയാശീലത:* ഹാലൊജനുകൾ ലോഹങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ലോഹഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഉദാഹരണമായി ബ്രോമിൻ മഗ്നീഷ്യവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് മഗ്നീഷ്യം ബ്രോമൈഡ് ലഭിക്കുന്നു.

$$Mg(s) + Br_2(l) \rightarrow MgBr_2(s)$$

ഹാലൈഡുകളുടെ അയോണിക സ്വഭാവം ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്ന ക്രമത്തിൽ കുറയുന്നു; MF > MCl > MBr > MI. ഇവിടെ M ഒരു ഏകസംയോജകലോഹമാണ്. ലോഹം ഒന്നിൽക്കൂടുതൽ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പ്രകടിപ്പിക്കുമെങ്കിൽ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ഹാലൈഡുകൾ താഴ്ന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ളവയെക്കാൾ കൂടുതൽ സഹസംയയോജകമായിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി, $SnCl_4$, $PbCl_4$, $SbCl_5$, UF_6 എന്നിവ യഥാക്രമം $SnCl_2$, $PbCl_2$, $SbCl_3$, UF_4 എന്നിവയേക്കാൾ സഹസംയോജകമാണ്.

(iv) *ഹാലൊജനുകൾക്ക് മറ്റ് ഹാലൊജനുകളുമായുള്ള ക്രിയാശീലത:* ഹാലൊജനുകൾ പരസ്പരം സംയോജിച്ച് ഇന്റർഹാലൊജനുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്ന XX' , XX_3', XX_5', XX_7' എന്നീതരത്തിലുള്ള ധാരാളം സംയുക്തങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നുണ്ട്. ഇവിടെ X വലിപ്പക്കൂടുതലുള്ള ഹാലൊജനും X' വലിപ്പക്കുറവുള്ള ഹാലൊജനും ആണ്.

ഉദാ : 7.16

ഫ്ളൂറിൻ -1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ മാത്രമേ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നുള്ളൂ. എന്നാൽ മറ്റ് ഹാലൊജനുകൾ + 1, + 3, + 5, + 7 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും കൂടി കാണിക്കുന്നു. വിശദീകരിക്കുക.

ഉത്തരം

ഫ്ളൂറിൻ ഏറ്റവും കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയുള്ള മൂലകമായതിനാൽ പോസിറ്റീവ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നില്ല. മറ്റ് ഹാലൊജനുകൾക്ക് d ഓർബിറ്റലുകൾ ഉള്ളതിനാൽ അവയുടെ അഷ്ടകം വികസിപ്പിക്കുകയും + 1, + 3, + 5, + 7 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കൂടി പ്രകടിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

726 ബന്ധനവിയോജന എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി, ജലയോജന (hydration) എൻഥാൽപി എന്നീ പ്രാചലങ്ങൾ പരിഗണിച്ച് F_2 ന്റെയും Cl_2 ന്റെയും ഓക്സീകരണ ശക്തി താരതമ്യം ചെയ്യുക.

727 ഫ്ളൂറിന്റെ അസാധാരണ സ്വഭാവത്തിന് രണ്ട് ഉദാഹരണങ്ങൾ എഴുതുക.

728 ചില ഹാലൊജനുകളുടെ ഏറ്റവും വലിയ സ്രോതസ് കടലാണ്. വ്യാഖ്യാനിക്കുക.

7.19 ക്ലോറിൻ

HCl ഉം MnO_2 ഉം തമ്മിൽ പ്രവർത്തിപ്പിച്ച് ഷീലെ (Scheele) 1774 ൽ ക്ലോറിൻ കണ്ടുപിടിച്ചു. 1810 ൽ ഡേവി ഇതിന്റെ മൂലകസ്വഭാവം സ്ഥാപിക്കുകയും നിറത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ക്ലോറിൻ എന്ന പേര് നൽകുകയും ചെയ്തു. (ഗ്രീക്കിൽ, ക്ലോറോസ് - പച്ച കലർന്ന മഞ്ഞ)

നിർമാണം

ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഏതെങ്കിലും ഒരു രീതിയിൽ ഇത് നിർമിക്കാം.

(i) മാംഗനീസ് ഡൈഓക്സൈഡും ഗാഢഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡും ചേർത്ത് ചൂടാക്കി.

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

HCl ന് പകരമായി കറിയുപ്പിന്റെയും ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിന്റെയും മിശ്രിതം ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$4NaCl + MnO_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow MnCl_2 + 4NaHSO_4 + 2H_2O + Cl_2$$

(ii) പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റിൽ HCl ന്റെ പ്രവർത്തനഫലമായി.

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

ക്ലോറിന്റെ വ്യാവസായിക നിർമാണം

(i) *ഡീക്കൺ (Deacon's) പ്രക്രിയ* : ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡ് വാതകത്തെ $CuCl_2$ ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ 723 K ൽ അന്തരീക്ഷഓക്സിജനാൽ ഓക്സീകരിച്ച്:

$$4HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} 2Cl_2 + 2H_2O$$

(ii) *വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണ പ്രക്രിയ*: ബ്രൈൻ (ഗാഢ NaCl ലായനി) വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിനു വിധേയമാകുമ്പോൾ ക്ലോറിൻ ലഭിക്കുന്നു. ആനോഡിൽ ക്ലോറിൻ മോചിപ്പിക്കപ്പെടുന്നു. പല രാസവ്യവസായങ്ങളിലും ഉപോത്പന്നമായി ഇത് ലഭിക്കുന്നുണ്ട്.

ഗുണധർമങ്ങൾ

വീർപ്പുമുട്ടിക്കുന്ന രൂക്ഷഗന്ധമുള്ള പച്ചകലർന്ന മഞ്ഞനിറമുള്ള വാതകമാണിത്. ഇത് വായുവിനേക്കാൾ ഏതാണ്ട് 2.5 മടങ്ങ് വരെ ഭാരമുള്ളതാണ്. 239 K ൽ തിളയ്ക്കുന്ന പച്ചകലർന്ന മഞ്ഞനിറമുള്ള ദ്രാവകമാക്കി ഇതിനെ സുഗമമായി ദ്രവീകരിക്കാവുന്നതാണ്. ഇത് ജലത്തിൽ ലയിക്കുന്നു. കൂടിയ അളവിലുള്ള ശ്വസനം മരണകാരണമായേക്കാം.

ക്ലോറിൻ നിരവധി ലോഹങ്ങളുമായും അലോഹങ്ങളുമായും പ്രവർത്തിച്ച് ക്ലോറൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു.

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3; \qquad P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$$
$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl; \qquad S_8 + 4Cl_2 \rightarrow 4S_2Cl_2$$
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3;$$

ഇതിന് ഹൈഡ്രജനോട് നല്ല ആഭിമുഖ്യം ഉണ്ട്. ഹൈഡ്രജനടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങളുമായി ഇത് പ്രവർത്തിച്ച് HCl രൂപപ്പെടുന്നു.

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$
$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$$
$$C_{10}H_{16} + 8Cl_2 \rightarrow 16HCl + 10C$$

ക്ലോറിൻ അധിക അളവിലുള്ള അമോണിയയുമായി പ്രവർത്തിച്ച് നൈട്രജൻ, അമോണിയം ക്ലോറൈഡ് എന്നിവ തരുന്നു. എന്നാൽ അമോണിയ അധികം ക്ലോറിനുമായി പ്രവർത്തിച്ച് നൈട്രജൻ ട്രൈക്ലോറൈഡ് (സ്ഫോടകവസ്തു) ഉണ്ടാകുന്നു.

$$\underset{\text{(അധികം)}}{8NH_3} + 3Cl_2 \rightarrow 6NH_4Cl + N_2 \quad ; \quad NH_3 + \underset{\text{(അധികം)}}{3Cl_2} \rightarrow NCl_3 + 3HCl$$

തണുത്ത നേർപ്പിച്ച ആൽക്കലിയുമായി ക്ലോറിൻ പ്രവർത്തിച്ച് ക്ലോറൈഡിന്റെയും ഹൈപ്പോക്ലോറൈറ്റിന്റെയും മിശ്രിതം ഉണ്ടാകുന്നു. എന്നാൽ ചൂടുള്ള ഗാഢ ആൽക്കലിയുമായി ഇത് ക്ലോറൈഡും ക്ലോറേറ്റും ഉണ്ടാക്കുന്നു.

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$$
(തണുത്തതും നേർപ്പിച്ചതും)
$$6\ NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$
(ചൂടുള്ളതും ഉയർന്ന ഗാഢതയുള്ളതും)

ഈർപ്പരഹിത കുമ്മായവുമായി (സ്ലേക്കഡ് ലൈം) Cl_2 ചേർന്ന് ബ്ലീച്ചിങ് പൗഡർ ഉണ്ടാകുന്നു.

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

ബ്ലീച്ചിങ് പൗഡറിന്റെ ഘടനാസംഘടനം (Composition) $Ca(OCl)_2.CaCl_2.Ca(OH)_2.\ 2H_2O$ എന്നതാണ്.

ക്ലോറിൻ പൂരിത ഹൈഡ്രോകാർബണുകളുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ആദേശ ഉൽപന്നങ്ങളും അപൂരിത ഹൈഡ്രോകാർബണുകളുമായി സംയോജന (addition) ഉൽപന്നങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നു. ഉദാഹരണമായി.

$$\underset{\text{മീഥെയ്ൻ}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{UV} \underset{\text{മീഥൈൽ ക്ലോറൈഡ്}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$\underset{\text{എഥീൻ}}{C_2H_4} + Cl_2 \xrightarrow[\text{താപനില}]{\text{സാധാരണ}} \underset{\text{1,2 ഡൈക്ലോറോ ഈഥെയ്ൻ}}{C_2H_4Cl_2}$$

ക്ലോറിൻ ജലം ദീർഘനേരം വച്ചിരുന്നാൽ HCl, HOCl ഇവ ഉണ്ടാകുന്നതുമൂലം അതിന്റെ മഞ്ഞനിറം നഷ്ടമാകുന്നു. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന ഹൈപ്പോക്ലോറസ് ആസിഡ് (HOCl) നവജാത ഓക്സിജൻ തരുന്നതാണ് ഇതിന്റെ ഓക്സീകരണ സ്വഭാവത്തിനും വിവർണന സ്വഭാവത്തിനും (ബ്ലീച്ചിങ് സ്വഭാവത്തിനും) കാരണം.

(i) ഇത് ഫെറസിനെ ഫെറിക് ആയും, സൾഫൈറ്റിനെ സൾഫേറ്റ് ആയും സൾഫർ ഡൈഓക്സൈഡിനെ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡായും അയൊഡിനെ അയൊഡിക് ആസിഡായും ഓക്സീകരിക്കുന്നു.

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + Cl_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl$$
$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$
$$SO_2 + 2H_2O + Cl_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$
$$I_2 + 6H_2O + 5Cl_2 \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$$

(ii) ഇതൊരു ശക്തിയേറിയ വിവർണനകാരിയാണ്. വിവർണന പ്രവർത്തനം ഓക്സീകരണം മൂലമാണ്.

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + O$$

നിറമുള്ള വസ്തു + O → നിറമില്ലാത്ത വസ്തു

ഇത് സസ്യ/ജൈവനിറങ്ങളെ ഈർപ്പത്തിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ വിവർണനം ചെയ്യുന്നു. ക്ലോറിൻ ഉപയോഗിച്ചുള്ള വിവർണനം ഒരു സ്ഥിരമാറ്റമാണ്.

ഉപയോഗങ്ങൾ: താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു. (i) തടിയിൽ നിന്നുണ്ടാക്കുന്ന പൾപ്പിനെ ബ്ലീച്ച് ചെയ്യുന്നതിനായി (പേപ്പറിന്റെയും റയോണിന്റെയും നിർമ്മാണാവശ്യത്തിന്) (ii) പരുത്തി, തുണിത്തരങ്ങൾ ഇവ ബ്ലീച്ച് ചെയ്യുന്നതിനായി (iii) സ്വർണ്ണവും പ്ലാറ്റിനവും വേർതിരിച്ചെടുക്കുന്നതിനായി (iv) CCl_4, $CHCl_3$, DDT, റെഫ്രിജറന്റുകൾ മുതലായ കാർബണിക സംയുക്തങ്ങൾ, ചായങ്ങൾ, മരുന്നുകൾ ഇവ ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നതിനായി (v) കുടിവെള്ളം അണുവിമുക്തമാക്കുന്നതിനായി (vi) വിഷ വാതകങ്ങളായ ഫോസ്ജീൻ ($COCl_2$), കണ്ണീർ വാതകം (CCl_3NO_2), മസ്റ്റാർഡ് വാതകം ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$) ഇവ നിർമ്മിക്കുന്നതിനായി.

ഉദാ : 7.17 ക്ലോറിനും ചൂടുള്ളതും ഗാഢതയുള്ളതുമായ NaOH ഉം തമ്മിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സമീകൃത രാസസമവാക്യം എഴുതുക. ഇതൊരു അസമാനുപാത രാസപ്രവർത്തനമാണോ? സാധൂകരിക്കുക.

ഉത്തരം $3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

അതെ, ക്ലോറിൻ പൂജ്യം ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ നിന്ന് –1, +5 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേയ്ക്ക് മാറുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

729 ക്ലോറിന്റെ വിവർണനപ്രവർത്തനത്തിന്റെ കാരണം എഴുതുക.

730 ക്ലോറിൻ വാതകത്തിൽ നിന്ന് ഉൽപാദിപ്പിക്കാവുന്ന രണ്ട് വിഷവാതകങ്ങളുടെ പേരെഴുതുക.

7.20 ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡ്

കറിയുപ്പ് ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡുമായി ചേർത്ത് ചൂടാക്കി 1648 ൽ ഗ്ലോബർ (Glauber) ഈ ആസിഡ് നിർമിക്കുകയുണ്ടായി. ഇത് ഹൈഡ്രജന്റേയും ക്ലോറിന്റേയും ഒരു സംയുക്തമാണെന്ന് ഡേവി 1810 ൽ തെളിയിച്ചു.

നിർമാണം

സോഡിയം ക്ലോറൈഡും ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡും ചേർത്ത് ചൂടാക്കി പരീക്ഷണശാലയിൽ ഇത് നിർമിക്കാം.

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{420K} NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl \xrightarrow{823K} Na_2SO_4 + HCl$$

ഗാഢ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡിലൂടെ കടത്തിവിട്ട് HCl വാതകത്തെ ഈർപ്പരഹിതമാക്കാം.

ഗുണധർമങ്ങൾ

നിറമില്ലാത്ത രൂക്ഷഗന്ധമുള്ള വാതകമാണിത്. നിറമില്ലാത്ത ദ്രാവകമായി (തിളനില 189 K) ഇതിനെ ദ്രവീകരിക്കാം. ഇത് ഒരു വെളുത്ത പരൽരൂപത്തിലുള്ള ഖരവസ്തുവായി ഘനീഭവിക്കുന്നു. (ഖരാങ്കം 159 K). ഇത് ജലത്തിൽ നന്നായി ലയിക്കുകയും ചുവടെ തന്നിരിക്കുന്ന പ്രകാരം അയോണീകരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) \quad K_a = 10^7$$

ഇതിന്റെ ജലീയ ലായനിയെ ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡ് എന്ന് വിളിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഉയർന്ന വിഘടനസ്ഥിരാങ്കം (K_a), ജലത്തിൽ ഇതൊരു വീര്യമുള്ള ആസിഡാണെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഇത് NH_3 യുമായി പ്രവർത്തിച്ച് NH_4Cl ന്റെ വെളുത്ത പുക ഉണ്ടാകുന്നു.

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

മൂന്നുഭാഗം ഗാഢ HCl ഉം ഒരു ഭാഗം ഗാഢ HNO_3 യും മിശ്രണം ചെയ്താൽ **അക്വാറീജിയ** ലഭിക്കുന്നു. ഇത് ഉത്കൃഷ്ടലോഹങ്ങൾ (ഉദാ: സ്വർണം, പ്ലാറ്റിനം) ലയിപ്പിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$Au + 4H^+ + NO_3^- + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + NO + 2H_2O$$

$$3Pt + 16H^+ + 4NO_3^- + 18Cl^- \rightarrow 3PtCl_6^{2-} + 4NO + 8H_2O$$

വീര്യം കുറഞ്ഞ ആസിഡുകളുടെ ലവണങ്ങളെ ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡ് വിഘടിപ്പിക്കുന്നു. ഉദാ: കാർബണേറ്റുകൾ, ഹൈഡ്രജൻ കാർബണേറ്റുകൾ, സൾഫൈറ്റുകൾ മുതലായവ.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2$$

ഉപയോഗങ്ങൾ: (i) ക്ലോറിൻ, NH_4Cl, ഗ്ലൂക്കോസ് (കോൺ സ്റ്റാർച്ചിൽ നിന്നും) ഇവ വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കുന്നതിനുപയോഗിക്കുന്നു. (ii) എല്ലിൽ നിന്നും പശ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനും എല്ലുകരി (bone black) ശുദ്ധീകരിക്കുന്നതിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. (iii) മരുന്നുകളിലും പരീക്ഷണശാലയിലെ രാസവസ്തുവായും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഉദാ : 7.18

HCl, നന്നായി പൊടിച്ച അയണുമായി പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ഫെറിക് ക്ലോറൈഡിനു പകരം ഫെറസ് ക്ലോറൈഡാണ് ഉണ്ടാകുന്നത്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

ഇതിന്റെ അയണുമായുള്ള പ്രവർത്തനത്തിൽ H_2 ഉണ്ടാകുന്നു.

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

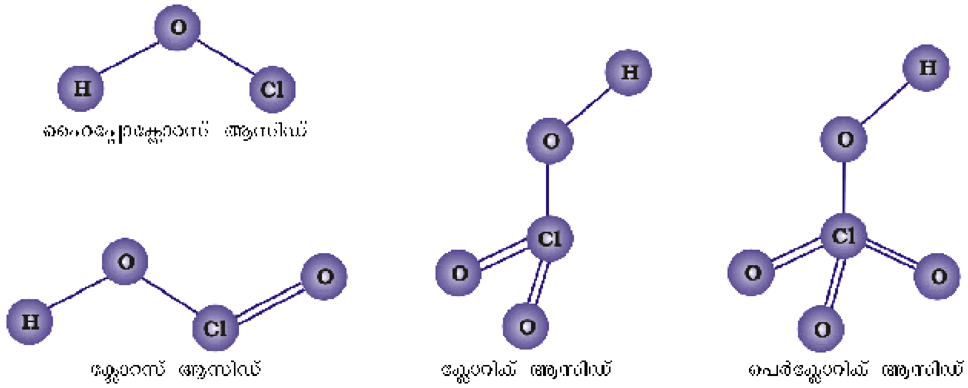
ഹൈഡ്രജന്റെ ഉത്സർജനം ഫെറിക് ക്ലോറൈഡ് രൂപംകൊള്ളുന്നത് തടയുന്നു.

7.21 ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സോ ആസിഡുകൾ

ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയും വലിപ്പക്കുറവും കാരണം ഫ്ളൂറിൻ, ഫ്ളൂറിക് (I) ആസിഡെന്നോ ഹൈപ്പോഫ്ളൂറസ് ആസിഡെന്നോ (HOF) അറിയപ്പെടുന്ന ഒരേ ഒരു ഓക്സോ ആസിഡ് മാത്രമേ രൂപീകരിക്കുന്നുള്ളൂ. മറ്റ് ഹാലൊജനുകൾ ധാരാളം ഓക്സോ ആസിഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഭൂരിഭാഗത്തെയും അവയുടെ ശുദ്ധമായ അവസ്ഥയിൽ വേർതിരിച്ചെടുക്കാൻ കഴിയുന്നില്ല. ജലീയ ലായനിയിലോ ലവണരൂപത്തിലോ മാത്രമേ അവയ്ക്ക് സ്ഥിരതയുള്ളൂ. ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സോ ആസിഡുകൾ പട്ടിക 7.10 ലും അവയുടെ ഘടന ചിത്രം 7.8 ലും നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.10: ഹാലൊജനുകളുടെ ഓക്സോ അമ്ലങ്ങൾ

ഹാലിക് (I) ആസിഡ് (ഹൈപ്പോ ഹാലസ് ആസിഡ്)	HOF (ഹൈപ്പോ ഫ്ളൂറസ് ആസിഡ്)	HOCl (ഹൈപ്പോ ക്ലോറസ് ആസിഡ്)	HOBr (ഹൈപ്പോ ബ്രോമസ് ആസിഡ്)	HOI (ഹൈപ്പോ അയഡസ് ആസിഡ്)
ഹാലിക് (III) ആസിഡ് (ഹാലസ് ആസിഡ്)	– –	HOClO (ക്ലോറസ് ആസിഡ്)	– –	– –
ഹാലിക് (V) ആസിഡ് (ഹാലിക് ആസിഡ്)	–	$HOClO_2$ (ക്ലോറിക് ആസിഡ്)	$HOBrO_2$ (ബ്രോമിക് ആസിഡ്)	$HOIO_2$ (അയഡിക് ആസിഡ്)
ഹാലിക് (VII) ആസിഡ് (പെർഹാലിക് ആസിഡ്)		$HOClO_3$ (പെർക്ലോറിക് ആസിഡ്)	$HOBrO_3$ (പെർബ്രോമിക് ആസിഡ്)	$HOIO_3$ (പെർഅയഡിക് ആസിഡ്)



ചിത്രം 7.8: ക്ലോറിന്റെ ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടന

7.22 അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങൾ

രണ്ട് വ്യത്യസ്ത ഹാലൊജനുകൾ പരസ്പരം പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ അന്തർ ഹാലജൻ സംയുക്തങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. അവയ്ക്ക് XX', XX'_3, XX'_5 and XX'_7 എന്നീ പൊതു രാസസംയോഗങ്ങൾ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ഇവിടെ X ന് X' നേക്കാൾ വലുപ്പവും വിദ്യുത് ധനതയും കൂടുതലാണ്. X ന്റെയും X' ന്റെയും ആരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അനുപാതം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് അവയുടെ തന്മാത്രയിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണവും കൂടുന്നു. I, F ഇവയുടെ ആരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അനുപാതം ഏറ്റവും കൂടുതലായതിനാൽ അയൊഡിൻ (VII) ഫ്ളൂറൈഡിലായിരിക്കും പരമാവധി ആറ്റങ്ങൾ ഒരു തന്മാത്രയിലുള്ളത്. അതിനാലാണ് അതിന്റെ രാസസൂത്രം IF_7 ആയിരിക്കുന്നത് (പരമാവധി എണ്ണം ആറ്റങ്ങളുള്ളത്).

നിർമാണം

ഹാലൊജനുകളെ നേരിട്ട് പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചോ, താഴ്ന്ന അന്തർ ഹാലൊജനുകളുമായി ഹാലൊജൻ പ്രവർത്തിപ്പിച്ചോ അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങൾ നിർമിക്കാം. ഉണ്ടാകുന്ന ഉൽപന്നങ്ങൾ ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി.

$$Cl + F_2 \xrightarrow{437 K} 2ClF;$$
[illegible]

$$I_2 + 3Cl_2 \rightarrow 2ICl_3$$
[illegible]

$$Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{573 K} 2ClF_3;$$
[illegible]

$$Br_2 + 3F_2 \rightarrow 2BrF_3$$
(ജലം കൊണ്ട് നേർപ്പിച്ചത്)

$$I_2 + Cl_2 \rightarrow 2ICl;$$
[illegible]

$$Br_2 + 5F_2 \rightarrow 2BrF_5$$
[illegible]

ഗുണധർമങ്ങൾ

അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങളുടെ ചില ഗുണധർമങ്ങൾ പട്ടിക 7.11 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.11: അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങളുടെ ചില ഗുണധർമങ്ങൾ

ഇനം	രാസസൂത്രം	ഭൗതിക സ്വഭാവവും നിറവും	ഘടന
XX'	ClF	നിറമില്ലാത്ത വാതകം	
	BrF	മങ്ങിയ ബ്രൗൺ വാതകം	–
	IF^{a}	സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി വഴി കണ്ടെത്തപ്പെട്ടു	–
	$BrCl^{b}$	വാതകം	
	ICl	മാണിക്യത്തിന്റെ ചുവപ്പുനിറമുള്ള ഖരം (α രൂപം) തവിട്ടുകലർന്ന ചുവപ്പ് ഖരം (β രൂപം)	
	IBr	കറുത്ത ഖരം	–
XX'_3	ClF_3	നിറമില്ലാത്ത വാതകം	വളഞ്ഞ T-രൂപത്തിലുള്ളത്
	BrF_3	മഞ്ഞകലർന്ന പച്ചനിറമുള്ളദ്രാവകം	വളഞ്ഞ T രൂപത്തിലുള്ളത്
	IF_3	മഞ്ഞ പൗഡർ	വളഞ്ഞ T-രൂപത്തിലുള്ളത്
	ICl_3^{c}	ഓറഞ്ച് ഖരം	വളഞ്ഞ T-രൂപത്തിലുള്ളത്
XX'_5	IF_5	നിറമില്ലാത്ത വാതകം എന്നാൽ 77 K ന് താഴെ ഖരം	സമചതുര പിരമിഡീയം (സ്ക്വയർ പിരമിഡൽ)
	BrF_5	നിറമില്ലാത്ത ദ്രാവകം	സമചതുര പിരമിഡീയം (സ്ക്വയർ പിരമിഡൽ)
	ClF_5	നിറമില്ലാത്ത ദ്രാവകം	സമചതുര പിരമിഡീയം (സ്ക്വയർ പിരമിഡൽ)
XX'_7	IF_7	നിറമില്ലാത്ത വാതകം	പഞ്ചഭുജ ദ്വിപിരമിഡീയം (പെന്റഗണൽ ബൈപിരമിഡൽ)

[a]സ്ഥിരത വളരെക്കുറഞ്ഞത്; [b]സാധാരണ ഊഷ്മാവിൽ ശുദ്ധമായ ഖരം; [c]Cl–ബ്രിഡ്ജ് ഉള്ള ഡൈമർ ആയി നിലനിൽക്കുന്നു (I_2Cl_6)

ഇവയെല്ലാം സഹസംയോജക തന്മാത്രകളും പ്രതികാന്തിക (diamagnetic) സ്വഭാവമുള്ളവയുമാണ്. ClF എന്ന വാതകമൊഴികെ മറ്റുള്ളവയെല്ലാം 298K ൽ ബാഷ്പീകരിക്കുന്ന ഖരമോ ദ്രാവകമോ ആണ്. ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിനേക്കാൾ ഉയർന്നതാണെന്നതൊഴിച്ചാൽ ഇവയുടെ ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ ഘടക ഹാലൊജനുകളുടേതിനിടയിലാണ്.

ഇവയുടെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഹാലൊജനുകളുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്താവുന്നതാണ്. പൊതുവെ, അന്തർ ഹാലൊജനുകൾ, ഹാലൊജനുകളേക്കാൾ (ഫ്ളൂറിൻ ഒഴികെ) ക്രിയാശീലതയുള്ളവയാണ്. X-X ബന്ധങ്ങളെക്കാൾ $X-X'$ ബന്ധനത്തിന്റെ ശക്തിക്കുറവാണ് ഇതിന് കാരണം (F-F ബന്ധനം ഒഴികെ). ഇവയെല്ലാം ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി ചെറിയ ഹാലൊജനിൽ നിന്ന് ഹാലൈഡ് അയോണുകളും വലിയ ഹാലൊജനിൽ നിന്നും ഹൈപ്പോഹാലൈറ്റ് (XX' ആയിരിക്കുമ്പോൾ), ഹാലൈറ്റ് (XX'_3 ആകുമ്പോൾ), ഹാലേറ്റ് (XX'_5 ആകുമ്പോൾ), പെർഹാലേറ്റ് (XX'_7 ആകുമ്പോൾ) അയോണുകളും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$XX' + H_2O \rightarrow HX' + HOX$$

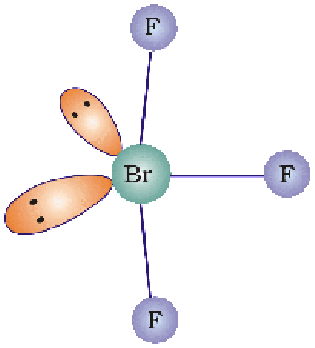
അവയുടെ തന്മാത്രാഘടന വളരെ താൽപര്യജനകവും VSEPR സിദ്ധാന്തത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി വിശദീകരിക്കാവുന്നതുമാണ്. (ഉദാഹരണം 7.19). XX'_3 സംയുക്തങ്ങൾക്ക് വളഞ്ഞ 'T' രൂപവും, XX'_5 സംയുക്തങ്ങൾക്ക് സമചതുര പിരമിഡീയ (സ്ക്വയർ പിരമിഡൽ) രൂപവും, IF_7 ന് പഞ്ചഭുജ ദ്വിപിരമിഡീയം (പെന്റഗണൽ ബൈപിരമിഡ്) ആകൃതിയുമാണുള്ളത് (പട്ടിക 7.11).

ഉദാ : 7.19

BrF_3 തന്മാത്രയുടെ ആകൃതി VSEPR സിദ്ധാന്തത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി പ്രതിപാദിക്കുക.

ഉത്തരം

കേന്ദ്ര ആറ്റമായ ബ്രോമിന്റെ ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ ഏഴ് ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. ഇതിൽ 4 ഇലക്ട്രോണുകൾ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളായി നിലകൊള്ളുന്നു. അവശേഷിക്കുന്ന മൂന്നു ഇലക്ട്രോണുകൾ ഫ്ളൂറിനുമായി ബന്ധനമുണ്ടാക്കുന്നു. ഇതിൽ മൂന്ന് ബന്ധനജോടികളും രണ്ട് ഏകാന്തജോടികളും ഉണ്ട്. VSEPR സിദ്ധാന്ത പ്രകാരം ഇവ ഒരു ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡിന്റെ (ട്രയഗണൽ ബൈപിരമിഡിന്റെ) മൂലകളിൽ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നു. ബന്ധനയുഗ്മ-ബന്ധനയുഗ്മ വികർഷണത്തേക്കാൾ കൂടിയ ഏകാന്തയുഗ്മ-ഏകാന്തയുഗ്മ വികർഷണവും ഏകാന്തയുഗ്മ-ബന്ധനയുഗ്മ വികർഷണവും കുറയ്ക്കുന്നതിനായി രണ്ട് ഏകാന്തയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇക്വറ്റോറിയൽ സ്ഥാനങ്ങളിൽ നിൽക്കുന്നു. ഇതു കൂടാതെ ഏകാന്തയുഗ്മ-ഏകാന്തയുഗ്മ വികർഷണം കുറയ്ക്കുന്നതിനായി അക്ഷീയ (ആക്സിയൽ) ഫ്ളൂറിനുകൾ നിരക്ഷീയ (ഇക്വറ്റോറിയൽ) ഫ്ളൂറിനടുത്തേക്ക് ചരിയുന്നു. അതിനാൽ അൽപ്പം ചരിഞ്ഞ 'T' ആകൃതിയാണിതിനുള്ളത്.



ഉപയോഗങ്ങൾ: ഈ സംയുക്തങ്ങൾ ജലീയമല്ലാത്ത ലായകങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. അന്തർ ഹാലജൻ സംയുക്തങ്ങൾ വളരെ ഉപയോഗപ്രദമായ ഫ്ളൂറിനേറ്റിങ്ങ് ഏജന്റുകളാണ്. ClF_3 യും BrF_3 യും ^{235}U ന്റെ സമ്പുഷ്ടീകരണത്തിൽ UF_6 നിർമിക്കുന്നതിനായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$U(s) + 3ClF_3(l) \rightarrow UF_6(g) + 3ClF(g)$$

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.31 ICl ന് I_2 വിനേക്കാൾ ക്രിയാശീലത കൂടിയിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.23 18-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ

18-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ ആറ് മൂലകങ്ങൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു : അവ ഹീലിയം, നിയോൺ, ആർഗൺ, ക്രിപ്റ്റോൺ, സിനോൺ, റാഡോൺ, ഒഗനെസോൺ എന്നിവയാണ്. ഇവയെല്ലാം വാതകങ്ങളും, രാസികമായി നിഷ്ക്രിയവുമാണ്. അവ വളരെക്കുറച്ച് സംയുക്തങ്ങളെ മാത്രമേ ഉൽപ്പാദിപ്പിക്കുന്നുള്ളു. അതിനാൽ അവയെ **ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾ** എന്ന് പറയുന്നു.

7.23.1 പ്രകൃതിയിലെ ലഭ്യത

റാഡോൺ ഒഴികെ മറ്റെല്ലാ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളും അന്തരീക്ഷത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ഈർപ്പരഹിത വായുവിൽ അന്തരീക്ഷത്തിലെ അവയുടെ അളവ് വ്യാപ്താടിസ്ഥാനത്തിൽ ഏകദേശം 1% ആണ്. അതിൽത്തന്നെ മുഖ്യഘടകം ആർഗൺ ആണ്. ഹീലിയവും ചില സമയങ്ങളിൽ നിയോണും റേഡിയോ ആക്ടീവതയുള്ള ധാതുക്കളിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ഉദാ: പിച്ച് ബ്ലെന്റ്, മോണസൈറ്റ്, ക്ലെവൈറ്റ്. പ്രകൃതിവാതകം ആണ് ഹീലിയത്തിന്റെ പ്രധാന വ്യാവസായിക സ്രോതസ്. ഗ്രൂപ്പിലെ ഏറ്റവും അപൂർവമായ മൂലകങ്ങളാണ് സിനോണും റാഡോണും. ^{226}Ra, റേഡിയോ ആക്ടീവ് അപചയം സംഭവിച്ചു ലഭിക്കുന്ന ഉൽപന്നമാണ് റാഡോൺ.

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow \, ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

ഒഗനെസോൺ നിർമിക്കുന്നത് $^{249}_{98}Cf$ ആറ്റങ്ങൾ $^{48}_{20}Ca$ അയോണുകളുമായുള്ള കൂട്ടിമുട്ടൽ വഴിയാണ്.

$$^{249}_{98}Cf + ^{48}_{20}Ca \rightarrow \, ^{294}_{118}Og + 3n$$

ഒഗനെസോണിന്റെ പ്രതീകമാണ് Og അറ്റോമികസംഖ്യ 118 ഉം. അറ്റോമിക മാസ്സ് 294 ഉം ആയ ഈ മൂലകത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണ് $[Rn]\,5f^{14}6d^{10}7s^{2}7p^{6}$. വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിൽ മാത്രം നിർമിച്ചിട്ടുള്ള Og യുടെ അർധായുസ്സ്

ഉദാ : 7.20

18-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

18-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമഷെൽ ഓർബിറ്റലുകൾ പൂർണമായും നിറഞ്ഞതാണ്. അതിനാൽ ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളിൽ വളരെക്കുറച്ച് മൂലകങ്ങളുമായേ പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നുള്ളു. അതിനാൽ അവ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു.

0.7 മില്ലിസെക്കന്റ് മാത്രമാണ്. അതുകൊണ്ട് ഇതിന്റെ രസതന്ത്രത്തെക്കുറിച്ച് പ്രവചനം മാത്രമാണ് സാധ്യമാകുന്നത്.

ഒഗനെസോൺ ഒഴികെയുള്ള 18-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവുമായ സവിശേഷതകൾ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസമുൾപ്പടെ പട്ടിക 7.12 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ഗ്രൂപ്പിന്റെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവും രാസികവുമായ സവിശേഷതകളുടെ ചില പ്രവണതകൾ ഇവിടെ വിവരിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7.12: 18-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവുമായ സവിശേഷതകൾ

ഗുണം	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*
അറ്റോമിക സംഖ്യ	2	10	18	36	54	86
അറ്റോമിക മാസ്/$g\ mol^{-1}$	4.00	20.18	39.95	83.80	131.30	222.00
ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം	$1s^2$	$[He]2s^22p^6$	$[Ne]\ 3s^23p^6$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
അറ്റോമികആരം/pm	120	160	190	200	220	–
അയോണീകരണ എൻഥാൽപി /$kJmol^{-1}$	2372	2080	1520	1351	1170	1037
ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി / $kJmol^{-1}$	48	116	96	96	77	68
സാന്ദ്രത (at STP)/$g\ cm^{-3}$	1.8×10^{-4}	9.0×10^{-4}	1.8×10^{-3}	3.7×10^{-3}	5.9×10^{-3}	9.7×10^{-3}
ദ്രവനില/K	–	24.6	83.8	115.9	161.3	202
തിളനില/K	4.2	27.1	87.2	119.7	165.0	211
അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള അളവ് (വ്യാപ്തശതമാനത്തിൽ)	5.24×10^{-4}	1.82×10^{-3}	0.934	1.14×10^{-4}	8.7×10^{-6}	

* റേഡിയോ ആക്ടിവതയുള്ളത്

7.23.2 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

ഹീലിയത്തിന്റെ $1s^2$ ഒഴികെ, എല്ലാ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളുടെയും പൊതുഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^6 എന്നതാണ് (പട്ടിക 7.12). നിഷ്ക്രിയ സ്വഭാവമുൾപ്പെടെ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളുടെ മിക്കവാറും എല്ലാ സവിശേഷതകളും അവയുടെ പൂർണമായും നിറഞ്ഞ ഷെൽ ഘടനകാരണമാണ്.

7.23.3 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

സ്ഥിരതയുള്ള ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം മൂലം ഇവ ഉയർന്ന അയോണീകരണ എൻഥാൽപി പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. എന്നിരുന്നാലും, അറ്റോമിക വലിപ്പം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് അയോണീകരണ എൻഥാൽപി കുറയുന്നു.

7.23.4 അറ്റോമിക ആരം

ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് അറ്റോമിക സംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് അറ്റോമിക ആരം വർധിക്കുന്നു.

7.23.5 ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി

ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾക്ക് സ്ഥിരതയുള്ള ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമുള്ളതിനാൽ ഇലക്ട്രോണിനെ സ്വീകരിക്കാനുള്ള പ്രവണതയില്ല. അക്കാരണത്താൽ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപിക്ക് ഉയർന്ന പോസിറ്റീവ് വിലയാണുള്ളത്.

ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ

എല്ലാ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളും ഏകാറ്റോമികമാണ്. അവയ്ക്ക് നിറവും മണവും രുചിയുമില്ല. അവ ജലത്തിൽ അൽപം മാത്രമേ ലയിക്കുന്നുള്ളൂ. ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ ദുർബലമായ പരിക്ഷേപണ *(dispersion)* ബലം മാത്രമേ ഉള്ളു എന്നതിനാൽ അവയ്ക്ക്

വളരെ കുറഞ്ഞ ദ്രവനിലയും തിളനിലയുമാണുള്ളത്. അറിയപ്പെടുന്ന ഏതൊരു വസ്തുവിനേക്കാളും കുറഞ്ഞ തിളനില (4.2 K) ഹീലിയത്തിനാണുള്ളത്. റബ്ബർ, ഗ്ലാസ്, പ്ലാസ്റ്റിക് തുടങ്ങി പരീക്ഷണശാലയിൽ ഉപയോഗിക്കുന്ന സാധാരണ വസ്തുക്കളിലൂടെ വ്യാപനം ചെയ്യുന്ന അസാധാരണ സ്വഭാവം ഇതിനുണ്ട്.

ഉദാ : 7.21

ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾക്ക് വളരെ താഴ്ന്ന തിളനിലയാണുള്ളത്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾ ഏകാറ്റോമികമായതിനാൽ ദുർബലമായ പരിക്ഷേപണ ബലമല്ലാതെ മറ്റൊരു ബലവും ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഇല്ല. അതിനാൽ താഴ്ന്ന ഊഷ്മാവിൽ മാത്രമേ ദ്രവീകരിക്കാൻ കഴിയൂ. അതിനാൽ അവയ്ക്ക് താഴ്ന്ന തിളനിലയാണുള്ളത്.

രാസഗുണങ്ങൾ

പൊതുവെ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾക്ക് ക്രിയാശീലത കുറവാണ്. അവയുടെ രാസപ്രവർത്തനത്തോടുള്ള നിഷ്ക്രിയത്വം ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്ന കാരണങ്ങളാലാണ്.

(i) ഹീലിയം ($1s^2$) ഒഴികെ എല്ലാ ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾക്കും ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിൽ പൂർണമായും നിറഞ്ഞ ns^2np^6 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണുള്ളത്.

(ii) അവയ്ക്ക് ഉയർന്ന അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയും കൂടുതൽ പോസിറ്റീവ് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപിയുമാണുള്ളത്.

ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളുടെ കണ്ടുപിടിത്തം മുതൽ അവയുടെ ക്രിയാശീലതയെക്കുറിച്ചുള്ള പരിശോധന ഇടയ്ക്കിടെ നടന്നിരുന്നു. എന്നാൽ അവയെ പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ച് സംയുക്തങ്ങളുണ്ടാക്കാനുള്ള എല്ലാ ഉദ്യമങ്ങളും വർഷങ്ങളോളം പരാജയമായിരുന്നു. 1962 മാർച്ചിൽ ബ്രിട്ടീഷ് കൊളമ്പിയ സർവകലാശാലയിലെ നീൽ ബാർട്ട്ലെറ്റ് ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളുടെ പ്രതിപ്രവർത്തനം നിരീക്ഷിച്ചു. $O_2^+PtF_6^-$ എന്ന ഘടനാവാക്യമുള്ള ഒരു ചുവന്ന സംയുക്തം അദ്ദേഹം ആദ്യമായി നിർമിക്കുകയുണ്ടായി. ഓക്സിജൻ തന്മാത്രയുടെയും ($1175\ kJ\ mol^{-1}$) സിനോണിന്റെയും ($1170\ kJ\ mol^{-1}$) അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ഏകദേശം തുല്യമാണെന്ന് അദ്ദേഹം മനസ്സിലാക്കി. മേൽപ്പറഞ്ഞ തരത്തിൽ ഒരു സംയുക്തം സിനോൺ ഉപയോഗിച്ച് നിർമിക്കാനുള്ള അദ്ദേഹത്തിന്റെ പരിശ്രമം വിജയിക്കുകയും, PtF_6 ഉം സിനോണും സംയോജിപ്പിച്ച് $Xe^+PtF_6^-$ എന്ന ചുവന്ന സംയുക്തം നിർമിക്കുകയും ചെയ്തു. ഈ കണ്ടുപിടിത്തത്തിന് ശേഷം വിദ്യുത്ഋണത ഏറ്റവും കൂടിയ ഫ്ളൂറിനും ഓക്സിജനുമായി ചേർന്ന് സിനോണിന്റെ നിരവധി സംയുക്തങ്ങൾ നിർമിക്കുകയുണ്ടായി.

ക്രിപ്റ്റോണിന്റെ സംയുക്തങ്ങൾ അപൂർവമാണ്. ഡൈഫ്ളൂറൈഡിനെക്കുറിച്ച് (KrF_2) മാത്രമേ വിശദമായ പഠനം നടന്നിട്ടുള്ളൂ. റേഡിയോ ട്രേസർ സങ്കേതമുപയോഗിച്ച് റാഡോണിന്റെ സംയുക്തം (ഉദാ: RnF_2) തിരിച്ചറിഞ്ഞു എന്നല്ലാതെ വേർതിരിച്ചെടുക്കാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടില്ല. Ar, Ne, He ഇവയുടെ യഥാർഥ സംയുക്തങ്ങളൊന്നും ഇതുവരെ അറിയപ്പെട്ടിട്ടില്ല.

(a) സിനോൺ-ഫ്ളൂറിൻ സംയുക്തങ്ങൾ

അനുയോജ്യമായ പരീക്ഷണസാഹചര്യങ്ങളിൽ സിനോൺ ഫ്ളൂറിനുമായി നേരിട്ട് പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് XeF_2, XeF_4, XeF_6 എന്നീ ദ്വയാംഗ (ബൈനറി) ഫ്ളൂറൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു.

$$Xe(g) + F_2(g) \xrightarrow{673\ K,\ 1\ bar} XeF_2(s)$$
(Xe അധികം)

$$Xe(g) + 2F_2(g) \xrightarrow{873\ K,\ 7\ bar} XeF_4(s)$$
(1:5 അനുപാതം)

$$Xe(g) + 3F_2(g) \xrightarrow{573\ K,\ 60-70\ bar} XeF_6(s)$$
(1:20 അനുപാതം)

XeF_4, O_2F_2 എന്നിവ 143K ൽ പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചും XeF_6 നിർമിക്കാം.

$$XeF_4 + O_2F_2 \rightarrow XeF_6 + O_2$$

298 K ൽ ഉത്പതനം സംഭവിക്കുന്ന വെളുത്ത പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരവസ്തുക്കളാണ് XeF_2, XeF_4, XeF_6 എന്നിവ. അവ ശക്തമായ ഫ്ളൂറിനേറ്റിങ്ങ് ഏജന്റുകളാണ്. ജലത്തിന്റെ നേരിയ സാന്നിധ്യത്തിൽപ്പോലും അവയ്ക്ക് ജലീയവിശ്ലേഷണം നടക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി XeF_2 ജലീയവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി Xe, HF, O_2 ഇവ ലഭിക്കുന്നു.

$$2XeF_2\,(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Xe\,(g) + 4\,HF(aq) + O_2(g)$$

ചിത്രം 7.9-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ, VSEPR സിദ്ധാന്തം അനുസരിച്ച് മൂന്ന് സിനോൺ ഫ്ളൂറൈഡുകളുടെയും ഘടന അനുമാനിക്കാവുന്നതാണ്. XeF_2 നും XeF_4 നും യഥാക്രമം രേഖീയ (ലീനിയർ), സമതലീയ സമചതുരം എന്നീ ഘടനകളാണുള്ളത്. XeF_6 ന് ഏഴു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളാണുള്ളത് (ആറ് ബന്ധനജോടികളും ഒരു ഏകാന്ത ജോടിയും). അതിനാൽ വാതകാവസ്ഥയിൽ പരീക്ഷണത്തിൽ കണ്ടതുപോലെ വിരൂപിത അഷ്ടഫലകീയം (രൂപവ്യതിയാനം സംഭവിച്ച ഒക്ടാഹീഡ്രൽ) ആകൃതിയാണിതിനുള്ളത്.

ഫ്ളൂറൈഡ് അയോൺ സ്വീകാരികളുമായി സിനോൺ ഫ്ളൂറൈഡുകൾ പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് കാറ്റയോണിക സ്പീഷീസും ഫ്ളൂറൈഡ് അയോൺ ദാതാക്കളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഫ്ളൂറോ ആനയോണുകളും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$XeF_2 + PF_5 \rightarrow [XeF]^+\,[PF_6]^-; \qquad XeF_4 + SbF_5 \rightarrow [XeF_3]^+\,[SbF_6]^-$$

$$XeF_6 + MF \rightarrow M^+\,[XeF_7]^-\ (M = Na,\ K,\ Rb\ or\ Cs)$$

(b) സിനോൺ-ഓക്സിജൻ സംയുക്തങ്ങൾ

XeF_4, XeF_6 എന്നിവയ്ക്ക് ജലീയവിശ്ലേഷണം നടന്ന് XeO_3 ലഭിക്കുന്നു.

$$6XeF_4 + 12\,H_2O \rightarrow 4Xe + 2XeO_3 + 24\,HF + 3O_2$$

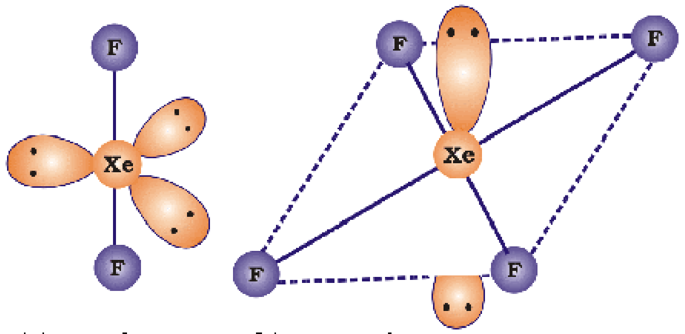
$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6\,HF$$

XeF_6 ഭാഗികമായി ജലീയവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി $XeOF_4$, XeO_2F_2 എന്നീ ഓക്സീഫ്ളൂറൈഡുകൾ ലഭിക്കുന്നു.

$$XeF_6 + H_2O \rightarrow XeOF_4 + 2HF$$

$$XeF_6 + 2H_2O \rightarrow XeO_2F_2 + 4HF$$

പിരമിഡീയ തന്മാത്രാഘടനയുള്ള XeO_3 നിറമില്ലാത്ത, സ്ഫോടന സ്വഭാവമുള്ള ഖരമാണ് (ചിത്രം 7.9). സമചതുര പിരമിഡീയ (സ്ക്വയർ പിരമിഡൽ) തന്മാത്രാഘടനയുള്ള $XeOF_4$ നിറമില്ലാത്ത, ബാഷ്പീകരണ സ്വഭാവമുള്ള ദ്രാവകമാണ് (ചിത്രം 7.9).

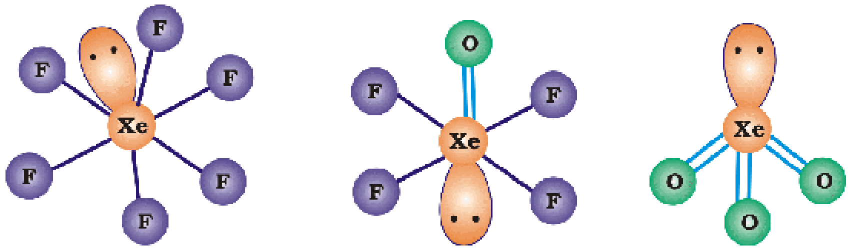


(a) രേഖീയം *(Linear)*

(b) സമതലീയ സമചതുരം *(Square planar)*

ചിത്രം *7.9: (a)* XeF_2 *(b)* XeF_4 എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതി

ചിത്രം 7.9: (c) XeF_6 (d) $XeOF_4$ and (e) XeO_3 എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതി



(c) വിരൂപിത അഷ്ടഫലകീയം (Distorted octahedral) (d) സമചതുര പിരമിഡീയം (Square pyramidal) (e) പിരമിഡീയം (Pyramidal)

ഉദാ : 7.22

XeF_6 തന്മാത്രയുടെ ജലവിശ്ലേഷണം ഒരു റിഡോക്സ് രാസപ്രവർത്തനമായിരിക്കുമോ?

ഉത്തരം

അല്ല. ജലവിശ്ലേഷണം വഴി ലഭിക്കുന്ന $XeOF_4$, XeO_2F_2 എന്നീ ഉൽപന്നങ്ങളിൽ എല്ലാ മൂലകങ്ങൾക്കും അഭികാരകാവസ്ഥയിലുള്ള അതേ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയാണുള്ളത്.

ഉപയോഗങ്ങൾ: ഹീലിയം ജ്വലനശേഷിയില്ലാത്ത സാന്ദ്രത കുറഞ്ഞ വാതകമാണ്. അതിനാൽ കാലാവസ്ഥാനിരീക്ഷണത്തിനാവശ്യമായ ബലൂണുകളിൽ നിറയ്ക്കാനിതുപയോഗിക്കുന്നു. വാതക- ശീതീകരണ അണു റിയാക്ടറുകളിലും ഇതുപയോഗിക്കുന്നു. താഴ്ന്ന ഊഷ്മാവിൽ നടത്തുന്ന വ്യത്യസ്ത പരീക്ഷണങ്ങളിൽ ക്രയോജനിക് ഏജന്റായി ദ്രവഹീലിയം (തിളനില 4.2 K) ഉപയോഗിക്കുന്നു. ആധുനിക NMR സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകളിലും ചികിത്സയിൽ രോഗലക്ഷണം നിർണയിക്കാനുപയോഗിക്കുന്ന മാഗ്നറ്റിക് റെസൊണൻസ് ഇമേജിങ് (MRI) വ്യൂഹങ്ങളിലും പ്രധാനഭാഗമായ ശക്തിയേറിയ അതിചാലക കാന്തങ്ങൾ നിർമിക്കാനും പരിപാലിക്കാനും ഇതുപയോഗിക്കുന്നു. രക്തത്തിലെ കുറഞ്ഞ ലേയത്വം കാരണം ആധുനിക മുങ്ങൽ (ഡൈവിങ്) ഉപകരണങ്ങളിൽ ഓക്സിജന്റെ സാന്ദ്രത കുറക്കാൻ ഇതുപയോഗിക്കുന്നു.

പരസ്യ പ്രദർശന ലക്ഷ്യങ്ങൾക്ക് വേണ്ടിയുള്ള ഡിസ്ചാർജ് ട്യൂബുകളിലും ഫ്ലൂറസെന്റ് ബൾബുകളിലും നിയോൺ ഉപയോഗിക്കുന്നു. സസ്യോദ്യാനങ്ങളിലും ഹരിതഗൃഹങ്ങളിലും നിയോൺ ബൾബ് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

വൈദ്യുതബൾബുകളിൽ നിറയ്ക്കാനും ഉന്നത ഊഷ്മാവിൽ നിഷ്ക്രിയാന്തരീക്ഷം ലഭ്യമാക്കേണ്ട ലോഹനിഷ്കർഷണ പ്രവർത്തനങ്ങളിലും (ലോഹങ്ങളുടെയും ലോഹസങ്കരങ്ങളുടെയും ആർക്ക് വെൽഡിങ്ങിന്) ആർഗൺ ഉപയോഗിക്കുന്നു. വായുസംവേദിയായ (air - sensitive) വസ്തുക്കളെ പരീക്ഷണശാലയിൽ കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നതിനും ഇതുപയോഗിക്കുന്നു. സിനോണിനും ക്രിപ്റ്റോണിനും പ്രധാന ഉപയോഗങ്ങളൊന്നുമില്ല. പ്രത്യേക ആവശ്യങ്ങൾക്ക് വേണ്ടി രൂപകല്പന ചെയ്ത പ്രകാശ ബൾബുകളിൽ ഇവ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

7.32 മുങ്ങൽ (ഡൈവിങ്) ഉപകരണങ്ങളിൽ ഹീലിയം ഉപയോഗിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.33 ചുവടെയുള്ള സമവാക്യത്തെ സമീകരിക്കുക.
$XeF_6 + H_2O \rightarrow XeO_2F_2 + HF$

7.34 റാഡോണിന്റെ രസതന്ത്രപഠനം ബുദ്ധിമുട്ടായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

സംഗ്രഹം

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിൽ 13 മുതൽ 18 വരെയുള്ള ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ***p*-ബ്ലോക്ക്** മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമഷെൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^{1-6} എന്നതാണ്. 13 ഉം 14 ഉം ഗ്രൂപ്പുകൾ XI-ാം ക്ലാസിൽ ഉൾപ്പെടുത്തിയിട്ടുണ്ട്. ***p*-ബ്ലോക്കിന്റെ** അവശേഷിക്കുന്ന ഭാഗങ്ങൾ ഈ യൂണിറ്റിൽ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

ns^2np^3 എന്ന പൊതു ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമുള്ള N, P, As, Sb, Bi, Mc എന്നീ ആറ് മൂലകങ്ങളാണ് **15**-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ ഉൾപ്പെട്ടിരിക്കുന്നത്. വലിപ്പക്കുറവ്, തമ്മിൽത്തമ്മിലും ഓക്സിജനെപ്പോലെ അത്യധികം വിദ്യുത്ഋണതയുള്ള മൂലകങ്ങളുമായും $p\pi - p\pi$ ബഹുബന്ധന രൂപീകരണം, ബാഹ്യതമഷെല്ല് വിപുലീകരിക്കാൻ ആവശ്യമായ ***d*** ഓർബിറ്റലുകളുടെ **അഭാവം** എന്നിവ മൂലം നൈട്രജൻ മറ്റ് മൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തത പുലർത്തുന്നു. 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ അവയുടെ സവിശേഷതകളിൽ ക്രമമായ വ്യതിയാനം കാണിക്കുന്നു. അവ ഓക്സിജൻ, ഹൈഡ്രജൻ, ഹാലൊജൻ എന്നിവയുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു. +3, +5 എന്നീ പ്രധാനപ്പെട്ട രണ്ട് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ ഇവ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. എന്നാൽ അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടിയ മൂലകങ്ങൾ "അലസജോടി പ്രഭാവം" കാരണം +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയോട് കൂടുതൽ ആഭിമുഖ്യം കാണിക്കുന്നു.

ഡൈനൈട്രജൻ പരീക്ഷണശാലയിലും വ്യാവസായികമായും നിർമിക്കാം. N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5 എന്നീ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ഓക്സൈഡുകൾ ഇത് രൂപീകരിക്കുന്നു. ഈ ഓക്സൈഡുകൾക്ക് അനുരൂപീകരണ ഘടനകളും ബഹുബന്ധനങ്ങളും ഉണ്ട്. ഹേബർ പ്രക്രിയയിലൂടെ അമോണിയ വൻതോതിൽ ഉൽപാദിപ്പിക്കാം. വ്യാവസായിക പ്രാധാന്യമുള്ള ഒരു രാസപദാർഥമാണ് HNO_3 ഇതൊരു വീര്യമുള്ള ഏകബേസിക ആസിഡും ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയുമാണ്. ലോഹങ്ങൾ HNO_3 യുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് NO_2 അഥവാ NO രൂപപ്പെടുന്നു.

മൂലകാവസ്ഥയിൽ ഫോസ്ഫറസ് P_4 രൂപത്തിൽ നിലനിൽക്കുന്നു. ഇതിന് നിരവധി രൂപാന്തരങ്ങളുണ്ട്. ഈ മൂലകം അത്യന്തം വിഷകരമായ PH_3 എന്ന വാതക ഹൈഡ്രൈഡ് രൂപീകരിക്കുന്നു. PX_3, PX_5 എന്നീ രണ്ട് തരം ഹാലൈഡുകൾ ഇത് രൂപീകരിക്കുന്നുണ്ട്. വെള്ള ഫോസ്ഫറസ് ഈർപ്പരഹിത ക്ലോറിനുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് PCl_3 യും ഫോസ്ഫറസിനെ SO_2Cl_2 വുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ച് PCl_5 ഉം നിർമിക്കാം. ഫോസ്ഫറസ് നിരവധി ഓക്സോ ആസിഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. P–OH ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി അവയുടെ ബേസികത വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. P–H ബന്ധനങ്ങളുള്ള ഓക്സോ ആസിഡുകൾ നല്ല നിരോക്സീകാരികളാണ്.

16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ പൊതു ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^4 എന്നതാണ്. അവയുടെ പരമാവധി ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +6. ഭൗതിക-രാസ സ്വഭാവങ്ങളിൽ 16-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളിൽ അനുക്രമമായ വ്യതിയാനം കാണാവുന്നതാണ്. MnO_2 വിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ $KClO_3$ ചൂടാക്കി പരീക്ഷണശാലയിൽ ഡൈഓക്സിജൻ നിർമിക്കാം. ഇത് ലോഹങ്ങളുമായി നിരവധി ഓക്സൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഓക്സിജന്റെ രൂപാന്തരമാണ് ഓസോൺ (O_3). ഇത് ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയാണ്. സൾഫറിന് നിരവധി രൂപാന്തരങ്ങൾ ഉണ്ട്. ഇവയിൽ α–, β– എന്നീ രൂപങ്ങളാണ് പ്രധാനപ്പെട്ടവ. സൾഫർ ഓക്സിജനുമായി ചേർന്ന് SO_2, SO_3 എന്നീ ഓക്സൈഡുകൾ ലഭിക്കുന്നു. സൾഫറും ഓക്സിജനും നേരിട്ട് സംയോജിപ്പിച്ച് SO_2 നിർമിക്കാം. H_2SO_4 ന്റെ വ്യാവസായിക നിർമാണത്തിന് SO_2 ഉപയോഗിക്കുന്നു. സൾഫർ നിരവധി ഓക്സോ ആസിഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഇവയിൽ ഏറ്റവും മുഖ്യമായത് H_2SO_4 ആണ്. **സമ്പർക്ക പ്രക്രിയ (contact process)** വഴിയാണ് ഇത് നിർമിക്കുന്നത്. ഇത് നിർജലീകാരിയും ഓക്സീകാരിയും ആണ്. നിരവധി സംയുക്തങ്ങൾ നിർമിക്കുന്നതിനായി ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ **17**-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ F, Cl, Br, I, At എന്നീ മൂലകങ്ങൾ ഉൾപ്പെടുന്നു. ഇവ വളരെയേറെ ക്രിയാശീലതയുള്ളതും സംയോജിതാവസ്ഥയിൽ മാത്രം കാണപ്പെടുന്നവയുമാണ്. ഇവയുടെ സാധാരണ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ −1 ആണ്. എന്നിരുന്നാലും, ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +7 ആകാം. ഭൗതിക-രാസസ്വഭാവങ്ങളിൽ ക്രമമായ വ്യതിയാനം ഇവ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നുണ്ട്. ഓക്സൈഡുകൾ, ഹൈഡ്രജൻ ഹാലൈഡുകൾ, അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങൾ, ഓക്സോഅമ്ലങ്ങൾ എന്നിവ ഇവ രൂപീകരിക്കുന്നുണ്ട്. HCl, $KMnO_4$ എന്നിവ പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ച് ക്ലോറിൻ നിർമിക്കാം. ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡും NaCl ഉം ചേർത്ത് ചൂടാക്കി HCl നിർമിക്കാം. ഹാലൊജനുകൾ മറ്റൊരു ഹാലൊജനുമായി സംയോജിച്ച് XX'_n (n = 1, 3, 5, 7) തരത്തിലുള്ള അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തം രൂപീകരിക്കുന്നു. ഇവിടെ X', X നേക്കാൾ അറ്റോമികഭാരം കുറഞ്ഞതാണ്. ഹാലൊജനുകളുടെ നിരവധി ഓക്സോ ആസിഡുകൾ നിലവിലുണ്ട്. ഓക്സോ ആസിഡുകളുടെ ഘടനയിൽ മധ്യത്തിലുള്ള ഹാലൊജൻ ആറ്റം OH ഗ്രൂപ്പുമായി X–OH ബന്ധനത്തിലുണ്ട്. ചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ X=O ബന്ധനവും കാണപ്പെടുന്നു.

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ **18**-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ ഉത്കൃഷ്ടവാതകങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്നു. ഹീലിയത്തിന്റെ $1s^2$ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ഒഴികെ മറ്റുള്ളവയ്ക്കെല്ലാം ns^2np^6 എന്നതാണ് ബാഹ്യതമഷെൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം. Rn ഒഴികെ മറ്റുള്ള ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളെല്ലാം അന്തരീക്ഷത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നുണ്ട്. ^{226}Ra ന്റെ ശിഥിലീകരണ ഉൽപ്പന്നമായാണ് Rn ലഭിക്കുന്നത്. ബാഹ്യതമഷെല്ലിലെ പൂർണ്ണ അഷ്ടകം മൂലം സംയുക്തങ്ങളുണ്ടാക്കാനുള്ള പ്രവണത അവയ്ക്ക് കുറവാണ്. ചില പ്രത്യേക സാഹചര്യങ്ങളിൽ സിനോൺ ഫ്ളൂറിനും ഓക്സിജനുമായി രൂപീകരിക്കുന്ന സംയുക്തങ്ങളാണ് അവയിൽ ശ്രദ്ധേയമായവ. ഈ വാതകങ്ങൾക്ക് നിരവധി ഉപയോഗങ്ങളുണ്ട്. ആർഗൺ നിഷ്ക്രിയ അന്തരീക്ഷം ലഭ്യമാക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. കാലാവസ്ഥാനിരീക്ഷണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന ബലൂണുകളിൽ ഹീലിയം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഡിസ്ചാർജ് ട്യൂബുകളിലും ഫ്ളൂറസെന്റ് ബൾബുകളിലും നിയോൺ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പരിശീലനചോദ്യങ്ങൾ

7.1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം, ഓക്സീകരണാവസ്ഥ, അറ്റോമിക വലിപ്പം, അയോണീകരണ എൻഥാൽപി, ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി എന്നിവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ പൊതുസ്വഭാവം വിശദീകരിക്കുക.

7.2 നൈട്രജന്റെ ക്രിയാശീലത ഫോസ്ഫറസിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.3 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ രാസക്രിയാശീലതയിലെ (chemical reactivity) പ്രവണതകൾ വിശദീകരിക്കുക.

7.4 NH_3 യിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമുണ്ടായിരിക്കുകയും PH_3 യിൽ ഇല്ലാതിരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.5 നൈട്രജൻ പരീക്ഷണശാലയിൽ നിർമിക്കുന്നതെങ്ങനെ? ഇതിലുൾപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന രാസസമവാക്യം എഴുതുക.

7.6 വ്യാവസായികമായി അമോണിയ നിർമിക്കുന്നതെങ്ങനെ?

7.7 കോപ്പർ HNO_3 യുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് വ്യത്യസ്ത ഉൽപന്നങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് ഉദാഹരണസഹിതം വ്യക്തമാക്കുക.

7.8 NO_2, N_2O_5 ഇവയുടെ അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ നൽകുക.

7.9 HNH കോണളവ് HPH, HAsH, HSbH ഇവയുടെ കോണുകളെക്കാൾ വലുതാണ്. എന്തുകൊണ്ട്? [സൂചന: NH_3 യുടേത് sp^3 സങ്കരണത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയും ഗ്രൂപ്പിലെ മറ്റ് മൂലകങ്ങളുടേത് ഹൈഡ്രജനും മൂലകവും തമ്മിലുള്ള s–p ബന്ധനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയും വിശദീകരിക്കാം].

7.10 $R_3P = O$ നിലനിൽക്കുന്നതും $R_3N = O$ നിലനിൽക്കാത്തതുമെന്തുകൊണ്ട്? (R = ആൽക്കൈൽ ഗ്രൂപ്പ്)

7.11 NH_3 ബേസികമായിരിക്കുമ്പോൾ BiH_3 നാമമാത്രബേസികമായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ടെന്ന് വിശദീകരിക്കുക.

7.12 നൈട്രജൻ ദ്വയാറ്റോമിക തന്മാത്രയായും ഫോസ്ഫറസ് P_4 ആയും നിലനിൽക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.13 വെളുത്ത ഫോസ്ഫറസിന്റെയും ചുവപ്പ് ഫോസ്ഫറസിന്റെയും സവിശേഷതകളിലുള്ള പ്രധാന വ്യത്യാസങ്ങൾ എഴുതുക.

7.14 നൈട്രജൻ ഫോസ്ഫറസിനെക്കാൾ കുറഞ്ഞ ശൃംഖലനം (catenation) പ്രകടിപ്പിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.15 H_3PO_3 യുടെ അസമാനുപാത രാസപ്രവർത്തനം എഴുതുക.

7.16 PCl_5 ന് ഒരു ഓക്സീകാരിയായും നിരോക്സീകാരിയായും പ്രവർത്തിക്കുമോ? സാധൂകരിക്കുക.

7.17 ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം, ഓക്സീകരണാവസ്ഥ, ഹൈഡ്രൈഡ് രൂപീകരണം എന്നിവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ആവർത്തന പട്ടികയിൽ O, S, Se, Te, Po ഇവയെ ഒരേ ഗ്രൂപ്പിൽ ഉൾപ്പെടുത്തിയതെന്തുകൊണ്ടെന്ന് സാധൂകരിക്കുക.

7.18 ഡൈഓക്സിജൻ ഒരു വാതകവും സൾഫർ ഒരു ഖരവുമായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.19 $O \rightarrow O^-$, $O^- \rightarrow O^{2-}$ ഇവയുടെ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി യഥാക്രമം – 141, 702 kJ mol^{-1} എന്ന അറിവിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഭൂരിഭാഗം ഓക്സൈഡുകളും O^{2-} സ്പീഷീസാണ്, O^- സ്പീഷീസ് അല്ല എന്ന് നിങ്ങൾക്കെങ്ങനെ ന്യായീകരിക്കാൻ കഴിയും?
[സൂചന : സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണത്തിലെ ജാലികാ ഊർജ (lattice energy) ഘടകം പരിഗണിക്കുക].

7.20 ഓസോണിനെ ശിഥിലീകരിക്കുന്ന എയ്റോസോൾ ഏത്?

7.21 സമ്പർക്കപ്രക്രിയ (contact process) വഴി H_2SO_4 വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് വിശദീകരിക്കുക.

7.22 SO_2 ഒരു അന്തരീക്ഷ മലിനീകാരി ആയിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.23 ഹാലൊജനുകൾ തീവ്ര ഓക്സീകാരികളായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ട്?

7.24 ഫ്ളൂറിൻ ഒരേ ഒരു ഓക്സോ ആസിഡ് (HOF) മാത്രം രൂപീകരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

7.25 ഏകദേശം ഒരേ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയാണെങ്കിലും സംയുക്തങ്ങളിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കാൻ നൈട്രജന് കഴിയുന്നു. എന്നാൽ ക്ലോറിന് കഴിയുന്നില്ല. എന്തുകൊണ്ട്? വിശദീകരിക്കുക.

7.26 ClO_2 വിന്റെ രണ്ട് ഉപയോഗങ്ങൾ എഴുതുക.

7.27 ഹാലൊജനുകൾക്ക് നിറമുള്ളതെന്തുകൊണ്ട്?

7.28 F_2, Cl_2 എന്നിവയുടെ ജലവുമായുള്ള രാസപ്രവർത്തനം എഴുതുക.

7.29 HCl ൽ നിന്ന് Cl_2 വും Cl_2 ൽ നിന്ന് HCl ഉം നിങ്ങൾക്കെങ്ങനെ നിർമിക്കാം? രാസപ്രവർത്തനം മാത്രമെഴുതുക.

7.30 Xe, PtF_6 ഇവതമ്മിൽ രാസപ്രവർത്തനം നടത്താൻ N. ബാർട്‌ലെറ്റിനെ പ്രേരിപ്പിച്ചതെന്താണ്?

7.31 ചുവടെ തന്നിരിക്കുന്നവയിൽ ഫോസ്ഫറസിന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ എത്രയാണ്?
(i) H_3PO_3 (ii) PCl_3 (iii) Ca_3P_2 (iv) Na_3PO_4 (v) POF_3?

7.32 ചുവടെ തന്നിരിക്കുന്നവയുടെ സമീകൃത രാസസമവാക്യം എഴുതുക.
(i) MnO_2 വിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ NaCl സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡുമായി ചേർത്ത് ചൂടാക്കുന്നു.
(ii) NaI യുടെ ജലീയലായനിയിലേക്ക് ക്ലോറിൻ വാതകം കടത്തിവിടുന്നു.

7.33 XeF_2, XeF_4, XeF_6 എന്നീ സിനോൺ ഫ്ളൂറൈഡുകൾ ലഭിക്കുന്നതെങ്ങനെ?

7.34 ഏത് തന്മാത്രയുമായാണ് ClO^- സമഇലക്ട്രോണികം ആയിരിക്കുന്നത്? ആ തന്മാത്ര ഒരു ലൂയിസ് ബേസ് ആയിരിക്കുമോ?

7.35 XeO_3, $XeOF_4$ എന്നിവ നിർമിക്കുന്നതെങ്ങനെ?

7.36 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഓരോ ഗണത്തെയും സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന സവിശേഷതയുടെ ക്രമത്തിൽ ക്രമീകരിക്കുക.
(i) F_2, Cl_2, Br_2, I_2 - ബന്ധന വിയോജന എൻഥാൽപിയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ
(ii) HF, HCl, HBr, HI ആസിഡ് വീര്യത്തിന്റെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ
(iii) NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3 ബേസികഗുണത്തിന്റെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ

7.37 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിൽ നിലനിൽക്കാത്തത് ഏത്?
(i) $XeOF_4$ (ii) NeF_2 (iii) XeF_2 (iv) XeF_6

7.38 (i) ICl_4^- (ii) IBr_2^- (iii) BrO_3^- എന്നിവയുമായ സമഘടനയുള്ള (iso structure) ഉത്കൃഷ്ട വാതക വർഗത്തിന്റെ സൂത്രവാക്യവും ഘടനയും വിശദീകരിക്കുക.

7.39 ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങൾക്ക് താരതമ്യേന കൂടിയ അറ്റോമിക വലുപ്പം ഉള്ളതെന്തുകൊണ്ടാണ്?

7.40 നിയോൺ, ആർഗൺ എന്നീ വാതകങ്ങളുടെ ഉപയോഗങ്ങളുടെ ലിസ്റ്റ് തയ്യാറാക്കുക.

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

7.1 കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന്റെ പോസിറ്റീവ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് അവയുടെ ധ്രുവീകരണ ശേഷിയും കൂടുന്നു. അതിനനുസരിച്ച് കേന്ദ്രആറ്റവും മറ്റ് ആറ്റവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധനത്തിന്റെ സഹസംയോജക സ്വഭാവവും കൂടുന്നു.

7.2 15-ാം ഗ്രൂപ്പ് ഹൈഡ്രൈഡുകളിൽ ഏറ്റവും സ്ഥിരത കുറവുള്ളത് BiH_3 ആയതിനാൽ.

7.3 ത്രിബന്ധനത്തിലേക്ക് N≡N. നയിക്കുന്ന ശക്തികൂടിയ pπ pπ അതിവ്യാപനം (overlap) കാരണം.

7.6 N_2O_5 ന്റെ ഘടനയിൽ നിന്ന് നൈട്രജന്റെ സഹസംയോജകത നാലാണെന്ന് തെളിയിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

7.7 രണ്ടും sp^3 സങ്കരിതം ആണ്. PH_4^+ ൽ നാല് ഓർബിറ്റലുകളും ബന്ധനത്തിലാണ്. എന്നാൽ PH_3 യിൽ ഫോസ്ഫറസിൽ ഒരു ഏകാന്തയുഗ്മ ഇലക്ട്രോൺ ഉണ്ട്. ഇതാണ് ബന്ധനജോടി-ഏകാന്തജോടി വികർഷണത്തിന് കാരണവും PH_3 യിൽ ബന്ധനകോൺ $109° 28'$ നേക്കാൾ കുറഞ്ഞിരിക്കുന്നതും.

7.10 $PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$

7.11 H_3PO_4 തന്മാത്രയിിൽ മൂന്ന് P OH ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉണ്ട്. അതിനാൽ ഇതിന്റെ ബേസികത മൂന്നാണ്.

7.15 ഓക്സിജന്റെ വലിപ്പക്കുറവും ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയും കാരണം ജലതന്മാത്രകൾ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം വഴി നന്നായി കൂടിച്ചേർന്നിരിക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി ജലം ദ്രാവകാവസ്ഥയിലാണ്?

7.21 അനുരൂപീകരണ ഘടനമൂലം രണ്ട് S O ബന്ധനങ്ങളും സഹസംയോജകവും രണ്ടിനും തുല്യബലവുമാണ്.

7.25 H_2SO_4 ജലീയ ലായനിയിൽ, അതിന്റെ ഒന്നാം അയോണീകരണം നടന്ന് H_3O^+, HSO_4^- എന്നിവയുണ്ടാകുന്നതാണ് ഇത് വീര്യമേറിയതാവാൻ കാരണം. HSO_4^- അയോണീകരിച്ച് H_3O^+. SO_4^{2-} ഇവ ഉണ്ടാകുന്നത് വളരെ വളരെ കുറവാണ്. അതിനാലാണ് $K_{a_2} << K_{a_1}$.

7.31 X–X ബന്ധനത്തേക്കാൾ X–X' ബന്ധനം ദുർബലമായതാണ് അന്തർഹാലൊജൻ സംയുക്തങ്ങൾക്ക് പൊതുവെ ക്രിയാശീലത കൂടാൻ കാരണം. അപ്രകാരം ICl. I_2 വിനേക്കാൾ കൂടുതൽ ക്രിയാശീലമുള്ളതാണ്.

7.34 റാഡോണിന്റെ രസതന്ത്രപഠനം പ്രയാസകരമാകാൻ കാരണം അത് റേഡിയോ ആക്ടീവതയുള്ളതും വളരെ കുറഞ്ഞ അർധായുസ് ഉള്ളതുമായതിനാലാണ്.

യൂണിറ്റ്

8

d, f - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ

"അയൺ, കോപ്പർ, സിൽവർ, ഗോൾഡ് എന്നീ സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾക്ക് മനുഷ്യന്റെ സാംസ്കാരിക വളർച്ചയിൽ പ്രധാന പങ്ക് വഹിച്ചിട്ടുണ്ട്. അന്തഃസംക്രമണ മൂലകങ്ങളായ Th, Pa, U എന്നിവ ആധുനിക യുഗത്തിലെ മികച്ച ന്യൂക്ലിയർ ഇന്ധനസ്രോതസ്സുകളാണ്."

E5K1F9

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ അധ്യായം പഠിക്കുന്നതിലൂടെ..

- ആവർത്തന പട്ടികയിൽ *d* - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെയും *f* - മൂലകങ്ങളുടെയും സ്ഥാനത്തെക്കുറിച്ച് മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെയും (*d*-ബ്ലോക്ക്) അന്തഃസംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെയും (*f*–ബ്ലോക്ക്) ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തെക്കുറിച്ച് അറിയാൻ കഴിയുന്നു.
- ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളുടെ ആപേക്ഷിക സ്ഥിരത വിശകലനം ചെയ്യാൻ കഴിയുന്നു.
- $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ തുടങ്ങിയ ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങളുടെ നിർമ്മാണം, ഗുണധർമ്മങ്ങൾ, ആകൃതി, ഉപയോഗങ്ങൾ എന്നിവ വിശദീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- *d* - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെയും *f*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെയും പൊതുവായ സവിശേഷതകൾ, അവയ്ക്ക് തിരശ്ചീനദിശയിലും ലംബദിശയിലും വരുന്ന വ്യത്യാസങ്ങളും മറ്റു പ്രവണതകളും മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- *f* - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ ഗുണധർമ്മങ്ങൾ വിശദീകരിക്കുവാനും, ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം, ഓക്സീകരണാവസ്ഥ, രാസസ്വഭാവങ്ങൾ എന്നിവയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ലാന്തനോയിഡുകളുടെയും ആക്ടിനോയിഡുകളുടെയും ഒരു താരതമ്യ വിവരണം നൽകുവാനും കഴിയുന്നു.

ആവർത്തന പട്ടികയുടെ 3 മുതൽ 12 വരെയുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ഉൾപ്പെടുന്നതും d ഓർബിറ്റലുകളിൽ ക്രമമായി ഇലക്ട്രോൺ പൂരണം നടക്കുന്നതും ആയ മൂലകങ്ങളാണ് d ബ്ലോക്ക്. 4f, 5f എന്നീ ഓർബിറ്റലുകളിൽ ക്രമാനുഗതമായി ഇലക്ട്രോൺ പൂരണം നടക്കുന്ന മൂലകങ്ങളാണ് *f* ബ്ലോക്ക്. അവയെ ആവർത്തന പട്ടികയിൽ താഴെ രണ്ട് പ്രത്യേക വരികളിലായി ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. സംക്രമണലോഹങ്ങൾ, അന്തഃസംക്രമണ ലോഹങ്ങൾ എന്നീപേരുകളാണ് d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളെയും *f* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളെയും സൂചിപ്പിക്കാൻ സാധാരണ ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

പ്രധാനമായും നാല് ശ്രേണി d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളാണുള്ളത്. 3d ശ്രേണി (Sc മുതൽ Zn വരെയുള്ളവ), 4d ശ്രേണി (Y മുതൽ Cd വരെയുള്ളവ), 5d ശ്രേണി (La, Hf മുതൽ Hg വരെയുള്ളവ), 6d ശ്രേണി (Ac, Rf മുതൽ Cn വരെയുള്ളവ). രണ്ട് ശ്രേണി അന്തഃസംക്രമണ ലോഹങ്ങളായ 4f (Ce മുതൽ Lu വരെയുള്ളവ), 5f (Th മുതൽ Lr വരെയുള്ളവ) എന്നിവ യഥാക്രമം ലാൻതനോയിഡുകൾ എന്നും ആക്ടിനോയിഡുകൾ എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു.

d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ രാസപരമായ ഗുണധർമ്മങ്ങൾക്ക് s ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് p ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളിലേക്ക് ക്രമമായ സംക്രമണസ്വഭാവം ഉള്ളതു കൊണ്ടാണ് അവയ്ക്ക് സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ എന്ന പേരുണ്ടായത്. IUPAC സമ്പ്രദായം അനുസരിച്ച്, നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലോ ഏതെങ്കിലും ഒരു ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലോ ഭാഗികമായി പൂരണം നടന്ന *d* ഓർബിറ്റലുകളുള്ള മൂലകങ്ങളെയാണ് സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ എന്നു പറയുന്നത്. 12-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളായ *Zn, Cd, Hg* എന്നിവയ്ക്ക് അവയുടെ നിമ്നോർജാവ

സ്ഥയിലും സാധാരണ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും d^{10} വിന്യാസമാണുള്ളത്. ആയതിനാൽ അവയെ സംക്രമണമൂലകങ്ങളായി കണക്കാക്കാനാകില്ല. എന്നിരുന്നാലും ശ്രേണികളുടെ അവസാനത്തെ ആറ്റം എന്ന നിലയിൽ ഇവയുടെ രാസസ്വഭാവങ്ങൾ സംക്രമണമൂലകങ്ങൾക്കൊപ്പം പരിഗണിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഭാഗികപൂരണം നടന്നിട്ടുള്ള *d* ഓർബിറ്റലിന്റെയോ *f* ഓർബിറ്റലിന്റെയോ സാന്നിധ്യം സംക്രമണ മൂലകങ്ങളെയും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളെയും കുറിച്ചുള്ള പഠനം മറ്റ് പ്രധാന ഗ്രൂപ്പുകളുടേതിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമാക്കുന്നു. എന്നിരുന്നാലും മുഖ്യ ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളിൽ പ്രയോഗിക്കുന്ന സംയോജകതയുടെ സിദ്ധാന്തം സംക്രമണ മൂലകങ്ങളിലും പ്രയോഗിക്കാവുന്നതാണ്.

വളരെ വില കൂടിയ മൂലകങ്ങളായ ഗോൾഡ്, സിൽവർ, പ്ലാറ്റിനം തുടങ്ങിയവയും വ്യാവസായിക പ്രാധാന്യമുള്ള ലോഹങ്ങളായ കോപ്പർ, ടൈറ്റാനിയം തുടങ്ങിയവും സംക്രമണ മൂലകങ്ങളിൽപ്പെടുന്നവയാണ്.

സംക്രമണമൂലകങ്ങളെക്കുറിച്ച് മനസ്സിലാക്കുന്നത് കൂടാതെ അവയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം, ഉറവിടം, പൊതുസ്വഭാവങ്ങൾ എന്നിവ കൂടി ഈ യൂണിറ്റിന്റെ ആദ്യ ഭാഗങ്ങളിൽ നാം കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നു. ഒന്നാം നിര (*3 d*) മൂലകങ്ങളെക്കുറിച്ചും അവയുടെ ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങളുടെ നിർമാണം, ഗുണധർമങ്ങൾ എന്നിവയിലുമാണ് കൂടുതലായി ഊന്നൽ നൽകിയിരിക്കുന്നത്. അതിനെ തുടർന്ന് അന്തഃസംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം, ഓക്സീകരണാവസ്ഥ, രാസസ്വഭാവം എന്നിവ പരിഗണിച്ചിരിക്കുന്നു.

സംക്രമണ (*d*-ബ്ലോക്ക്) മൂലകങ്ങൾ

8.1 ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ സ്ഥാനം

s-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾക്കും *p*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾക്കും മധ്യത്തായി ഉള്ള ഒരു വലിയ ഭാഗത്താണ് ആവർത്തനപ്പട്ടികയിൽ *d*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ സ്ഥാനം. *s*- ബ്ലോക്കിനും *p* -ബ്ലോക്കിനും മധ്യേയാണ് ഇവയുടെ സ്ഥാനം എന്നുള്ളത് കൊണ്ടാണ് *d*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾക്ക് സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ എന്ന് പേര് ലഭിച്ചത്. ബാഹ്യതമഷെല്ലിന്റെ ഉള്ളിലുള്ള ഊർജനിലയിലെ *d* ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോണുകളെ സ്വീകരിക്കുന്ന ഈ മൂലകങ്ങൾ നാല് നിരകളിലായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു. സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഈ ശ്രേണികളെ പട്ടിക 8.1 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

8.2 *d* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

d -ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ പൊതുവായ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം $(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$ ആണ്. $(n-1)d$ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നത് ഒന്ന് മുതൽ പത്ത് ഇലക്ട്രോണുകളെ വരെ ഉൾക്കൊള്ളാവുന്ന ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിന്റെ ഉള്ളിലുള്ള ഷെല്ലിലെ d ഓർബിറ്റലുകളെയും, 'ns' പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നത്, ഒന്നോ രണ്ടോ ഇലക്ട്രോണിനെ വഹിക്കാവുന്ന ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിലെ s ഓർബിറ്റലിനെയുമാണ്. $(n-1)d$ ഓർബിറ്റലുകളും ns ഓർബിറ്റലും തമ്മിൽ ഊർജ നിലയിൽ വലിയ വ്യത്യാസമില്ലാത്തതിനാൽ ഈ സാമാന്യവൽക്കരണത്തിന് പല അപവാദങ്ങളും ഉണ്ടായിട്ടുണ്ട്. അതിലുപരി, പൂർണമായതോ അർധ പൂർണമായതോ ആയ ഓർബിറ്റലുകൾ താരതമ്യേന സ്ഥിരതയുള്ളവയും ആണ്. ഇതിന്റെ അനന്തര ഫലങ്ങളാണ് *3d*-ശ്രേണിയിലെ *Cr*-ന്റേയും *Cu*-ന്റേയും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിൽ പ്രതിഫലിക്കുന്നത്. *Cr*-ന്റെ കാര്യം പരിശോധിച്ചാൽ $3d^4 4s^2$ എന്ന വിന്യാസത്തിനു പകരം $3d^5 4s^1$ എന്നാണ്. $3d$ യും $4s$ ഉം തമ്മിലുള്ള ഊർജവ്യത്യാസം വളരെ കുറവായതിനാൽ ഇലക്ട്രോണിന് $3d$ ഓർബിറ്റലിലേക്ക് പ്രവേശിക്കാൻ കഴിയുന്നു. അതുപോലെ കോപ്പറിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $3d^9 4s^2$ എന്നതിന് പകരം $3d^{10} 4s^1$ എന്നാണ്. സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമഷെൽ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം പട്ടിക 8.1 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8.1: സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം (നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലുള്ളത്)

ഒന്നാം ശ്രേണി										
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

രണ്ടാം ശ്രേണി										
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Z	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

മൂന്നാം ശ്രേണി										
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Z	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10

നാലാം ശ്രേണി										
	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn
Z	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112
7s	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2
6d	1	2	3	4	5	6	7	8	10	10

സിങ്ക്, കാഡ്മിയം, മെർക്കുറി, കോപ്പർനിഷ്യം എന്നീ മൂലകങ്ങളുടെ പൊതുവായ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $(n-1)d^{10}ns^2$ എന്നാണ്. നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലോ പൊതു ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലോ ഈ മൂലകങ്ങളുടെ *d* ഓർബിറ്റലുകൾ പൂർണമായി നിറഞ്ഞതാണ്. അതിനാൽ അവയെ സംക്രമണമൂലകങ്ങളായി കണക്കാക്കുന്നില്ല.

മറ്റ് ഓർബിറ്റലുകളായ *s, p* എന്നിവയെ അപേക്ഷിച്ച് സംക്രമണമൂലകങ്ങളിലെ *d* ഓർബിറ്റലുകൾ ആറ്റത്തിന്റെ പുറത്തേക്ക് കൂടുതൽ തള്ളിനിൽക്കുന്നു. അതിനാൽ അവ ചുറ്റുപാടുകളാൽ സ്വാധീനിക്കപ്പെടുകയോ ചുറ്റുമുള്ള ആറ്റങ്ങളെയും തന്മാത്രകളെയും മാറ്റങ്ങൾക്ക് വിധേയമാക്കുകയോ ചെയ്യുന്നു. ഒരർഥത്തിൽ ഒരു പ്രത്യേക d^n (n – 1 – 9) ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസമുള്ള അയോണുകളുടെ വൈദ്യുതസ്വഭാവവും കാന്തികസ്വഭാവവും ഒരേ പോലെ ആയിരിക്കും. ഭാഗികമായി ഇലക്ട്രോൺപൂരണം നടന്ന *d* ഓർബിറ്റലുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ഇത്തരം മൂലകങ്ങൾ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥ, നിറമുള്ള സംയുക്തങ്ങളുണ്ടാക്കൽ, വ്യത്യസ്ത ലിഗാൻഡുകളുമായി ചേർന്നുള്ള സങ്കുല രൂപീകരണം തുടങ്ങിയ ചില സവിശേഷ സ്വഭാവങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു.

സംക്രമണമൂലകങ്ങളും അവരുടെ സംയുക്തങ്ങളും ഉൽപ്രേരക ഗുണങ്ങളും അനുകാന്തികസ്വഭാവങ്ങളും പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു. ഈ യൂണിറ്റിന്റെ തുടർന്ന് വരുന്ന ഭാഗങ്ങളിൽ ഇത്തരത്തിലുള്ള എല്ലാ സവിശേഷതകളെപ്പറ്റിയും വിശദമായി ചർച്ച ചെയ്യുന്നു.

പ്രാതിനിധ്യമൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമായി സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ സ്വഭാവങ്ങളിൽ കൂടുതൽ തിരശ്ചീന സാദൃശ്യങ്ങളും കാണിക്കുന്നു. എന്നിരുന്നാലും ചില ഗ്രൂപ്പ് സാദൃശ്യങ്ങളും നിലനിൽക്കുന്നുണ്ട്. സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ, പ്രത്യേകിച്ചും (3*d* നിരയുടെ) പൊതുസവിശേഷതകളെക്കുറിച്ചും അവയുടെ തിരശ്ചീന നിരയിലുള്ള പ്രവണതകളെക്കുറിച്ചുമാണ് ആദ്യം നാം പഠിക്കുന്നത്. അതിനു ശേഷം ചില ഗ്രൂപ്പുസാദൃശ്യങ്ങളും പരിഗണിക്കുന്നു.

ഉദാ : 8.1

Sc (Z=21) ഒരു സംക്രമണമൂലകമാണെന്നും എന്നാൽ Zn (Z=30) ഒരു സംക്രമണമൂലകം അല്ലെന്നും എന്ത് അടിസ്ഥാനത്തിലാണ് പറയുന്നത്?

ഉത്തരം

നിമ്നോർജാവസ്ഥയിൽ സ്കാൻഡിയത്തിന് അതിന്റെ *d* ഓർബിറ്റലിൽ ഭാഗിക പൂരണമാണുള്ളത് ($3d^1$). ഇതിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ അതിനെ സംക്രമണമൂലകമായി കണക്കാക്കാം. എന്നാൽ സിങ്കിന് അതിന്റെ നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലും ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും പൂർണ പൂരണം നടന്ന *d* ഓർബിറ്റലാണുള്ളത് ($3d^{10}$). അതിനാൽ സിങ്കിനെ ഒരു സംക്രമണമൂലകമായി കണക്കാക്കുന്നില്ല.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.1 സിൽവർ ആറ്റത്തിന് അതിന്റെ നിമ്നോർജാവസ്ഥയിൽ പൂർണപൂരണം നടന്ന *d* ഓർബിറ്റലാണുള്ളത് ($4d^{10}$). ഇതൊരു സംക്രമണമൂലകമാണെന്ന് എങ്ങനെ പറയാൻ കഴിയും?

8.3 സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ പൊതു സ്വഭാവങ്ങൾ

ഒന്നാം നിര സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ചില ഗുണധർമ്മങ്ങളെ കുറിച്ച് തുടർന്നുള്ള ഭാഗങ്ങളിൽ നമുക്ക് ചർച്ച ചെയ്യാം

8.3.1 ഭൗതികഗുണങ്ങൾ

ഉയർന്ന വലിവുബലം (tensile strength), തന്യത (വലിച്ചു നീട്ടപ്പെടാനുള്ള കഴിവ്-ductility), പത്രണീയത (malleability), ഉയർന്ന താപ-വൈദ്യുത ചാലകത, ലോഹദ്യുതി (metallic lustre) എന്നിവ പോലെയുള്ള ലോഹീയ സ്വഭാവങ്ങൾ മിക്കവാറുമുള്ള എല്ലാ സംക്രമണമൂലകങ്ങളും കാണിക്കുന്നു. *Zn, Cd, Hg, Mn* എന്നിവ ഒഴികെ മറ്റെല്ലാ സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾക്കും സാധാരണ താപനിലയിൽ ഒന്നോ അതിലധികമോ പ്രത്യേക ലോഹ ഘടനകളുണ്ട്.

സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ജാലികാഘടന

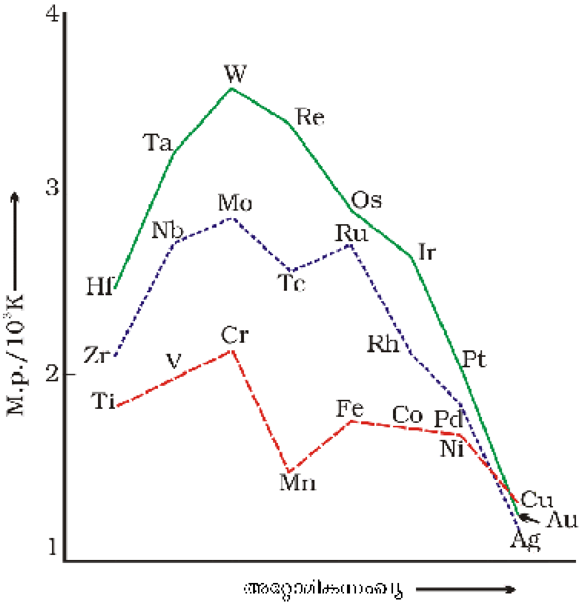
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc (bcc, ccp)	X (hcp)	bcc (hcp)	ccp	ccp	ccp	X (hcp)
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
hcp (bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X (hcp)
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
hcp (ccp,bcc)	hcp (bcc)	bcc	bcc	hcp	hcp	ccp	ccp	ccp	X

(*bcc* = അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക്; *hcp* = ഷഡ്ഭുജ നിബിഡസങ്കുലിതം; *ccp* = ക്യൂബിക് നിബിഡസങ്കുലിതം; X = ഒരു മാതൃകാലോഹഘടന).

സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ വളരെ കാഠിന്യമുള്ളവയും കുറഞ്ഞ ബാഷ്പശീലമുള്ളവയുമാണ് (*Zn, Cd, Hg* എന്നിവ ഒഴികെ). അവരുടെ ദ്രവനിലയും തിളനിലയും വളരെ ഉയർന്നതാണ്. 3*d*, 4*d*, 5*d* സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ദ്രവനിലകൾ ചിത്രം 8.1-ൽ വിശദമാക്കിയി

അന്തർകേന്ദ്രീകൃത ക്യൂബിക്

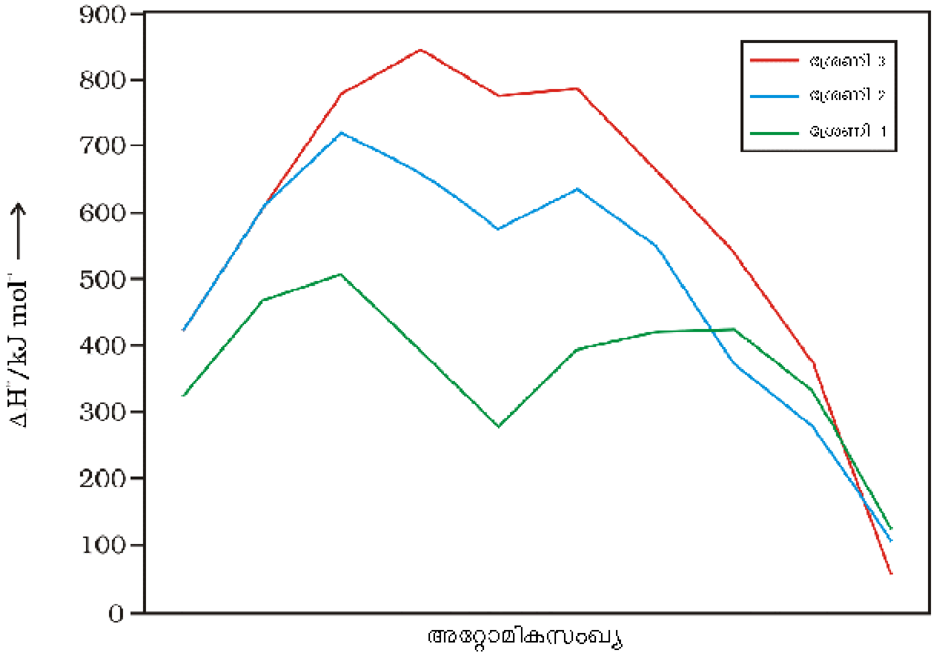
രിക്കുന്നു. *ns* ഇലക്ട്രോണുകളെ കൂടാതെ (n-1) *d* ഇലക്ട്രോണുകൾ കൂടി ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ലോഹീയ ബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നതാണ് ഇവയുടെ ഉയർന്ന ദ്രവനിലയ്ക്ക് കാരണം. സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ദ്രവണാങ്കം അറ്റോമിക നമ്പർ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് എല്ലാ നിരകളിലും *d*⁵ ആകുന്നത് വരെ ഉയരുന്നു, ശേഷം താഴുന്നു (Mn ന്റെയും Tc യുടെയും അസംഗതവിലകൾ ഒഴിച്ച് നിർത്തിയിരിക്കുന്നു).



ചിത്രം 8.1: **സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ദ്രവണാങ്കത്തിലുള്ള പ്രവണതകൾ**

ചിത്രം 8.2-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത് പോലെ സംക്രമണമൂലകങ്ങൾക്ക് വളരെ ഉയർന്ന അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി ആണ്. ഓരോ ശ്രേണിയിലെയും മധ്യഭാഗത്തുള്ള ഉയർച്ച കാണിക്കുന്നത് ഓരോ *d* ഓർബിറ്റലിലുമുള്ള ജോടിയല്ലാത്ത (unpaired) ഓരോ ഇലക്ട്രോണും പ്രത്യേകിച്ചും ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ശക്തിയേറിയ ബന്ധനത്തിന് കാരണമാകുന്നു എന്നതാണ്. പൊതുവെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം കൂടുതലാണെങ്കിൽ ഉണ്ടാകുന്ന ബന്ധനവും ശക്തിയുള്ളതായിരിക്കും. ഒരു ലോഹത്തിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ നിർണയിക്കുന്നതിൽ അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി ഒരു പ്രധാന ഘടകമാണ്. അതിനാൽ ഉയർന്ന അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപിയുള്ള ലോഹങ്ങൾ (അതായത് വളരെ ഉയർന്ന തിളനില) അവയുടെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ഉൽകൃഷ്ടമായിരിക്കാൻ ശ്രമിക്കുന്നു (ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകളെ കുറിച്ച് പിന്നീട് പഠിക്കും).

ചിത്രം 8.2-ൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കാവുന്ന മറ്റൊരു പൊതുധാരണ രണ്ടാം ശ്രേണിയിലെയും മൂന്നാം ശ്രേണിയിലെയും ലോഹങ്ങളുടെ അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി ഒന്നാം ശ്രേണി അനുബന്ധ മൂലകങ്ങളുടേതിനേക്കാൾ കൂടുതലാണ് എന്നുള്ളതാണ്. ഭാരം കൂടിയ സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ സംയുക്തങ്ങളിൽ ലോഹങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള പരസ്പര ബന്ധനം കൂടുതലായി കാണപ്പെടുന്നതിന്റെ പ്രധാന ഘടകം ഈ ഉയർന്ന അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി ആണ്.



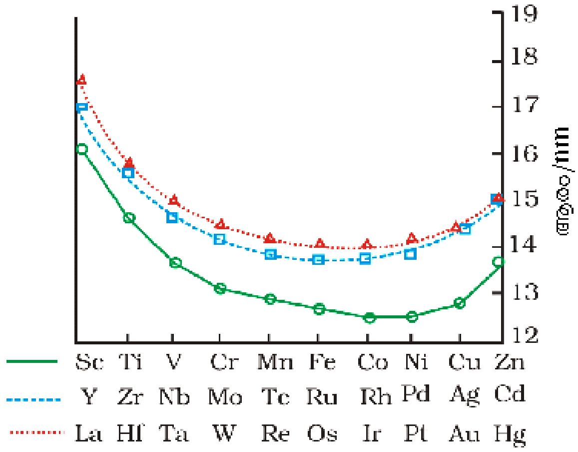
ചിത്രം 8.2: **സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപിയിലെ പ്രവണതകൾ**

8.3.2 സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക വലിപ്പത്തിലും അയോണിക വലിപ്പത്തിലുമുള്ള വ്യതിയാനങ്ങൾ

അറ്റോമികനമ്പർ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ഒരു ശ്രേണിയിലെ ഒരേ ചാർജുള്ള അയോണുകളുടെ ആരം ക്രമേണ കുറഞ്ഞു വരുന്നു. പുതിയ ഇലക്ട്രോൺ ഒരു *d* ഓർബിറ്റലിലേക്ക് ചേർക്കപ്പെടുന്നതിനോടൊപ്പം തന്നെ ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ് ഒരു യൂണിറ്റ് കൂടുകയും ചെയ്യുന്നതാണ് ഇതിന് കാരണം. *d* ഇലക്ട്രോണുകളുടെ മറയ്ക്കൽ പ്രഭാവം (*shielding effects*) താരതമ്യേന കുറവായതിനാൽ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണുകളും ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജും തമ്മിലുള്ള സഫല വൈദ്യുതാകർഷണബലം കൂടുകയും അയോണുകളുടെ വലിപ്പം കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. ഒരു നിശ്ചിത ശ്രേണിയിലെ അറ്റോമിക ആരത്തിന്റെ കാര്യത്തിലും ഈ പ്രവണത തന്നെയാണ് കാണിക്കുന്നത്. എന്നിരുന്നാലും ഒരു ശ്രേണിയിലുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം വളരെ കുറവാണ്. ഒരു ശ്രേണിയിലെ അറ്റോമിക വലുപ്പം അടുത്ത ശ്രേണിയിലെ അതേ ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ താൽപ്പര്യജനകമായ ഒരു വസ്തുത കാണാൻ കഴിയും. ചിത്രം 8.3 ലെ വക്രതകൾ ഒന്നാം നിര ($3d$) മൂലകങ്ങളിൽ നിന്ന് രണ്ടാം നിര ($4d$) മൂലകങ്ങളിലേക്ക് വരുമ്പോൾ ഉയരുന്നതായി കാണാം. എന്നാൽ മൂന്നാം നിര (($5d$)) മൂലകങ്ങളുടെ ആരം രണ്ടാം നിരയിലെ അനുബന്ധ മൂലകങ്ങളുടേതിന് ഏതാണ്ട് തുല്യമായ രീതിയിൽ നിൽക്കുന്നു. ഈ പ്രതിഭാസം $5d$ ശ്രേണി സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ ആരംഭിക്കുന്നതിന് മുൻപ് നിറയപ്പെടുന്ന $4f$ ഓർബിറ്റലുകൾ ഇടയ്ക്ക് വരുന്നതു കൊണ്ട് ഉണ്ടാകുന്നതാണ്.

$5d$ ഓർബിറ്റലുകളേക്കാൾ മുൻപേ $4f$ ഓർബിറ്റലിൽ പൂരണം നടക്കുന്നതിനാൽ അറ്റോമിക വലിപ്പത്തിൽ ക്രമമായ കുറവുണ്ടാകുന്നു. ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചം എന്നു വിളിക്കുന്ന ഈ പ്രതിഭാസം കാരണമാണ് അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് പ്രതീക്ഷിച്ചതു പോലെ അറ്റോമിക വലിപ്പം കൂടാത്തത്. സാധാരണ പ്രതീക്ഷിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പ് ബന്ധങ്ങൾക്കുപരിയായി രണ്ടും മൂന്നും ശ്രേണി മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക വലിപ്പം തുല്യമായതും (ഉദാ: $Zr - 160\ pm$, $Hf - 159\ pm$) അവയുടെ ഭൗതിക-രാസ സ്വഭാവങ്ങൾ ഒരേ പോലെ ആയതും ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചത്തിന്റെ പരിണത ഫലങ്ങളാണ്.

ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചത്തിന് ഉള്ള കാരണങ്ങൾ സാധാരണ സംക്രമണമൂലകങ്ങളിൽ കാണുന്നതിന് സമാനമാണ്. അതായത് ഒരു ഇലക്ട്രോണിനെ അതേ സബ്ഷെല്ലിൽപെട്ട മറ്റൊരു ഇലക്ട്രോൺ പരിപൂർണമായി മറയ്ക്കാത്തതിനാലാണ്. എന്നിരുന്നാലും ഒരു *d* ഇലക്ട്രോൺ മറ്റൊരു *d* ഇലക്ട്രോണിനെ മറയ്ക്കുന്നതിനേക്കാൾ കുറവാണ് ഒരു $4f$ ഇലക്ട്രോണിനെ മറ്റൊരു $4f$ ഇലക്ട്രോൺ മറയ്ക്കുന്നത്. ആയതിനാൽ ശ്രേണിയിൽ ന്യൂക്ലിയർ ചാർജ് വർദ്ധിക്കുകയും $4f$ ഓർബിറ്റലുകൾക്ക് വ്യക്തവും ക്രമാനുഗതവുമായ ഒരു വലിപ്പക്കുറവ് ഉണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം 8.3 : സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക ആരങ്ങളിലുള്ള പ്രവണതകൾ

അറ്റോമികഭാരത്തിലുള്ള കൂടുതലും ലോഹ ആരത്തിലുള്ള കുറവും കൂടിച്ചേർന്ന് ഇത്തരം മൂലകങ്ങളുടെ സാന്ദ്രത വർധിപ്പിക്കുന്നു. ടൈറ്റാനിയം ($Z - 22$) മുതൽ കോപ്പർ ($Z - 29$) വരെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ സാന്ദ്രതയിലുള്ള കാര്യമായ വർധനവ് ശ്രദ്ധിക്കുക. (പട്ടിക 8.2) (ചിത്രം 8.3)

പട്ടിക 8.2: ഒന്നാംനിര സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസവും മറ്റ് ചില ഗുണധർമങ്ങളും

മൂലകം		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
അറ്റോമികസംഖ്യ		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം											
	M	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
	M^+	$3d^14s^1$	$3d^24s^1$	$3d^34s^1$	$3d^5$	$3d^54s^1$	$3d^64s^1$	$3d^74s^1$	$3d^84s^1$	$3d^{10}$	$3d^{10}4s^1$
	M^{2+}	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
	M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	–	–
അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി, $\Delta_a H^\ominus$ / kJ mol^{-1}											
		326	473	515	397	281	416	425	430	339	126
അയോണീകരണ എൻഥാൽപി/$\Delta_i H^\ominus$ / kJ mol^{-1}											
$\Delta_i H^\ominus$	I	631	656	650	653	717	762	758	736	745	906
$\Delta_i H^\ominus$	II	1235	1309	1414	1592	1509	1561	1644	1752	1958	1734
$\Delta_i H^\ominus$	III	2393	2657	2833	2990	3260	2962	3243	3402	3556	3829
ലോഹ/ അയോണിക	M	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
ആരങ്ങൾ/pm	M^{2+}	–	–	79	82	82	77	74	70	73	75
	M^{3+}	73	67	64	62	65	65	61	60	–	–
പ്രമാണ											
ഇലക്ട്രോഡ്	M^{2+}/M		1.63	1.18	0.90	1.18	0.44	0.28	0.25	+0.34	0.76
പൊട്ടൻഷ്യൽ $E^\ominus$/V	M^{3+}/M^{2+}	–	–0.37	–0.26	–0.41	+1.57	+0.77	+1.97	–	–	–
സാന്ദ്രത/g cm^{-3}		3.43	4.1	6.07	7.19	7.21	7.8	8.7	8.9	8.9	7.1

ഉദാ : .2

8.2 സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ എന്തുകൊണ്ടാണ് ഉയർന്ന അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നത്.

ഉത്തരം

അവയുടെ ആറ്റങ്ങളിൽ ധാരാളം അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണം വളരെ ശക്തിയേറിയതാണ്. തൽഫലമായി ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ ശക്തിയേറിയ ബന്ധനം ഉണ്ട്. അതിനാൽ അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപി വളരെ ഉയർന്നതാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

82 സ്കാൻഡിയം (Z = 21) മുതൽ സിങ്ക് (Z = 30) വരെയുള്ള ശ്രേണിയിൽ സിങ്കിന്റെ അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപിയാണ് ഏറ്റവും കുറവ് (126 കിലോ ജൂൾ/മോൾ). എന്തുകൊണ്ട്?

8.3.3 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

ഉള്ളിലുള്ള d ഓർബിറ്റലുകളിൽ പൂരണം നടക്കുന്നതോടൊപ്പം ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജും കൂടുന്നതുകൊണ്ട് സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ഓരോ ശ്രേണിയിലും ഇടത്ത് നിന്ന് വലത്തേക്ക് പോകും തോറും അയോണീകരണ എൻഥാൽപി കൂടുന്നു. ഇതിൽ ചില ചെറിയ വ്യതിയാനങ്ങൾ സംഭവിക്കുന്നുണ്ട്. ഒന്നാം നിര മൂലകങ്ങളുടെ ആദ്യ മൂന്ന് അയോണീകരണ എൻഥാൽപികൾ പട്ടിക 8.2 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. പ്രാതിനിധ്യമൂലകങ്ങളുടേതുപോലെ കുത്തനെയുള്ള ഒരു വർധനവ് അല്ല ഇത്തരം മൂലകങ്ങളുടെ തുടർ എൻഥാൽപിക്ക് സംഭവിക്കുന്നത് എന്നാണ് ഈ വിലകൾ സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. ഒരു ശ്രേണിയിൽ, ഒന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി പൊതുവെ കൂടുന്നു എങ്കിലും അടുത്തടുത്ത മൂലകങ്ങളിൽ രണ്ടും മൂന്നും അയോണീകരണ എൻഥാൽപികളിലുണ്ടാകുന്ന വർധനവിന്റെ തോത് വളരെ കൂടുതലാണ്.

$3d$ ലോഹങ്ങളുടെ ആദ്യ അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയിൽ ക്രമരഹിതപ്രവണതകൾ കാണുന്നുണ്ട്. ഒരു ഇലക്ട്രോൺ നീക്കം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ $4s$ഓർബിറ്റലിന്റെയും $3d$ ഓർബിറ്റലിന്റെയും ആപേക്ഷിക ഊർജം മാറുന്നത് കൊണ്ടാണ് ഇങ്ങനെ സംഭവി

ക്കുന്നത്. രാസപരമായി ഇതിന് പ്രാധാന്യമൊന്നുമില്ല. *d* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ അയോണുകൾ ഉണ്ടാക്കുമ്പോൾ *(n-1)d* ഇലക്ട്രോണുകളെക്കാൾ മുൻപേ ns ഇലക്ട്രോണുകളെ നഷ്ടപ്പെടുത്തുന്നതായി നിങ്ങൾ പഠിച്ചിട്ടുണ്ടല്ലോ. *3d* ശ്രേണിയിൽ ഒരു പീരീഡിൽ വലത്തേക്ക് പോകുമ്പോൾ ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ്ജ് (സ്കാൻഡിയം മുതൽ സിങ്ക് വരെ) കൂടുന്നതായി നാം കണ്ടു. എന്നാൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ളിലുള്ള ഷെല്ലിലെ ഓർബിറ്റലിലാണ് ചേർക്കപ്പെടുന്നത് (അതായത് *3d* ഓർബിറ്റൽ). ഈ ഇലക്ട്രോണുകൾ, പുറമെയുള്ള ഷെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോണുകൾ പരസ്പരം തടയുന്നതിനേക്കാൾ കൂടുതലായി *4s* ഇല്ക്ട്രോണുകളെ വർദ്ധിക്കുന്ന ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ്ജിൽ നിന്നും തടയുന്നു. ആയതിനാൽ അറ്റോമിക ആരം നേരിയ തോതിലാണ് കുറയുന്നത്. അതുകൊണ്ട് അയോണീകരണ ഊർജം *3d* ശ്രേണിയിൽ വളരെ കുറഞ്ഞ അളവിലാണ് വർധിക്കുന്നത്. രണ്ടോ അതിലധികമോ ചാർജ്ജുള്ള അയോണുകൾക്ക് *4s* ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇല്ലാത്ത d^n വിന്യാസമാണുള്ളത്. *d* ഓർബിറ്റലുകൾ ദിശകളിൽ വ്യത്യസ്തമായതിനാൽ അവ മറ്റ് ഇലക്ട്രോണിനെ ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ്ജിന്റെ സ്വാധീനത്തിൽ നിന്ന് തടയാത്തതു കൊണ്ട് സഫല ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ്ജ് വർദ്ധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് രണ്ടാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി വർധനയിൽ ഒരു പൊതു പ്രവണത പ്രതീക്ഷിക്കാം. എന്നിരുന്നാലും രണ്ടും മൂന്നും അയോണീകരണ ഊർജ്ജത്തിലുണ്ടാകുന്ന ക്രമമായ വർധനവിന്റെ പ്രവണത Mn^{2+} നും Fe^{3+} നും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. ഈ രണ്ട് മൂലകങ്ങളിലും അയോണുകൾക്ക് d^5 വിന്യാസമാണുള്ളത്. സമാനമായ ഇത്തരം വ്യത്യാസങ്ങൾ തുടർന്നുള്ള ശ്രേണികളിലും കാണാവുന്നതാണ്.

d^n ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിന് അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയിലുണ്ടാക്കുന്ന വ്യതിയാനത്തിനെ ചു വടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രകാരം വ്യാഖ്യാനിക്കാം.

ഓരോ ഇലക്ട്രോണിനും ന്യൂക്ലിയസ്സിലേക്കുള്ള ആകർഷണം, ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണം, വിനിമയോർജ്ജം എന്നിവയാണ് അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ. ഊർജനിലകളുടെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് കാരണം വിനിമയോർജ്ജമാണ്. വിനിമയോർജ്ജം, സമോർജ്ജ ഓർബിറ്റലുകളിലെ സമാന്തര ചക്രണജോഡികളുടെ ആകെ എണ്ണത്തിന് ഏകദേശം ആനുപാതികമായിരിക്കും. ഒന്നിലധികം ഇലക്ട്രോണുകൾ ഒരു കൂട്ടം സമോർജ്ജ ഓർബിറ്റലുകളിൽ ഉൾക്കൊള്ളുന്നത്, ഏറ്റവും താഴ്ന്ന ഊർജ്ജനില പരമാവധി സാധ്യമായ ഒറ്റ ഇലക്ട്രോൺ ഓർബിറ്റലുകൾക്കും സമാന്തര ചക്രണത്തിനും അനുസൃതമായിരിക്കും (ഹണ്ട് നിയമം). വിനിമയോർജ്ജ നഷ്ടം സ്ഥിരത വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നു. സ്ഥിരത വർധിക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് അയോണീകരണം കൂടുതൽ പ്രയാസമുള്ളതായി മാറുന്നു. d^6 വിന്യാസത്തിന് വിനിമയോർജ്ജ നഷ്ടം ഇല്ല. Mn^{+} ന് $3d^5 4s^1$ വിന്യാസവും Cr^{+} ന് d^5 വിന്യാസവുമാണുള്ളത്. ആയതിനാൽ Mn^{+} ന്റെ അയോണീകരണ എൻഥാൽപി Cr^{+} ന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. അതുപോലെ തന്നെ Fe^{2+} ന് d^6 വിന്യാസവും Mn^{2+} ന് $3d^5$ വിന്യാസവുമാണുള്ളത്. അതിനാൽ Fe^{2+} ന്റെ അയോണീകരണ എൻഥാൽപി Mn^{2+} നേക്കാൾ കുറവാണ്. മറ്റൊരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ *Fe* യുടെ മൂന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി *Mn* ന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. ഈ ലോഹങ്ങളുടെ ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +2 ആണ്. വാതക ആറ്റങ്ങളിൽ നിന്ന് M^{2+} അയോണുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനായി അറ്റോമീകരണ എൻഥാൽപിയെ കൂടാതെ ഒന്നും രണ്ടും അയോണികരണ എൻഥാൽപി ചേർന്ന ഊർജം ഓരോ മൂലകത്തിനും ആവശ്യമാണ്. *Cr, Cu* പോലെയുള്ള ആറ്റങ്ങളുടെ M^{+} അയോണുകൾക്ക് d^5 അല്ലെങ്കിൽ d^{10} ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണുള്ളത്. അത്തരം അവസ്ഥയിൽ നിന്ന് M^{2+} ഉണ്ടാകുന്നതിന് ഉയർന്ന ഊർജം ആവശ്യമായതിനാൽ ഇവയിൽ രണ്ടാമത്തെ അയോണീകരണ എൻഥാൽപിക്കാണ് കൂടുതൽ പ്രാമുഖ്യം. Zn^{+} ൽ നിന്ന് ഒരു ഇലക്ട്രോണിനെ പുറത്താക്കുമ്പോൾ സ്ഥിരതയുള്ള വിന്യാസം ലഭിക്കുന്നു എന്നതിനാൽ *Zn* ന്റെ രണ്ടാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി വില താരതമ്യേന കുറവാണ്. മൂന്നാം അയോണീകരണ ഊർജത്തെ *4s* ഓർബിറ്റൽ ഘടകം അത്ര സങ്കീർണമാക്കുന്നില്ല. d^5, d^{10} ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ, പൊതുവെയുള്ള പ്രവണതയിൽ നിന്ന് ഇലക്ട്രോണുകളെ പുറത്താക്കാൻ ബുദ്ധിമുട്ടുണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. പൊതുവെ മൂന്നാം അയോ

ണീകരണ എൻഥാൽപി വളരെ ഉയർന്നതാണ്. Mn^{2+} ൽ നിന്നും Fe^{2+} ലേക്ക് വരുമ്പോൾ മൂല്യത്തിൽ ശ്രദ്ധേയമായ ഒരു കുറവ് കാണാവുന്നതാണ്. അതുപോലെ തന്നെ കോപ്പർ, നിക്കൽ, സിങ്ക് എന്നിവയുടെ ഉയർന്ന വിലകൾ ഇവയ്ക്ക് രണ്ടിന് മുകളിലുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥ ലഭിക്കുന്നതിനുള്ള പ്രയാസത്തെയും കാണിക്കുന്നു.

അയോണീകരണ എൻഥാൽപ്പികൾ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ ആപേക്ഷിക സ്ഥിരതയെക്കുറിച്ചുള്ള ചില സൂചനകൾ നൽകുന്നുവെങ്കിലും ഇത് വളരെ സങ്കീർണവും എളുപ്പത്തിൽ സാമാന്യവൽക്കരിക്കാൻ കഴിയുന്നതുമല്ല.

8.3.4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ

സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഒരു ശ്രദ്ധേയമായ സവിശേഷത അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളിൽ അവ കാണിക്കുന്ന വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളാണ്. ആദ്യശ്രേണി സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ സാധാരണ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പട്ടിക 8.3 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8.3: ഒന്നാംനിര സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ (ഏറ്റവും സാധാരണമായവ കൂടുതൽ വ്യക്തതയോടെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	**+2**	**+2**	**+2**	**+2**	+1	**+2**
+3	+3	+3	**+3**	+3	**+3**	**+3**	+3	**+2**	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5					
			+6	+6	+6				
				+7					

ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന മൂലകങ്ങൾ ശ്രേണിയുടെ ഏകദേശം മധ്യത്തിലായി വരുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് മാംഗനീസ് +2 മുതൽ +7 വരെയുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നു. ശ്രേണിയിലെ ആദ്യവും അവസാനവുമുള്ള മൂലകങ്ങൾ കുറഞ്ഞ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നതിന് കാരണം അവയിലെ പങ്കുവയ്ക്കാനോ കൊടുക്കുവാനോ ഉള്ള വളരെ കുറഞ്ഞ എണ്ണം ഇലക്ട്രോണുകളോ *(Sc, Ti)* അല്ലെങ്കിൽ വളരെ കൂടുതൽ എണ്ണം ബാഹ്യതമ *d* ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യമോ (അതായത് പങ്കുവയ്ക്കാൻ പറ്റുന്ന ഓർബിറ്റലുകളുടെ കുറവ്) ആണ് *(Cu, Zn)*. അപ്രകാരം ശ്രേണിയിലെ ആദ്യ മൂലകങ്ങളിൽ *Sc (II)* നിലനിൽക്കാത്തതും *Ti (IV)* അയോൺ, *Ti (III)*, *Ti (II)* എന്നിവയെക്കാൾ സ്ഥിരവുമാണ്. ശ്രേണിയുടെ അവസാനഭാഗത്തുള്ള *Zn* ന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ (*d* ഇലക്ട്രോണുകൾ പങ്കെടുക്കാത്തത് കൊണ്ട്) +2 മാത്രം ആണ്. മാംഗനീസ് വരെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ സ്ഥിരതയുള്ള ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ അവയുടെ *s* ഇലക്ട്രോണുകളുടെയും *d* ഇലക്ട്രോണുകളുടെയും എണ്ണത്തിന്റെ തുകയ്ക്ക് ആനുപാതികമാണ് ($Ti^{IV}O_2$, $V^{V}O_2^{-}$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^{-}$). അതിന് ശേഷമുള്ളവയുടെ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ വളരെ അസ്ഥിരമാണ്. തുടർന്നുവരുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നത് ഇത്തരം ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ താരതമ്യേന അസ്ഥിരമാണെന്നുള്ളതാണ്. ഉദാഹരണമായി $Fe^{II,III}$, $Co^{II,III}$, Ni^{II}, $Cu^{I,II}$, Zn^{II}. എന്നിവ തുടർന്ന് വരുന്ന മൂലകങ്ങൾ കാണിക്കുന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളാണ്.

സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ സവിശേഷഗുണമായ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്ക് കാരണം അവയുടെ പൂർണമല്ലാത്ത *d*- ഓർബിറ്റലുകളാണ്. മറ്റ് മൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥാവ്യത്യാസങ്ങളിൽ നിന്ന് വിഭിന്നമായി സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ ഒരു യൂണിറ്റിന്റെ വ്യത്യാസത്തിൽ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നു. പ്രാതിനിധ്യ മൂലകങ്ങൾക്ക് ഈ വ്യത്യാസം സാധാരണായി രണ്ട് യൂണിറ്റ് ആണ്. *d*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ (4 മുതൽ 10 വരെയുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളിൽ) ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ രസകരമായ ഒരു വസ്തുത ശ്രദ്ധയിൽപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. അലസജോഡി പ്രഭാവം മൂലം *(inert pair effect)* *p* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളിൽ ഭാരം കൂടിയവ താഴ്ന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണി

ക്കുമ്പോൾ, *d* ബ്ലോക്കിലെ മൂലകങ്ങളുടെ കാര്യം നേരെ വിപരീതമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് ആറാം ഗ്രൂപ്പിൽ *Mo (VI), W (VI)* എന്നിവ *Cr (VI)* നേക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരത ഉള്ളതായി കാണപ്പെടുന്നു. അതുകൊണ്ട് ആസിഡിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഡൈക്രോമേറ്റിലെ *Cr (VI)* ഒരു ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. എന്നാൽ MoO_3യും WO_3യും അങ്ങനെയല്ല.

സിഗ്മ ബന്ധനത്തിനോടൊപ്പം പൈ സ്വീകാരി സ്വഭാവവും കാണിക്കുന്ന ലീഗാൻഡുകളുള്ള സങ്കുല സംയുക്തങ്ങളിൽ സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ കുറഞ്ഞ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ കാണാറുണ്ട്. ഉദാഹരണത്തിന് $Ni(CO)_4$ൽ നിക്കലിന്റെയും $Fe(CO)_5$ൽ അയണിന്റെയും ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പൂജ്യം ആണ്.

ഉദാ : 8.3

വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കാത്ത ഒരു സംക്രമണമൂലകത്തിന്റെ പേരെഴുതുക.

ഉത്തരം

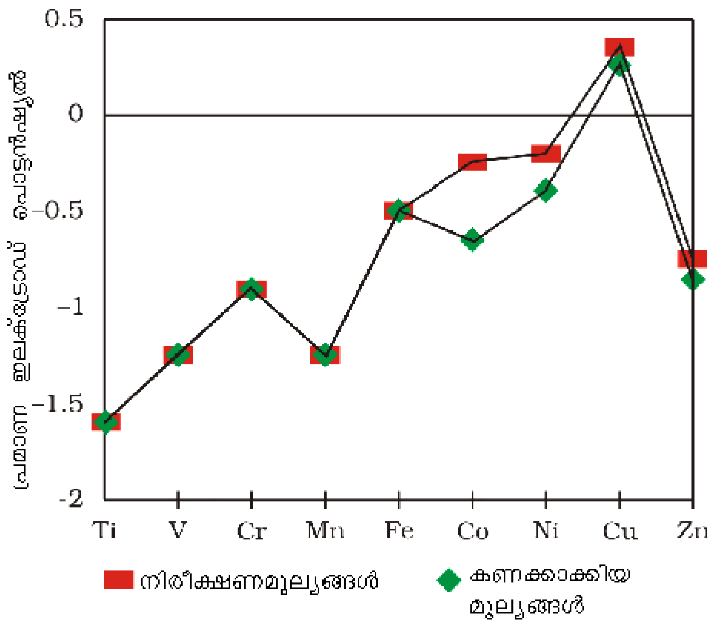
സ്കാൻഡിയം (Z=21) വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നില്ല.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.3 3d ശ്രേണിയിലെ ഏത് സംക്രമണമൂലകമാണ് കൂടുതൽ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നത്? എന്തുകൊണ്ട്?

8.3.5 M^{2+}/M പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകളുടെ പ്രവണതകൾ

ഖര ലോഹ ആറ്റങ്ങൾ ജലീയ ലായനിയിൽ M^{2+} അയോണുകളായി മാറ്റപ്പെടുന്നതുമായി ബന്ധപ്പെട്ട താപരാസ സ്വഭാവവിശേഷങ്ങളും അവരുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകളും പട്ടിക 8.4 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. $E^⊖$ യുടെ നിരീക്ഷണമൂല്യവും, പട്ടിക 8.4 ലെ വസ്തുതകൾ ഉപയോഗിച്ച് കണക്കാക്കിയതുമായ വിലകളും ചിത്രം 8.4 ൽ താരതമ്യപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 8.4: *Ti* മുതൽ *Zn* വരെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകളുടെ ($M^{2+} \rightarrow M^{0}$) നിരീക്ഷണ ഫലമായി ലഭിച്ചതും കണക്കാക്കിയതുമായ മൂല്യങ്ങൾ

ആസിഡുകളിൽ നിന്ന് ഹൈഡ്രജനെ മോചിപ്പിക്കാൻ കോപ്പറിന് കഴിയാത്തതിന് കാരണം അതിന്റെ അതുല്യ സ്വഭാവമായ പോസിറ്റീവ് $E^⊖$ വിലയാണ്. നിരോക്സീകരണത്തിന് വിധേയമാകുന്ന ഓക്സീകാരി ആസിഡുകൾക്ക് (നൈട്രിക് ആസിഡ്, ചൂടുള്ള ഗാഢസൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ്) മാത്രമാണ് കോപ്പറുമായി പ്രവർത്തനമുള്ളത്. $Cu_{(s)}$നെ $Cu^{2+}_{(aq)}$ആക്കി മാറ്റുന്നതിനുള്ള ഉയർന്ന ഊർജം ജലയോജനം (ഹൈഡ്രേഷൻ) എൻഥാൽപി മൂലം സമീകരിക്കപ്പെടുന്നില്ല. ഒന്നും രണ്ടും അയോണീകരണ എൻഥാൽപികളുടെ തുകയിലുണ്ടാകുന്ന വർധനവ് മൂലമാണ് കുറഞ്ഞ നെഗറ്റീവ് വിലകൾ ഒരു ശ്രേണിയിൽ വരുന്നത്. മാംഗനീസ്, നിക്കൽ, സിങ്ക് എന്നിവയുടെ $E^⊖$ വിലകൾ പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിനേക്കാൾ കൂടുതൽ നെഗറ്റീവ് ആയിരിക്കുന്നത് ശ്രദ്ധേയമാണ്.

രണ്ട് അയോണുകൾക്കും d^4 വിന്യാസമാണെങ്കിലും Cr^{2+} നിരോക്സീകാരിയും Mn^{3+} ഓക്സീകാരിയുമായിരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

ഉദാ : 8.4

ഉത്തരം

d^4 വിന്യാസത്തിൽ നിന്നും d^3 യിലേക്ക് മാറുന്നത് കൊണ്ടാണ് Cr^{2+} നിരോക്സീകാരി ആയിരിക്കുന്നത്. d^3 യ്ക്ക് അർധപൂരിത t_{2g} നിലയാണുള്ളത്. (യൂണിറ്റ് 9 കാണുക). എന്നാൽ Mn^{3+}, Mn^{2+} ആയിമാറുമ്പോൾ അതിന് ഉയർന്ന സ്ഥിരതയുള്ള അർധ പൂരിത d^5 വിന്യാസം ലഭിക്കുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.4 കോപ്പറിന്റെ $E^0_{(M^{2+}/M)}$ വില പോസിറ്റീവ് (+0.34V) ആണ്. ഇതിനുള്ള സാധ്യമായ കാരണം എന്തായിരിക്കും?

സൂചന: കോപ്പറിന്റെ ഉയർന്ന $\Delta_a H^0$ വിലയും താഴ്ന്ന $\Delta_{hyd} H^0$ വിലയും പരിഗണിക്കുക.

പട്ടിക 8.4: ഒന്നാംനിര സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ താപരാസ ദത്തങ്ങളും (thermo chemical data) (കിലോ ജൂൾ/മോൾ) M^{II} വിൽ നിന്നും M ലേക്കുള്ള നിരോക്സീകരണത്തിന്റെ പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകളും

മൂലകം (M)	$\Delta_a H^\theta$ (M)	$\Delta_i H_1^\theta$	$\Delta_i H_2^\theta$	$\Delta_{hyd} H^\theta (M^{2+})$	E^θ/V
Ti	469	661	1310	-1866	-1.63
V	515	648	1370	-1895	-1.18
Cr	398	653	1590	-1925	-0.90
Mn	279	716	1510	-1862	-1.18
Fe	418	762	1560	-1998	-0.44
Co	427	757	1640	-2079	-0.28
Ni	431	736	1750	-2121	-0.25
Cu	339	745	1960	-2121	0.34
Zn	130	908	1730	-2059	-0.76

Mn^{2+} ലെ പകുതി നിറഞ്ഞ d ഉപഷെല്ലും Zn^{2+} ന്റെ പൂർണമായി നിറഞ്ഞ d ഉപഷെല്ലും മൂലമുള്ള സ്ഥിരത അവയുടെ E^0 വിലയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ Ni ന്റെ E^0 വില അതിന്റെ ഉയർന്ന നെഗറ്റീവ് $\Delta_{hyd} H^0$ യുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

8.3.6 M^{3+}/M^{2+} പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകളുടെ പ്രവണതകൾ

$E^0_{M^{3+}/M^{2+}}$ വിലകൾ (പട്ടിക 8.2) പരിശോധിച്ചാൽ വ്യത്യസ്തങ്ങളായ പ്രവണതകൾ ദർശിക്കാവുന്നതാണ്. Sc ന്റെ കുറഞ്ഞ വില അലസവാതകത്തിന്റെ വിന്യാസമുള്ള Sc^{3+} ന്റെ സ്ഥിരതയെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. സ്ഥിരതയുള്ള d^{10} വിന്യാസമുള്ള Zn^{2+} ൽ നിന്ന് ഇലക്ട്രോണുകളെ നീക്കംചെയ്യേണ്ടുന്നതുകൊണ്ടാണ് Zn ന് ഉയർന്ന വില വരുന്നത്. Mn ന്റെ താരതമ്യേന കൂടിയ വിലയ്ക്ക് കാരണം $Mn^{2+}(d^5)$ ന്റെ ഭാഗിക സ്ഥിരതയാണ്. എന്നാൽ Fe ന്റെ താരതമ്യേന കുറഞ്ഞ വില സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. Fe^{3+} (d^5) ന്റെ ഉയർന്ന സ്ഥിരതയെയാണ്. V യുടെ കുറഞ്ഞ വിലക്ക് കാരണം V^{2+}-ന്റെ അർധപൂരിത t_{2g} നിലയാണ്. (യൂണിറ്റ് 9).

8.3.7 ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരതയിലുള്ള പ്രവണതകൾ

$3d$ ശ്രേണി സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ സ്ഥിരതയുള്ള ഹാലൈഡുകളുടെ പട്ടിക 8.5 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ സ്വീകരിച്ചിരിക്കുന്ന സംയുക്തങ്ങൾ TiX_4 (ടെട്രാഹാലൈഡുകൾ) VF_5, CrF_6 എന്നിവയാണ്. Mn ന്റെ +7 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ സാധാരണ ഹാലൈഡുകളിൽ കാണപ്പെടുന്നില്ല. എങ്കിലും MnO_3F ൽ Mn +7 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നു. FeX_3, CoF_3 എന്നിവ ഒഴികെ മാംഗനീസിനു

ശേഷമുള്ള മറ്റ് സംക്രമണലോഹങ്ങൾ ട്രൈഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നില്ല. ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പൂർത്തീകരിക്കാനുള്ള ഫ്ളൂറിന്റെ കഴിവിന് കാരണം CoF_3 യിലുള്ളതുപോലെയുള്ള ഉയർന്ന ജാലിക (ലാറ്റിസ്) ഊർജമോ സഹസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലുള്ളതുപോലെയുള്ള (ഉദാ: VF_5 ,CrF_6) ഉയർന്ന ബന്ധന ഊർജമോ ആണ്. VF_5 ൽ മാത്രമാണ് V യ്ക്ക് +5 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ ഉള്ളത്. മറ്റ് ഹാലൈഡുകൾ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമായി ഓക്സോ ഹാലൈഡുകളായി (VOX_3) മാറുന്നു. താഴ്ന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള അവയുടെ അസ്ഥിരതയാണ് ഫ്ളൂറൈഡുകളുടെ മറ്റൊരു പ്രത്യേകത. ഉദാഹരണം VX_2 $(X = Cl, Br, I)$. ഇതു തന്നെയാണ് CuX ലും കാണുന്നത്.

പട്ടിക 8.5: *3d* ലോഹഹാലൈഡുകളുടെ തന്മാത്രാവാക്യങ്ങൾ

ഓക്സീകരണ സംഖ്യ									
+6			CrF_6						
+5		VF_5	CrF_5						
+4	TiX_4	VX^{I}_4	CrX_4	MnF_4					
+3	TiX_3	VX_3	CrX_3	MnF_3	FeX^{I}_3	CoF_3			
+2	TiX_2^{III}	VX_2	CrX_2	MnX_2	FeX_2	CoX_2	NiX_2	CuX_2^{II}	ZnX_2
+1								CuX^{III}	

സൂചന: X = F → I; X^{I} = F → Br; X^{II} = F, Cl; X^{III} = Cl → I

അയൊഡൈഡ് ഒഴികെയുള്ള മറ്റെല്ലാ Cu^{2+} ഹാലൈഡുകളും ഇവിടെ കാണപ്പെടുന്നുണ്ട്. ഇതിൽ Cu^{2+} , അയൊഡൈഡിനെ ഓക്സീകരിച്ച് അയഡിൻ ആക്കുന്നു.

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_{2(s)} + I_2$$

അനവധി കോപ്പർ (I) സംയുക്തങ്ങൾ ജലീയലായനികളിൽ അസ്ഥിരങ്ങളും അസമാനുപാതനത്തിന് വിധേയമാവുന്നവയുമാണ്.

$$2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$Cu^+(aq)$ നേക്കാൾ $Cu^{2+}(aq)$ ന്റെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് കാരണം Cu^{2+} (aq) ന്റെ കൂടിയ നെഗറ്റീവ് $\Delta_{hyd}H^0$ ആണ്. ഇത് കോപ്പറിന്റെ രണ്ടാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി കൊണ്ട് പരിഹരിക്കുന്നതിനാവശ്യമായതിനേക്കാൾ കൂടുതൽ ആണ്.

ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയെ സ്ഥിരതയുള്ളതാക്കാനുള്ള ഓക്സിജന്റെ കഴിവ് ഓക്സൈഡുകളിൽ പ്രകടമാണ്. ഓക്സൈഡുകളിലെ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ (പട്ടിക 8.6) അവയുടെ ഗ്രൂപ്പ് നമ്പറുമായി ചേർന്ന് പോകുന്നു. Sc_2O_3 മുതൽ Mn_2O_7 വരെയുള്ള ഓക്സൈഡുകളിൽ ഇത് വ്യക്തമാണ്. ഗ്രൂപ്പ് 7 ന് ശേഷം Fe_2O_3 ക്ക് മുകളിലായി ഒരു ഉയർന്ന ഓക്സൈഡും അറിയപ്പെടുന്നില്ല. ക്ഷാരസാന്നിധ്യത്തിൽ ഫെറേറ്റുകൾ $(Fe(VI)O_4)^{2-}$ ഉണ്ടാകുന്നുണ്ടെങ്കിലും അവ ഉടനെ വിഘടിച്ച് Fe_2O_3 ഉം O_2 ഉം ആയി മാറുന്നു. ഓക്സൈഡുകൾക്ക് പുറമെ V^V നെ VO_2^+, V^{IV} നെ VO^{2+} , Ti^{IV} നെ TiO^{2+} എന്നീ ഓക്സോ കാറ്റയോണുകളാക്കിയും ഓക്സിജൻ സ്ഥിരത നൽകുന്നു. ഈ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്ക് സ്ഥിരത നൽകാനുള്ള കഴിവ് ഫ്ളൂറിനേക്കാൾ കൂടുതൽ ഓക്സിജനാണുള്ളത്. അതുകൊണ്ട് തന്നെ മാംഗനീസിന്റെ ഉയർന്ന ഫ്ളൂറൈഡ് MnF_4 ആയിരിക്കുമ്പോൾ ഉയർന്ന ഓക്സൈഡ് Mn_2O_7 ആണ്. ലോഹങ്ങളുമായി ബഹുബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കാനുള്ള ഓക്സിജന്റെ കഴിവാണ് അതിന്റെ അപ്രമാദിത്വത്തിന് കാരണം. സഹസംയോജക ഓക്സൈഡായ Mn_2O_7 ൽ ഒരു Mn O Mn ബ്രിഡ്ജ് ഉൾപ്പെടെ ഓരോ മാംഗനീസ് ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും ചതുർക സ്ഥാന

ങ്ങളിൽ ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾ കാണപ്പെടുന്നു. V^{V}, Cr^{VI}, Mn^{V}, Mn^{VI}, Mn^{VII}. എന്നിവ $[MO_4]^{n-}$ എന്ന ചതുർകം ഉണ്ടാക്കുന്നു.

പട്ടിക 8.6: *3d* ലോഹ ഓക്സൈഡുകൾ

ഓക്സീകരണ സംഖ്യ	ഗ്രൂപ്പുകൾ 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
+7					Mn_2O_7					
+6				CrO_3						
+5			V_2O_5							
+4		TiO_2	V_2O_4	CrO_2	MnO_2					
+3	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3				
					Mn_3O_4*	Fe_3O_4*	Co_3O_4*			
+2		TiO	VO	(CrO)	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
+1									Cu_2O	

* മിശ്രിതഓക്സൈഡുകൾ

ഉദാ : 8.5

$VO_2^+ < Cr_2O_7^{2-} < MnO_4^-$ എന്ന ശ്രേണിയിലെ കൂടിവരുന്ന ഓക്സീകരണശേഷി യുടെ ആരോഹണക്രമത്തെ നിങ്ങൾ എങ്ങനെ സാധൂകരിക്കും?

ഉത്തരം

ഇവ നിരോക്സീകരിച്ചുണ്ടാകുന്ന ഉല്പന്നങ്ങളുടെ ഉയർന്ന സ്ഥിരത മൂലമാണ് ഈ ശ്രേണിയിലെ ഓക്സീകരണശേഷി ഇങ്ങനെ കാണപ്പെടുന്നത്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.5 ഒന്നാം ശ്രേണി സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഒന്നും രണ്ടും അയോണീകരണ എൻഥാൽപി യിലുള്ള ക്രമരഹിത വ്യതിയാനങ്ങളെ നിങ്ങൾ എങ്ങനെ സാധൂകരിക്കും?

8.3.8 ക്രിയാശീലതയും E^0 വിലകളും

സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ അവയുടെ ക്രിയാശീലതയിൽ വളരെയേറെ വ്യത്യസ്തത പുലർത്തുന്നു. മിക്കവാറുമുള്ളവ മിനറൽ ആസിഡുകളിൽ ലയിക്കാനുള്ള തരത്തിൽ ഇലക്ട്രോപോസിറ്റീവാണ്. എന്നാൽ ചില മൂലകങ്ങൾ അലസസ്വഭാവവും കാണിക്കുന്നവയാണ്.

ഹൈഡ്രജൻ അയോണുകൾ പോലെയുള്ള ഓക്സീകാരികളുമായുള്ള പ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗത ചില സമയങ്ങളിൽ കുറവാണെങ്കിൽ പോലും സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഒന്നാം നിര മൂലകങ്ങളിൽ കോപ്പറൊഴികെയുള്ളവ വളരെ ക്രിയാശീലമുള്ളവയും 1M H^+ നാൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നവയുമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് ടൈറ്റാനിയവും വനേഡിയവും അന്തരീക്ഷ ഊഷ്മാവിൽ ഓക്സീകാരി അല്ലാത്ത നേർപ്പിച്ച ആസിഡുകളോട് നിഷ്ക്രിയത്വം കാണിക്കുന്നു. M^{2+}/M ന്റെ E^θ വിലകൾ (പട്ടിക 8.2) ശ്രേണികളിൽ ദ്വിസംയോജക കാറ്റയോണുകൾ ഉണ്ടാക്കാനുള്ള പ്രവണത കുറയുന്നതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. കുറഞ്ഞ നെഗറ്റീവ് E^θ വിലകളോടുള്ള ഈ പ്രവണത ഒന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയുടെയും രണ്ടാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയുടെയും തുക കൂടുന്നതുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. *Mn, Ni, Zn* തുടങ്ങിയവയുടെ E^θ വിലകൾ പൊതുപ്രവണത അനുസരിച്ച് പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിനേക്കാൾ കൂടുതൽ നെഗറ്റീവ് ആണെന്നുള്ള കാര്യം വളരെ രസകരമാണ്. Mn^{2+}ൽ പകുതി നിറഞ്ഞ *d* ഉപഷെല്ലിന്റെ (d^5) യും Zn^{2+} ൽ പൂർണമായും നിറഞ്ഞ *d* ഉപഷെല്ലിന്റെയും (d^{10}) സ്ഥിരത അവയുടെ E^0 വിലയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ നിക്കലിന്റെ E^0 വില അതിന്റെ ഉയർന്ന നെഗറ്റീവ് ഹൈഡ്രേഷൻ എൻഥാൽപിയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

M^{3+}/M^{2+} റിഡോക്സ് ജോഡികളുടെ E^0 വിലകൾ (പട്ടിക 8.2) കാണിക്കുന്നത് Mn^{3+} ഉം Co^{3+} ഉം ജലീയ ലായനികളിൽ ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരികളാണ് എന്നാണ്. Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+} എന്നിവ ശക്തിയേറിയ നിരോക്സീകാരികളാണ്. അവ നേർപ്പിച്ച അമ്ലത്തിൽ നിന്നും ഹൈഡ്രജനെ സ്വതന്ത്രമാക്കുന്നു.

ഉദാ : $2\,Cr^{2+}(aq) + 2\,H^{+}(aq) \rightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + H_2(g)$

ഉദാ : 8.6

ഒന്നാം നിര സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ E^0 വിലകൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

E^0	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
(M^{2+}/M)	–1.18	– 0.91	–1.18	– 0.44	– 0.28	– 0.25	+0.34

ഈ വിലകളുടെ ക്രമരാഹിത്യം വിശദീകരിക്കുക.

ഉത്തരം

അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയുടെ ക്രമരാഹിത്യവും $(\Delta_i H_1 + \Delta_i H_2)$ മാംഗനീസിന്റെയും വനേഡിയത്തിന്റെയും കുറഞ്ഞ ഉത്പതന എൻഥാൽപിയുമാണ് ഇതിന് കാരണം.

ഉദാ : 8.7

Mn^{3+}/Mn^{2+} ജോഡിയുടെ E^0 വില Cr^{3+}/Cr^{2+} നേയും Fe^{3+}/Fe^{2+} നേയുംകാൾ കൂടുതൽ പോസിറ്റീവ് ആകാനുള്ള കാരണം എന്ത്? വിശദീകരിക്കുക.

ഉത്തരം

Mn ന് (d^5 ൽ നിന്നും d^4 വിന്യാസത്തിലേക്ക് മാറാനാവശ്യമായ) വളരെ കൂടിയ മൂന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ആണ് ഇതിന് പ്രധാന കാരണം. മാംഗനീസിന്റെ +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്ക് പ്രാധാന്യം കുറയാനും കാരണം ഇതു തന്നെയാണ്.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.6 ഒരു ലോഹത്തിന്റെ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ അതിന്റെ ഓക്സൈഡിലോ ഫ്ളൂറൈഡിലോ മാത്രം പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

8.7 Cr^{2+} ആണോ Fe^{2+} ആണോ കൂടുതൽ ശക്തിയേറിയ നിരോക്സീകാരി? എന്തുകൊണ്ട്?

8.3.9 കാന്തിക സ്വഭാവം

ഒരു കാന്തിക മണ്ഡലത്തിൽ പദാർഥങ്ങൾ പ്രധാനമായി രണ്ട് തരം കാന്തികസ്വഭാവങ്ങൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു : പ്രതികാന്തികവും അനുകാന്തികവും (diamagnetic and paramagnetic, യൂണിറ്റ് 1). പ്രതികാന്തിക വസ്തുക്കൾ പ്രയോഗമണ്ഡലത്തിൽ വികർഷിക്കപ്പെടുമ്പോൾ അനുകാന്തികവസ്തുക്കൾ ആകർഷിക്കപ്പെടുന്നു. വളരെ ശക്തമായി ആകർഷിക്കപ്പെടുന്ന വസ്തുക്കളെ ഫെറോമാഗ്നറ്റിക് എന്നു വിളിക്കുന്നു. യഥാർഥത്തിൽ ഫെറോ മാഗ്നറ്റിസം അനുകാന്തികത്തിന്റെ ഒരു പാരമ്യരൂപമാണ്. മിക്കവാറുമുള്ള സംക്രമണമൂലക അയോണുകൾ അനുകാന്തികങ്ങളാണ്.

ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ് അനുകാന്തികത്തിന് കാരണം. അത്തരത്തിലുള്ള ഓരോ ഇലക്ട്രോണിനും സ്പിൻകോണീയ ആക്കവും, ഓർബിറ്റൽ കോണീയ ആക്കവും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഒന്നാം ശ്രേണി സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ സംയുക്തങ്ങൾക്ക് ഓർബിറ്റൽ കോണീയആക്കം ഫലപ്രദമായി ഇല്ലാതാകുന്നതിനാൽ അതിന്റെ യാതൊരു പ്രഭാവവും കാണപ്പെടുന്നില്ല. ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണമാണ് ഇവയുടെ കാന്തികആഘൂർണം നിർണയിക്കുന്നത്. അത് കേവല ചക്രണ സൂത്രവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് കണക്കാക്കാവുന്നതാണ്. അതായത്, $\mu = \sqrt{n(n+2)}$.

n- ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണവും μ ബോർ മാഗ്നറ്റോൺ യൂണിറ്റിലുള്ള കാന്തിക ആഘൂർണവുമാണ്. ഒരു ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണിന്റെ ആഘൂർണം 1.73 ബോർമാഗ്നറ്റോൺ *(BM)* ആണ്.

അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് കാന്തിക ആഘൂർണം കൂടുന്നു. അത്തരത്തിൽ ഒരാറ്റത്തിന്റെ/ തന്മാത്രയുടെ/ അയോണിന്റെ കാന്തിക

ആഘൂർണം അതിലെ ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തെക്കുറിച്ച് വ്യക്തമായ ഒരു സൂചന നൽകുന്നു. ഒന്നാം നിര സംക്രമണ മൂലകഅയോണുകളുടെ കേവല ചക്രണ സൂത്രവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് കണക്കാക്കിയതും പരീക്ഷണങ്ങളിൽ കണ്ടെത്തിയതുമായ കാന്തിക ആഘൂർണങ്ങളുടെ ഒരു പട്ടിക 8.7 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. പരീക്ഷണഫലമായി ലഭിച്ച വിലകൾ പ്രധാനമായും ലായനിയിലെയോ ഖരാവസ്ഥയിലെയോ ജലസംയോജിത അയോണുകളെ ഉദ്ദേശിച്ചുള്ളവയാണ്.

പട്ടിക 8.7: കണക്കാക്കിയതും നിരീക്ഷണഫലമായി ലഭ്യമായതുമായ കാന്തിക ആഘൂർണം (BM)

അയോൺ	ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം	അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ	കാന്തിക ആഘൂർണം	
			കണക്കാക്കിയത്	നിരീക്ഷിച്ചത്
Sc^{3+}	$3d^0$	0	0	0
Ti^{3+}	$3d^1$	1	1.73	1.75
Ti^{2+}	$3d^2$	2	2.84	2.76
V^{2+}	$3d^3$	3	3.87	3.86
Cr^{2+}	$3d^4$	4	4.90	4.80
Mn^{2+}	$3d^5$	5	5.92	5.96
Fe^{2+}	$3d^6$	4	4.90	5.3 5.5
Co^{2+}	$3d^7$	3	3.87	4.4 5.2
Ni^{2+}	$3d^8$	2	2.84	2.9 3. 4
Cu^{2+}	$3d^9$	1	1.73	1.8 2.2
Zn^{2+}	$3d^{10}$	0	0	

ഉദാ : 8.8

അറ്റോമികനമ്പർ 25 ഉള്ള ഒരു ദ്വിസംയോജക അയോണിന്റെ ജലീയലായനിയിലുള്ള കാന്തിക ആഘൂർണം കണ്ടുപിടിക്കുക.

ഉത്തരം

അറ്റോമികനമ്പർ 25 ഉള്ള ഒരു ദ്വിസംയോജക അയോണിന് ജലീയ ലായനിയിൽ d^5 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമായിരിക്കും. (അഞ്ച് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ) അതിന്റെ കാന്തിക ആഘൂർണം $\mu = \sqrt{5(5+2)} = 5.92\,\text{BM}$

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.8 $M^{2+}_{(aq)}$ അയോണിന്റെ (Z = 27) കേവല ചക്രണ കാന്തിക ആഘൂർണം കണക്കാക്കുക.

8.3.10 നിറമുള്ള അയോണുകളുടെ രൂപീകരണം

താഴ്ന്ന ഊർജനിലയിലെ *d* ഓർബിറ്റലിൽ നിന്ന് ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ഉയർന്ന ഊർജനിലയിലുള്ള ഓർബിറ്റലിലേക്ക് ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിനാവശ്യമായ ഊർജം ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന പ്രകാശോർജത്തിന്റെ ആവൃത്തിക്ക് ആനുപാതികമായിരിക്കും (യൂണിറ്റ് 9). ഈ ആവൃത്തി സാധാരണയായി ദൃശ്യപ്രകാശ മേഖലയിൽ ആയിരിക്കും. ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ പൂരക നിറത്തിലായിരിക്കും അവ കാണപ്പെടുക. ലിഗാൻഡിന്റെ സ്വഭാവമാണ് ആഗി

ചിത്രം 8.5: ചില ഒന്നാംനിര സംക്രമണലോഹങ്ങളുടെ ജലീയ ലായനിയിലെ നിറങ്ങൾ. ഇടത്ത് നിന്നും വലത്തോട്ട് V^{4+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Cu^{2+}.

രണം ചെയ്യേണ്ട പ്രകാശത്തിന്റെ ആവൃത്തി നിർണയിക്കുന്നത്. ജലതന്മാത്രകൾ ലിഗാൻഡുകളായി വരുന്ന ജലീയ ലായനികളിൽ അയോണുകൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന നിറങ്ങൾ പട്ടിക 8.8 നൽകിയിരിക്കുന്നു. *d* -ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ പല നിറമുള്ള ലായനികൾ ചിത്രം 8.5 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8.8: ചില ഒന്നാംനിര സംക്രമണ ലോഹ അയോണുകളുടെ (ജലീയ) നിറങ്ങൾ

വിന്യാസങ്ങൾ	ഉദാഹരണം	നിറം
$3d^0$	Sc^{3+}	നിറമില്ല
$3d^0$	Ti^{4+}	നിറമില്ല
$3d^1$	Ti^{3+}	പർപ്പിൾ
$3d^1$	V^{4+}	നീല
$3d^2$	V^{3+}	പച്ച
$3d^3$	V^{2+}	വയലറ്റ്
$3d^3$	Cr^{3+}	വയലറ്റ്
$3d^4$	Mn^{3+}	വയലറ്റ്
$3d^4$	Cr^{2+}	നീല
$3d^5$	Mn^{2+}	പിങ്ക്
$3d^5$	Fe^{3+}	മഞ്ഞ
$3d^6$	Fe^{2+}	പച്ച
$3d^6$	Co^{3+}	നീല
$3d^7$	Co^{2+}	പിങ്ക്
$3d^8$	Ni^{2+}	പച്ച
$3d^9$	Cu^{2+}	നീല
$3d^{10}$	Zn^{2+}	നിറമില്ല

8.3.11 സങ്കുല സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം

ലോഹ ആറ്റം/ അയോൺ ഒന്നിലധികം ആനയോണുകളുമായോ തന്മാത്രകളുമായോ കൂടിച്ചേർന്ന് ഉണ്ടാകുന്ന പ്രത്യേക സ്വഭാവ ഗുണങ്ങളോടുകൂടിയ പുതിയ തരം തന്മാത്രകളാണ്/ അയോണുകളാണ് സങ്കുല സംയുക്തങ്ങൾ / അയോണുകൾ. $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$ എന്നിവ ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. (സങ്കുല സംയുക്തങ്ങളുടെ രസതന്ത്രത്തെക്കുറിച്ച് കൂടുതലായി യൂണിറ്റ് 9 ൽ പ്രതിപാദിച്ചിട്ടുണ്ട്). സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ വളരെ കൂടുതൽ സങ്കുല സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. ലോഹീയ അയോണുകളുടെ താരതമ്യേനയുള്ള വലിപ്പക്കുറവും, അവയുടെ ഉയർന്ന ചാർജും, ബന്ധനത്തിന് വേണ്ട *d* ഓർബിറ്റലുകളുടെ ലഭ്യതയുമാണ് ഇതിന് കാരണങ്ങൾ.

8.3.12 ഉൽപ്രേരക സ്വഭാവം

സംക്രമണ മൂലകങ്ങളും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളും ഉൽപ്രേരകങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഒന്നിലധികം ഓക്സീകരണാവസ്ഥ സ്വീകരിക്കുവാനുള്ള കഴിവും സങ്കുലങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുവാനുമുള്ള കഴിവുമാണ് ഇതിന് കാരണം. വനേഡിയം (*V*) ഓക്സൈഡ് (സമ്പർക്കപ്രക്രിയ), അതിസൂക്ഷ്മമായി പൊടിച്ച അയൺ (ഹേബർ പ്രക്രിയ), നിക്കൽ (ഉൽപ്രേരിത ഹൈഡ്രജനീകരണം) എന്നിവ ചില ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലെ ആറ്റങ്ങളും അഭികാരക തന്മാത്രകളും തമ്മിൽ ഒരു ഖരപ്രതലത്തിൽ വച്ച് ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്നു. (ആദ്യനിര സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ *3d* യിലെയും *4s* ലെയും ഇലക്ട്രോണുകളെ ബന്ധനത്തിനായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.) ഇത് ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ പ്രതലത്തിലുള്ള അഭികാരക തന്മാത്രയുടെ ഗാഢത വർദ്ധിക്കുന്നതിനും പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്ന തന്മാത്രകളുടെ ബന്ധനങ്ങൾ ദുർബലമാകുന്നതിനും കാരണമാകുന്നു (ഉത്തേജന ഊർജം കുറയുന്നു). സംക്രമണ ലോഹ അയോണുകൾക്ക്

അവയുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ വ്യത്യാസപ്പെടുത്താനുള്ള കഴിവും അവയെ കൂടുതൽ ഫലപ്രദമായ ഉൽപ്രേരകങ്ങളാക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് അയൊഡൈഡും പെർസൾഫേറ്റും തമ്മിലുള്ള രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ അയൺ *(III)* ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

ഈ ഉൽപ്രേരകപ്രവർത്തനത്തെ താഴെ കാണുന്ന വിധം വിശദീകരിക്കാം.

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

$$2Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

8.3.13 അന്തഃസ്ഥാനീയ സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം

ചെറിയ ആറ്റങ്ങളായ *H, C, N* പോലെയുള്ളവ ലോഹങ്ങളുടെ പരൽജാലികകൾക്കുള്ളിൽ അകപ്പെട്ടുണ്ടാകുന്ന സംയുക്തങ്ങളാണ് അന്തഃസ്ഥാനീയ സംയുക്തങ്ങൾ. സാധാരണയായി ഇവ രാസഅസമീകരണമിതീയം (non stoichiometric) ആയിരിക്കും. കൂടാതെ, അവ മാതൃകാ അയോണിക സംയുക്തങ്ങളോ, സഹസംയോജക സംയുക്തങ്ങളോ ആയിരിക്കുകയുമില്ല. ഉദാ : TiC, Mn_4N, Fe_3H, $VH_{0.56}$, $TiH_{1.7}$ തുടങ്ങിയവ. ഈ തന്മാത്രാസൂത്രങ്ങൾ ലോഹങ്ങളുടെ സാധാരണ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്ക് അനുബന്ധമായിട്ടുള്ളവ അല്ല. ഘടനാ സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചാണ് ഇവ അന്തഃസ്ഥാനീയ സംയുക്തങ്ങൾ എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നത്. ഇവയുടെ ഭൗതികവും രാസപരവുമായ പ്രധാനപ്പെട്ട സ്വഭാവങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(i) ശുദ്ധലോഹങ്ങളെക്കാൾ ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കം ഉണ്ട്

(ii) വളരെ കാഠിന്യമുള്ളവയാണ്. ചില ബോറൈഡുകൾക്ക് വജ്രത്തിന്റെ അത്രയും കാഠിന്യമുണ്ട്.

(iii) ലോഹ ചാലകത ഉണ്ട്.

(iv) രാസപരമായി നിഷ്ക്രിയമാണ്.

8.3.14 ലോഹസങ്കരങ്ങളുടെ രൂപീകരണം

ഘടകലോഹങ്ങളെ കലർത്തി ഉണ്ടാക്കുന്ന ലോഹങ്ങളുടെ മിശ്രിതത്തെ ലോഹസങ്കരങ്ങൾ എന്ന് വിളിക്കുന്നു. ഒരു ലോഹത്തിന്റെ ആറ്റങ്ങൾ മറ്റ് ലോഹ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ വിന്യസിച്ചുണ്ടാകുന്ന ഏകാത്മക ഖരലായനികളാണ് ലോഹസങ്കരങ്ങൾ. ലോഹ ആരങ്ങൾ പരസ്പരം 15 ശതമാനത്തിനുള്ളിൽ വരുന്ന ആറ്റങ്ങളാണ് ഇത്തരം ലോഹസങ്കരങ്ങൽ ഉണ്ടാക്കുന്നത്. സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ആരങ്ങളും മറ്റ് സവിശേഷതകളും ഒരേ പോലെ ആയതുകൊണ്ട് ഈ ലോഹങ്ങൾക്ക് വളരെ എളുപ്പം സങ്കരങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയും. ഇവ പൊതുവെ വളരെ കാഠിന്യമുള്ളതും മിക്കവാറും ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കം ഉള്ളവയുമാണ്. ഏറ്റവും കൂടുതലായി അറിയപ്പെടുന്നത് അയണിന്റെ സങ്കരങ്ങളാണ്. ക്രോമിയം, വനേഡിയം, ടങ്സ്റ്റൺ, മോളിബ്ഡിനം, മാംഗനീസ് എന്നീ സംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ വിവിധയിനം സ്റ്റീലിന്റെയും സ്റ്റെയിൻലെസ്സ് സ്റ്റീലിന്റെയും നിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നു. സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ മറ്റ് മൂലകങ്ങളുമായി ചേർന്നുണ്ടാക്കുന്ന സങ്കരങ്ങളായ പിച്ചള അഥവാ ബ്രാസ്സ്, (കോപ്പർ, സിങ്ക്), വെള്ളോട് അഥവാ ബ്രോൺസ്, (കോപ്പർ, ടിൻ) എന്നിവ പോലെയുള്ളവയ്ക്ക് വ്യാവസായികമായി വളരെ പ്രധാന്യമുണ്ട്.

ഉദാ : 8.9

ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ അസമാനുപാതനം (disproportionation) എന്നതുകൊണ്ട് അർഥമാക്കുന്നത് എന്ത്? ഒരു ഉദാഹരണം എഴുതുക.

ഉത്തരം

കുറഞ്ഞതും, കൂടിയതുമായ രണ്ട് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളെ അപേക്ഷിച്ച്, ഒരു പ്രത്യേക ഓക്സീകരണാവസ്ഥ അസ്ഥിരമാകുമ്പോൾ, അത് അസമാനുപാതനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു എന്നു പറയാം. ഉദാഹരണത്തിന്, അമ്ലലായനിയിൽ മാംഗനീസ് (VII), മാംഗനീസ് (IV) എന്നിവയെ അപേക്ഷിച്ച് മാംഗനീസ് (VI) അസ്ഥിരമാകുന്നു. അതിനാൽ മാംഗനീസ് (VI) അസമാനുപാതനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.9 ജലീയ ലായനിയിൽ Cu^+ അയോൺ എന്തുകൊണ്ട് സ്ഥിരമല്ല എന്ന് വിശദീകരിക്കുക.

8.4 സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങൾ

8.4.1 ലോഹങ്ങളുടെ ഓക്സൈഡുകളും ഓക്സോ ആനയോണുകളും

ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ ലോഹങ്ങൾ ഓക്സിജനുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ചാണ് ഇത്തരം ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നത്. സ്കാൻഡിയം ഒഴികെയുള്ള എല്ലാ ലോഹങ്ങളും അയോണിക സ്വഭാവമുള്ള MO ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. ഒരു മൂലകത്തിന്റെ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ അതിന്റെ ഓക്സൈഡുകളിൽ ഗ്രൂപ്പ് നമ്പറിന് തുല്യമായിരിക്കും. Sc_2O_3 മുതൽ Mn_2O_7 വരെയുള്ള സംയുക്തങ്ങളിൽ ഇത് പ്രകടമാണ്. 7-ാം ഗ്രൂപ്പിന് ശേഷം Fe_2O_3 യ്ക്ക് മുകളിലുള്ള അയണിന്റെ ഓക്സൈഡുകൾ അറിയപ്പെടുന്നില്ല. ഓക്സൈഡുകളെ കൂടാതെ ഓക്സോകാറ്റയോണുകൾ, V^V നെ VO_2^+ ആയും V^{IV} നെ VO^{2+} ആയും Ti^{IV} നെ TiO^{2+} ആയും സ്ഥിരത നൽകുന്നു.

ഒരു ലോഹത്തിന്റെ ഓക്സീകരണ സംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് അയോണിക സ്വഭാവം കുറയുന്നു. Mn ന്റെ കാര്യത്തിൽ Mn_2O_7 പച്ച നിറമുള്ള ഒരു സഹസംയോജക ദ്രാവകമാണ്. CrO_3 യ്ക്കും V_2O_5 നും പോലും ദ്രവനില കുറവാണ്. ഇത്തരം ഉയർന്ന ഓക്സൈഡുകളിൽ അസിഡിക് സ്വഭാവമാണ് കൂടുതലായിട്ടുള്ളത്.

അപ്രകാരം Mn_2O_7, $HMnO_4$ നെയും CrO_3, H_2CrO_4 നെയും $H_2Cr_2O_7$ നെയും ഉണ്ടാക്കുന്നു. V_2O_5 ആംഫോട്ടറിക് സ്വഭാവമുള്ളതാണെങ്കിലും അത് താരതമ്യേന കൂടുതൽ അസിഡിക് സ്വഭാവം കാണിക്കുകയും VO_4^{3-}, VO_3^- എന്നിവയുൾപ്പെടുന്ന ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു.

വനേഡിയത്തിന്റെ കാര്യത്തിൽ ബേസികഗുണമുള്ള V_2O_3 യിൽ നിന്ന് കുറഞ്ഞ ബേസികഗുണമുള്ള V_2O_4 ലേക്കും ആംഫോട്ടറിക് ഗുണമുള്ള V_2O_5 ലേക്കും ക്രമമായ ഒരു വ്യതിയാനം ഉണ്ട്. V_2O_4 ആസിഡിൽ ലയിച്ച് VO^{2+} ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. അതുപോലെ V_2O_5 ആൽക്കലികളുമായും ആസിഡുകളുമായും പ്രവർത്തിച്ച് യഥാക്രമം VO_2^{+} ലവണങ്ങളും VO_4^{3-} ലവണങ്ങളും ഉണ്ടാക്കുന്നു. CrO ബേസികഗുണമുള്ളതും എന്നാൽ Cr_2O_3 ആംഫോട്ടറിക് സ്വഭാവമുള്ളതുമാണ്.

പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് - $K_2Cr_2O_7$

ലെതർ വ്യവസായത്തിലും പല അസോ സംയുക്തങ്ങളുടെയും നിർമാണത്തിലെ ഓക്സീകാരിയായും ഉപയോഗിക്കുന്ന വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട രാസപദാർത്ഥമാണ് പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ്. ക്രോമൈറ്റിൽ നിന്നുമാണ് ഡൈക്രോമേറ്റ് നിർമിക്കുന്നത്. ക്രോമൈറ്റ് അയിരിനെ $(FeCr_2O_4)$ വായു പ്രവാഹത്തിൽ സോഡിയം അല്ലെങ്കിൽ പൊട്ടാസ്യം കാർബണേറ്റുമായി ചേർത്ത് ചൂടാക്കിയാണ് ക്രോമേറ്റ് നിർമിക്കുന്നത്. സോഡിയം കാർബണേറ്റുമായുള്ള പ്രവർത്തനം ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \rightarrow 8\,Na_2CrO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 8\,CO_2$$

മഞ്ഞ നിറമുള്ള സോഡിയം ക്രോമേറ്റിന്റെ ലായനി അരിച്ചതിനു ശേഷം സൾഫ്യൂരിക്ക് ആസിഡ് ഉപയോഗിച്ച് അമ്ലീകരിക്കുന്നു. ഈ ലായനിയിൽ നിന്ന് ഓറഞ്ച് നിറത്തിലുള്ള സോഡിയം ഡൈക്രോമേറ്റ് ($Na_2Cr_2O_7.2H_2O$) പരലുകൾ വേർതിരിയുന്നു.

$$2Na_2CrO_4 + 2\,H \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \quad 2\,Na + H_2O$$

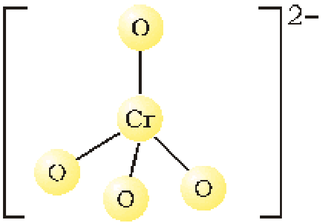
സോഡിയം ഡൈക്രോമേറ്റ് പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റിനെക്കാൾ കൂടുതൽ ലേയത്വം ഉള്ളവയാണ്. അതുകൊണ്ട് സോഡിയം ഡൈക്രോമേറ്റ് പൊട്ടാസ്യം ക്ലോറൈഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചാണ് പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് നിർമിക്കുന്നത്.

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2\,NaCl$$

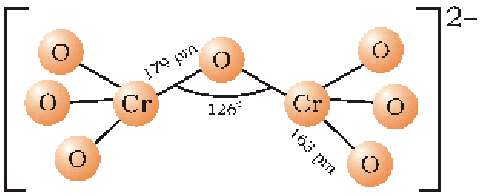
പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റിന്റെ ഓറഞ്ചുപരലുകൾ വേർതിരിയുന്നു. ലായനിയുടെ pH മൂല്യം അനുസരിച്ച് ക്രോമേറ്റുകളും ഡൈക്രോമേറ്റുകളും ജലീയ ലായനിയിൽ പരസ്പര പരിവർത്തിതങ്ങളാണ്. ക്രോമേറ്റിലും ഡൈക്രോമേറ്റിലുമുള്ള ക്രോമിയത്തിന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ തുല്യമാണ് (+ 6).

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O$$



ക്രോമേറ്റ് അയോൺ



ഡൈക്രോമേറ്റ് അയോൺ

ക്രോമേറ്റ് അയോണിന്റെയും $[CrO_4^{2-}]$ ഡൈക്രോമേറ്റ് അയോണിന്റെയും $[Cr_2O_7^{2-}]$ ഘടന ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

ക്രോമേറ്റ് അയോൺ ചതുർകആകൃതി ഉള്ളതാണ്. എന്നാൽ ഡൈക്രോമേറ്റ് അയോണിൽ രണ്ട് ചതുർകങ്ങൾ അവയുടെ ഓരോ മൂല പരസ്പരം പങ്കുവയ്ക്കുന്നു. അതിൽ Cr–O–Cr ബന്ധനകോൺ 126° ആണ്.

സോഡിയം ഡൈക്രോമേറ്റും പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റും ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരികൾ ആണ്. സോഡിയം ലവണത്തിന് ജലത്തിൽ ലേയത്വം കൂടുതൽ ആണ്. ഇത് ഓർഗാനിക് രസതന്ത്രത്തിൽ ഓക്സീകാരിയായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റിനെ വോള്യുമെട്രിക് വിശകലനത്തിൽ പ്രഥമപ്രമാണമായി (primary standard) ഉപയോഗിക്കുന്നു. അമ്ലലായനിയിലെ ഡൈക്രോമേറ്റ് അയോണിന്റെ ഓക്സീകരണ പ്രവർത്തനം ചുവടെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \; (E^{\ominus} = 1.33V)$$

അമ്ലീകരിച്ച പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമൈറ്റ് അയൊഡൈഡിനെ അയഡിനായും സൾഫൈഡിനെ സൾഫർ ആയും ടിന്നിനെ (II) ടിൻ (IV) ആയും അയൺ (II) സംയുക്തങ്ങളെ അയൺ (III) ആയും ഓക്സീകരിക്കുന്നു. പ്രസ്തുത അർധ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുക്കുന്നു.

$$6\,I^- \rightarrow 3I_2 + 6\,e^- \; ; \qquad 3\,Sn^{2+} \rightarrow 3Sn^{4+} + 6\,e^-$$

$$3\,H_2S \rightarrow 6H^+ + 3S + 6e^- \qquad 6\,Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6\,e^-$$

പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റിന്റെ അർധ രാസപ്രവർത്തനത്തോടൊപ്പം നിരോക്സീകാരിയുടെ അർധരാസപ്രവർത്തനം കൂടി ചേർക്കുമ്പോൾ പൂർണമായ അയോണിക സമവാക്യം ലഭിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ്, $KMnO_4$

MnO_2നെ (പൈറോലുസൈറ്റ്) ഒരു ആൽക്കലി ലോഹ ഹൈഡ്രോക്സൈഡിന്റെയും KNO_3 പോലെയുള്ള ഒരു ഓക്സീകാരിയുടേയും സാന്നിധ്യത്തിൽ ചൂടാക്കിയാണ് പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ് നിർമിക്കുന്നത്. അപ്പോൾ കടുത്ത പച്ച നിറത്തിലുള്ള K_2MnO_4 ലഭിക്കുന്നു. ഇത് ഒരു ആസിഡ് ലായനിയിലോ നിർവീര്യലായനിയിലോ അസമാനുപാത രാസപ്രവർത്തനത്തിന് വിധേയമാക്കി പെർമാംഗനേറ്റ് ഉണ്ടാക്കുന്നു.

$$2MnO_2 - 4KOH + O_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$3MnO_4^{2-} - 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- - MnO_2 - 2H_2O$$

MnO_2 നെ ആൽക്കലൈൻ ഓക്സീകരണ ഉരുകൽ പ്രവർത്തനത്തിന് വിധേയമാക്കി കിട്ടുന്ന മാംഗനേറ്റ് (VI) നെ ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ഓക്സീകരണത്തിന് വിധേയമാക്കിയാണ് വ്യാവസായികമായി പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ് ഉണ്ടാക്കുന്നത്.

$$MnO_2 \xrightarrow{\text{KOH ചേർത്ത് ഉരുക്കുന്നു, വായുവോ } KNO_3 \text{ യോ ഉപയോഗിച്ച് ഓക്സീകരിക്കുന്നു}} MnO_4^{2-}$$

മാംഗനേറ്റ് അയോൺ

$$MnO_4^{2-} \xrightarrow{\text{ക്ഷാരലായനിയിലുള്ള ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് ഓക്സീകരണം}} MnO_4^-$$

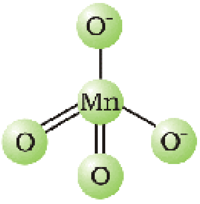
മാംഗനേറ്റ്   പെർമാംഗനേറ്റ് അയോൺ

ലാബോറട്ടറികളിൽ പെറോക്സോഡൈസൾഫേറ്റ് ഉപയോഗിച്ച് ഒരു മാംഗനീസ് *(II)* അയോൺ ലവണത്തെ ഓക്സീകരിച്ച് പെർമാംഗനേറ്റ് ഉണ്ടാക്കുന്നു.

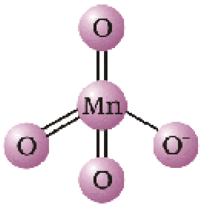
$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ് കടുത്ത പർപ്പിൾ (ഏകദേശം കറുത്തത്) നിറത്തിലുള്ള പരലുകൾ ആണ്. ഇവ $KClO_4$ നോട് ഘടനാസാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നു. ഈ ലവണം ജലത്തിൽ അത്രയധികം ലയിക്കുന്നില്ല ($6.4 g / 100 g$ ജലം; 293 K). എന്നാൽ ചൂടാക്കുമ്പോൾ $513 K$ യിൽ വിഘടനം നടക്കുന്നു.

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 - MnO_2 - O_2$$



ചതുർക മാംഗനേറ്റ് (പച്ച) അയോൺ



ചതുർക പെർമാംഗനേറ്റ് അയോൺ

ഇത് ശ്രദ്ധേയമായ രണ്ട് ഭൗതികസ്വഭാവങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു : അതിന്റെ കടുത്ത പർപ്പിൾ നിറവും, താപനിലയെ ആശ്രയിച്ചുള്ള അനുകാന്തിക സ്വഭാവവും. ഇതിനെ തന്മാത്ര ഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം ഉപയോഗിച്ച് വിശദീകരിക്കാവുന്നതാണ്.

മാംഗനേറ്റ് അയോണുകൾക്കും പെർമാംഗനേറ്റ് അയോണുകൾക്കും ചതുർക ആകൃതിയാണ്. പച്ചനിറമുള്ള മാംഗനേറ്റ് അയോണിൽ ഒരു ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ ഉള്ളതിനാൽ അത് അനുകാന്തികമാണ്. എന്നാൽ പെർമാംഗനേറ്റ് അയോൺ പ്രതികാന്തികമാണ്.

ഓക്സിജനിലെ p ഓർബിറ്റലും മാംഗനീസിലെ d ഓർബിറ്റലും π ബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

ആസിഡ് ചേർത്ത പെർമാംഗനേറ്റ് ലായനി ഓക്സലേറ്റിനെ കാർബൺ ഡയോക്സൈഡായും, അയൺ (II) നെ അയൺ (III) ആയും, നൈട്രൈറ്റുകളെ നൈട്രേറ്റുകളായും അയൊഡൈഡുകളെ സ്വതന്ത്ര അയഡിനായും ഓക്സീകരിക്കുന്നു. അഭികാരകങ്ങളുടെ അർധരാസ പ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$5\begin{matrix} COO^- \\ | \\ COO^- \end{matrix} \rightarrow 10CO_2 + 10e^-$$

$$5\,Fe^{2+} \rightarrow 5\,Fe^{3+} + 5e^-$$

$$5NO_2^- + 5H_2O \rightarrow 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e^-$$

പൂർണ്ണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സമവാക്യം ലഭിക്കുന്നതിന് വേണ്ടി $KMnO_4$ന്റെ അർധ രാസ പ്രവർത്തന സമവാക്യം നിരോക്സീകാരിയുടെ അർധരാസപ്രവർത്തന സമവാക്യവുമായി (ആവശ്യമെങ്കിൽ സമീകരിച്ച ശേഷം) കൂട്ടിയാൽ മതി.

പെർമാംഗനേറ്റിനെ മാംഗനേറ്റും, മാംഗനീസ് ഡയോക്സൈഡും, മാംഗനീസ് *(II)* ലവണങ്ങളുമാക്കി നിരോക്സീകരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ അർധപ്രവർത്തനങ്ങളായി സൂചിപ്പിച്ചാൽ,

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad (E^0 = 0.56\,V)$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \quad (E^0 = 1.69\,V)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad (E^0 = 1.52\,V)$$

ഇത്തരം രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ ലായനിയിലുള്ള H^- അയോണിന്റെ ഗാഢതയ്ക്ക് വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു സ്വാധീനം ഉണ്ടെന്ന് നമുക്ക് കാണാൻ കഴിയും. നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യൽ പരിഗണിച്ചുകൊണ്ട് മിക്കവാറുമുള്ള രാസപ്രവർത്തനങ്ങളെ മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയുമെങ്കിലും അവയുടെ രാസഗതികവും പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു ഘടകമാണ്. $[H^-] = 1$ ആയിരിക്കുമ്പോൾ പെർമാംഗനേറ്റിന് ജലത്തെ ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും. പക്ഷെ മാംഗനീസ് *(II)* അയോണിന്റെ അഭാവത്തിലോ അല്ലെങ്കിൽ താപനില ഉയർത്തിയില്ലെങ്കിലോ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗത വളരെ കുറവായിരിക്കും.

$KMnO_4$ന്റെ ചില ഓക്സീകരണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

1. ആസിഡ് ലായനിയിൽ

   a) പൊട്ടാസ്യം അയൊഡൈഡിൽ നിന്ന് അയഡിൻ സ്വതന്ത്രമാക്കുന്നു.

   $$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$$

   b) പച്ച Fe^{2+} അയോൺ മഞ്ഞ Fe^{3+} അയോണായി മാറുന്നു.

   $$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

   c) ഓക്സലേറ്റ് അയോൺ അല്ലെങ്കിൽ ഓക്സാലിക് ആസിഡ് 333 K ൽ ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

   $$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

   d) ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈഡിനെ ഓക്സീകരിച്ച് സൾഫർ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുത്തുന്നു.

   $$H_2S \longrightarrow 2H^+ + S^{2-}$$

   $$5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$$

   e) സൾഫ്യൂറസ് ആസിഡ് അല്ലെങ്കിൽ സൾഫൈറ്റ് ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് സൾഫേറ്റ് അല്ലെങ്കിൽ സൾഫ്യൂരിക് ആസിഡ് ഉണ്ടാകുന്നു.

   $$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + 5SO_4^{2-}$$

   l) നൈട്രൈറ്റ് ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് നൈട്രേറ്റ് ആകുന്നു.

   $$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

2. നിർവീര്യമോ അല്ലെങ്കിൽ നേരിയ ആൽക്കലി ഗുണമുള്ളതോ ആയ ലായനിയിൽ

   a) അയൊഡൈഡിനെ അയൊഡേറ്റാക്കി മാറ്റുന്നത് ഒരു ശ്രദ്ധേയമായ പ്രവർത്തനമാണ്.

   $$2MnO_4^- + H_2O + I^- \longrightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + IO_3^-$$

   b) തയോസൾഫേറ്റ് ഏതാണ്ട് പാരിമാണികമായിത്തന്നെ ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് സൾഫേറ്റ് ഉണ്ടാകുന്നു.

$$8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$$

c) മാംഗനസ് ലവണം ഓക്സീകരിക്കപ്പെട്ട് MnO_2 ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ പ്രവർത്തനത്തിൽ സിങ്ക് സൾഫേറ്റ് അഥവാ സിങ്ക് ഓക്സൈഡ് ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

കുറിപ്പ്

ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡ് ഓക്സീകരിച്ച് ക്ലോറിൻ ആയി മാറുന്നതിനാൽ ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിലുള്ള പെർമാംഗനേറ്റ് അനുമാപനം (ടൈട്രേഷൻ) തൃപ്തികരമല്ല.

ഉപയോഗങ്ങൾ: അപഗ്രഥനരസതന്ത്രത്തിലെ ഉപയോഗത്തെ കൂടാതെ നിർമാണ കാർബണിക രസതന്ത്രത്തിൽ പൊതുവെ സ്വീകാര്യമായ ഒരു ഓക്സീകാരി ആയും $KMnO_4$ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകരണശേഷി മൂലം കമ്പിളി, പരുത്തി, സിൽക്ക് (പട്ട്) മറ്റ് തുണിത്തരങ്ങളുടെ നാരുകൾ തുടങ്ങിയവയുടെ വിവർണനത്തിനും (ബ്ലീച്ചിംഗ്), എണ്ണകളിലെ നിറം നീക്കം ചെയ്യുന്നതിനും ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ആന്തരസംക്രമണമൂലകങ്ങൾ (*f* ബ്ലോക്ക്)

ഈ (*f*) ബ്ലോക്കിൽ രണ്ട് നിരകൾ ഉൾപ്പെടുന്നു. ലന്താനത്തിന് ശേഷം വരുന്ന 14 മൂലകങ്ങളായ ലാൻതനോയിഡുകളും ആക്ടിനിയത്തിന് ശേഷം വരുന്ന 14 മൂലകങ്ങളായ ആക്ടിനോയിഡുകളും. ലന്താനം ലാൻതനോയിഡുകളുമായി വളരെ അടുത്ത് സാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നതിനാൽ, Ln എന്ന പൊതു പ്രതീകമുപയോഗിച്ച് സൂചിപ്പിക്കുന്ന ലാൻതനോയിഡുകളെക്കുറിച്ച് ചർച്ച ചെയ്യുമ്പോൾ അതിൽ ലന്താനത്തെയും സാധാരണയായി ഉൾപ്പെടുത്താറുണ്ട്. അതുപോലെ തന്നെ ആക്ടിനോയിഡുകളെക്കുറിച്ച് പ്രതിപാദിക്കുമ്പോൾ ശ്രേണിയിലെ പതിനാല് മൂലകങ്ങളെ കൂടാതെ ആക്ടിനിയത്തെയും ഉൾപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. ഏത് ശ്രേണിയിലെയും സാധാരണ സംക്രമണമൂലകങ്ങളെക്കാളും കൂടുതലായി ലാൻതനോയിഡുകൾ ഒന്ന് മറ്റൊന്നിനോട് വളരെ അടുത്ത സാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നു. അവയ്ക്ക് സ്ഥിരതയുള്ള ഒരു ഓക്സീകരണാവസ്ഥ മാത്രമേ ഉള്ളൂ. വലിപ്പം, ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ് എന്നിവയിലുണ്ടാകുന്ന ചെറിയ വ്യതിയാനവും, സമാന മൂലകങ്ങളിൽ പ്രയോഗിക്കുന്ന സ്വാധീനവും മനസ്സിലാക്കാൻ ഇവയുടെ രസതന്ത്രം സഹായിക്കുന്നു. നേരെ മറിച്ച്, ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ രസതന്ത്രം കൂടുതൽ സങ്കീർണം ആണ്. ഈ സങ്കീർണതകൾക്ക് ഭാഗികമായി ഈ മൂലകങ്ങളുടെ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും, ഭാഗികമായി അവയെക്കുറിച്ചുള്ള പഠനത്തിൽ അവയുടെ റേഡിയോ ആക്ടീവത സൃഷ്ടിക്കുന്ന പ്രത്യേക പ്രശ്നങ്ങളും കാരണമാകുന്നു. രണ്ട് ശ്രേണികളെയും ഇവിടെ പ്രത്യേകമായി പരിഗണിച്ചിരിക്കുന്നു.

8.5 ലാൻതനോയിഡുകൾ

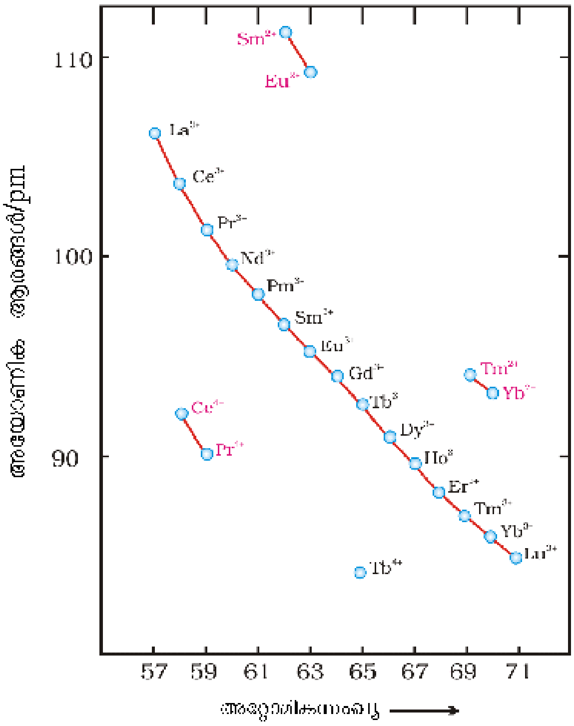
ലന്താനത്തിന്റെയും ലാൻതനോയിഡുകളുടെയും (പൊതു പ്രതീകമായി *Ln* ഉപയോഗിച്ചിരിക്കുന്നു) പേരുകൾ, പ്രതീകങ്ങൾ, ആറ്റങ്ങളുടെയും ചില അയോണുകളുടെയും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ, അറ്റോമിക ആരം, അയോണിക ആരം എന്നിവ പട്ടിക 8.9 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

8.5.1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസത്തിൽ പൊതുവായി $6s^2$ ഉം വ്യത്യസ്ത n വിലകളുള്ള $4f^n$ ഉം കാണുന്നു (പട്ടിക 8.9). എന്നിരുന്നാലും എല്ലാ മൂന്ന് പോസിറ്റീവ് (ലാൻതനോയിഡുകളുടെ ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥ) ചാർജുള്ള അയോണുകളുടെയും ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണം $4f^n$ രൂപത്തിലാണ്. (അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് n ന് ഒന്നു മുതൽ 14 വരെ വില വരുന്നു).

8.5.2 അറ്റോമിക വലിപ്പവും അയോണിക വലിപ്പവും

ലന്താനം മുതൽ ലുട്ടീഷ്യം വരെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക ആരത്തിലും അയോണിക ആരത്തിലും മൊത്തത്തിലുള്ള കുറവ് (ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചം) ലാൻതനോയിഡുകളുടെ രസതന്ത്രത്തിലെ ഒരു അസാധാരണമായ സവിശേഷതയാണ്. ഇത് മൂന്നാംനിര സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രത്തിൽ ദൂരവ്യാപകമായ ഫലങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. അറ്റോമിക (ലോഹഘടനയിൽ നിന്ന് ആവിർഭവിച്ചത്) ആരത്തിലുണ്ടാകുന്ന കുറവ് M^{3+} അയോണുകളിലുള്ളതുപോലെ അത്ര ക്രമത്തിലല്ല. (ചിത്രം 8.6).



ചിത്രം 8.6 : ലാൻതനോയിഡുകളുടെ അയോണിക ആരത്തിലുള്ള പ്രവണതകൾ

സാധാരണ സംക്രമണ മൂലകങ്ങളിൽ കാണുന്നതുപോലെയുള്ള സങ്കോചമാണ് ഇവിടെ കാണുന്നത്. ഒരു ഇലക്ട്രോണിനെ അതേ സബ്ഷെല്ലിനെ മറ്റൊരു ഇല്ക്ട്രോൺ പൂർണമായി മറയ്ക്കാത്തതാണ് ഇതിന് കാരണം. ഒരു ശ്രേണിയിൽ ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ് കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ഒരു $4f$ ഇലക്ട്രോണിന് മറ്റൊരു $4f$ ഇലക്ട്രോൺ നൽകുന്ന മറയ്ക്കൽ ഒരു $3d$ ഇലക്ട്രോണിന് മറ്റൊരു $3d$ ഇലക്ട്രോൺ നൽകുന്നതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. ഇവിടെ അറ്റോമിക സംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് വലിപ്പത്തിന് വ്യക്തവും ക്രമാനുഗതവുമായ ഒരു കുറവ് ഉണ്ടാകുന്നു.

മൂന്നാം സംക്രമണ ശ്രേണിയിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ ആരം രണ്ടാം ശ്രേണിയിലെ അനുബന്ധ ആറ്റങ്ങളുടേതിന് തുല്യമാകാൻ കാരണം ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചം എന്ന് വിളിക്കുന്ന ലാൻതനോയിഡ് ശ്രേണിയിലെ സങ്കോചത്തിന്റെ കൂട്ടായ പ്രഭാവമാണ്. സിർക്കോണിയത്തിന്റെയും (Zr - 160pm) ഹാഫ്നിയത്തിന്റെയും (Hf -159 pm) അറ്റോമിക ആരം, ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചത്തിന്റെ പരിണത ഫലമായി, ഏകദേശം തുല്യമാണ്. ഇത് മൂലം ഈ മൂലകങ്ങൾ പ്രകൃതിയിൽ ഒരുമിച്ച് നിൽക്കുന്നു. അവയുടെ വേർതിരിക്കൽ ബുദ്ധിമുട്ടുള്ളതാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

8.5.3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ

ലാൻതനോയിഡുകളിൽ ഏറിയ പങ്കും *La (II)* ന്റെയും *Ln (III)* യുടെയും സംയുക്തങ്ങളാണ്. എന്നിരുന്നാലും ലായനിയിലും ഖരസംയുക്തങ്ങളിലും +2, +4 അയോണുകളും ഇടയ്ക്കിടയ്ക്ക് ഉണ്ടാകാറുണ്ട്. അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയിലുള്ളതുപോലെയുള്ള ഈ ക്രമരാഹിത്യം ഒഴിഞ്ഞതോ അർധപൂരിതമോ പൂർണമായും നിറഞ്ഞതോ ആയ f ഓർബിറ്റലുകളുടെ സ്ഥിരത മൂലം ഉണ്ടായതാണ്. അങ്ങനെ Ce^{4+} ന്റെ രൂപീകരണം അതിന്റെ അലസവാതക ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം കാരണം അനുകൂലമായി ഭവിക്കുന്നു. പക്ഷെ അത് ഒരു ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരി ആയതിനാൽ സാധാരണ അവസ്ഥയായ +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേക്ക് മാറുന്നു. Ce^{4+}/Ce^{3+} ന്റെ $E^\ominus$ വില –1.74 ആണ്. അതുകൊണ്ട് ഇതിന് ജലത്തെ ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും. എന്നിരുന്നാലും രാസപ്രവർത്തനവേഗത വളരെ മന്ദഗതിയിലാണ്. അതുമൂലം *Ce(IV)* ഒരു നല്ല അപഗ്രഥകമാണ്. *Pr, Nd, Tb, Dy* എന്നിവ MO_2 എന്ന തരത്തിലുള്ള ഇവയുടെ ഓക്സൈഡുകളിൽ മാത്രം +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നു. Eu^{2+} രണ്ട് s ഇലക്ട്രോണുകളെ നഷ്ടപ്പെടുത്തിയുണ്ടാകുന്ന f^7 വിന്യാസം മൂലം രൂപപ്പെടുന്നതാണ്. എന്നിരുന്നാലും Eu^{2+} ഒരു നല്ല നിരോക്സീകാരിയായതിനാൽ അത് സാധാരണ +3 നിലയിലേക്ക് മാറുന്നു. അതുപോലെ തന്നെ f^{14} വിന്യാസമുള്ള Yb^{2+} ഒരു നല്ല നിരോക്സീകാരിയാണ്. Tb^{4+} ന് അർധപൂർണ ഓർബിറ്റുകളാണുള്ളത്. അത് ഒരു ഓക്സീകാരിയുമാണ്. സമേറിയത്തിന്റെ സ്വഭാവങ്ങൾ ഏകദേശം യൂറോപിയത്തിന്റേതുമായി സദൃശമാണ്. രണ്ട് മൂലകങ്ങളും +2, +3 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8.9: ലന്താനത്തിന്റെയും ലാൻതനോയിഡുകളുടെയും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങളും ആരങ്ങളും

അറ്റോമിക സംഖ്യ	പേര്	പ്രതീകം	ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം*				ആരങ്ങൾ/pm	
			Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln	Ln^{3+}
57	ലന്താനം	La	$5d^1 6s^2$	$5d^1$	$4f^0$		187	106
58	സീറിയം	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	183	103
59	പ്രസിയോഡിമിയം	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	182	101
60	നിയോഡിമിയം	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	181	99
61	പ്രോമിത്തിയം	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5$	$4f^4$		181	98
62	സമേറിയം	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$		180	96
63	യുറോപ്പിയം	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$		199	95
64	ഗഡോലിനിയം	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$		180	94
65	ടെർബിയം	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	178	92
66	ഡിസ്പ്രോസിയം	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	177	91
67	ഹോൾമിയം	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11}$	$4f^{10}$		176	89
68	എർബിയം	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12}$	$4f^{11}$		175	88
69	തുലിയം	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$		174	87
70	യിറ്റർബിയം	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$		173	86
71	ലുട്ടീഷ്യം	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1$	$4f^{14}$	–	–	–

* *Xe വിന്യാസത്തിന് ശേഷമുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.*

8.5.4 പൊതുവായ സവിശേഷതകൾ

എല്ലാ ലാൻതനോയിഡുകളും വെള്ളി നിറമുള്ള മൃദുവായ ലോഹങ്ങളാണ്. അവ വായുവിൽ വളരെ വേഗം മങ്ങിപ്പോകുന്നു. അവയുടെ കാഠിന്യം അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് കൂടുന്നു. സമേറിയത്തിന് സ്റ്റീലിനോളം കാഠിന്യമുണ്ട്. അവയുടെ ദ്രവണാങ്കം 1000 മുതൽ 1200K വരെയാണ്. എന്നാൽ സമേറിയത്തിന്റെ ദ്രവണാങ്കം 1623K ആണ്. അവയ്ക്ക് പ്രത്യേകതരം ലോഹീയ ഘടനകളാണുള്ളത്. അവ താപത്തിന്റെയും വൈദ്യുതിയുടെയും നല്ല ചാലകങ്ങളാണ്. Eu, Yb, Sm, Tm എന്നിവ ഒഴിച്ച് മറ്റുള്ളവയുടെ സാന്ദ്രതയും മറ്റ് സ്വഭാവങ്ങളും ക്രമമായി വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു.

ഖരാവസ്ഥയിലെന്ന പോലെ ജലീയ ലായനിയിലും മിക്കവാറുമുള്ള ത്രിസംയോജക ലാൻതനോയിഡ് അയോണുകൾ നിറമുള്ളവയാണ്. *f* ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ് ഈ അയോണുകളുടെ നിറത്തിന് കാരണമായിരിക്കുന്നത്. La^{3+} അയോണോ Lu^{3+} അയോണോ ഒരു നിറവും കാണിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ മറ്റുള്ളവയ്ക്ക് നിറം ഉണ്ട്. എന്നിരുന്നാലും *f* നിലകളിൽ മാത്രം ഉത്തേജനം നടക്കുന്നതിനാലാകാം ആഗിരണ ബാൻഡുകൾ ഇടുങ്ങിയിരിക്കുന്നത്. f^0, (La^{3+}, Ce^{4+}) f^{14}, (Yb^{2+}, Lu^{3+} എന്നിവ) എന്നീ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ഉള്ള അയോണുകൾ ഒഴികെ ബാക്കി എല്ലാ ലാൻതനോയിഡ് അയോണുകളും അനുകാന്തികങ്ങളാണ്. അനുകാന്തികത നിയോഡിമിയത്തിൽ പാരമ്യത്തിൽ എത്തുന്നു.

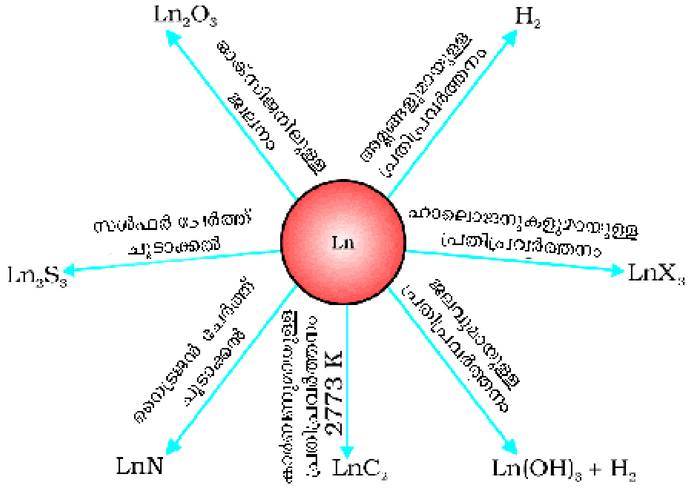
ലാൻതനോയിഡുകളുടെ ഒന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ഏകദേശം 600 കിലോ ജൂൾ/ മോൾ ആണ്. രണ്ടാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി (കാത്സ്യത്തിന് സമാനം) ഏകദേശം 1200 കിലോ ജൂൾ/മോളുമാണ്. മൂന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയുടെ വ്യതിയാനത്തെ കുറിച്ചുള്ള വിശദമായ പഠനം സൂചിപ്പിക്കുന്നത് കൈമാറ്റ എൻഥാൽപി വിലകൾ (ഒന്നാം ശ്രേണി സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ 3*d* ഓർബിറ്റലുകളിലേതുപോലെ) ഒഴിഞ്ഞതോ അർധപൂരിതങ്ങളോ പൂർണമായും നിറഞ്ഞതോ ആയ *f* ഓർബിറ്റ

ലുകൾക്ക് നിശ്ചിത സ്ഥിരത പകർന്നു നൽകുന്നു എന്നാണ്. ലന്താനം, ഗാഡോലിനിയം ലുട്ടീഷ്യം തുടങ്ങിയ മൂലകങ്ങളുടെ അസാധാരണമായി കുറഞ്ഞ മൂന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ഇത് വ്യക്തമാക്കുന്നു.

രാസസ്വഭാവത്തിൽ ശ്രേണിയിലെ ആദ്യ അംഗങ്ങൾ പൊതുവെ കാത്സ്യത്തെപ്പോലെ ക്രിയാശീലതയുള്ളവയാണെങ്കിൽ അറ്റോമികസംഖ്യ കൂടിയവ കൂടുതലായും അലുമിനിയത്തെപ്പോലെ പെരുമാറുന്നവയാണ്.

$$Ln^{3}_{(aq)} \quad 3e^{-} \rightarrow Ln_{(s)}$$

എന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ E° വിലകൾ –2.2 മുതൽ –2.4 വോൾട്ട് വരെയാണ്. (എന്നാൽ *Eu* ന്റെ വില -2.0 വോൾട്ട് ആണ്). തീർച്ചയായും ഇത് ഒരു ചെറിയ വ്യതിയാനം ആണ്. H_2 വാതകവുമായി മിതമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ ലോഹം ഹൈഡ്രജനുമായി കൂടിച്ചേരുന്നു. കാർബണുമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ Ln_3C, Ln_2C_3, LnC_2 പോലെയുള്ള കാർബൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു, ഇവ നേർപ്പിച്ച അമ്ലങ്ങളിൽ നിന്ന് ഹൈഡ്രജനെ സ്വതന്ത്രമാക്കുകയും ഹാലജനുകളുമായി ചേർന്ന് ഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അവ M_2O_3 എന്ന രൂപത്തിലുള്ള ഓക്സൈഡുകളും $M(OH)_3$ സൂത്രവാക്യത്തിലുള്ള ഹൈഡ്രോക്സൈഡുകളും ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഇവയുടെ ഹൈഡ്രോക്സൈഡുകൾ കേവലം ഹൈഡ്രേറ്റഡ് ഓക്സൈഡുകളല്ല, മറിച്ച് നിശ്ചിത സംയുക്തങ്ങൾ തന്നെയാണ്. ക്ഷാര ഭൗമലോഹങ്ങളുടെ (ആൽക്കലൈൻ എർത്ത് ലോഹങ്ങളുടെ) ഓക്സൈഡുകളെപ്പോലെയോ ഹൈഡ്രോക്സൈഡുകളെപ്പോലെയോ ഇവയും ആൽക്കലി സ്വഭാവം കാണിക്കുന്നു. അവയുടെ പൊതുവായ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ചിത്രം 8.7 ൽ ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 8.7: ലാന്തനോയിഡുകളുടെ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ

ലാൻതനോയിഡുകളുടെ ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു ഉപയോഗം പ്ലേറ്റുകൾക്കും പൈപ്പുകൾക്കുമുള്ള സങ്കര സ്റ്റീൽ നിർമാണത്തിന് ഉപയോഗിക്കുന്നു എന്നതാണ്. വളരെ അറിയപ്പെടുന്ന ഒരു ലോഹസങ്കരമാണ് മിഷ്മെറ്റൽ. ഇതിൽ ഒരു ലാൻതനോയിഡ് ലോഹവും (~ 95%) അയണും (~ 5%) സൾഫറിന്റെയും കാർബണിന്റെയും കാത്സ്യത്തിന്റെയും അലുമിനിയത്തിന്റെയും നേരിയ അംശങ്ങളും അടങ്ങിയിരിക്കുന്നു. ബുള്ളറ്റുകളും കവചങ്ങളും ലൈറ്ററുകളുടെ അഗ്രഭാഗത്തെ ഉറപ്പുള്ള തീക്കല്ല് ഭാഗങ്ങളും നിർമിക്കാനുപയോഗിക്കുന്ന മഗ്നീഷ്യത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള ഒരു ലോഹസങ്കരം നിർമിക്കാൻ മിഷ്മെറ്റൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ലാൻതനോയിഡുകളുടെ ഓക്സൈഡ് മിശ്രിതത്തെ പെട്രോളിയം വിഘടനത്തിന് (Cracking) ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ചില പ്രത്യേക *Ln* ഓക്സൈഡുകൾ ടെലിവിഷൻ സ്ക്രീനിന്റെയും അതുപോലെയുള്ള ഫ്ലൂറസെന്റ് പ്രതലങ്ങളുടെയും ഫോസ്ഫറുകളായി (പ്രഭയുള്ള പദാർത്ഥങ്ങളായി) ഉപയോഗിച്ചിരിക്കുന്നു.

8.6 ആക്ടിനോയിഡുകൾ

ആക്ടിനോയിഡുകളിൽ Th മുതൽ Lr വരെയുള്ള 14 മൂലകങ്ങൾ ഉൾപ്പെടുന്നു. ഈ മൂലകങ്ങളുടെ പേരുകൾ, പ്രതീകങ്ങൾ, ചില ഗുണധർമങ്ങൾ എന്നിവ പട്ടിക 8.10 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8.10: ആക്ടിനിയത്തിന്റെയും ആക്ടിനോയിഡുകളുടെയും ചില ഗുണധർമങ്ങൾ

അയോണിക സംഖ്യ	പേര്	പ്രതീകം	ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണം*			ആരങ്ങൾ/pm	
			M	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	M^{4+}
89	ആക്ടിനിയം	Ac	$6d^1 7s^2$	$5f^0$		111	
90	തോറിയം	Th	$6d^2 7s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	പ്രൊട്ടാക്റ്റിനിയം	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	യുറേനിയം	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	നെപ്ട്യൂണിയം	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	പ്ലൂട്ടോണിയം	Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	അമേരിഷ്യം	Am	$5f^7 7s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	ക്യൂറിയം	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	ബെർക്കീലിയം	Bk	$5f^9 7s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	കാലിഫോർണിയം	Cf	$5f^{10} 7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	ഐൻസ്റ്റീനിയം	Es	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$		
100	ഫെർമിയം	Fm	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$		
101	മെൻഡലീവിയം	Md	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$		
102	നൊബീലിയം	No	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$		
103	ലോറൻഷ്യം	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$		

ആക്ടിനോയിഡുകൾ റേഡിയോ ആക്ടീവ് മൂലകങ്ങളാണ്. ആദ്യ മൂലകങ്ങളുടെ അർധായുസ് താരതമ്യേന ദൈർഘ്യമേറിയതും പിന്നീട് വരുന്നവയ്ക്ക് ഒരു ദിവസം മുതൽ മൂന്ന് മിനിട്ട് (ഉദാ: ലോറൻഷ്യം, $Z = 103$) വരെ മാത്രം ദൈർഘ്യം വരുന്നവയുമാണ്. രണ്ടാമത്തെ വിഭാഗം നാനോഗ്രാം അളവുകളിൽ മാത്രമാണ് നിർമിക്കാൻ കഴിയുക. ഈ വസ്തുതകൾ അവയെ കുറിച്ചുള്ള പഠനത്തെ കൂടുതൽ പ്രയാസമേറിയതാക്കിയിരിക്കുന്നു.

8.6.1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

എല്ലാ ആക്ടിനോയിഡുകൾക്കും വ്യത്യസ്ത എണ്ണം ഇലക്ട്രോണുകൾ അടങ്ങിയ $5f$, $6d$ എന്നീ സബ്ഷെല്ലുകൾ ചേർന്ന $7s^2$ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണുള്ളത്. തോറിയത്തിലില്ലെങ്കിൽപ്പോലും Pa മുതൽ പതിനാല് ഇലക്ട്രോണുകൾ യഥാക്രമം $5f$ ഓർബിറ്റലിലേക്ക് ചേരുന്നു. 103-ാമത്തെ മൂലകമാകുമ്പോഴേക്കും $5f$ ഓർബിറ്റൽ പൂർത്തിയാകുന്നു. ലാന്തനോയിഡുകളെപ്പോലെ തന്നെ ആക്ടിനോയിഡുകളുടെയും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിലുള്ള ക്രമരാഹിത്യം $5f$ ഓർബിറ്റലിലെ f^0, f^7, f^{14} വിന്യാസത്തിന്റെ സ്ഥിരതയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അപ്രകാരം Am ന്റെയും Cm ന്റെയും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം [Rn] $5f^7 7s^2$ ഉം, [Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$ ഉം ആണ്. തരംഗഫലനത്തിന്റെ കോണിക ഭാഗം $4f$ ഓർബിറ്റലുകളുടേതിന് സദൃശമാണെങ്കിലും $5f$ ഓർബിറ്റലുകൾ $4f$ ഓർബിറ്റലുകളെപ്പോലെ അത്ര മറഞ്ഞ് നിൽക്കുന്നവയല്ല. അതിനാൽ $5f$ ഇലക്ട്രോണുകൾക്ക് ഉയർന്ന തോതിൽ രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കാൻ കഴിയുന്നു.

8.6.2 അയോണിക വലിപ്പം

ലാൻതനോയിഡുകളിൽ കണ്ട അതേ പ്രവണത തന്നെയാണ് ആക്ടിനോയിഡിലും കാണാൻ സാധിക്കുന്നത്. അറ്റോമിക വലിപ്പം അഥവാ M^{3+} അയോണുകളുടെ വലിപ്പം ഒരു ശ്രേണിയിൽ ക്രമമായി കുറഞ്ഞു വരുന്നു. ഇത് ആക്ടിനോയിഡ് സങ്കോചം എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നു (ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചത്തിന് സമാനം). $5f$ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ദുർബലമായ മറയ്ക്കൽ മൂലം ഈ സങ്കോചം ഒരു മൂലകത്തിൽ നിന്ന് മറ്റൊരു മൂലകത്തിലേക്ക് പോകും തോറും കൂടുന്നു.

8.6.3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ

ആക്ടിനോയിഡുകൾ വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു. $5f$, $6d$, $7s$ എന്നീ നിലകളുടെ സാദൃശ്യപ്പെടുത്താവുന്ന തരത്തിലുള്ള ഊർജമാണ് ഇതിന് കാരണമായി വരുന്നത്. ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ അറിയപ്പെടുന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പട്ടിക 8.11 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

ആക്ടിനിയോഡുകളുടെ പൊതുവായ ഓക്സീകരണാസവ്ഥ +3 ആണ്. ശ്രേണിയുടെ ആദ്യപകുതിയിൽ വരുന്ന മൂലക്കങ്ങൾ ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി പരമാവധി ഓക്സീകരണാവസ്ഥ തോറിയത്തിന്റെ +4 ൽ നിന്നും ഉയർന്ന് Pa, U, Np എന്നിവയിൽ യഥാക്രമം +5, +6, +7 എന്നിങ്ങനെ എത്തുന്നു. പക്ഷെ തുടർന്ന് വരുന്ന മൂലകങ്ങളിൽ ഇത് കുറയുന്നു. (പട്ടിക 8.11) ലാൻതനോയിഡുകളെപ്പോലെ ആക്ടിനോയിഡുകളും 4 അവസ്ഥയിലുള്ളതിനേക്കാൾ 3 അവസ്ഥയിലുള്ള സംയുക്തങ്ങളാണ് കൂടുതലായി ഉണ്ടാക്കുന്നത്. എന്നിരുന്നാലും +3 യിലും +4 ലും ഉള്ള അയോണുകൾക്ക് ജലീയ വിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാകാനുള്ള പ്രവണതയുണ്ട്. അവസാന മൂലകങ്ങളെ അപേക്ഷിച്ച് ആദ്യ ഭാഗ മൂലകങ്ങൾ തികച്ചും വ്യത്യസ്തമായ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നതിനാൽ, ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്ക് ഊന്നൽ നൽകി ഇവയുടെ രാസസ്വഭാവത്തെ വിശകലനം ചെയ്യുന്നത് തൃപ്തികരമല്ല.

പട്ടിക 8.11: ആക്ടീനിയത്തിന്റെയും ആക്ടിനോയിഡുകളുടെയും ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4						
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

8.6.4 പൊതുസവിശേഷതകളും ലാൻതനോയിഡുകളുമായുള്ള താരതമ്യപ്പെടുത്തലും.

ആക്ടിനോയിഡ് ലോഹങ്ങൾ എല്ലാം കാഴ്ചയിൽ വെള്ളി നിറമുള്ളവയും വ്യത്യസ്ത ഘടന പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നവയുമാണ്. ലോഹ ആരത്തിലുള്ള ക്രമരാഹിത്യം ലാൻതനോയിഡുകളിലുള്ളതിനേക്കാൾ വളരെ കൂടുതലായതിനാലാണ് ഇവ വ്യത്യസ്ത ഘടനകൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നത്.

ആക്ടിനോയിഡുകൾ, വിശേഷിച്ചും അതിസൂക്ഷ്മമായി പൊടിച്ചവ, കൂടിയ ക്രിയാശീലമുള്ള ലോഹങ്ങളാണ്. ഉദാഹരണമായി ഇവ തിളച്ച ജലവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഓക്സൈഡിന്റെയും ഹൈഡ്രൈഡിന്റെയും മിശ്രിതമുണ്ടാകുന്നു. അത്ര തീഷ്ണമല്ലാത്ത താപനിലയിൽ, ഇവ മിക്കവാറുമുള്ള അലോഹങ്ങളുമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. മിക്കവാറും എല്ലാ ലോഹങ്ങളും ഹൈഡ്രോക്ലോറിക് ആസിഡുമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. എന്നാൽ സംരക്ഷിത ഓക്സൈഡ് പാളി ഉണ്ടാകുന്നതിനാൽ നൈട്രിക് ആസിഡിന് ഇവയിലുള്ള പ്രവർത്തനം കുറവാണ്. ഇവയ്ക്ക് ക്ഷാരങ്ങളുമായി ഒരു പ്രവർത്തനവുമില്ല.

ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ കാന്തിക സ്വഭാവം ലാൻതനോയിഡുകളേക്കാൾ കൂടുതൽ സങ്കീർണമാണ്. ജോടിയല്ലാത്ത $5f$ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തിനനുസരിച്ച് ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ കാന്തശീലതയിലുള്ള *(magnetic susceptibility)* വ്യത്യാസം ലാൻതനോയിഡുകളുടെ അനുബന്ധ ഫലങ്ങളുമായി ഏതാണ്ട് അനുഗുണമാണെങ്കിൽ പോലും ലാൻതനോയിഡുകൾക്കാണ് ഉയർന്ന വിലകൾ.

കൃത്യമായി അറിയില്ല എങ്കിൽ പോലും ആദ്യ ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ആദ്യ ലാന്തനോയിഡുകളുടേതിനേക്കാൾ കുറവാണെന്ന് അവയുടെ സ്വഭാവത്തിൽ നിന്ന് വ്യക്തമാണ്. $5f$ ഓർബിറ്റലുകളിലെ ഇലക്ട്രോണുകൾ ന്യൂക്ലിയസിലേക്ക് ശക്തിയായി ആകർഷിക്കപ്പെടാത്തതിനാൽ ഇത് പ്രതീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. ആയതിനാൽ $5f$ ഇലക്ട്രോണുകൾ അനുബന്ധ ലാൻതനോയിഡുകളിലെ $4f$ ഇലക്ട്രോണുകളേക്കാൾ കൂടുതലായി ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജിൽ നിന്ന് മറയ്ക്കപ്പെടുന്നു.

ഇത്തരത്തിൽ ആക്ടിനോയിഡുകളിലെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണുകൾ ദൃഢമായി ആകർഷിക്കപ്പെടാത്തതിനാൽ ഇവ ബന്ധനത്തിന് ലഭ്യമാണ്.

മുകളിൽ ചർച്ച ചെയ്തതുപോലെ, വ്യത്യസ്ത സവിശേഷതകളെ അടിസ്ഥാനപ്പെടുത്തിയുള്ള ആക്ടിനോയിഡുകളുടെയും ലാൻതനോയിഡുകളുടെയും താരതമ്യം വെളിപ്പെടുത്തുന്നത് ആക്ടിനോയിഡ് ശ്രേണിയുടെ രണ്ടാംപകുതിവരെ ലാൻതനോയിഡുകളുമായുള്ള സ്വഭാവസാദൃശ്യങ്ങൾക്ക് വ്യക്തതയില്ല എന്നാണ്. എന്നിരുന്നാലും ആദ്യ ആക്ടിനോയിഡുകൾ പോലും പരസ്പരം വളരെ അടുത്ത സമാനതകൾ കാണിക്കുന്നതിലും, ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലെ മാറ്റം ഒഴികെയുള്ള ഗുണധർമ്മങ്ങളിലെ അനുക്രമമായ വ്യത്യാസത്തിലും, ലാൻതനോയിഡുകളുമായി സാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നുണ്ട്. ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചവും ആക്ടിനോയിഡ് സങ്കോചവും അറ്റോമിക വലിപ്പത്തിൽ കാര്യമായ സ്വാധീനം ചെലുത്തുന്നു. അതുകൊണ്ടു തന്നെ അതേ പിരീഡിലെ തുടർന്ന് വരുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ ഗുണധർമത്തിലും സ്വാധീനം ഉണ്ടാക്കുന്നു. ആക്ടിനോയിഡുകളെ തുടർന്ന് വരുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രം ഇപ്പോൾ അത്ര പരിചിതമല്ലാത്തതുകൊണ്ടു തന്നെ ലാൻതനോയിഡ് സങ്കോചത്തിനാണ് കൂടുതൽ പ്രാധാന്യം.

ഉദാ : 8.10 +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നതിന് അറിയപ്പെടുന്ന ഒരു ലാന്തനോയിഡ് മൂലകത്തിന്റെ പേര് പറയുക.

ഉത്തരം സീരിയം ($Z = 58$)

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

8.10 മൂലകത്തിൽനിന്ന് മൂലകത്തിലേക്കുള്ള ആക്ടിനോയിഡ് സങ്കോചം, ലാന്തനോയിഡ് സങ്കോചത്തേക്കാൾ വലുതാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

8.7 d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെയും f-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെയും ചില പ്രായോഗിക ഉപയോഗങ്ങൾ

അയണും സ്റ്റീലും പ്രധാനപ്പെട്ട രണ്ട് നിർമാണ സാമഗ്രികളാണ്. അയൺ ഓക്സൈഡിന്റെ നിരോക്സീകരണം, അപദ്രവ്യങ്ങളുടെ നീക്കം ചെയ്യൽ, കാർബൺ, ക്രോമിയം, മാംഗനീസ്, നിക്കൽ എന്നിവ ചേർക്കൽ എന്നീ ഘട്ടങ്ങളാണ് സ്റ്റീൽ നിർമാണത്തിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്നത്. ചില പ്രത്യേക ഉപയോഗത്തിനായി മാത്രം നിർമിക്കുന്ന സംയുക്തങ്ങളും ഉണ്ട്. ഉദാഹരണമായി, പെയിന്റ് വ്യവസായത്തിന് വേണ്ടിയുള്ള TiO_2 ന്റെ നിർമാണം, ഡ്രൈ സെല്ലുകൾക്ക് വേണ്ടിയുള്ള MnO_2ന്റെ നിർമാണം തുടങ്ങിയവ. ബാറ്ററി വ്യവസായത്തിൽ സിങ്കും നിക്കൽ/കാഡ്മിയവും ആവശ്യമാണ്. സിൽവറും ഗോൾഡും ശേഖരണ ഇനങ്ങളിലാക്കി നിയന്ത്രണം ഏർപ്പെടുത്തിയിട്ടുണ്ടെങ്കിലും 11-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളായ ഇവ ഇപ്പോഴും നാണയ ലോഹങ്ങൾ എന്ന് വിളിക്കപ്പെടുന്നു. സമകാലിക UK കോപ്പർ നാണയങ്ങൾ, കോപ്പർ പൂശിയ സ്റ്റീലാണ്. UK സിൽവർ നാണയങ്ങൾ ഒരു ചെമ്പ്-നിക്കൽ ലോഹസങ്കരമാണ്. മിക്ക ലോഹങ്ങളും അല്ലെങ്കിൽ അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളും രസതന്ത്ര വ്യവസായത്തിൽ ഒഴിച്ചു കൂടാനാവാത്ത ഉൽപ്രേരകങ്ങളാണ്. സൾഫ്യൂരിക്ക് ആസിഡിന്റെ നിർമാണത്തിലെ SO_2 ന്റെ ഓക്സീകരണ പ്രക്രിയയിൽ, V_2O_5 ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. പോളിഎഥിലിൻ (പോളിത്തീൻ) നിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന സീഗ്ലർ - നാറ്റാ ഉൽപ്രേരകം $TiCl_4$, $Al(CH_3)_3$ എന്നിവ അടങ്ങിയതാണ്. നൈട്രജന്റെയും ഹൈഡ്രജന്റെയും മിശ്രിതത്തിൽ നിന്ന് അമോണിയ ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്ന ഹേബർ പ്രവർത്തനത്തിൽ അയൺ ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. എണ്ണകളിൽ ഹൈഡ്രജൻ ചേർക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ (ഹൈഡ്രജനേഷൻ) നിക്കൽ ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഈഥൈനെ എഥനാലായി ഓക്സീകരിക്കുന്ന വാക്കർ പ്രവർത്തനത്തിൽ $PdCl_2$ ഉൽപ്രേരകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ആൽക്കൈനുകളുടെയും ബെൻസീൻ പോലെയുള്ള മറ്റ് കാർബണിക സംയുക്തങ്ങളുടെയും ബഹുലകീകരണത്തിന് നിക്കൽ കോംപ്ലക്സുകൾ ഉപയോഗപ്രദങ്ങളാണ്. പ്രകാശത്തോട് പെട്ടെന്ന് പ്രതികരിക്കുന്ന ഗുണങ്ങളുള്ള സിൽവർ ബ്രോമൈഡിനെയാണ് ഫോട്ടോഗ്രാഫിമേഖല ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നത്.

ആവർത്തനപ്പട്ടികയുടെ മധ്യഭാഗത്തായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന *d* ബ്ലോക്കിൽ 3 മുതൽ 12 വരെയുള്ള ഗ്രൂപ്പുകൾ ഉൾപ്പെടുന്നു. ഈ മൂലകങ്ങളിൽ ഉള്ളിലുള്ള *d* ഓർബിറ്റലുകളിൽ ക്രമേണ ഇലക്ട്രോൺ പൂരണം നടക്കുന്നു. *f* ബ്ലോക്കിനെ ആവർത്തനപ്പട്ടികയുടെ പുറത്ത് താഴെയായി ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നു, ഈ ബ്ലോക്കിലെ മൂലകങ്ങളിൽ 4*f* , 5*f* എന്നീ ഓർബിറ്റലുകളിൽ ക്രമേണ ഇലക്ട്രോൺ പൂരണം നടക്കുന്നു.

3d, 4d , 5d, 6d എന്നീ ഓർബിറ്റലുകളിൽ പൂരണം നടക്കുന്നതിന് അനുബന്ധിച്ച് നാലുനിര സംക്രമണ മൂലകങ്ങളെ തിരിച്ചറിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. എല്ലാ സംക്രമണമൂലകങ്ങളും ഉയർന്ന വലിവുബലം , തന്യത, പത്രണീയത, താപവൈദ്യുതചാലകത, ലോഹ സ്വഭാവം എന്നിവ പോലെയുള്ള പ്രത്യേക ലോഹഗുണങ്ങൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു. $(n\ \ 1)\,d$ ഇലക്ട്രോണുകൾ കൂടി ഉപയോഗിച്ച് ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിലുണ്ടാക്കുന്ന ശക്തിയേറിയ ബന്ധനം മൂലം ഇവയുടെ ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും വളരെ ഉയർന്നതാണ്. ഈ ഗുണധർമങ്ങളിൽ മിക്കവാറുമുള്ളവയുടെ പരമാവധി വില ഓരോ ശ്രേണിയുടെയും മധ്യഭാഗത്തായി വരുന്നു. ഓരോ ഓർബിറ്റലിലും ഉള്ള ഒരു അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോൺ ശക്തിയേറിയ അന്തർ അറ്റോമിക ബന്ധങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനാലാണ് ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നത്.

A tänarl k wl y hÀ[ﬁ ¥ Xn vA \ pk en y **അനുക്രമ അയോണീകരണ എൻഥാൽപികളിൽ** പ്രാതിനിധ്യ മൂലകങ്ങളെപ്പോലെ കുത്തനെയുള്ള ഒരു വർധനവ് സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ കാണിക്കുന്നില്ല. അതുകൊണ്ട് $(n\ \ 1)\,d$ ഓർബിറ്റലുകളിൽ നിന്നുള്ള വ്യത്യസ്ത എണ്ണം ഇലക്ട്രോണുകളുടെ നഷ്ടപ്പെടൽ ഊർജപരമായി സംഭവ്യമാണ്. $(n-1)\,d$ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ പങ്കാളിത്തം സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തിൽ വ്യതിരിക്തമായ സവിശേഷതകൾ നൽകുന്നു. അപ്രകാരം വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കൂടാതെ അനുകാന്തിക സ്വഭാവം, ഉൽപ്രേരക ഗുണം, നിറമുള്ള അയോണുകൾ, അന്തർസ്ഥാനീയ സംയുക്തങ്ങൾ, സങ്കുലങ്ങൾ എന്നിവയുടെ രൂപീകരണം തുടങ്ങിയ പ്രവണതകൾ സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു.

സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ അവയുടെ രാസസ്വഭാവത്തിൽ പരസ്പരം വളരെയേറെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. വളരെക്കുറച്ച് മൂലകങ്ങൾ ഉത്കൃഷ്ടമാണെങ്കിലും മിക്കവാറുമുള്ളവ ധാതുആസിഡുകളിൽ ലയിക്കത്തക്ക വിദ്യുത്ധനത (electro positivity) ഉള്ളവയാണ്. കോപ്പറൊഴികെ ആദ്യശ്രേണിയിലെ മറ്റെല്ലാ മൂലകങ്ങളും താരതമ്യേന ക്രിയാശീലം ഉള്ളവയാണ്.

ഓക്സിജൻ, നൈട്രജൻ സൾഫർ, ഹാലൊജനുകൾ തുടങ്ങിയ അലോഹങ്ങളുമായി സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ പ്രവർത്തിച്ച് ദ്വയാംഗ സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഒന്നാം ശ്രേണി സംക്രമണലോഹങ്ങൾ ഉയർന്ന താപനിലയിൽ ഓക്സിജനുമായി പ്രവർത്തിച്ച് അവയുടെ ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഈ ഓക്സൈഡുകൾ ആസിഡുകളിലോ ആൽക്കലികളിലോ ലയിച്ച് ലോഹ ഓക്സോ ലവണങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റും പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റും രണ്ട് സാധാരണ ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ക്രോമൈറ്റ് അയിരിനെ വായുവിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ആൽക്കലിയുമായി ചേർത്ത് ചൂടാക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന ക്രോമേറ്റിനെ അസിഡീകരിച്ചാണ് പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് നിർമിക്കുന്നത്. പൈറോലുസൈറ്റ് അയിര് (MnO_2) ഉപയോഗിച്ചാണ് പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റ് നിർമിക്കുന്നത്. ഡൈക്രോമേറ്റ് അയോണും പെർമാംഗനേറ്റ് അയോണും ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരികളാണ്.

ലാന്തനോയിഡുകൾ എന്നും **ആക്ടിനോയിഡുകൾ** എന്നും അറിയപ്പെടുന്ന രണ്ട് ശ്രേണി **അന്തഃസംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ** ആവർത്തനപ്പട്ടികയുടെ *f* ബ്ലോക്കിൽ ഉൾപ്പെടുന്നു. ആന്തരിക 4*f* ഓർബിറ്റലുകളിൽ ഇലക്ട്രോൺപൂരണം നടക്കുന്നതിനനുസരിച്ച് ഈ നിര മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക വലിപ്പത്തിനും അയോണിക വലിപ്പത്തിലും വ്യക്തവും ക്രമാനുഗതവുമായ കുറവുണ്ടാകുന്നു (**ലാന്തനോയിഡ് സങ്കോചനം**). ഇവയെ തുടർന്നു വരുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രത്തിൽ ഇത് ദൂരവ്യാപകമായ പരിണത ഫലങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്. ലന്താനവും എല്ലാ ലാന്തനോയിഡുകളും ഏറക്കുറെ മൃദുവായ വെള്ളി നിറമുള്ള ലോഹങ്ങളാണ്. ഇവ ജലവുമായി എളുപ്പത്തിൽ പ്രവർത്തിച്ച് +3 അയോണുകളടങ്ങിയ ലായനികൾ നൽകുന്നു. ചില മൂലകങ്ങൾ +4, +2 എന്നീ ഓക്സികരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നുണ്ടെങ്കിലും മുഖ്യ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +3 ആകുന്നു. വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ നിൽക്കാനുള്ള കഴിവിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ രസതന്ത്രം കൂടുതൽ സങ്കീർണമാണ്. അതിലുമുപരി, മിക്ക

ആക്ടിനോയിഡ് മൂലകങ്ങളും റേഡിയോ ആക്ടിവുകളാണ്. ഇവ ഈ മൂലകങ്ങളെ കുറിച്ചുള്ള പഠനത്തെ കൂടുതൽ പ്രയാസമേറിയതാക്കുന്നു.

d ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾക്കും *f* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾക്കും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങൾക്കും ധാരാളം പ്രായോഗിക ഉപയോഗങ്ങൾ ഉണ്ട്. വ്യത്യസ്തതരം ഉരുക്കുകൾ, ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ, സങ്കുലങ്ങൾ, കാർബണിക സംശ്ലേഷണം *(organic synthesis)* എന്നിവ അവയിൽ ശ്രദ്ധേയമായവയാണ്.

പരിശീലനചോദ്യങ്ങൾ

8.1 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം എഴുതുക.

(i) Cr^{3} (ii) Pm^{3} (iii) Cu (iv) Ce^{4}

(v) Co^{2-} (vi) Lu^{2+} (vii) Mn^{2+} (viii) Th^{1+}

8.2 +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേക്കുള്ള ഓക്സീകരണത്തിൽ Mn^{2-} സംയുക്തങ്ങൾ Fe^{2-} സംയുക്തങ്ങളേക്കാൾ സ്ഥിരതയുള്ളവ ആയിരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

8.3 ഒന്നാംനിര സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ ആദ്യ പകുതിയിൽ +2 അവസ്ഥ അറ്റോമികനമ്പർ കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളതായി തീരുന്നതെന്തുകൊണ്ടാണെന്ന് ചുരുക്കി വിശദീകരിക്കുക.

8.4 ഒന്നാംനിര സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരതയെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ഏതളവുവരെ നിർണയിക്കുന്നു? നിങ്ങളുടെ ഉത്തരം ഉദാഹരണസഹിതം തെളിയിക്കുക.

8.5 ആറ്റങ്ങളുടെ നിമ്നോർജാവസ്ഥയിൽ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന *d* ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണമുള്ള സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ സ്ഥിരതയുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ എന്തായിരിക്കും? $3d^3$, $3d^5$, $3d^8$, $3d^4$

8.6 ലോഹം അതിന്റെ ഗ്രൂപ്പ് നമ്പറിന് തുല്യമായ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന ഒന്നാം നിര സംക്രമണമൂലക ഓക്സോമെറ്റൽ ആനയോണുകളുടെ പേരെഴുതുക.

8.7 ലാന്തനോയിഡ് സങ്കോചം എന്നാൽ എന്ത്? ലാന്തനോയിഡ് സങ്കോചത്തിന്റെ പരിണതഫലങ്ങൾ ഏവ?

8.8 സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ സവിശേഷതകൾ എവ? അവയെ സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ എന്ന് വിളിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്? ഏതെല്ലാം *d* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളെ സംക്രമണ മൂലകങ്ങളായി പരിഗണിക്കുന്നില്ല?

8.9 സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം സംക്രമണമൂലകങ്ങളല്ലാത്തവയിൽ നിന്ന് എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു?

8.10 ലാന്തനോയിഡുകൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന വ്യത്യസ്ത ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ ഏവ?

8.11 കാരണസഹിതം വിശദീകരിക്കുക.

(i) സംക്രമണ മൂലകങ്ങളും അവയുടെ മിക്ക സംയുക്തങ്ങളും അനുകാന്തികസ്വഭാവങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു.

(ii) സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികരണ എൻഥാൽപി വളരെ ഉയർന്നതാണ്

(iii) സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ സാധാരണയായി നിറമുള്ള സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.

(iv) സംക്രമണമൂലകങ്ങളും അവയുടെ മിക്ക സംയുക്തങ്ങളും നല്ല ഉൽപ്രേരകങ്ങളായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

8.12 അന്തഃസറാനീയ സംയുക്തങ്ങൾ എന്നാൽ എന്ത്? എന്തുകൊണ്ടാണ് സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ ഇത്തരം സംയുക്തങ്ങൾ കൂടുതലായി ഉണ്ടാക്കുന്നത്?

8.13 സംക്രമണമൂലകങ്ങളിലും സംക്രമണേതരമൂലകങ്ങളിലും ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള മാറ്റം എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു? ഉദാഹരണസഹിതം തെളിയിക്കുക.

8.14 അയൺ ക്രൊമൈറ്റ് അയിരിൽ നിന്ന് പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് നിർമിക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന് വിശദീകരിക്കുക. പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റ് ലായനിയുടെ pH ഉയർത്തുമ്പോഴുള്ള മാറ്റം എന്ത്?

8.15 പൊട്ടാസ്യം ഡൈക്രോമേറ്റിന്റെ ഓക്സീകരണ പ്രവർത്തനം വിശദീകരിക്കുക. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയുമായുള്ള അയോണീകരണ സമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

(i) അയോഡൈഡ് (ii) അയൺ (II) ലായനി (iii) ഹൈഡ്രജൻ സൾഫൈഡ്

8.16 പൊട്ടാസ്യം പെർമാംഗനേറ്റിന്റെ നിർമാണം വിശദീകരിക്കുക. അസിഡീകരിച്ച പെർമാംഗനേറ്റ് ലായനി, (i) അയൺ (II) അയോണുകൾ (ii) SO_2 (iii) ഓക്സാലിക് ആസിഡ് എന്നിവയുമായി എങ്ങനെ പ്രവർത്തിക്കുന്നു? ഈ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ അയോണിക സമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

8.17 ചില ലോഹങ്ങളുടെ M^{2+}/M ന്റെയും M^{3+}/M^{2+} ന്റെയും E^{θ} വിലകൾ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

Cr^{2+}/Cr	−0.9V	Cr^{3+}/Cr^{2+}	−0.4 V
Mn^{2+}/Mn	−1.2V	Mn^{3+}/Mn^{2+}	−1.5 V
Fe^{2+}/Fe	−0.4V	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0.8 V

ഈ വിവരം ഉപയോഗിച്ച് ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെ വിലയിരുത്തുക.

(i) Cr^{3+} മായും Mn^{3+} മായും താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ ആസിഡ് ലായനിയിലെ Fe^{3+} ന്റെ സ്ഥിരത

(ii) സമാന പ്രക്രിയയിൽ ക്രോമിയം അല്ലെങ്കിൽ മാംഗനീസ് ലോഹത്തെ അപേക്ഷിച്ച് അയണിനെ ഓക്സീകരണത്തിന് വിധേയമാക്കാനുള്ള എളുപ്പം.

8.18 ജലീയലായനിയിൽ, ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിൽ നിറമുള്ളവ ഏത്? ഓരോന്നിനും കാരണങ്ങൾ എഴുതുക.

$$Ti^{3+}, V^{3+}, Cu^{+}, Sc^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} \text{ and } Co^{2+}$$

8.19 ഒന്നാം നിര സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ 2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ സ്ഥിരത താരതമ്യം ചെയ്യുക.

8.20 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയ്ക്ക് പ്രത്യേക ഊന്നൽ നൽകി ആക്ടിനോയിഡുകളുടെയും ലാന്തനോയിഡുകളുടെയും രസതന്ത്രം താരതമ്യം ചെയ്യുക.

(i) ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം

(ii) അറ്റോമികവലിപ്പവും അയോണികവലിപ്പവും

(iii) ഓക്സീകരണാവസ്ഥ

(iv) ക്രിയാശീലത

8.21 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെ നിങ്ങൾ എങ്ങനെ വിശദീകരിക്കും?

(i) d^4 ക്രമീകരണമുള്ള Cr^{2+} ശക്തിയേറിയ നിരോക്സീകാരിയും Mn^{3+} ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയും ആണ്.

(ii) ജലീയ ലായനിയിൽ *Co (II)* ന് സ്ഥിരതയുണ്ട്. എന്നാൽ സങ്കുലങ്ങളുണ്ടാക്കുന്ന ശക്തിയേറിയ ലിഗാൻഡുകളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ അത് ഓക്സീകരിക്കപ്പെടുന്നു.

(iii) അയോണുകളിലെ d^1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം വളരെ അസ്ഥിരമാണ്.

8.22 അസമാനുപാതനം എന്നാൽ എന്ത്? ജലീയ ലായനിയിൽ നടക്കുന്ന അസമാനുപാതന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് രണ്ട് ഉദാഹരണങ്ങൾ എഴുതുക.

8.23 ഒന്നാംശ്രേണി സംക്രമണ ലോഹങ്ങളിൽ ഏത് മൂലകമാണ് സാധാരണയായി +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നത്? എന്തുകൊണ്ട്?

8.24 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വാതക അയോണുകളിലെ ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം കണക്കാക്കുക - Mn^{3+}, Cr^{3+}. V^{3+}. Ti^{3+} . ഇവയിൽ ജലീയലായനിയിൽ ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ളത് ഏത്?

8.25 സംക്രമണമൂലക രസതന്ത്രത്തിൽ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വസ്തുതകൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങൾ നൽകി കാരണങ്ങൾ വ്യക്തമാക്കുക.

(i) സംക്രമണലോഹങ്ങളുടെ ഏറ്റവും താഴ്ന്ന ഓക്സൈഡുകൾ ബേസികഗുണമുള്ളതും ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സൈഡുകൾ അസിഡിക് സ്വഭാവമുള്ളവയോ ആംഫൊട്ടറിക് സ്വഭാവമുള്ളവയോ ആണ്.

(ii) സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ അവയുടെ ഓക്സൈഡുകളിലും ഫ്ളൂറൈഡുകളിലും ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നു.

(iii) ഒരു ലോഹം അതിന്റെ ഓക്സോ ആനയോണിൽ ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു.

8.26 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന നിർമാണപ്രക്രിയയിലെ വിവിധ ഘട്ടങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുക.

(i) ക്രൊമൈറ്റ് അയിരിൽ നിന്ന് $K_2Cr_2O_7$

(ii) പൈറോലുസൈറ്റിൽ നിന്ന് $KMnO_4$

8.27 ലോഹസങ്കരങ്ങൾ എന്നാൽ എന്ത്? ചില ലാന്തനോയിഡ് ലോഹങ്ങൾ അടങ്ങിയ ഒരു പ്രധാനപ്പെട്ട ലോഹസങ്കരത്തിന്റെ പേര് എഴുതുക. അതിന്റെ ഉപയോഗങ്ങൾ എഴുതുക.

8.28 അന്തഃസംക്രമണ മൂലകങ്ങൾ എന്നാൽ എന്ത്? ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അറ്റോമികസംഖ്യകളിൽ അന്തഃസംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക സംഖ്യകളേതെന്ന് തീരുമാനിക്കുക. 29, 59, 74, 95, 102, 104.

8.29 ആക്ടിനോയിഡ് മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രം ലാന്തനോയിഡുകളുടെയത്രയും ലളിതമല്ല. ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഉദാഹരണങ്ങൾ നൽകിക്കൊണ്ട് ഈ പ്രസ്താവനയെ ന്യായീകരിക്കുക.

8.30 ആക്ടിനോയിഡ് ശ്രേണിയിലെ അവസാനമൂലകം ഏത്? ഈ മൂലകത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം എഴുതുക. ഈ മൂലകത്തിന്റെ സാധ്യമായ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയെ കുറിച്ച് അഭിപ്രായപ്പെടുക.

8.31 ഹണ്ട് നിയമം ഉപയോഗിച്ച് Ce^{3+} അയോണിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ആവിഷ്ക്കരിക്കുക. കേവല ചക്രണ സമവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് ഇതിന്റെ കാന്തിക ആഘൂർണം കണ്ടുപിടിക്കുക.

8.32 ലാന്തനോയിഡ് ശ്രേണിയിൽ 4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന മൂലകങ്ങളുടെയും +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന മൂലകങ്ങളുടെയും പേരുകൾ പറയുക. ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസവുമായി ഇത്തരം സ്വഭാവത്തെ ബന്ധപ്പെടുത്താൻ ശ്രമിക്കുക.

8.33 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ആക്ടിനോയിഡുകളുടെ രസതന്ത്രം ലാന്തനോയിഡുകളുടേതുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുക.
(i) ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം (ii) ഓക്സീകരണാവസ്ഥ (iii) രാസക്രിയാശീലത

8.34 61, 91, 101, 109 എന്നീ അറ്റോമികസംഖ്യകളുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ എഴുതുക.

8.35 ഒന്നാംശ്രേണിയിലെ സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ പൊതുസവിശേഷതകൾ രണ്ടും മൂന്നും ശ്രേണിയിലെ അനുബന്ധ ലംബനിരയിലെ ലോഹങ്ങളുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുക. ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന കാര്യങ്ങൾക്ക് പ്രാധാന്യം കൊടുക്കണം.

(i) ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം (ii) ഓക്സീകരണാവസ്ഥ (iii) അയോണീകരണ എൻഥാൽപി (iv) അറ്റോമിക വലിപ്പം

8.36 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഓരോ അയോണിലുമുള്ള *3d* ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം എഴുതുക. Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. ഇവയുടെ ജലസംയോജിത അയോണുകളിൽ (അഷ്ടഫലകീയ ക്ഷേത്രത്തിൽ/ ഒക്ടാഹിഡ്രൽ ഫീൽഡ്) അഞ്ച് *3d* ഓർബിറ്റലുകളിലെയും ഇലക്ട്രോൺ പൂരണം നടക്കുന്നതെങ്ങനെയാണെന്ന് സൂചിപ്പിക്കുക.

8.37 ഒന്നാംനിര സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടെ പല ഗുണങ്ങളും ഉയർന്ന സംക്രമണമൂലകങ്ങളുടേതിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമാണ് എന്ന പ്രസ്താവനയെ കുറിച്ച് അഭിപ്രായം എഴുതുക.

8.38 ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സങ്കുലങ്ങളുടെ കാന്തിക ആഘൂർണ മൂല്യങ്ങളിൽ നിന്ന് എന്ത് അനുമാനിക്കാൻ കഴിയും?

ഉദാഹരണം	കാന്തിക ആഘൂർണം (BM)
$K_4[Mn(CN)_6]$	22
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	53
$K_2[MnCl_4]$	5.9

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

8.1. സിൽവറിന് (Z = 47) അതിന്റെ +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ അപൂരിത d ഓർബിറ്റലുകൾ (4d) ഉണ്ട്. അതുകൊണ്ട് ഒരു സംക്രമണമൂലകമാണ്.

8.2. 3d ശ്രേണിയിലെ സിങ്ക് ഒഴികെയുള്ള മറ്റ് മൂലകങ്ങളിലെല്ലാം d ഓർബിറ്റലിൽ നിന്നുമുള്ള ഇലക്ട്രോണുകൾ ലോഹീയബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നു

8.3. മാംഗനീസ്സിന്റെ (Z = 25) ആറ്റത്തിൽ പരമാവധി എണ്ണം ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ളതു കൊണ്ട്.

8.5. വിവിധ *3d* വിന്യാസങ്ങളുടെ സ്ഥിരതയിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങൾ കാരണമാണ് അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയിലുള്ള ക്രമരഹിതമായ വ്യതിയാനങ്ങൾ കാണപ്പെടുന്നത്.

8.6. ഓക്സിജന്റേയും ഫ്ളൂറിന്റേയും വലിപ്പക്കുറവും ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയുംമൂലം ലോഹങ്ങളെ അതിന്റെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേക്ക് ഓക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും.

8.7. Cr^{2+}, Fe^{2+} നേക്കാൾ ശക്തിയേറിയ നിരോക്സീകാരിയാണ്.

കാരണം : Cr^{2+}, Cr^{3+} ആയി മാറുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം d^4ൽ നിന്നും d^3 യിലേക്ക് മാറുന്നു. എന്നാൽ Fe^{2+}, Fe^{3+} ആകുമ്പോൾ d^6 ൽ നിന്നും d^5 ലേക്കാണ് മാറുന്നത്. ജലം പോലെയുള്ള മാധ്യമത്തിൽ d^3, d^5 നേക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളതാണ്. ($CFSE$ കാണുക).

8.9. ജലീയലായനിയിൽ Cu^{+} അസമാനുപാതനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു.

$2Cu^{+}_{(aq)} \rightarrow Cr^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$ ഈ പ്രവർത്തനത്തിന് E^0 വില അനുകൂലമാണ്.

8.10. $5f$ ഇലക്ട്രോണുകൾ ന്യൂക്ലിയസിന്റെ ആകർഷണത്തിൽ നിന്ന് കൂടുതൽ ഫലപ്രദമായി തടയപ്പെടുന്നു. മറ്റൊരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ, ഈ ശ്രേണിയിൽ $5f$ ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിൽ പരസ്പരം ശക്തിയായി മറയ്ക്കുന്നില്ല.

ചില പരിശീലനചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

8.2 Mn^{2+} ന്റെ ഉയർന്ന സ്ഥിരതയുള്ള $3d^5$ വിന്യാസം കാരണം.

8.5 സ്ഥിരതയുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ.

$3d^3$ (വനേഡിയം): (+2), +3, +4, +5

$3d^5$ (ക്രോമിയം) : +3, +4, +6

$3d^5$ (മാംഗനീസ്) : +2, +4, +6, +7

$3d^8$ (നിക്കൽ) : +2, +3 (കോംപ്ലക്സുകളിൽ ഉപസംയോജകങ്ങളിൽ)

$3d^4$ നിമ്നഊർജാവസ്ഥകളിൽ d^4 വിന്യാസം കാണപ്പെടുന്നില്ല.

8.6 വനഡേറ്റ് VO_3^- , ക്രോമേറ്റ് CrO_4^{2-} , പെർമാംഗനേറ്റ് MnO_4^-

8.10 ലാന്തനോയിഡുകളുടെ സാധാരണ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +3 ആകുന്നു. +3 യെ കൂടാതെ ചില ലാന്തനോയിഡുകൾ +2, +4 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നു.

8.13 സംക്രമണമൂലകങ്ങളിൽ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ +1 മുതൽ ഏത് ഉയർന്ന അവസ്ഥവരെയും ഒന്നുവീതം വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന്, മാംഗനീസിൽ ഇത് +2, +3, +4, +5, +6, +7 എന്നിങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. സംക്രമണ മൂലകങ്ങളല്ലാത്തവയിൽ ഈ വ്യത്യാസം എല്ലായ്പ്പോഴും 2 ആണ് എന്ന പ്രത്യേകതയുണ്ട്. ഉദാഹരണത്തിന്, +2, +4 അല്ലെങ്കിൽ +3, +5 അല്ലെങ്കിൽ +4, +6 എന്നിങ്ങനെ.

8.18 d - d സംക്രമണം സാധ്യമാകത്തക്ക തരത്തിൽ ഭാഗികപൂരണമുള്ള $3d$ ഓർബിറ്റലുകൾ ഉള്ളതിനാൽ Sc^{3+} ഒഴികെ മറ്റെല്ലാ ജലീയലായനിയിൽ നിറമുള്ളവയാണ്.

8.21 (i) d^4 ൽ നിന്ന് d^3 യിലേക്ക് മാറ്റം ഉണ്ടാകുന്നതിനാൽ Cr^{2+} നിരോക്സീകാരിയാണ്. രണ്ടാമത്തേത് കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ള t^3_{2g} വിന്യാസമാണ്. *Mn (III)* യിൽ നിന്ന് *Mn(II)* ലേക്ക് മാറുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $3d^4$ ൽ നിന്ന് കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ള $3d^5$ ലേക്ക് മാറുന്നു.

(ii) മൂന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയേക്കാൾ കൂടുതലായ $CFSE$ മൂലം.

(iii) അയോണുകളുടെ d^1 ഇലക്ട്രോണിനെ നീക്കം ചെയ്യുന്നതിനാവശ്യമായ അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയേക്കാൾ അനുകൂലമാണ് അവയുടെ ജലസംയോജന/ജാലിക എൻഥാൽപി.

8.23 കോപ്പർ. കാരണം +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ള $3d^{10}$ ഇ ലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ലഭിക്കുന്നു.

8.24 അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ Mn^{3+} = 4, Cr^{3+} = 3, V^{3+} = 2, Ti^{3+} = 1. ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ളത് Cr^{3+}

8.28 രണ്ടാംഭാഗം 59, 95, 102

8.30 ലോറെൻഷിയം, 103, +3

8.36 Ti^{2+}= 2, V^{2+}= 3, Cr^{3+}= 3, Mn^{2+}= 5, Fe^{2+}= 6, Fe^{3+}= 5, Co^{2+}= 7, Ni^{2+}= 8, Cu^{2+}= 9.

8.38 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ = 2.2 , n = 1, d^2sp^3, CN ശക്തിയേറിയ ലിഗാൻഡാണ്

$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ = 5.3 , n = 4, sp^3d^2, H_2O ശക്തികുറഞ്ഞ ലിഗാൻഡാണ്

$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ = 5.9 , n = 5, sp^3, Cl^- ശക്തികുറഞ്ഞ ലിഗാൻഡാണ്

H4Q8L8

യൂണിറ്റ് 9

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ

- വെർണറിന്റെ ഉപസംയോജക സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ അടിസ്ഥാന തത്വങ്ങളെക്കുറിച്ച് വിവേചിച്ചറിയാൻ കഴിയുന്നു.
- ഉപസംയോജകസത്ത (coordination entity), കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോൺ, ലിഗാൻഡ്, ഉപസംയോജകസംഖ്യ (coordination number), ഉപസംയോജക മണ്ഡലം (coordination sphere), ഉപസംയോജക ബഹുഫലകം (coordination polyhedron), ഓക്സീകരണസംഖ്യ, ഹോമോലിപ്റ്റിക്/ഹെറ്ററോലിപ്റ്റിക് തുടങ്ങി ഉപസംയോജകവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട എല്ലാ പദങ്ങളുടെയും അർത്ഥം മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമകരണവുമായി ബന്ധപെട്ട നിയമങ്ങൾ പഠിക്കുന്നു.
- ഏകകേന്ദ്രീകൃതമായ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സൂത്രവാക്യം, നാമം എന്നിവ എഴുതാൻ കഴിയുന്നു.
- ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ വ്യത്യസ്ത രീതിയിലുള്ള സമാവയവത (isomerism) നിർവചിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- സംയോജകബന്ധന സിദ്ധാന്ത (Valence Bond Theory)ത്തിന്റെയും പരൽ ക്ഷേത്ര (Crystal Field) സിദ്ധാന്തത്തിന്റെയും അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തെക്കുറിച്ച് മനസ്സിലാക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സ്ഥിരതയെക്കുറിച്ച് പഠിക്കാൻ കഴിയുന്നു.
- നിത്യജീവിതത്തിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രാധാന്യവും, ഉപയോഗവും വിവേചിച്ചറിയാൻ കഴിയുന്നു.

"ആധുനിക അകാർബണിക രസതന്ത്രത്തിന്റെയും, ജൈവ-അകാർബണിക രസതന്ത്രത്തിന്റെയും, രാസവ്യവസായത്തിന്റെയും നട്ടെല്ലാണ് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ"

മുൻ യൂണിറ്റിൽ സംക്രമണലോഹങ്ങൾ വളരെയധികം സങ്കീർണ സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുവെന്ന് നാം പഠിച്ചിട്ടുണ്ടല്ലോ. ഇവയിൽ ലോഹ ആറ്റങ്ങൾ കുറച്ചധികം ഋണ അയോണുകളുമായോ, നിർവീര്യ തന്മാത്രകളുമായോ ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ആധുനിക സാങ്കേതികഭാഷ പ്രകാരം ഇത്തരം സംയുക്തങ്ങളെ ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങൾ (coordination compounds) എന്നുവിളിക്കുന്നു. ആധുനിക അകാർബണിക രസതന്ത്രത്തിൽ പ്രധാനപ്പെട്ടതും, വെല്ലുവിളികൾ ഉയർത്തുന്നതുമായ ഒരു മേഖലയാണ് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ രസതന്ത്രം. ജൈവവ്യവസ്ഥയുടെ പ്രധാന ഘടകങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനങ്ങളെക്കുറിച്ച് ഉൾക്കാഴ്ച നൽകാൻ രാസബന്ധനത്തെക്കുറിച്ചും, തന്മാത്രാഘടനയെക്കുറിച്ചുമുള്ള ആധുനിക ആശയങ്ങൾക്ക് കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. 'മഗ്നീഷ്യം, അയൺ, കൊബാൾട്ട് എന്നിവയുടെ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളാണ് യഥാക്രമം ഹരിതകം (chlorophyll), ഹീമോഗ്ലോബിൻ, B_{12} ജീവകം എന്നിവ. വ്യാവസായിക ഉൽപ്രേരകങ്ങൾ, അപഗ്രഥകങ്ങൾ (analytical reagents) എന്നിവയിലെല്ലാം ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. വൈദ്യുത ലേപനം, തുണിക്ക് ചായം കൊടുക്കൽ, ഔഷധ രസതന്ത്രം എന്നിവയിൽ ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങളുടെ ഉപയോഗം ഉൾക്കൊള്ളുന്നു.

9.1 വെർണറിന്റെ ഉപസംയോജക സംയുക്ത സിദ്ധാന്തം

സ്വിസ് രസതന്ത്രജ്ഞനായിരുന്ന ആൽഫ്രഡ് വെർണർ (Alfred Werner) (1866-1919) ആണ് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ ഘടനയെക്കുറിച്ചുള്ള ആശയങ്ങൾ ആദ്യമായി അവതരിപ്പിച്ചത്. അദ്ദേഹം വളരെയധികം ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ നിർമിക്കുകയും അവയുടെ സ്വഭാവങ്ങളെക്കുറിച്ച് മനസ്സിലാക്കുകയും, കൂടാതെ അവയുടെ ഭൗതികവും, രാസികവുമായ ഗുണങ്ങൾ ലഘുപരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ പഠിക്കുകയും ചെയ്തു. ലോഹ അയോണുകൾക്ക് പ്രാഥമിക സംയോജകത (primary valence), ദ്വിതീയ സംയോജകത (secondary valence) എന്നീ രണ്ട് സംയോജകതകൾ നിലനിൽക്കുന്നു എന്ന ആശയം വെർണർ നിർദ്ദേശിച്ചു. $CrCl_3$, $CoCl_2$, $PdCl_2$ എന്നീ ദ്വയാംഗസംയുക്തങ്ങളിൽ (binary compounds) ലോഹങ്ങളുടെ പ്രാഥമിക സംയോജകത യഥാക്രമം 3,2,2 എന്നിവയാണ്. കൊബാൾട്ട് (III) ക്ലോറൈഡ് അമോണിയയുമായി പ്രവർത്തിച്ചുണ്ടായ സംയുക്തങ്ങളിൽ ചിലവയുടെ ലായനിയിലേക്ക് അധികം സിൽവർ നൈട്രേറ്റ് ലായനി, തണുത്ത അവസ്ഥയിൽ ചേർത്തപ്പോൾ ചില ക്ലോറൈഡ് അയോണുകൾ AgCl എന്ന രീതിയിൽ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുന്നതായും മറ്റ് ചിലത് ലായനിയിൽ തന്നെ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതായും കണ്ടു.

1 മോൾ	$CoCl_3 . 6NH_3$	(മഞ്ഞ)	3 മോൾ AgCl നൽകുന്നു
1 മോൾ	$CoCl_3 . 5NH_3$	(പർപ്പിൾ)	2 മോൾ AgCl നൽകുന്നു
1 മോൾ	$CoCl_3 . 4NH_3$	(പച്ച)	1 മോൾ AgCl നൽകുന്നു
1 മോൾ	$CoCl_3 . 4NH_3$	(വയലറ്റ്)	1 മോൾ AgCl നൽകുന്നു

ഈ നിരീക്ഷണങ്ങളും, ലായനിയുടെ അളന്നുകിട്ടിയ ചാലകതാഫലങ്ങളും ഒരുമിച്ച് പരിഗണിച്ചാൽ അവയെ ഈ രീതിയിൽ വിശദീകരിക്കാം: (i) രാസപ്രവർത്തനവേളയിൽ ആറ് ഗ്രൂപ്പുകൾ അതായത് ക്ലോറൈഡ് അയോണുകൾ അല്ലെങ്കിൽ അമോണിയ തന്മാത്രകൾ അഥവാ രണ്ടും കൂടി കോബാൾട്ട് അയോണുമായി ബന്ധനത്തിലാണ്. (ii) പട്ടിക 9.1ൽ കാണുന്ന പോലെയാണ് സംയുക്തങ്ങൾ പ്രതിനിധീകരിക്കപ്പെടേണ്ടത്. ഇതിൽ ചതുരബ്രാക്കറ്റിൽ കാണുന്ന ആറ്റങ്ങൾ എല്ലാംതന്നെ പ്രവർത്തന സാഹചര്യങ്ങളിൽ വിഘടിക്കാതെ ഒരു ഒറ്റ ഗണമായി നിലനിൽക്കുന്നു. ലോഹ അയോണുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന ഗ്രൂപ്പുകളുടെ എണ്ണത്തെ സൂചിപ്പിക്കാൻ വെർണർ ദ്വിതീയ സംയോജകത (secondary valance) എന്ന പദം നിർദേശിച്ചു. ഇവിടെ എല്ലാ ഉദാഹരണങ്ങളിലും ദ്വിതീയ സംയോജകത ആറ് ആണ്.

പട്ടിക 9.1 കൊബാൾട്ട് (III) ക്ലോറൈഡ് - അമോണിയ സങ്കുല (complex) വിവരണം.

നിറം	സൂത്രവാക്യം	ലായനിയുടെ ചാലകത തത്തുല്യമാകുന്ന ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്
മഞ്ഞ	$[Co(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$	1:3 ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്
പർപ്പിൾ	$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}2Cl^-$	1:2 ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്
പച്ച	$[CoCl_2(NH_3)_4]^{+}Cl^-$	1:1 ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്
വയലറ്റ്	$[CoCl_2(NH_3)_4]^{+}Cl^-$	1:1 ഇലക്ട്രോലൈറ്റ്

പട്ടിക 9.1 ൽ അവസാനത്തെ രണ്ട് സംയുക്തങ്ങൾക്ക് ഒരേ പ്രയോഗ സൂത്രമാണെങ്കിലും ($CoCl_3 .4NH_3$), ഇവയ്ക്ക് വ്യത്യസ്ത ഗുണങ്ങളാണ്. ഇത്തരം സംയുക്തങ്ങളാണ് സമാവയവങ്ങൾ (isomers). 1898ൽ വെർണർ അദ്ദേഹത്തിന്റെ ഉപസംയോജക സംയുക്ത സിദ്ധാന്തം പ്രസിദ്ധപ്പെടുത്തി. ഇതിലെ പ്രധാന അടിസ്ഥാന തത്വങ്ങളാണ് ചുവടെ പ്രസ്താവിക്കുന്നത്.

1. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ലോഹങ്ങൾ രണ്ടുതരം ബന്ധനങ്ങൾ (സംയോജകതകൾ) കാണിക്കുന്നു, പ്രാഥമികവും (Primary), ദ്വിതീയവും (Secondary).
2. പ്രാഥമിക സംയോജകതകൾ സാധാരണ അയോണീകരിക്കാൻ പറ്റുന്നവയും, നെഗറ്റീവ് അയോണുകളാൽ പൂർത്തീകരിക്കപ്പെടുന്നവയുമാണ്.
3. ദ്വിതീയ സംയോജകതകൾ അയോണീകരിക്കാൻ കഴിയില്ല. ഇവ വൈദ്യുത ചാർജില്ലാത്ത തന്മാത്രകളാലോ, നെഗറ്റീവ് അയോണുകളാലോ പൂർത്തീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ദ്വിതീയ സംയോജകത ഉപസംയോജക സംഖ്യക്ക് (Coordination number) തുല്യവും, അത് ഒരു ലോഹത്തിന് നിശ്ചിതവുമായിരിക്കും.
4. ദ്വിതീയ സംയോജകതയാൽ ലോഹവുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന അയോണുകൾ/ഗ്രൂപ്പുകൾ എന്നിവയ്ക്ക് ത്രിമാനതലത്തിൽ നിശ്ചിത ക്രമീകരണമുണ്ടായിരിക്കും. ഇത് ഉപസംയോജക സംഖ്യയ്ക്ക് അനുസൃതവുമായിരിക്കും.

ആധുനിക വിവരണത്തിൽ ഇത്തരത്തിലുള്ള ത്രിമാനതലത്തിലെ ക്രമീകരണത്തെ ഉപസംയോജക ബഹുഫലകം (Coordination polyhedra) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ചതുര ബ്രാക്കറ്റിൽ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ലോഹ ആറ്റവും/അയോണും അതിനോടു ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന അയോണുകളും/തന്മാത്രകളും ചേർന്നതിനെ ഉപസംയോജക സത്ത അഥവാ സങ്കുലം (complex) എന്നും പുറത്തുള്ള അയോണുകളെ പ്രതി അയോണുകൾ (counter ions) എന്നും വിളിക്കുന്നു.

അഷ്ടഫലകീയം (octahedron), ചതുർകം (tetrahedron), സമതലീയചതുരം (square plane) എന്നീ ജ്യാമിതീയ രൂപങ്ങൾ സംക്രമണലോഹങ്ങളുടെ ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങളിൽ പൊതുവെ കൂടുതലായി കാണപ്പെടുന്നതായും അദ്ദേഹം പ്രസ്താവിച്ചു. അതിനാൽ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, $[CoCl_2(NH_3)_4]^-$ എന്നിവ അഷ്ടഫലകീയ രൂപത്തിലും, $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_4]^{2-}$ എന്നിവ യഥാക്രമം ചതുർക, സമതലീയചതുര രൂപങ്ങളിലുമാണ്.

ഉദാഹരണം 9.1

ചുവടെ ചേർത്തിട്ടുള്ള സംയുക്തങ്ങളുടെ ജലീയലായനികളിൽ നടത്തിയിട്ടുള്ള നിരീക്ഷണങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ, സംയുക്തങ്ങളിലെ ലോഹങ്ങളുടെ ദ്വിതീയ സംയോജകത നിർണയിക്കുക.

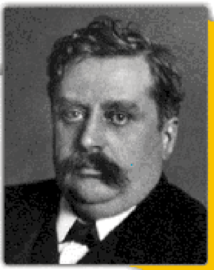
സൂത്രവാക്യം	ഒരു മോൾ സംയുക്തത്തിൽ നിന്നും അധിക **$AgNO_3$** മൂലം അവക്ഷിപ്തപ്പെടുന്ന **AgCl** മോളുകളുടെ എണ്ണം
(i) $PdCl_2.4NH_3$	2
(ii) $NiCl_2.6H_2O$	2
(iii) $PtCl_4.2HCl$	0
(iv) $CoCl_3.4NH_3$	1
(v) $PtCl_2.2NH_3$	0

ഉത്തരം

(i) ദ്വിതീയസംയോജകത - 4 (ii) ദ്വിതീയസംയോജകത - 6
(iii) ദ്വിതീയസംയോജകത - 6 (iv) ദ്വിതീയസംയോജകത - 6
(v) ദ്വിതീയസംയോജകത - 4

ഒരു ഇരട്ടലവണവും (Double Salt) ഒരു സങ്കുലവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം

രണ്ടോ അതിലധികമോ സ്ഥിരസംയുക്തങ്ങൾ രാസസമീകരണമിതീയ (stoichiometric) അനുപാതത്തിൽ ചേർന്നാണ് ഇരട്ടലവണങ്ങളും സങ്കുലങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നത്. എന്നിരുന്നാലും, ഇവ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം, ഇരട്ട ലവണങ്ങളായ $KCl.MgCl_2.6H_2O$ (കാർണലൈറ്റ്), $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (മോർസ് ലവണം), $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ (പടിക്കാരം, പൊട്ടാഷ് ആലം) എന്നിവ ജലത്തിൽ ലയിക്കുമ്പോൾ പൂർണമായി വിഘടിച്ച് ചെറിയ അയോണുകളായി മാറുന്നു എന്നതാണ്. എന്നാൽ $K_4[Fe(CN)_6]$ലെ സങ്കുല ഉപസംയോജകഅയോണായ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ വിഘടിച്ച് Fe^{2+}, CN^- എന്നീ അയോണുകളായി മാറുന്നില്ല.



(1866–1919)

എയിൽസെയ്സ് എന്ന ഫ്രഞ്ച് പ്രവിശ്യയിൽ മ്യൂൾഹൗസ് എന്ന ഒരു ചെറിയ സമുദായത്തിൽ 1866 ഡിസംബർ 12ന് **വെർണർ** ജനിച്ചു. ജർമനിയിലെ കാൾസ്റുഹെ എന്ന സ്ഥലത്ത് അദ്ദേഹത്തിന്റെ രസതന്ത്ര വിദ്യാഭ്യാസം ആരംഭിക്കുകയും, പിന്നെ സ്വിറ്റ്സർലന്റിലെ സൂറിച്ചിൽ തുടരുകയും അവിടെത്തന്നെ 1890 ൽ ഡോക്ടറൽ തിസിസ് തയാറാക്കുകയും ചെയ്തു. ഇതിൽ സമാവയവതയുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ നൈട്രജൻ അടങ്ങിയ ഓർഗാനിക് പദാർഥങ്ങളുടെ സ്വഭാവ വ്യത്യാസം വിശദീകരിച്ചു. അദ്ദേഹം "വാൻ ഹോഫിന്റെ" ടെട്രാഹീഡ്രൽ കാർബൺ സിദ്ധാന്തം വിപുലീകരിക്കുകയും നൈട്രജനുവേണ്ടി ഇതിൽ മാറ്റം വരുത്തുകയും ചെയ്തു. സങ്കുല സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രകാശിക സ്വഭാവങ്ങളുടെയും വൈദ്യുത സ്വഭാവങ്ങളുടെയും വ്യത്യാസം ഭൗതിക അളവുകളിലൂടെ അദ്ദേഹം കാണിച്ചുതന്നു. വാസ്തവത്തിൽ ചില ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രകാശിക സക്രിയത (ഓപ്ടിക്കൽ ആക്ടിവിറ്റി) ആദ്യമായി കണ്ടുപിടിച്ചത് അദ്ദേഹമാണ്.

1895ൽ അദ്ദേഹത്തിന്റെ 29-ാം വയസ്സിൽത്തന്നെ സൂറിച്ചിലെ ടെഷ്നിഷെ ഹോക്ഷ്യൂലെ ഹോസ്ചുലിയിലെ പൂർണ പ്രഫസറായി. ആൽഫ്രഡ് വെർണർ ഒരു വിദ്യാഭ്യാസ വിചക്ഷണനും, രസതന്ത്രജ്ഞനുമായിരുന്നു. അദ്ദേഹത്തിന്റെ നേട്ടത്തിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ വികാസവും ഉൾക്കൊള്ളുന്നു. 1890 മുതൽ 1893 വരെയുള്ള മൂന്നു വർഷം കൊണ്ട് വെർണർ, തന്റെ സിദ്ധാന്തത്തിലൂടെ എങ്ങനെ തന്മാത്രകളും ആറ്റങ്ങളും തമ്മിൽ ബന്ധിപ്പിക്കാം എന്ന വിപ്ലവകരമായ ആശയം ആവിഷ്കരിച്ചു. അദ്ദേഹം പിന്നീടുള്ള കാലഘട്ടം തന്റെ ആശയങ്ങൾക്ക് പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ പിന്തുണ ലഭ്യമാക്കുന്നതിനുള്ള ശ്രമത്തിലായിരുന്നു. 1913 ൽ, ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ബന്ധിപ്പിക്കൽ, കോഓർഡിനേഷൻ സിദ്ധാന്തം എന്നിവയിലുള്ള സംഭാവനകളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ അദ്ദേഹത്തിന് നോബേൽ സമ്മാനം ലഭിച്ചു. ആദ്യമായി രസതന്ത്രത്തിന് നോബേൽ സമ്മാനം ലഭിക്കുന്ന സ്വിസ് രസതന്ത്രജ്ഞനാണ് അദ്ദേഹം.

9.2 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ചില പ്രധാന പദങ്ങളുടെ നിർവചനങ്ങൾ

(a) ഉപസംയോജകസത്ത (Coordination entity)

ഒരു കേന്ദ്ര ലോഹ ആറ്റമോ അയോണോ അതോടൊപ്പം ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന നിശ്ചിത എണ്ണം അയോണുകളോ തന്മാത്രകളോ കൂടിച്ചേർന്നതാണ് ഒരു ഉപസംയോജകസത്ത. ഉദാഹരണത്തിന് $[CoCl_3(NH_3)_3]$ എന്ന ഉപസംയോജക സത്തയിൽ കൊബാൾട്ട് അയോൺ മൂന്ന് അമോണിയ തന്മാത്രകൾ, മൂന്ന് ക്ലോറൈഡ് അയോണുകൾ എന്നിവയാൽ ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. മറ്റ് ഉദാഹരണങ്ങളാണ് $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ തുടങ്ങിയവ.

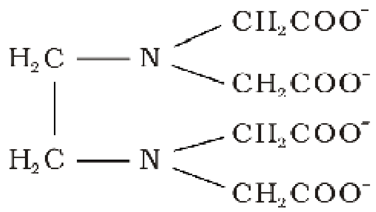
(b) കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോൺ (Central atom/ion)

ഒരു ഉപസംയോജക സത്തയിൽ, ഒരു നിശ്ചിത എണ്ണം അയോണുകളോടോ/ഗ്രൂപ്പുകളോടോ ഒരു നിശ്ചിത ജ്യാമിതിയിൽ ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന ലോഹ ആറ്റത്തിനെയോ അയോണിനെയോ കേന്ദ്ര ആറ്റം അഥവാ അയോൺ എന്ന് വിളിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന്, $[NiCl_2(H_2O)_4]$, $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$ എന്നീ ഉപസംയോജക സത്തകളിലെ കേന്ദ്ര ആറ്റം അഥവാ അയോൺ യഥാക്രമം Ni^{2+}, Co^{3+}, Fe^{3+} എന്നിവയാണ്. ഈ കേന്ദ്ര ആറ്റങ്ങളെ/അയോണുകളെ ലൂയിസ് അമ്ലങ്ങൾ എന്നും വിളിക്കാം.

(c) ലിഗാൻഡുകൾ (Ligands)

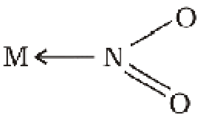
ഉപസംയോജകസത്തയിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റം അഥവാ അയോണുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന അയോണുകളെ അഥവാ തന്മാത്രകളെ ലിഗാൻഡുകൾ എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഇവ Cl^- പോലെയുള്ള ലഘു അയോണുകളോ H_2O, NH_3 തുടങ്ങിയ ലഘുതന്മാത്രകളോ $H_2NCH_2CH_2NH_2$ അഥവാ $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ തുടങ്ങിയ വലിയ തന്മാത്രകളോ പ്രോട്ടീനുകൾ പോലെയുള്ള ബൃഹദ് തന്മാത്രകളോ (macromolecules) ആകാം.

Cl^-, H_2O അഥവാ NH_3 എന്നിവയിലെ പോലെ ഒരേയൊരു ദാതാവ് (donor) ആറ്റത്തിലൂടെ മാത്രമാണ് ലിഗാൻഡ് കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ, അവയെ ഏകദന്ത (unidentate) ലിഗാൻഡുകൾ എന്ന് പറയുന്നു. $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (ഈഥെയ്ൻ-1, 2-ഡൈഅമീൻ), $C_2O_4^{2-}$ (ഓക്സലേറ്റ്) എന്നിവയിലേതു പോലെ രണ്ട് ദാതാവ് ആറ്റങ്ങളിലൂടെയാണ് കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിലേക്ക് ലിഗാൻഡ് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ, അവയെ ദ്വിദന്ത (didentate) ലിഗാൻഡുകൾ എന്ന് പറയുന്നു. $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ ലേതുപോലെ ധാരാളം ദാതാവ് ആറ്റങ്ങൾ ഒരു ലിഗാൻഡിൽ ഉൾപ്പെട്ടാൽ, അത്തരം ലിഗാൻഡുകളെ ബഹുദന്തം (Polydentate) എന്നു പറയുന്നു. പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു ഷഡ്ദന്ത (hexadentate) ലിഗാൻഡാണ് എഥിലീൻഡൈഅമീൻടെട്രാഅസെറ്റേറ്റ് അയോൺ ($EDTA^{4-}$). ഇതിന് രണ്ട് നൈട്രജൻ ആറ്റങ്ങളിലൂടെയും നാല് ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങളിലൂടെയും കേന്ദ്ര ലോഹ അയോണുമായി സന്ധിക്കാൻ കഴിയും.



EDTA

രണ്ടോ അതിലധികമോ ദാതാവ് ആറ്റങ്ങളിലൂടെ, ഒരു ദ്വി അഥവാ ബഹുദന്ത ലിഗാൻഡ്, ഒരു ലോഹ അയോണിനെ ബന്ധിച്ചാൽ, ഇവയെ കീലേറ്റ് ലിഗാൻഡ് (chelate ligand) എന്നു പറയുന്നു. ഒരു ലിഗാൻഡിലെ ബന്ധിക്കുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണത്തെ ലിഗാൻഡിന്റെ ദന്തത (denticity) എന്നും വിളിക്കുന്നു. ഇത്തരത്തിലുള്ള സങ്കുലങ്ങളെ, കീലേറ്റ് സങ്കുലങ്ങൾ എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഈ സങ്കുലങ്ങൾ ഇതിനുസാമ്യമുള്ള ഏകദന്ത (unidentate) ലിഗാൻഡുകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സങ്കുലങ്ങളേക്കാൾ സ്ഥിരത ഉള്ളവയാണ് (വിഭാഗം 9.8 നോക്കി കാരണം മനസ്സിലാക്കാം). രണ്ട് വ്യത്യസ്ത ആറ്റങ്ങളിലൂടെ ബന്ധിക്കാൻ കഴിവുള്ള ലിഗാൻഡുകളെ ഉഭയദന്തം (ambidentate ligand) എന്ന് വിളിക്കുന്നു. ഇത്തരം ലിഗാൻഡുകൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ് NO_2^-, SCN^- എന്നിവ. NO_2^- ന് ഒന്നുകിൽ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലൂടെയോ അല്ലെങ്കിൽ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിലൂടെയോ കേന്ദ്ര ലോഹ ആറ്റം/അയോണുമായി സംയോജിക്കാൻ കഴിയും. അതുപോലെ SCN^- അയോണിന് സൾഫർ ആറ്റത്തിലൂടെയോ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലൂടെയോ സംയോജിക്കാൻ കഴിയും.



നൈട്രിറ്റോ - N
(nitrito - N)

നൈട്രിറ്റോ - O
(nitrito - O)

തയോസയനേറ്റോ
(thiocyanato)

ഐസോതയോസയനേറ്റോ
(isothiocyanato)

(d) ഉപസംയോജകസംഖ്യ (Coordination Number)

ഒരു സങ്കുലത്തിലെ ലോഹ ആറ്റം/അയോണിന്റെ ഉപസംയോജകസംഖ്യ (CN) എന്നത് അതിനോട് നേരിട്ട് ബന്ധിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള ലിഗാൻഡുകളുടെ ദാതാവാറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് $[PtCl_6]^{2-}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ എന്നീ സങ്കുല അയോണുകളിൽ പ്ലാറ്റിനം, നിക്കൽ എന്നിവയുടെ ഉപസംയോജകസംഖ്യ യഥാക്രമം 6, 4 എന്നിങ്ങനെയാണ്. ഇതുപോലെ $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(en)_3]^{3+}$

എന്നീ സങ്കുല അയോണുകളിൽ Fe, Co എന്നീ രണ്ടിന്റെയും ഉപസംയോജക സംഖ്യ 6 ആണ്; എന്തുകൊണ്ടെന്നാൽ $C_2O_4^{2-}$, en (ഈഥെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ) എന്നിവ ദ്വിദന്ത ലിഗാൻഡുകളാണ്.

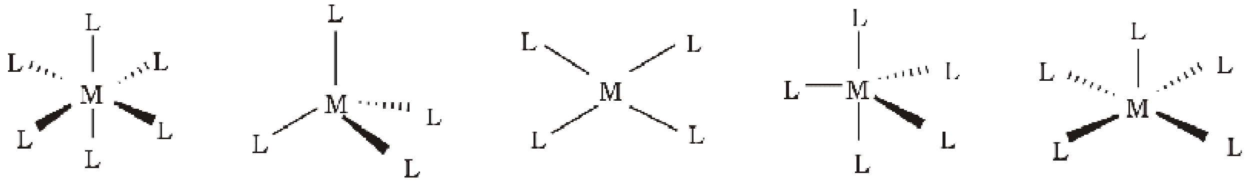
ഇവിടെ പ്രധാനമായി ശ്രദ്ധിക്കേണ്ടത്, കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണിന്റെ ഉപസംയോജക സംഖ്യ എന്നത് അതുമായി ലിഗാൻഡ് സൃഷ്ടിക്കുന്ന സിഗ്മ (σ) ബന്ധനങ്ങളുടെ എണ്ണമാണ്. ലിഗാൻഡും കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണുമായി പൈ (π) ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാവുകയാണെങ്കിൽ, ഉപസംയോജകസംഖ്യ കണക്കാക്കാൻ ഇത് പരിഗണിക്കുന്നില്ല.

(e) ഉപസംയോജക മണ്ഡലം (Coordination Sphere)

കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണും അതിനോട് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന ലിഗാൻഡുകളും ചതുര ബ്രാക്കറ്റിൽ ഉൾപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. ഇവയെ ഒരുമിച്ച് ഉപസംയോജക മണ്ഡലം എന്നുവിളിക്കുന്നു. അയോണീകരിക്കാൻ കഴിയുന്ന ഗ്രൂപ്പുകളെ ബ്രാക്കറ്റിന് പുറത്തെഴുതുന്നു, അവയെ പ്രതി അയോണുകൾ (counter ions) എന്നു പറയുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് $K_4[Fe(CN)_6]$, എന്ന സങ്കുലത്തിൽ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ഉപസംയോജക മണ്ഡലവും, K പ്രതി അയോണുകളുമാണ്.

(f) ഉപസംയോജക ബഹുഫലകം (Coordination Polyhedron)

കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിച്ചിട്ടുള്ള ലിഗാൻഡ് ആറ്റങ്ങളുടെ ത്രിമാനക്രമീകരണത്തെ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന്റെ ഉപസംയോജക ബഹുഫലകം എന്ന് നിർവചിക്കാം. ഏറ്റവും സാധാരണയായിട്ടുള്ള ഉപസംയോജകബഹുഫലകങ്ങളാണ് അഷ്ടഫലകം (octahedron), സമതലീയചതുരം (square plane) ചതുർകം (tetrahedron) എന്നിവ. ഉദാഹരണമായി $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ അഷ്ടഫലകീയവും, $[Ni(CO)_4]$ ചതുർകവും $[PtCl_4]^{2-}$ സമതലീയചതുരവും ആണ്. വ്യത്യസ്ത ഉപസംയോജക ബഹു ഫലകങ്ങളുടെ ആകൃതി ചിത്രം (9.1)ൽ കാണാം.



അഷ്ടഫലകീയം (Octahedral) | ചതുർകം (Tetrahedral) | സമതലീയസമചതുരം (Square planner) | ത്രികോണീയദ്വിപിരമീഡീയം (Trigonal bipyramidal) | സമചതുര പിരമീഡീയം (Square pyramidal)

ചിത്രം 9.1 വ്യത്യസ്ത ഉപസംയോജക ബഹുഫലകങ്ങളുടെ ആകൃതി. ഇതിൽ M കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണിനെയും, L ഒരു ഏകദന്ത ലിഗാൻഡിനെയും പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.

(g) കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന്റെ ഓക്സീകരണസംഖ്യ

ഒരു സങ്കുലത്തിലെ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിൽ നിന്ന് എല്ലാ ലിഗാൻഡുകളെയും അവ പങ്കുവെച്ചിട്ടുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളേയും നീക്കം ചെയ്താൽ, കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിൽ ഉണ്ടാകാവുന്ന ചാർജിനെ, അതിന്റെ ഓക്സീകരണ സംഖ്യ എന്ന് നിർവചിക്കാം. ഉപസംയോജക സത്തയുടെ നാമത്തിന് ശേഷം ബ്രാക്കറ്റിൽ റോമൻ സംഖ്യയായി ഓക്സീകരണസംഖ്യ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ൽ കോപ്പറിന്റെ ഓക്സീകരണസംഖ്യ +1 ആണ്, ഇത് Cu(I) എന്ന് എഴുതാം.

(h) ഹോമോലെപ്റ്റിക്, ഹെറ്ററോലെപ്റ്റിക് സങ്കുലങ്ങൾ (Homoleptic and heteroletptic complexes)

ഒരു സങ്കുലത്തിലെ കേന്ദ്ര ലോഹ ആറ്റവുമായി ഒരേ തരത്തിൽ മാത്രമുള്ള ദാതാവ് ഗ്രൂപ്പുകളാണ് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ ഹോമോലെപ്റ്റിക് എന്ന് അറിയപ്പെടുന്നു. ഉദാഹരണം $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. ഒരു സങ്കുലത്തിൽ ഒന്നിലധികം തരം ദാതാവുഗ്രൂപ്പുകൾ കേന്ദ്ര ആറ്റവുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നുവെങ്കിൽ ഹെറ്ററോലെപ്റ്റിക് എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഉദാഹരണം $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$.

9.3 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമകരണം

സങ്കുലങ്ങളുടെ സൂത്രവാക്യം ചിത്രീകരിക്കുന്നതിനും, ചിട്ടയോടെ നാമങ്ങൾ എഴുതുന്നതിനും, (പ്രത്യേകിച്ച് സമാവയവങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട്), സംശയങ്ങൾക്ക് അതീതമായ ഒരു നാമകരണമാർഗം ഉപസംയോജക രസതന്ത്രത്തിൽ (coordination chemistry) പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. IUPAC യുടെ നിർദ്ദേശങ്ങൾ അടിസ്ഥാന പ്പെടുത്തിയാണ് ഉപസംയോജക സത്തകളുടെ സൂത്രവാക്യങ്ങളും, നാമങ്ങളും രൂപീകരിച്ചിട്ടുള്ളത്.

9.3.1 ഏകകേന്ദ്രീകൃത ഉപസംയോജക സത്തകളുടെ രാസസൂത്രം

ഒരു സംയുക്തത്തിന്റെ ഘടനയെകുറിച്ചുള്ള അടിസ്ഥാന വിവരങ്ങൾ ചുരുക്കിയും, സൗകര്യപ്രദമായും നൽകുന്ന ചുരുക്കെഴുത്തുരൂപമാണ് അതിന്റെ രാസസൂത്രം. ഏകകേന്ദ്രീകൃത ഉപസംയോജക സത്തകളിൽ ഒരേ ഒരു കേന്ദ്ര ലോഹ ആറ്റം മാത്രമാണ് ഉള്ളത്. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള നിയമങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചാണ് സൂത്രവാക്യങ്ങൾ എഴുതേണ്ടത്.

(i) കേന്ദ്ര ആറ്റം ആദ്യം എഴുതുക.

(ii) ലിഗാൻഡുകളെ അവയുടെ ഇംഗ്ലീഷ് അക്ഷരമാലാക്രമത്തിൽ ക്രമീകരിക്കുക. ലിഗാൻഡുകളുടെ സ്ഥാനം ഒരിക്കലും അതിന്റെ ചാർജിന് അനുസൃതമായിരിക്കില്ല.

(iii) ബഹുദന്ത (polydentate) ലിഗാൻഡുകളെയും അക്ഷരമാലക്രമത്തിൽ ക്രമീകരിക്കുക. ചുരുക്കെഴുത്തു രൂപത്തിൽ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന ലിഗാൻഡുകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം അവയുടെ ചുരുക്കെഴുത്ത് രൂപത്തിന്റെ ആദ്യാക്ഷരം, അതിന്റെ സ്ഥാനം നിർണ്ണയിക്കും.

(iv) ചാർജുള്ളതായാലും ഇല്ലാത്തതായാലും, ഉപസംയോജക സത്തയുടെ രാസസൂത്രത്തെ ചതുര ബ്രാക്കറ്റിൽ പൂർണമായും ഉൾക്കൊള്ളിക്കും. ബഹു അറ്റോമികമായ ലിഗാൻഡുകളുടെ സൂത്രവാക്യം സാധാരണ ബ്രാക്കറ്റിൽ ഉൾക്കൊള്ളിക്കുന്നു. ലിഗാൻഡുകളുടെ ചുരുക്കെഴുത്തുകളെയും സാധാരണ ബ്രാക്കറ്റിൽ ഉൾപെടുത്തുന്നു.

(v) ഉപസംയോജക മണ്ഡലത്തിൽ (coordination sphere) ഉൾപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന ലിഗാൻഡുകളുടെയും ലോഹത്തിന്റെയും പ്രതീകങ്ങൾക്കിടയിൽ അകലം ഉണ്ടാകാൻ പാടില്ല.

കുറിപ്പ്: IUPAC യുടെ 2004 ലെ രേഖ നിർദ്ദേശിക്കുന്നത് പ്രകാരം ലിഗാൻഡുകളെ അവയുടെ ചാർജ് പരിഗണിക്കാതെ അക്ഷരമാലാക്രമത്തിൽ ക്രമീകരിക്കണം.

(vi) ചാർജുള്ള ഉപസംയോജക സത്തകളുടെ രാസസൂത്രം പ്രതി അയോണുകൾ ഒഴിവാക്കി എഴുതുകയാണെങ്കിൽ, ചതുരബ്രാക്കറ്റിന് പുറത്ത് വലത്തുമേൽ കുറിയായി ആദ്യം സംഖ്യയും പിന്നീട് ചാർജിന്റെ ചിഹ്നവും സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3}$ തുടങ്ങിയവ.

(vii) കാറ്റയോണുകളുടെ ആകെ ചാർജ് ആനയോണുകളുടെ ആകെ ചാർജിന് തുല്യമായിരിക്കും.

9.3.2 ഏകകേന്ദ്രീകൃത ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമകരണം

ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള നാമകരണ തത്വങ്ങളെ അടിസ്ഥാനപ്പെടുത്തിയാണ് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമങ്ങൾ രൂപപ്പെടുത്തിയിട്ടുള്ളത്. അതുകൊണ്ട് കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമുള്ള ഗ്രൂപ്പുകൾ അവയുടെ പേരിനാൽ തിരിച്ചറിയപ്പെടുന്നു. ഓരോതരം ലിഗാൻഡിന്റെയും എണ്ണത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന പദങ്ങൾ സഹിതം അവയുടെ പേരുകൾ കേന്ദ്ര

ആറ്റത്തിന് മുന്നിൽ എഴുതുന്നു. ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങൾക്ക് IUPAC നാമം നൽകുമ്പോൾ താഴെ തന്നിട്ടുള്ള നിയമങ്ങൾ പാലിക്കണം.

(i) ഉപസംയോജകസത്ത പോസിറ്റീവാണെങ്കിലും, നെഗറ്റീവാണെങ്കിലും കാറ്റയോണിനെ ആദ്യം നാമകരണം ചെയ്യുന്നു.

(ii) കേന്ദ്ര ആറ്റങ്ങളുടെ നാമത്തിന് മുന്നിൽ അക്ഷര മാലാക്രമത്തിൽ ലിഗാൻഡുകളുടെ നാമങ്ങൾ എഴുതുന്നു. (ഈ രീതി രാസസൂത്രമെഴുതുന്നതിൽ നേരെ തിരിച്ചായിരിക്കും)

(iii) ആനയോണിക ലിഗാൻഡുകളുടെ നാമം ഓ (–o) യിൽ അവസാനിക്കുമ്പോൾ, നിർവീര്യ ലിഗാൻഡുകളെയും, കാറ്റയോണിക് ലിഗാൻഡുകളെയും അതേപോലെ തന്നെ നാമകരണം ചെയ്യും. എന്നാൽ H_2O വിന് അക്വാ (aqua), NH_3 യ്ക്ക് അമീൻ (ammine), CO യ്ക്ക് കാർബൊണൈയിൽ (carbonyl), NO യ്ക്ക് നൈട്രോസിൽ (nitrosyl) എന്നിങ്ങനെ നാമം നൽകിയിരിക്കുന്നു. സത്തയുടെ രാസസൂത്രമെഴുതുമ്പോൾ ഇവയെ ബ്രാക്കറ്റിൽ ഉൾപ്പെടുത്തിയിരിക്കും.

(iv) ഉപസംയോജക സത്തയിലുള്ള ഓരോതരം ലിഗാൻഡുകളുടെയും എണ്ണം മോണോ (mono), ഡൈ (di), ട്രൈ (tri) എന്നിങ്ങനെ അവയുടെ നാമങ്ങളുടെ മുന്നിൽ ചേർത്ത് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ലിഗാൻഡുകളുടെ നാമത്തിന് സംഖ്യാസൂചകങ്ങൾ ഉണ്ടെങ്കിൽ, ബിസ് (bis), ട്രിസ് (tris), ടെട്രാക്കിസ് (tetrakis) എന്നീ പദങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചശേഷം ലിഗാൻഡുകളുടെ നാമങ്ങൾ ബ്രാക്കറ്റിൽ എഴുതുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന്, $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ ഇങ്ങനെ നാമകരണം ചെയ്യാം: ഡൈക്ലോറിഡോബിസ് (ട്രൈഫിനൈൽ ഫോസ്ഫീൻ) നിക്കൽ (II) [dichloridobis (triphenyl phosphine) nickel (II)].

(v) കാറ്റയോണിക, ആനയോണിക, നിർവീര്യ ഉപസംയോജക സത്തകളിലെ ലോഹങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ ബ്രാക്കറ്റിൽ റോമൻ സംഖ്യയായി സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

(vi) സങ്കുലം ഒരു കാറ്റയോണാണെങ്കിൽ, ലോഹത്തിന് അതേ നാമം നൽകുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് സങ്കുല കാറ്റയോണിൽ 'Co' യ്ക്ക് കൊബാൾട്ട് എന്നും, 'Pt' ക്ക് പ്ലാറ്റിനം എന്നും എഴുതുന്നു. സങ്കുല അയോൺ ഒരു ആനയോൺ ആണെങ്കിൽ, ലോഹത്തിന്റെ നാമം 'ഏറ്റ്' (– ate) ൽ അവസാനിക്കും. ഉദാഹരണത്തിന് $[Co(SCN)_4]^{2-}$ എന്ന സങ്കുല ആനയോണിൽ 'Co' യെ കോബാൾട്ടേറ്റ് (cobaltate) എന്ന് വിളിക്കുന്നു. ചില ലോഹങ്ങൾക്ക്, സങ്കുല ആനയോണിൽ അവയുടെ ലാറ്റിൻ നാമം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് Fe യ്ക്ക് ഫെറേറ്റ് (ferrate) എന്നുപയോഗിക്കുന്നു.

(vii) നിർവീര്യ സങ്കുല തന്മാത്രകൾക്ക്, സങ്കുല കാറ്റയോണുകൾക്ക് നാമം നൽകുന്ന അതേ രീതിയിൽ തന്നെ നാമം നൽകുന്നു.

ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഉദാഹരണങ്ങൾ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമകരണം വ്യക്തമാക്കുന്നു.

1. **$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$: ട്രൈഅമീൻട്രൈഅക്വാക്രോമിയം(III) ക്ലോറൈഡ് (triamminetriaquachromium (III) chloride)**

കുറിപ്പ്: *IUPAC യുടെ 2004 ലെ ശുപാർശ നിർദ്ദേശിക്കുന്നത് പ്രകാരം ആനയോണിക ലിഗാൻഡുകളുടെ നാമം –'ഈഡോ' (ido) എന്നവസാനിക്കണം. അതിനാൽ ക്ലോറോ എന്നുള്ളത് ക്ലോറിഡോ ആയി മാറും.*

വിശദീകരണം : ചതുര ബ്രാക്കറ്റിനുള്ളിൽ കാണപ്പെടുന്ന സങ്കുല അയോൺ ഒരു കാറ്റയോൺ ആകുന്നു. അക്ഷരമാലാക്രമത്തിൽ അക്വാ ലിഗാൻഡിനു മുൻപേ തന്നെ അമീൻ ലിഗാൻഡിന് പേര് നൽകേണ്ടതാണ്. പ്രതി അയോണുകളായി മൂന്ന് ക്ലോറൈഡ് അയോണുകൾ ഉള്ളതിനാൽ സങ്കുല അയോണിന്റെ ചാർജ് +3 ആണ്. സങ്കുല അയോണിന്റെയും ലിഗാൻഡുകളുടെയും ചാർജിൽ നിന്ന്, നമുക്ക് ലോഹആറ്റത്തിന്റ ഓക്സീകരണസംഖ്യ കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. ഈ

ഉദാഹരണത്തിൽ ലിഗാൻഡുകളെല്ലാം നിർവീര്യമായതിനാൽ സങ്കുല അയോണിന്റെ ചാർജ് തന്നെയായിരിക്കും, ക്രോമിയത്തിന്റെ ഓക്സീകരണസംഖ്യ, (-3).

2. **$[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]_2(SO_4)_3$: ട്രിസ് (ഈഥെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ) കൊബാൾട്ട് (III) സൾഫേറ്റ് (tris(ethane-1,2–diamine)cobalt(III) sulphate)**

   വിശദീകരണം : രണ്ടു സങ്കുല കാറ്റയോണുകളുമായി മൂന്ന് സൾഫേറ്റ് അയോണുകൾ ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ ഓരോ സങ്കുല കാറ്റയോണിന്റെയും ചാർജ് +3 ആകുന്നു. കൂടാതെ ഈഥെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ ഒരു നിർവീര്യ ലിഗാൻഡുമാണ്. അതിനാൽ സങ്കുല അയോണിലെ കോബാൾട്ടിന്റെ ഓക്സീകരണ സംഖ്യ +3 ആണ്. അയോണിക് സംയുക്തങ്ങളുടെ നാമത്തിൽ കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും എണ്ണം ഒരിക്കലും സൂചിപ്പിക്കേണ്ടതില്ല എന്ന കാര്യം കൂടി ഓർമിക്കേണ്ടതാണ്.

കുറിപ്പ്:
കാറ്റയോണിന്റെയും ആനയോണിന്റെയും ഭാഗമായി വരുന്ന ഒരേ ലോഹത്തിന്റെ നാമം എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നുവെന്ന് ശ്രദ്ധിക്കുമല്ലോ.

3. $[Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$: ഡൈഅമീൻസിൽവർ(I) ഡൈസയനിഡോഅർജന്റേറ്റ്(I) [diamminesilver(I)dicyanidoargentate(I)

ഉദാഹരണം 9.2 താഴെ തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സൂത്രവാക്യം എഴുതുക.

(a) ടെട്രാഅമീൻഅക്വാക്ലോറിഡോകൊബാൾട്ട് (III)ക്ലോറൈഡ് (Tetraammineaquachloridocobalt(III) chloride)

(b) പൊട്ടാസ്യംടെട്രാഹൈഡ്രോക്സിഡോസിങ്കേറ്റ് (II) (Potassium tetrahydroxidozincate(II))

(c) പൊട്ടാസ്യംട്രൈഓക്സലേറ്റോഅലുമിനേറ്റ് (III) (Potassium trioxalatoaluminate(III))

(d) ഡൈക്ലോറിഡോബിസ്(ഈഥെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ) കൊബാൾട്ട് (III) (Dichloridobis(ethane-1,2-diamine)cobalt(III))

(e) ടെട്രാകാർബണൈൽനിക്കൽ(0) (Tetracarbonylnickel(0))

ഉത്തരം (a) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ (b) $K_2[Zn(OH)_4]$ (c) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$

(d) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (e) $[Ni(CO)_4]$

ഉദാഹരണം 9.3 ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ IUPAC നാമങ്ങൾ എഴുതുക.

(a) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$ (b) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (c) $[CoCl_2(en)_2]Cl$

(d) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$ (e) $Hg[Co(SCN)_4]$

ഉത്തരം (a) ഡൈഅമീൻക്ലോറിഡോനൈട്രിറ്റോ-N-പ്ലാറ്റിനം (II) (Diamminechloridonitrito-N-platinum(II))

(b) പൊട്ടാസ്യംട്രൈഓക്സലേറ്റോക്രോമേറ്റ്(III) (Potassium trioxalatochromate(III))

(c) ഡൈക്ലോറിഡോബിസ് (ഈഥെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻകൊബാൾട്ട്(III)ക്ലോറൈഡ് (Dichloridobis(ethane-1,2-diamine)cobalt(III)chloride)

(d) പെന്റാഅമീൻകാർബണേറ്റോകൊബാൾട്ട്(III) ക്ലോറൈഡ് (Pentaamminecarbonatocobalt(III) chloride)

(e) മെർക്കുറി(I)ടെട്രാതയോസയനേറ്റോ-S-കൊബാൾട്ടേറ്റ്(III) (Mercury(I) tetrathiocyanato-S-cobaltate(III))

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

9.1 ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ രാസസൂത്രം എഴുതുക.

(i) ടെട്രാഅമീൻഡൈഅക്വാകൊബാൾട്ട് (III)ക്ലോറൈഡ് [Tetraamminediaquacobalt (III) chloride]

(ii) പൊട്ടാസ്യംടെട്രാസയനിഡോനിക്കലേറ്റ്(II) [Potassiumtetracyanidonickelate(II)]

(iii) ട്രിസ്(ഈതെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ)ക്രോമിയം(III)ക്ലോറൈഡ് [Tris(ethane–1,2–diamine) chromium(III) chloride]

(iv) അമീൻബ്രോമിഡോക്ലോറിഡോനൈട്രിറ്റോ-N-പ്ലാറ്റിനേറ്റ് (II) [Amminebromidochloridonitrito-N-platinate(II)]

(v) ഡൈക്ലോറിഡോബിസ്(ഇതെയ്ൻ-1,2-ഡൈഅമീൻ)പ്ലാറ്റിനം(IV)നൈട്രേറ്റ് [Dichloridobis(ethane–1,2–diamine)platinum(IV) nitrate]

(vi) അയൺ(III)ഹെക്സാസയനിഡോഫെറേറ്റ് (II) [Iron(III) hexacyanidoferrate(II)]

9.2 തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ IUPAC നാമം എഴുതുക.

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iii) $K_3[Fe(CN)_6]$

(iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ (v) $K_2[PdCl_4]$ (vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

9.4 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ സമാവയവത (Isomerism)

ഒരേ രാസസൂത്രവും, വ്യത്യസ്ത അറ്റോമിക ക്രമീകരണവും ഉള്ള രണ്ടോ അതിലധികമൊ സംയുക്തങ്ങളാണ് സമാവയവങ്ങൾ. വ്യത്യസ്ത അറ്റോമിക ക്രമീകരണംമൂലം അവ ഒന്നോ അതിലധികമോ ഭൗതിക ഗുണങ്ങളിലോ, രാസഗുണങ്ങളിലോ വ്യത്യാസം കാണിക്കുന്നു. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിൽ പ്രധാനമായും രണ്ടിനം സമാവയവതകളാണുള്ളത്. ഇവ ഓരോന്നും വീണ്ടും പലതായി വിഭജിച്ചിട്ടുണ്ട്.

(a) ത്രിമാന സമാവയവത (Stereo isomerism)

(i) ജ്യാമിതീയസമാവയവത (geometrical isomerism)

(ii) പ്രകാശിക സമാവയവത (Optical isomerism)

(b) ഘടനാസമാവയവത (Structural isomerism)

(i) ബന്ധനസമാവയവത (Linkage isomerism)

(ii) ഉപസംയോജക സമാവയവത (Coordination isomerism)

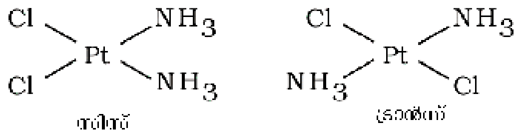
(iii) അയോണീകരണ സമാവയവത (Ionisation isomerism)

(iv) വിലായക സമാവയവത (Solvate isomerism)

ത്രിമാനസമാവയവങ്ങൾക്ക് ഒരേ രാസസൂത്രവും ഒരേ രാസബന്ധനവുമാണെങ്കിലും അവയുടെ ത്രിമാന ക്രമീകരണത്തിൽ വ്യത്യസ്തതയുണ്ടായിരിക്കും. എന്നാൽ ഘടനാസമാവയവങ്ങൾക്ക് വ്യത്യസ്ത രാസബന്ധനമായിരിക്കും. സമാവയവങ്ങളെപ്പറ്റി ചുവടെ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

9.4.1 ജ്യാമിതീയ സമാവയവത (Geometrical isomerism)

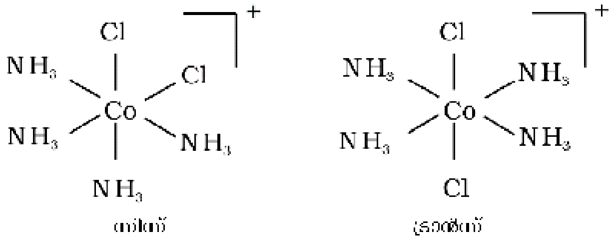
ഹെറ്ററോലെപ്റ്റിക് സങ്കുലങ്ങളിലെ ലിഗാൻഡുകളുടെ സാധ്യമായ വ്യത്യസ്ത ജ്യാമിതീയ ക്രമീകരണങ്ങളുടെ ഫലമായിട്ടാണ് ഇത്തരം സമാവയവത രൂപപ്പെടുന്നത്. ഉപ സംയോജക സംഖ്യ നാലോ, ആറോ ആയിട്ടുള്ള സങ്കുലങ്ങൾ പ്രധാന ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. സൂത്രവാക്യം $[MX_2L_2]$ ആയ ഒരു സമതലീയചതുര സങ്കുലം (square planar) പരിഗണിക്കുക. (X, L എന്നിവ ഏകദന്ത ലിഗാഡുകളാണ്),



ചിത്രം 9.2 Pt $[NH_3)_2Cl_2]$ ന്റെ ജ്യാമതീയ സമാവയവങ്ങൾ (സിസ് ട്രാൻസ്)

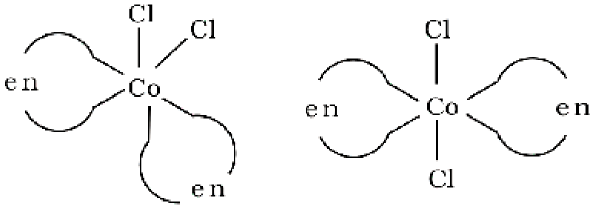
രണ്ട് X ലിഗാൻഡുകൾ ഒരേ വശത്തിൽ തന്നെ പരസ്പരം അടുത്ത് ക്രമീകരിച്ചാൽ അത് സിസ് സമാവയവം (cis-isomer) അഥവാ എതിർവശങ്ങളിലാണ് ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നതെങ്കിൽ അത് ട്രാൻസ് സമാവയവം (trans isomer) ആയിരിക്കും. (ചിത്രം 9.2)

MABXL (ഇവിടെ A,B,X,L എന്നിവ ഏകദന്തമാണ്) എന്നതരത്തിലുള്ള സമതലീയ സമചതുര (square planar) സങ്കുലങ്ങൾ രണ്ട് സിസ് (cis) സമാവയവങ്ങളും, ഒരു ട്രാൻസ് (trans) സമാവയവികവുമായി ആകെ മൂന്ന് സമാവയവികങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു. നിങ്ങൾ ഈ സമാവയവങ്ങളുടെ ഘടനകൾ വരയ്ക്കാൻ ശ്രമിക്കുക. ഇത്തരത്തിലുള്ള സമാവയവങ്ങൾ ചതുർക ജ്യാമിതിയിൽ (tetrahedral geometry) സാധ്യമല്ല. എന്നാൽ സൂത്രവാക്യം $[MX_2L_4]$ എന്നതരത്തിലുള്ള അഷ്ടഫലകീയ (octahedral) സങ്കുലങ്ങളിൽ സാധ്യമാണ്. ഇതിൽ രണ്ട് X ലിഗാൻഡുകൾ സിസ് അഥവാ ട്രാൻസ് എന്ന രീതിയിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നു. (ചിത്രം 9.3)



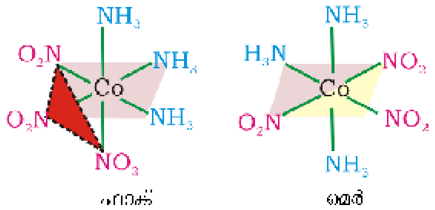
ചിത്രം 9.3 $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ന്റെ ജ്യാമിതീയ സമാവയവങ്ങൾ (സിസും, ട്രാൻസും)

ബൈഡെന്റേറ്റ് ലിഗാൻഡുകൾ L – L (ഉദാ: $[NH_2CH_2CH_2NH_2$ അഥവാ(en)] ഉൾക്കൊള്ളുന്ന $[MX_2(L\text{-}L)_2]$ എന്ന സൂത്രവാക്യത്തോടുകൂടിയ സങ്കുലങ്ങളും ഇത്തരം സമാവയവത കാണിക്കുന്നു. (ചിത്രം 9.4)



ചിത്രം 9.4 $[CoCl_2(en)_2]$ ന്റെ ജ്യാമിതീയ സമാവയവങ്ങൾ (സിസും, ട്രാൻസും)

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ന്റേതുപോലെ $[Ma_3b_3]$ പൊതു സൂത്രവാക്യമുള്ള അഷ്ടഫലകീയ (octahedral) ഉപസംയോജക സത്തകൾ മറ്റൊരു തരത്തിലുള്ള ജ്യാമിതീയ സമാവയവതയും കാണിക്കുന്നു. ഒരേതരം ലിഗാൻഡുകളിലെ മൂന്ന് ദാതാവ് ആറ്റങ്ങൾ അഷ്ടഫലകീയമുഖത്തിന്റെ (octahedral face) അടുത്തടുത്ത മൂലകളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്താൽ നമുക്ക് ഫലകീയ (ഫേഷ്യൽ, facial or fac) സമാവയവങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നു. എന്നാൽ ഇവ അഷ്ടഫലകീയത്തിന്റെ മധ്യരേഖ (meridian) യ്ക്ക് ചുറ്റുമായി സ്ഥിതി ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ നമുക്ക് മധ്യസ്ഥിത (meridional or mer) സമാവയവങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നു. (ചിത്രം 9.5)



ചിത്രം 9.5 $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ന്റെ ഫലകീയ (fac) മധ്യസ്ഥിത (mer) സമാവയവങ്ങൾ

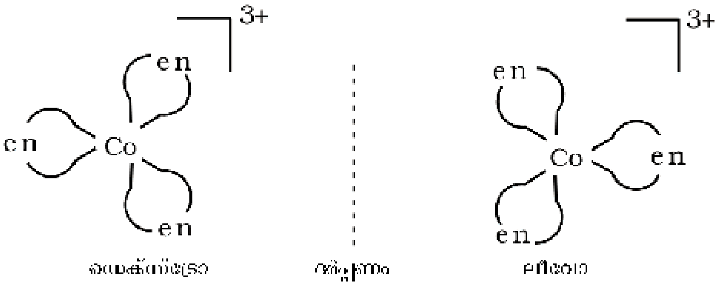
ഉദാഹരണം 9.4

രണ്ട് വ്യത്യസ്തതരം ഏകദന്ത ലിഗാൻഡുകൾ കേന്ദ്ര ലോഹ ആറ്റവുമായി ഉപസംയോജനം ചെയ്യപ്പെട്ട ചതുർക (tetrahedral) സങ്കുലങ്ങളിൽ ജ്യാമിതീയ സമാവയവത സാധ്യമല്ലാത്തത് എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

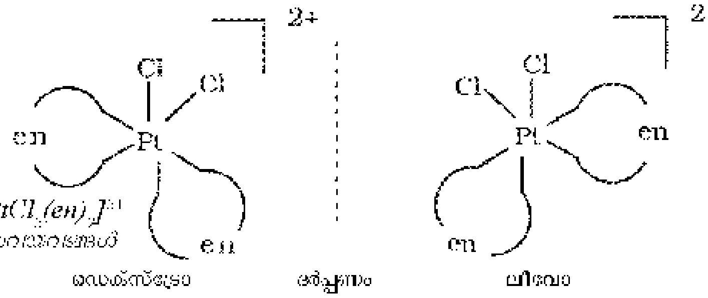
ഇത്തരം സങ്കുലങ്ങളിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റവുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന ഏകദന്ത ലിഗാൻഡുകളുടെ ആപേക്ഷികസ്ഥാനം, മറ്റൊന്നിനെ അപേക്ഷിച്ചു നോക്കുമ്പോൾ എല്ലായ്പ്പോഴും ഒരുപോലെയായിരിക്കും.

9.4.2 പ്രകാശിക സമാവയവത (Optical isomerism)



ചിത്രം 9.6 $[Co(en)_3]^{3+}$ ന്റെ പ്രകാശികസമാവയവങ്ങൾ (d & l)

അനധ്യാരോപ്യ (non-superimposable) ദർപ്പണ പ്രതിബിംബങ്ങളാണ് പ്രകാശികസമാവയവങ്ങൾ. ഇവയെ പ്രതിബിംബരൂപങ്ങൾ (എനാൻഷ്യോമറുകൾ, enantiomers) എന്നും വിളിക്കുന്നു. അനധ്യാരോപ്യ തന്മാത്രകളെ അഥവാ അയോണുകളെ കൈറൽ (chiral) എന്നുവിളിക്കുന്നു. പൊളാരിമീറ്ററിൽ ഏകതല ധ്രുവിത പ്രകാശത്തെ (plane polarised light) വലത്തോട്ട് തിരിക്കുന്നവയെ ഡെക്സ്ട്രോ (dextro, (d)) എന്നും ഇടത്തോട്ട് തിരിക്കുന്നവയെ ലീവോ (laevo, (l)) എന്നും വിളിക്കുന്നു. ദ്വിദന്തലിഗാൻഡുകൾ ഉൾപ്പെട്ട അഷ്ടഫലകീയ (octahedral) സങ്കുലങ്ങളിൽ പ്രകാശിക സമാവയവത സാധാരണമാണ്. (ചിത്രം 9.6).

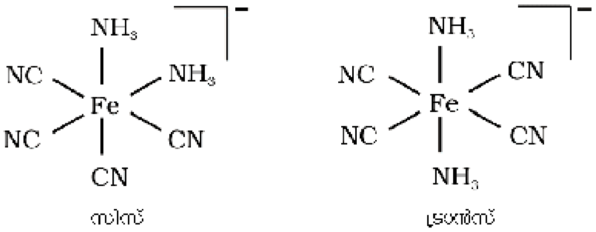


ചിത്രം 9.7 സിസ് $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ ന്റെ പ്രകാശിക സമാവയവങ്ങൾ (d & l)

$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ എന്ന ഉപസംയോജക സത്തയുടെ സിസ് (cis) സമാവയവം മാത്രം പ്രകാശസക്രിയത കാണിക്കുന്നു. (ചിത്രം 9.7)

ഉദാഹരണം 9.5 $[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^-$ ന്റെ ജ്യാമിതീയ സമാവയവങ്ങളുടെ ഘടനകൾ വരയ്ക്കുക.

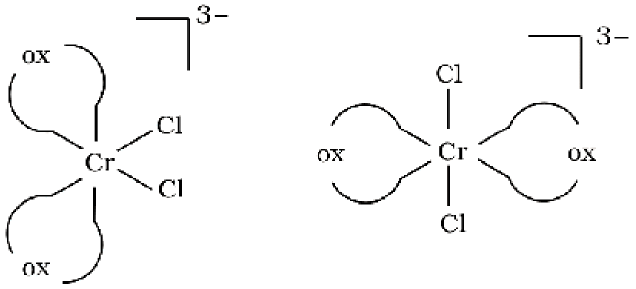
ഉത്തരം



ഉദാഹരണം 9.6 തന്നിട്ടുള്ള രണ്ട് ഉപസംയോജക സത്തകളിൽ കൈറൽ (പ്രകാശ സക്രിയത കാണിക്കുന്നത്) ഏതാണ്?

(a) സിസ് $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) ട്രാൻസ് - $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

ഉത്തരം രണ്ട് സത്തകളും ഇതേരീതിയിൽ പ്രതിനിധീകരിക്കാം.



(a) സിസ് – $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ (b) ട്രാൻസ് – $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$

ഇതിൽ സിസ് - $[CrCl_2(ox)_2]^{3-}$ കൈറലാണ് (പ്രകാശ സക്രിയത കാണിക്കുന്നു.)

9.4.3 ബന്ധനസമാവയവത , (Linkage isomerism)

ഉഭയദന്ത (ambidentate) ലിഗാൻഡുകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലാണ് ബന്ധനസമാവയവത ഉത്ഭവിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണത്തിന് തയോസയനേറ്റ് ലിഗാൻഡ് (NCS^-) അടങ്ങിയിട്ടുള്ള സങ്കുലങ്ങൾ, നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലൂടെ ബന്ധിച്ച് M-NCS ആകുകയോ, സൾഫർ ആറ്റത്തിലൂടെ ബന്ധിച്ച് M–SCN ആകുകയോ ചെയ്യുന്നു. $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, എന്ന സങ്കുലത്തിൽ ജോർഗൻസൻ (Jorgensen) ഇത്തരത്തിലുള്ള ഒരു സ്വഭാവം കണ്ടെത്തി. നൈട്രൈറ്റ് ലിഗാൻഡ് ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിലൂടെയാണ് (–ONO) ബന്ധിക്കുന്നതെങ്കിൽ ചുവപ്പ് നിറം ലഭിക്കുന്നു. എന്നാൽ നൈട്രൈറ്റ് ലിഗാൻഡ് ബന്ധിക്കുന്നത് നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിലൂടെയാണെങ്കിൽ ($–NO_2$) മഞ്ഞ നിറവും ലഭിക്കുന്നു.

9.4.4 ഉപസംയോജക സമാവയവത (Coordination isomerism)

വ്യത്യസ്ത ലോഹ ആറ്റങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന കാറ്റയോൺ സത്തയും ആനയോൺ സത്തയും അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ഒരു സങ്കുലം അവ തമ്മിൽ ലിഗാൻഡുകളെ പരസ്പരം മാറ്റുന്നതിന്റെ ഫലമായിട്ടാണ് ഇത്തരം സമാവയവങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത്. ഉദാഹരണത്തിന് $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ എന്ന സങ്കുലത്തിൽ NH_3 ലിഗാൻഡ് Co^{3+} നോട് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു, CN^- ലിഗാന്റ് Cr^{3+} നോടും ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ ഇതിന്റെ ഉപസംയോജക സമാവയവമായ $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ ൽ NH_3 ലിഗാൻഡ് Cr^{3+} നോടും CN^- ലിഗാൻഡ് Co^{3+} നോടും ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു.

9.4.5 അയോണീകരണ സമാവയവത (Ionisation isomerism)

ഒരു സങ്കുല ലവണത്തിലുള്ള പ്രതി അയോൺ ഒരു പ്രബല ലിഗാൻഡുകൂടിയാണെങ്കിൽ അത് ലിഗാൻഡിനെ ആദേശം ചെയ്യുകയും നീക്കം ചെയ്യപ്പെട്ട ലിഗാൻഡ് പ്രതി അയോൺ ആകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെയാണ് അയോണീകരണ സമാവയവത ഉണ്ടാകുന്നത്. $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$-ഉം $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ ഉം അയോണീകരണ സമാവയവങ്ങൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

9.4.6 വിലായക സമാവയവത (Solvate isomerism)

ജലം, ലായകമായിരിക്കുമ്പോൾ വിലായക സമാവയവത ഹൈഡ്രേറ്റ് സമാവയവത (hydrate isomerism) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ഇത് അയോണീകരണ സമാവയവതയുമായി സാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നു. ലായക തന്മാത്രകൾ ഒരു പരൽ ജാലികയിൽ വെറും സ്വതന്ത്ര തന്മാത്രകളായോ അഥവാ ലോഹവുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിക്കപ്പെട്ടോ കാണപ്പെടുന്നതിനാലാണ് വ്യത്യസ്ത വിലായക സമാവയവങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ എന്ന ജലീയ സങ്കുലം വയലറ്റുനിറവും അതിന്റെ വിലായകസമാവയവി $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ നരച്ച പച്ചനിറവും ആയിരിക്കും.

പാഠചോദ്യങ്ങൾ

9.3 താഴെ തന്നിട്ടുള്ള സങ്കുലങ്ങൾ പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന സമാവയവത ഏതെന്ന് സൂചിപ്പിച്ച് അവയുടെ ഘടനകൾ വരയ്ക്കുക.

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ (ii) $[Co(en)_3]Cl_3$

(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ (iv) $[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$

9.4 $Co(NH_3)_5Cl]SO_4$, $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Cl$ എന്നിവ അയോണീകരണ സമാവയവികങ്ങളാണ് എന്നതിന് തെളിവുകൾ നൽകുക.

9.5 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനം

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനത്തിന്റെ സവിശേഷതകളെക്കുറിച്ച് ആദ്യമായി പ്രതിപാദിച്ചത് വെർണറാണ്. എന്നാൽ അദ്ദേഹത്തിന്റെ സിദ്ധാന്തത്തിന് ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള തരത്തിലുള്ള ചില അടിസ്ഥാന ചോദ്യങ്ങൾക്ക് ഉത്തരം നൽകാൻ കഴിഞ്ഞില്ല.

(i) ചില മൂലകങ്ങൾക്ക് മാത്രം ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാകത്തക്ക സവിശേഷസ്വഭാവം എന്തുകൊണ്ട്?

(ii) ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനങ്ങൾ എന്തുകൊണ്ട് ദിശീയസ്വഭാവം കാണിക്കുന്നു?

(iii) എന്തുകൊണ്ട് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ സവിശേഷമായ കാന്തിക ഗുണങ്ങളും, പ്രകാശിക ഗുണങ്ങളും കാണിക്കുന്നു?

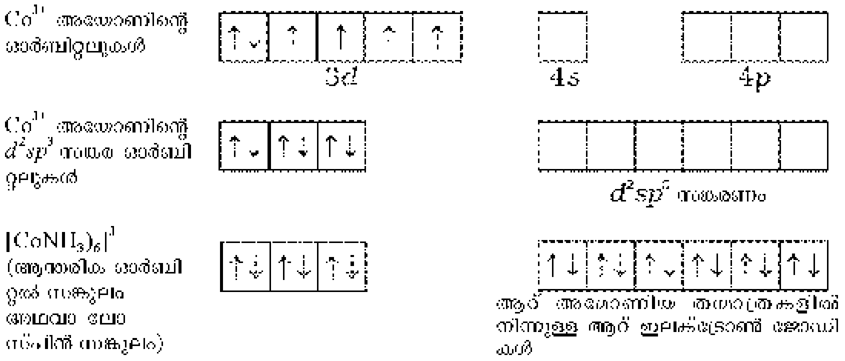
ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനങ്ങളുടെ സ്വഭാവം വിശദീകരിക്കുന്നതിന് ധാരാളം സമീപനങ്ങൾ മുന്നോട്ടു വച്ചിട്ടുണ്ട്. അതായത്, സംയോജക ബന്ധനസിദ്ധാന്തം (Valence Bond Theory, VBT), പരൽക്ഷേത്ര സിദ്ധാന്തം (Crystal Field Theory, CFT), ലിഗാൻഡ്ക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തം (LFT), തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം (Molecular Orbital Theory, MOT) എന്നിവ. നമുക്ക് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട VBT, CFT എന്നീ സിദ്ധാന്തങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാന ആശയങ്ങളുടെ പ്രയോഗത്തിൽ ശ്രദ്ധ കേന്ദ്രീകരിക്കാം.

9.5.1 സംയോജകതാ ബന്ധന സിദ്ധാന്തം (Valence Bond Theory (VBT))

ഈ സിദ്ധാന്തപ്രകാരം ലിഗാൻഡുകളുടെ സ്വാധീനവലയത്തിലുള്ള ലോഹ ആറ്റങ്ങളുടെ അല്ലെങ്കിൽ അയോണുകളുടെ (n-1)d, ns, np അഥവാ ns, np, nd ഓർബിറ്റലുകൾ സങ്കരണത്തിന് വിധേയമായി നിശ്ചിത ജ്യാമിതിയോടുകൂടിയ തുല്യതയുള്ള ഒരു കൂട്ടം ഓർബിറ്റലുകൾ ലഭിക്കുന്നു. ഇവ പട്ടിക (9.2)ൽ കാണുന്നതുപോലെ അഷ്ടഫലകീയം, ചതുർകം, സമതല സമചതുരം തുടങ്ങിയ ജ്യാമിതിയിലാവാം. ഈ സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഇലക്ട്രോൺ യുഗ്മങ്ങൾ വിട്ടുകൊടുക്കാൻ കഴിയുന്ന ലിഗാൻഡ് ഓർബിറ്റലുകളുമായി കൂടിച്ചേർന്ന് L-M ബന്ധനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു. ചുവടെ നൽകിയിട്ടുള്ള ഉദാഹരണങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഇത് കൂടുതൽ വിശദമാക്കാം.

പട്ടിക 9.2 ഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണവും, സങ്കരണ ഇനവും

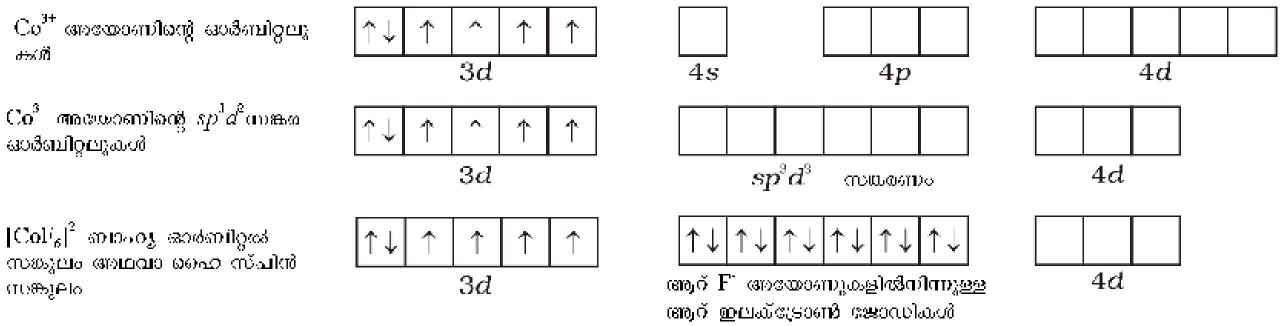
ഉപസംയോജക സംഖ്യ	സങ്കരണ ഇനം	സങ്കരണ ഓർബിറ്റലുകളുടെ ത്രിമാന വിന്യാസം
4	sp^3	ചതുർകം
4	dsp^2	സമതലീയ ചതുരം
5	sp^3d	ത്രികോണീയ ദ്വിപരിമിഡലുകൾ
6	sp^3d^2	അഷ്ടഫലകീയം
6	d^2sp^3	അഷ്ടഫലകീയം

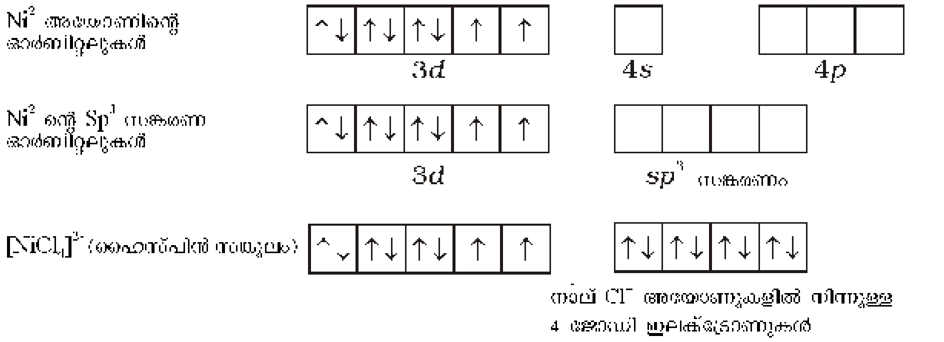


ഒരു സങ്കുലത്തിന്റെ കാന്തിക സ്വഭാവം അറിയാമെങ്കിൽ നമുക്ക് അതിന്റെ ഘടന സംയോജക ബന്ധന സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ പ്രവചിക്കാൻ കഴിയും.

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ എന്ന പ്രതികാന്തിക (diamagnetic) അഷ്ടഫലകീയ സങ്കുലത്തിൽ, കൊബാൾട്ട് അയോൺ +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും, ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം $3d^6$ എന്നും ആയിരിക്കും. സങ്കരണം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം നടക്കുന്നു.

ആറ് അമോണിയ തന്മാത്രകളിൽ നിന്നുള്ള, ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ ജോടിയും, ആറ് സങ്കരണ ഓർബിറ്റലുകളിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. അതിനാൽ സങ്കുലം അഷ്ടഫലകീയവും, അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ അഭാവത്തിൽ പ്രതികാന്തികവും (diamagnetic) ആയിരിക്കും. ഈ സങ്കുലം ഉണ്ടാകുന്നതിന് ഉള്ളിലുള്ള *d* ഓർബിറ്റലുകളാണ് (*3d*) സങ്കരണത്തിന് ഉപയോഗിച്ചിരിക്കുന്നത്, അതിനാൽ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ഒരു ആന്തര ഓർബിറ്റൽ (inner orbital) അഥവാ ലോ സ്പിൻ (lowspin) അഥവാ ചക്രണയുഗ്മിത സങ്കുലം (spin paired complex) എന്നുവിളിക്കുന്നു. എന്നാൽ അനുകാന്തിക (paramagnetic) അഷ്ടഫലകീയ സങ്കുലമായ $[CoF_6]^{3-}$ൽ ബാഹ്യ ഓർബിറ്റലായ *4d* സങ്കരണത്തിന് വിധേയമായി sp^3d^2 സങ്കരണ ഓർബിറ്റലുകളുണ്ടാകുന്നു. അതിനാൽഇതൊരു ബാഹ്യ ഓർബിറ്റൽ അഥവാ ഹൈസ്പിൻ (high spin) അഥവാ സ്വതന്ത്രചക്രണ (spin free) സങ്കുലമായിരിക്കും.

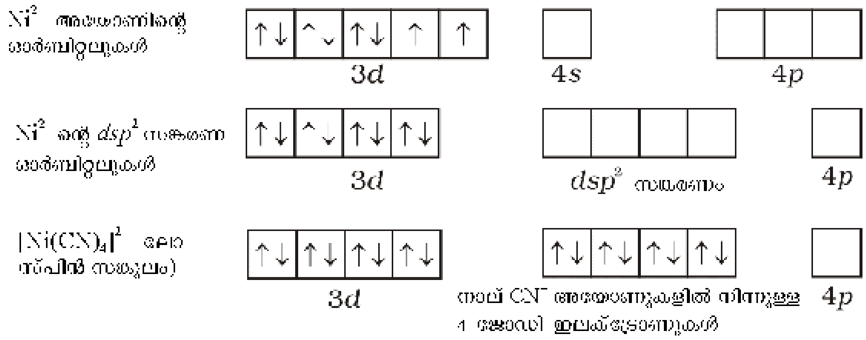




ചതുർക്ക സങ്കുലങ്ങളിൽ ഒരു 's' ഓർബിറ്റലും, മൂന്ന് p ഓർബിറ്റലുകളും സങ്കരണത്തിന് വിധേയമായി, തുല്യമായതും, ചതുർക്കമായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതുമായ നാല് ഓർബിറ്റലുകൾ ലഭിക്കുന്നു. ഇത് $[NiCl_4]^{2-}$ എന്ന സങ്കുലത്തിലൂടെ വിശദമാക്കാം. ഇവിടെ നിക്കൽ +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും, അതിന്റെ +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള അയോണിന്റെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $3d^8$ ഉം ആണ്. സങ്കരണം നടക്കുന്നത് ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഓരോ Cl^- അയോണും ഓരോ ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ വിട്ടുകൊടുക്കുന്നു. കൂടാതെ രണ്ട് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ഇതൊരു അനുകാന്തിക സംയുക്തമായിരിക്കും. ഇതുപോലെതന്നെ നിക്കൽ പൂജ്യം ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലായതിനാൽ എല്ലാ ഇലക്ട്രോണുകളും ജോടികളായി കാണപ്പെടുന്നതുകൊണ്ട്, ചതുർക്ക ജ്യാമിതിയുള്ള $[Ni(CO)_4]$ പ്രതികാന്തികമാണ്.

സമതലീയസമചതുര സങ്കുലത്തിൽ, സങ്കരണം dsp^2 ആണ്. ഉദാഹരണത്തിന് $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ൽ നിക്കൽ +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും, ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $3d^8$ എന്നും ആകുന്നു. സങ്കരണം ചിത്രത്തിൽ കാണുന്നതുപോലെയാണ്.



ഓരോ സങ്കരണ ഓർബിറ്റലും ഓരോ CN^- അയോണിൽ നിന്ന് ഓരോ ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ സ്വീകരിക്കുന്നു. എല്ലാ ഇലക്ട്രോണുകളും ജോടികളായി (paired) സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതിനാൽ ഇതൊരു പ്രതികാന്തിക സംയുക്തമാണ്. സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ യഥാർഥത്തിൽ നിലനിൽക്കുന്നില്ല എന്നത് പ്രധാനപ്പെട്ട വസ്തുതയാണ്. സങ്കരണം എന്നത് അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ തരംഗ സമവാക്യങ്ങളിൽ നിന്നുമുള്ള ഗണിത ശാസ്ത്ര നിർധാരണങ്ങളാണ്.

9.5.2. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ കാന്തികഗുണങ്ങൾ

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ കാന്തിക ആഘൂർണ്ണം (magnetic moment) അളക്കുന്നത് കാന്തശീലതാപരീക്ഷണം (magnetic susceptibility experiment) വഴിയാണ്. ഈ ഫലങ്ങൾ ലോഹസങ്കുലങ്ങളുടെ ഘടനകളെക്കുറിച്ചുള്ള അറിവ് ലഭിക്കാൻ സഹായിക്കുന്നു.

ഒന്നാം സംക്രമണശ്രേണിയിലെ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ കാന്തിക വിവരങ്ങളുടെ സൂക്ഷ്മമായ പഠനം ചില സങ്കീർണതകൾ വെളിപ്പെടുത്തുന്നു. Ti^{3+} (d^1), V^{3+} (d^2), Cr^{3+} (d^3) എന്നിവ പോലെ 'd' ഓർബിറ്റലുകളിൽ മൂന്ന് ഇലക്ട്രോണുകൾ വരെയുള്ള ലോഹ അയോണുകളിൽ ഒഴിഞ്ഞ രണ്ട് 'd' ഓർബിറ്റലുകൾ $4s$, $4p$ ഓർബിറ്റലുകളുമായി ചേർന്ന് അഷ്ടഫലകീയ സങ്കരണം ഉണ്ടാകാം. ഈ സ്വതന്ത്ര അയോണുകളുടെയും, അവയുടെ ഉപസംയോജക സത്തകളുടെയും കാന്തിക സ്വഭാവങ്ങൾ ഒരേ പോലെയാണ്. ഹണ്ട് നിയമത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ മൂന്നിൽ കൂടുതൽ $3d$ ഇലക്ട്രോണുകളുള്ളവയിൽ, ആവശ്യമായ $3d$ ഓർബിറ്റൽ ജോടികൾ അഷ്ടഫലകീയ സങ്കരണത്തിന് നേരിട്ട് ലഭ്യമല്ല. അതിനാൽ d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+}), d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+}), d^6 (Fe^{2+}, Co^{3+}) എന്നിവ d ഇലക്ട്രോണുകളെ ജോടിയാക്കി ഒരു ജോടി ശൂന്യമായ d ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇവയിലെ ജോടിയാകാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം യഥാക്രമം 2, 1, 0 എന്നിങ്ങനെ ആയിരിക്കും.

കാന്തികവിവരങ്ങൾ പല സന്ദർഭങ്ങളിലും പരമാവധി, ചക്രണയുഗ്മനവുമായി പൊരുത്തപ്പെടുന്നു. പ്രത്യേകിച്ച് d^6 അയോണുകൾ ഉള്ള ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിൽ. അതിനാൽ d^4, d^5 അയോണുകൾ ഉള്ളവയിൽ ചില സങ്കീർണതകൾ ഉണ്ടാവുന്നുണ്ട്. $[Mn(CN)_6]^{3-}$ ൽ രണ്ട് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ കാന്തിക ആഘൂർണമാണെങ്കിൽ, $[Mn(Cl)_6]^{3-}$ ൽ നാല് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ കാന്തിക ആഘൂർണമാണുള്ളത്. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ൽ ഒരു അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണിന്റെ കാന്തിക ആഘൂർണമാണെങ്കിൽ $[FeF_6]^{3-}$ ൽ അഞ്ച് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ അനുകാന്തിക ആഘൂർണമാണ്. $[CoF_6]^{3-}$ ൽ നാല് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ അനുകാന്തിക ആഘൂർണമാണെങ്കിൽ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ പ്രതികാന്തകമാണ്. ഈ അസാധാരണ സ്വഭാവങ്ങൾ സംയോജക ബന്ധന സിദ്ധാന്തം (VBT) ഉപയോഗിച്ച് ആന്തര ഓർബിറ്റൽ/ബാഹ്യ ഓർബിറ്റൽ ഉപസംയോജക സത്തകളുടെ രൂപീകരണം അടിസ്ഥാനമാക്കി വിശദീകരിക്കാവുന്നതാണ്. $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ കൂടാതെ $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ എന്നീ ആന്തര ഓർബിറ്റൽ സങ്കുലങ്ങൾക്ക് d^2sp^3 സങ്കരണമാണ്. ഇതിൽ ആദ്യത്തെ രണ്ടെണ്ണം

അനുകാന്തികവും, അവസാനത്തേത് പ്രതികാന്തികവുമാണ്. $[MnCl_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[CoF_6]^{3-}$ എന്നീ ബാഹ്യ സങ്കുലത്തിന് sp^3d^2 സങ്കരണവും, യഥാക്രമം, നാല്, അഞ്ച്, നാല് വീതം അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളും ഉള്ളതിനാൽ ഇവ അനുകാന്തികമാണ്.

ഉദാഹരണം 9.7

$[MnBr_4]^{2-}$ ന്റെ ചക്രണ മാത്രമായ കാന്തിക ആഘൂർണം 5.9 B.M. ആണ്. ഈ സങ്കുലത്തിന്റെ ജ്യാമിതി പ്രവചിക്കുക?

ഉത്തരം

ഈ സങ്കുല അയോണിൽ, Mn^{2+} അയോണിന്റെ ഉപസംയോജകസംഖ്യ നാലായതിനാൽ, ഇത് ഒന്നുകിൽ ചതുർകം *(sp^3)* അല്ലെങ്കിൽ സമതലീയസമചതുരം *(dsp^2)* ആയിരിക്കും. ഈ സങ്കുലത്തിന്റെ കാന്തിക ആഘൂർണം 5.9 B.M. ആണ്. 5 അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകളുള്ളതിനാൽ ഇതിന് ചതുർക ജ്യാമിതിയാണ്. സമതലീയചതുരം അല്ല.

9.5.3. സംയോജകതാ ബന്ധന സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ പരിമിതികൾ

സംയോജകബന്ധന സിദ്ധാന്തം വലിയ അളവിൽ ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം, ഘടന, കാന്തികസ്വഭാവം എന്നിവയെ വിശദമാക്കുന്നുണ്ട്. എങ്കിലും ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള പോരായ്മകളും ഈ സിദ്ധാന്തത്തിനുണ്ട്.

(i) ഇതിൽ ധാരാളം അനുമാനങ്ങൾ അടങ്ങിയിട്ടുണ്ട്.

(ii) കാന്തികമൂല്യങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട പാരിമാണികമായ വിലയിരുത്തൽ ഇത് നൽകുന്നില്ല

(iii) ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങൾ നിറങ്ങൾ കാണിക്കുന്നതിന്റെ വിശദീകരണവും ഈ സിദ്ധാന്തം നൽകുന്നില്ല.

(iv) ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ താപഗതികസ്ഥിരതയുടെയും, ഗതിക സ്ഥിരതയുടെയും ഒരു പാരിമാണികവിലയിരുത്തൽ ഈ സിദ്ധാന്തം നൽകുന്നില്ല.

(v) ഉപസംയോജക സംഖ്യ നാല് ഉള്ള സങ്കുലങ്ങളുടെ ഘടന ചതുർകമാണോ, സമതലീയ ചതുരമാണോ എന്ന് കൃത്യമായി വിശദീകരിക്കുന്നില്ല.

(vi) പ്രബല ലിഗാൻഡുകൾ, ദുർബല ലിഗാൻഡുകൾ എന്നിവയെ ഈ സിദ്ധാന്തം വേർതിരിച്ചു കാണിക്കുന്നില്ല.

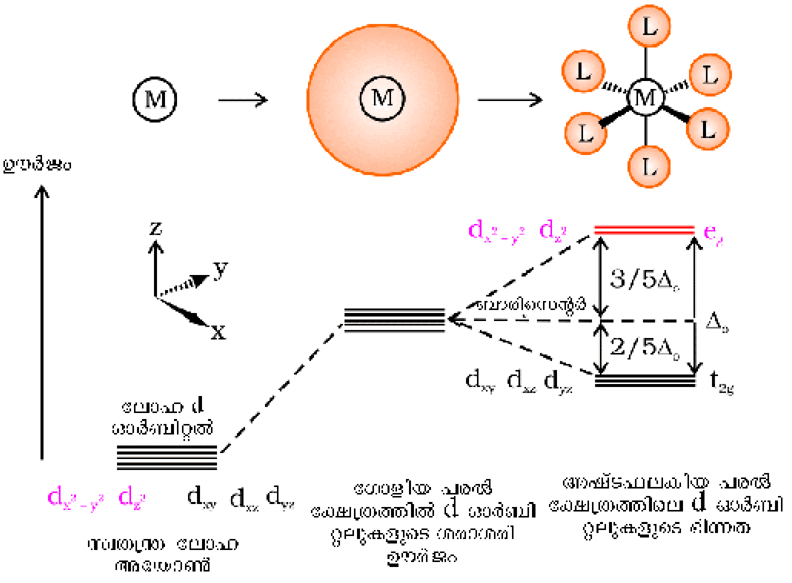
9.5.4. പരൽക്ഷേത്ര സിദ്ധാന്തം (Crystal Field Theory)

പരൽക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തം (Crystal Field Theory, CFT) എന്നത് ഒരു സ്ഥിതവൈദ്യുത (electrostatic) മാതൃകയാണ്. ഈ സിദ്ധാന്തപ്രകാരം ലിഗാൻഡ് - ലോഹബന്ധനം അയോണികം ആണ്. ഇതുണ്ടാകുന്നത് ലോഹ അയോണും ലിഗാൻഡും തമ്മിലുള്ള സ്ഥിതവൈദ്യുത പാരസ്പര്യത്തിന്റെ ഫലമായിട്ടാണ്. ഇവിടെ ആനയോണിക ലിഗാൻഡുകളെ പോയിന്റ് ചാർജുകളായും, ചാർജില്ലാത്ത (ന്യൂട്രൽ) തന്മാത്രകളെ ദ്വിധ്രുവത ഉള്ളവയായും പരിഗണിക്കുന്നു. വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ഒറ്റപ്പെട്ട ലോഹ ആറ്റത്തിന്റെ അഥവാ അയോണിന്റെ അഞ്ച് 'd' ഓർബിറ്റലുകളുടെയും ഊർജം തുല്യമാണ്, അതായത് അവ സമോർജതയിലാണ് (degenerate). ലോഹ ആറ്റം അഥവാ അയോണിന് ചുറ്റും ഗോളീയ സമമിതി (spherically symmetrical) യോടെ നെഗറ്റീവ് ചാർജുകൾ ചുറ്റപ്പെട്ടാൽ മാത്രം ഈ സമോർജത പരിപാലിക്കപ്പെടും. ലിഗാൻഡുകളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ലോഹ ആറ്റം അഥവാ അയോണിനു ചുറ്റുമുള്ള നെഗറ്റീവ് ചാർജിന്റെ സമമിതി എപ്പോൾ നഷ്ടപ്പെടുന്നുവോ അപ്പോൾ ഈ സമോർജതയും നഷ്ടമാകുന്നു. ഇത് *'d'* ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജത്തിലുള്ള ഭിന്നിപ്പിനു കാരണമാകുന്നു. ഈ ഭിന്നിപ്പിന്റെ ക്രമം പരൽക്ഷേത്രത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തിന് അനുസൃതമായിരിക്കും. നമുക്ക് വ്യത്യസ്ത പരൽക്ഷേത്രങ്ങളിലുള്ള ഭിന്നിപ്പ് പരിശോധിക്കാം.

(a) ***അഷ്ടഫലകീയ ഉപസംയോജകസത്തയുടെ പരൽ ക്ഷേത്രത്തിലുള്ള ഭിന്നിപ്പ്*** *(crystal field splitting in octahedral coordination entities)*

ലോഹ ആറ്റം അഥവാ അയോണിന് ചുറ്റും ആറ് ലിഗാൻഡുകളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ട ഒരു അഷ്ടഫലകീയ ഉപസംയോജക സത്തയിൽ ലോഹത്തിന്റെ *'d'* ഓർബിറ്റലിലെ

ഇലക്ട്രോണുകളും, ലിഗാൻഡിലെ ഇലക്ട്രോണുകളും തമ്മിൽ ഒരു വികർഷണം നിലനിൽക്കുന്നു. ഈ വികർഷണബലം, ലിഗാൻഡുകൾ ലോഹ ആറ്റത്തിന്റെ *'d'* ഓർബിറ്റലുകളുടെ നേരേ ദിശയിലായിരിക്കുമ്പോൾ കൂടുതലും അകലെയാകുമ്പോൾ കുറവുമായിരിക്കും. അക്ഷങ്ങളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഓർബിറ്റലുകളായ $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} എന്നിവ ലിഗാൻഡുകളുടെ സമീപന അക്ഷങ്ങളിലായതിനാൽ, അവ കൂടുതൽ വികർഷണ ബലത്തിന് വിധേയമാകുകയും അവയുടെ ഊർജം ഉയരുകയും ചെയ്യും. എന്നാൽ അക്ഷങ്ങൾക്കിടയിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} എന്നീ ഓർബിറ്റലുകൾ ലിഗാൻഡുകളിൽ നിന്ന് അകലെയാകയാൽ ഗോളീയ പരൽ ക്ഷേത്രത്തിലെ (sperical crystal field) ശരാശരി ഊർജത്തേക്കാൾ അവയുടെ ഊർജം കുറയുന്നു. ഇത്തരത്തിൽ അഷ്ടഫലകീയ സങ്കുലങ്ങളിൽ ലിഗാൻഡ് ഇലക്ട്രോണും - ലോഹ ഇലക്ട്രോണും തമ്മിലുള്ള വികർഷണത്തിന്റെ ഫലമായി *'d'* ഓർബിറ്റലുകളുടെ സമോർജത നഷ്ടമാകുകയും അവ ഊർജം കുറഞ്ഞ മൂന്ന് t_{2g} ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഒരു ഗണമായും ഉയർന്ന ഊർജമുള്ള രണ്ട് e_g ഓർബിറ്റലുകളുടെ മറ്റൊരു ഗണമായും ഭിന്നിക്കപ്പെടുന്നു. ഇത്തരത്തിൽ നിശ്ചിത ജ്യാമിതിയിൽ ലിഗാൻഡുകളുടെ സാന്നിധ്യംമൂലം സമോർജതയിൽ ഉണ്ടാവുന്ന ഭിന്നതയെ പരൽ ക്ഷേത്രഭിന്നിപ്പ് (crytal field splitting) എന്നു പറയുന്നു. ഇവിടെ ഓർബിറ്റലുകൾ തമ്മിലുള്ള ഊർജ വ്യത്യാസത്തെ Δ_o കൊണ്ടു പ്രതിനിധീകരിക്കാം (ഇവിടെ പാദാങ്കമായി കാണുന്ന 'o' ഒക്ടാഹീഡ്രലിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു). അതായത് രണ്ട് e_g ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജം (3/5) Δ_o കണ്ട് ഉയരുകയും, മൂന്ന് t_{2g} ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജം (2/5)Δ_o കണ്ട് കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു.



(ചിത്രം 9.8) ഒരു അഷ്ടഫലകീയ പരൽ ക്ഷേത്രത്തിൽ 'd' ഓർബിറ്റലുകൾക്കുണ്ടാകുന്ന ഭിന്നിപ്പ്

പരൽക്ഷേത്രഭിന്നിപ്പിന്റെ (Δ_o) വ്യാപ്തി ലിഗാൻഡുകളുടെ ക്ഷേത്രമണ്ഡലത്തിനും ലോഹ അയോണുകളുടെ ചാർജിനും അനുസൃതമായിരിക്കും. ചില ലിഗാൻഡുകൾ ശക്തിയേറിയ മണ്ഡലം സൃഷ്ടിക്കുന്നതിനാൽ അവ ഉയർന്ന ഭിന്നിപ്പ് സൃഷ്ടിക്കുകയും, എന്നാൽ മറ്റു ചില ലിഗാൻഡുകൾ ശക്തി കുറഞ്ഞ മണ്ഡലം സൃഷ്ടിക്കുന്നതിനാൽ താഴ്ന്ന ഭിന്നിപ്പ് മാത്രം സൃഷ്ടിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ലിഗാൻഡുകളുടെ ക്ഷേത്രബലത്തിന്റെ ശക്തിയുടെ ആരോഹണക്രമത്തിൽ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ശ്രേണിയായി ക്രമീകരിക്കാം.

$$I < Br < SCN < Cl < S^2 < F < OH < C_2O_4^2 < H_2O < NCS$$
$$< edta^4 < NH_3 < en < CN < CO$$

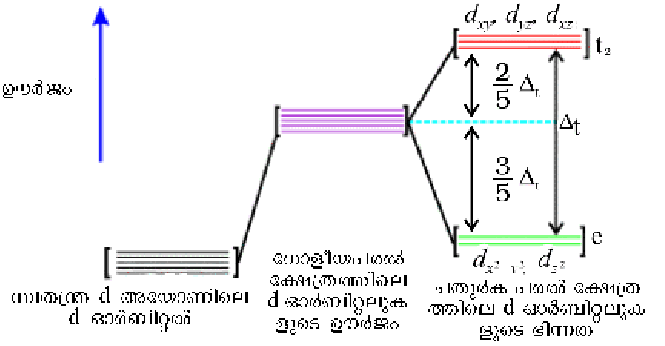
ഇത്തരം ശ്രേണിയെ സ്പെക്ട്രോകെമിക്കൽശ്രേണി (spectrochemical series) എന്നു പറയുന്നു. വ്യത്യസ്ത ലിഗാൻഡുകൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന സങ്കുലങ്ങളിലെ പ്രകാശത്തിന്റെ ആഗിരണത്തിന്റെ പരീക്ഷണാടിസ്ഥാനത്തിൽ സൃഷ്ടിച്ചിട്ടുള്ള ശ്രേണിയാണിത്. ഒരു അഷ്ടഫലകീയ ഉപസംയോജക സത്തയിലുള്ള ലോഹ അയോണിലെ *'d'* ഓർബിറ്റ

ലുകളിൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ നിറയുമ്പോൾ ഒരു 'd' ഇലക്ട്രോൺ മാത്രമാണ് ഉള്ളതെങ്കിൽ അത് താഴത്തെ ഒരു t_{2g} ഓർബിറ്റലിൽ ഉൾക്കൊള്ളുന്നു, എന്നാൽ d^2 , d^3 തുടങ്ങിയ അവസ്ഥയിൽ ഹണ്ട് നിയമപ്രകാരം t_{2g} ഓർബിറ്റലിൽ തന്നെ ഓരോ ഇലക്ട്രോണായി ഉൾക്കൊള്ളുമെങ്കിലും d^4 അവസരയിൽ രണ്ട് സാധ്യതകളാണ് ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിൽ ഉള്ളത്: (i) നാലാമത്തെ ഇലക്ട്രോൺ t_{2g} ഓർബിറ്റലിൽ തന്നെ ഉള്ള ഒരു ഇലക്ട്രോണുമായി ചേർന്ന് ജോടിയായി കാണപ്പെടുക; (ii) അല്ലെങ്കിൽ യുഗ്മന ഊർജം ഒഴിവാക്കി e_g ഓർബിറ്റലിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുക. ഇത് പരൽ ക്ഷേത്ര ഭിന്നിപ്പിന്റെ (Δ_o) യും യുഗ്മന ഊർജത്തിന്റെ (P) (pairing energy) യും ആപേക്ഷിക മൂല്യത്തിന് അനുസൃതമായിരിക്കും (ഒരു ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ യുഗ്മനത്തിന് വേണ്ടുന്ന ഊർജമാണ് P). രണ്ട് സാധ്യതകളാണ് ഉടലെടുക്കാവുന്നത്.

(i) $\Delta_o < P$ എന്നാണെങ്കിൽ ഏതെങ്കിലും ഒരു e_g ഓർബിറ്റലിലേക്ക് നാലാമത്തെ ഇലക്ട്രോൺ പ്രവേശിക്കുകയും, $t_{2g}^3e_g^1$ എന്ന ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിലേക്ക് എത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. $\Delta_o < P$ ആയിട്ടുള്ള ലിഗാൻഡുകളാണ് ദുർബല ക്ഷേത്ര ലിഗാൻഡുകൾ (weak fileld ligands). ഇവ ഹൈസ്പിൻ സങ്കുലങ്ങൾ സൃഷ്ടിക്കുന്നു.

(ii) $\Delta_o > P$ എന്നാണെങ്കിൽ, ഊർജപരമായി നാലാമത്തെ ഇലക്ട്രോൺ t_{2g} ഓർബിറ്റലിൽ തന്നെ സ്ഥിതി ചെയ്യുകയും, $t_{2g}^4e_g^0$ എന്ന വിന്യാസത്തിലേക്ക് എത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത്തരത്തിലുള്ള പ്രഭാവം കാണിക്കുന്ന ലിഗാൻഡുകളെ പ്രബലക്ഷേത്ര ലിഗാൻഡുകൾ (strong field lignads) എന്നു പറയുന്നു; ഇവ ലോസ്പിൻ സങ്കുലങ്ങൾ സൃഷ്ടിക്കുന്നു.

കണക്കുകൂട്ടലുകൾ കാണിക്കുന്നത് d^1 മുതൽ d^7 വരെയുള്ള ഉപസംയോജക സത്തകളിൽ പ്രബലക്ഷേത്രമുള്ളവയാണ് (strong field) ദുർബലക്ഷേത്രമുള്ളവയെക്കാൾ (weak field) കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളവയെന്നാണ്.



ചിത്രം 9.9 'd' ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഭിന്നിപ്പ് ചതുർഫലകീയ പരൽക്ഷേത്രത്തിൽ.

(b) ചതുർക ഉപസംയോജക സത്തകളിലെ പരൽക്ഷേത്ര ഭിന്നിപ്പ് (crystal field splitting in tetrahedral coordination entities)

ചതുർക ക്ഷേത്രഭിന്നത, അഷ്ടഫലകീയ ക്ഷേത്രഭിന്നതയേക്കാൾ ചെറുതും, ഇതിലെ ക്രമവും ദിശയും വിപരീതവുമാണ്. (ചിത്രം 9.9) ലോഹം, ലിഗാൻഡ്, ലോഹം-ലിഗാൻഡ് അകലം എന്നിവ ഒരു പോലെയാണെങ്കിൽ $\Delta_t = (4/9)\ \Delta_o$ ആണ്. അതിനാൽ ഓർബിറ്റൽ ഭിന്നതാ ഊർജം, യുഗ്മനത്തിന് ഇടവരുത്തുന്ന അത്രയും ഉയർന്നതായിരിക്കില്ല. അതിനാൽ നിമ്നചക്രണ വിന്യാസങ്ങൾ വിരളമായിട്ടേ കാണപ്പെടുന്നുള്ളൂ.

9.5.5. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നിറം (Colour in coodination compounds)

സംക്രമണ ലോഹ സങ്കുലങ്ങളുടെ എടുത്തു പറയത്തക്ക ഗുണങ്ങളിൽ ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ടത് അവയുടെ വ്യത്യസ്തയാർന്ന നിറങ്ങളാണ് എന്ന് നാം കഴിഞ്ഞ യൂണിറ്റിൽ പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. സാമ്പിളിൽ കൂടി കടന്നു പോകുന്ന പ്രകാശത്തിൽ നിന്ന് ഏതാനും ദൃശ്യതരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങൾ അത് ആഗിരണം ചെയ്യുന്നതിനാൽ പുറത്തു വരുന്നത് പ്രകാശം ധവളം ആയിരിക്കില്ല. ആഗിരണം ചെയ്ത നിറത്തിന്റെ പൂരക നിറമായിരിക്കും സങ്കുലനത്തിനുണ്ടാകുക. ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടാത്ത തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങൾ സൃഷ്ടി

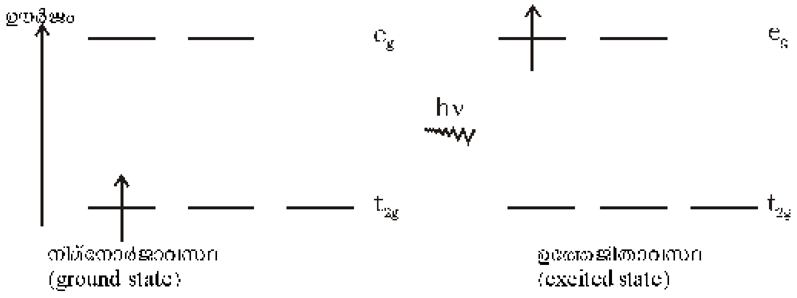
ക്കുന്ന നിറമാണ് പൂരക നിറം. സങ്കുലം പച്ചനിറം ആഗിരണം ചെയ്താൽ അത് ചുവപ്പുനിറത്തിൽ കാണപ്പെടും. പട്ടിക 9.3 ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന വിവിധ തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങളും പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്ന നിറവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

പട്ടിക 9.3 ചില ഉപസംയോജകസത്തകൾ ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യവും പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്ന നിറവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം.

ഉപസംയോജക സത്തകൾ	ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യം (nm)	ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന നിറം	ഉപസംയോജക സത്തയുടെ നിറം
$[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$	535	മഞ്ഞ	വയലറ്റ്
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	500	നീലകലർന്ന പച്ച	ചുവപ്പ്
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	475	നീല	മഞ്ഞകലർന്ന ഓറഞ്ച്
$[Co(CN)_6]^{3-}$	310	അൾട്രാവയലറ്റ് ദൃശ്യ മേഖലയിലല്ലാത്തത്	ഇളംമഞ്ഞ
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	600	ചുവപ്പ്	നീല
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	498	നീലകലർന്ന പച്ച	പർപ്പിൾ

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നിറം പരൽക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തത്താൽ എളുപ്പത്തിൽ വിശദീകരിയ്ക്കാം. ഉദാഹരണമായി $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ എന്ന വയലറ്റു നിറത്തിലുള്ള സങ്കുലം പരിഗണിക്കുക. ഇത് ഒരു അഷ്ടഫലകീയ സങ്കുലം ആണ്. ഇവിടെ Ti^{3+} അയോണിലെ ഏക *d* ഇലക്ട്രോൺ ($3d^1$) നിമ്നോർജാവസ്ഥയിൽ (ground state) t_{2g} നിലയിലാണ് സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നത് (t_{2g}^1). ഇലക്ട്രോണിനു ലഭ്യമായ അടുത്ത ഉയർന്ന നില ശൂന്യമായ e_g നിലയാണ്. മഞ്ഞ – പച്ച വർണപരിധി (range) യ്ക്ക് തത്തുല്യമായ പ്രകാശ ഊർജം സങ്കുലം ആഗിരണം ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ t_{2g} നിലയിലെ ഏക ഇലക്ട്രോൺ e_g നിലയിലേക്ക് ഉത്തേജിതമാകുന്നു ($t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$). തത്ഫലമായി സങ്കുലം വയലറ്റ് നിറത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു (ചിത്രം 9.10). പരൽക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തം അനുസരിച്ച് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ നിറത്തിനു കാരണം ഇലക്ട്രോണിന്റെ *d-d* സംക്രമണം (transition) ആണ്.

ലിഗാൻഡുകളുടെ അസാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ പരൽക്ഷേത്രവിഭജനം സാധ്യമല്ലെന്നും തത്ഫലമായി പദാർഥം വർണ രഹിതമായിരിക്കും എന്നും പ്രധാനമായി ഓർത്തിരിക്കേണ്ടതാണ്. ഉദാഹരണമായി വയലറ്റ് നിറമുള്ള $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ചൂടാക്കുമ്പോൾ ജലം നഷ്ടപ്പെടുന്നതിനാൽ അത് വർണരഹിതമാകുന്നു. അതുപോലെ, നിർജല $CuSO_4$ വെളുത്തതും, $CuSO_4.5H_2O$ നീലയുമാണ്.



(ചിത്രം 9.10 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ലെ ഏക ഇലക്ട്രോണിന്റെ സംക്രമണം)

സങ്കുലങ്ങളുടെ നിറത്തിൽ ലിഗാൻഡുകൾക്കുള്ള സ്വാധീനം $NiCl_2$ ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ചുണ്ടാകുന്ന $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ എന്ന സങ്കുലം പരിഗണിച്ച് തെളിയിക്കാവുന്നതാണ്. ലായനിയിലേക്ക് ദ്വിദന്ത (didentate) ലിഗാൻഡായ ഈഥെയ്ൻ –1, 2 – ഡൈഅമീൻ (en) തുടർച്ചയായി ചേർക്കുക. en ഉം Ni യും തമ്മിലുള്ള മോളാർ അനുപാതം (en : Ni) 1:1, 2:1, 3:1, എന്നിങ്ങനെ ആകുന്നതനുസരിച്ച് താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളും ബന്ധപ്പെട്ട നിറമാറ്റങ്ങളും സംഭവിക്കുന്നു.

$$\underset{\text{പച്ച}}{[Ni(H_2O)_6]^{2+}(aq)} + en\,(aq) = \underset{\text{ഇളം നീല}}{[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq)} + 2H_2O$$

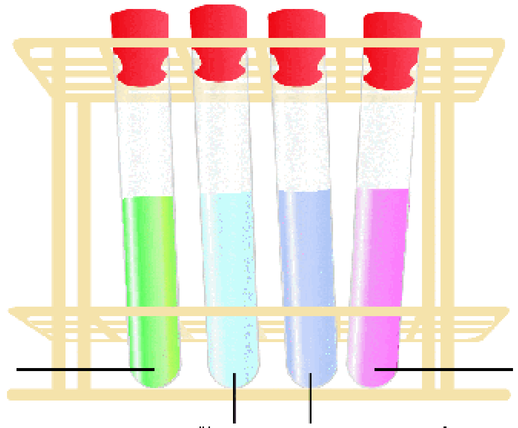
$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+}(aq) + en\ (aq) = [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

നീല/പർപ്പിൾ

$$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+}(aq) + en\ (aq) = [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 2H_2O$$

വയലറ്റ്

ഈ ക്രമം ചിത്രം 9.11 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 9.11 ഈഥെയ്ൻ-1, 2-ഡൈഅമീൻ ലിഗാൻഡിന്റെ എണ്ണം കൂടുന്നതിനനുസ cñ p- ñ p¶ Ni(II) സങ്കുലങ്ങളുടെ ജലീയ ലായനികൾ

ചില രത്നക്കല്ലുകളുടെ നിറം (colour of some gem stones)

സംക്രമണ ലോഹ അയോണിലെ *d* ഓർബിറ്റലുകളിൽ നടക്കുന്ന ഇലക്ട്രോൺ സംക്രമണം മൂലം ഉണ്ടാകുന്ന നിറങ്ങൾ നിത്യജീവിതത്തിൽ പതിവായി കാണാറുണ്ട്. മാണിക്യം (Ruby) ചിത്രം 9.12 (a) ഏകദേശം 0.5-1% Cr^{3+} അയോണുകൾ (d^3) അടങ്ങിയ അലുമിനിയം ഓക്സൈഡ് (Al_2O_3) ആണ്. ഇതിൽ സാധാരണയായി Al^{3+} സ്ഥിതി ചെയ്യേണ്ട സ്ഥലങ്ങളിൽ ക്രമരഹിതമായി Cr^{3+} അയോണുകൾ വിതരണം ചെയ്യപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഈ ക്രോമിയം (III) ഉപവർഗം (species) അലുമിനാ ജാലികയിൽ (lattice) ഉൾക്കൊള്ളുന്ന അഷ്ടഫലകീയ ക്രോമിയം (III) സങ്കുലമായി കണക്കാക്കാം; ഈ കേന്ദ്രങ്ങളിലെ *d d* സംക്രമണംമൂലം നിറം ഉണ്ടാകുന്നു. ബെറിൽ ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) എന്ന ധാതുവിന്റെ അഷ്ടഫലകീയ കേന്ദ്രങ്ങളിൽ Cr^{3+} അയോണുകൾ അടങ്ങിയതാണ് മരതകം (Emerald). മാണിക്യത്തിൽ (Ruby) കാണപ്പെടുന്ന ആഗിരണബാൻഡുകൾ തരംഗദൈർഘ്യം കൂടിയ മഞ്ഞ, ചുവപ്പ് അഥവാ നീലഭാഗത്തേക്ക് മാറുന്നതിനാൽ മരതകം പച്ചഭാഗത്തുള്ള പ്രകാശം പ്രസരിപ്പിക്കുന്നു.

(a)

(b)

ചിത്രം 9.12 (a) മാണിക്യം : ഈ രത്നക്കല്ല് മ്യാൻമാറിലെ മോഗോക്കിൽ നിന്നുള്ള മാർബിളിൽ കാണപ്പെട്ടു. (b) മരതകം : ഈ രത്നക്കല്ല് കൊളംബിയയിലെ മുസോയിൽ കാണപ്പെട്ടു.

9.5.6 പരൽക്ഷേത്ര സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ ന്യൂനതകൾ (Limitations of crystal field theory)

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം, ഘടന, നിറം, കാന്തിക ഗുണങ്ങൾ എന്നിവ വിശദീകരിക്കുന്നതിൽ ഈ മാതൃക ഒരു വലിയപരിധിവരെ വിജയിക്കുന്നുണ്ട്. എന്നാൽ ലിഗാൻഡുകൾ പോയിന്റ് ചാർജുകളാണ് എന്ന സങ്കൽപ്പമനുസരിച്ച് ആനയോണിക ലിഗാൻഡുകൾ t_{2g} യും e_g യും തമ്മിൽ വളരെ വലിയ വിഭജന പ്രവണത കാണിക്കേണ്ടതാണ്. യഥാർഥത്തിൽ ആനയോണിക് ലിഗാൻഡുകൾ സ്പെക്ട്രോകെമിക്കൽ ശ്രേണിയിൽ ദുർബലക്ഷേത്ര ലിഗാൻഡുകളുടെ ഭാഗത്താണ് കാണപ്പെടുന്നത്. കൂടാതെ ഈ സിദ്ധാന്തം ലിഗാൻഡും കേന്ദ്ര ആറ്റവും തമ്മിലുള്ള

ബന്ധനത്തിന്റെ സഹസംയോജക സ്വഭാവം പരിഗണിക്കുന്നില്ല. CFT യുടെ ഈ ന്യൂനതകൾ ലിഗാൻഡ് ക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തം (LFT), തന്മാത്രികഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം (molecular orbital theory - MOT) എന്നിവയുടെ സഹായത്താൽ വിശദീകരിക്കാവുന്നതാണ്. ഈ സിദ്ധാന്തങ്ങൾ ഇപ്പോഴത്തെ പാഠത്തിൽ പരിഗണിക്കുന്നില്ല.

പാഠ ചോദ്യങ്ങൾ

9.5 സമതലീയചതുര ഘടനയുള്ള $[Ni(CN)_4]^{2-}$ പ്രതികാന്തികവും, ചതുർക ഘടനയുള്ള $[NiCl_4]^{2-}$ അനുകാന്തികവുമാണ്. ഇത് വി.ബി. സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വിശദീകരിക്കുക.

9.6 $[NiCl_4]^{2-}$, $Ni(CO)_4$ എന്നിവ രണ്ടും ചതുർകമാണെങ്കിലും $[NiCl_4]^{2-}$ അനുകാന്തികവും $[Ni(CO)_4]$ പ്രതികാന്തികവുമാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

9.7 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ശക്തികൂടിയ അനുകാന്തിക അയോണും $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ശക്തികുറഞ്ഞ അനുകാന്തിക അയോണുമാണ്. വിശദമാക്കുക.

9.8. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ഒരു ആന്തരക ഓർബിറ്റൽ സങ്കുലമാണ്. എന്നാൽ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ഒരു ബാഹ്യ ഓർബിറ്റൽ സങ്കുലമാണ്. കാരണം വിശദമാക്കുക.

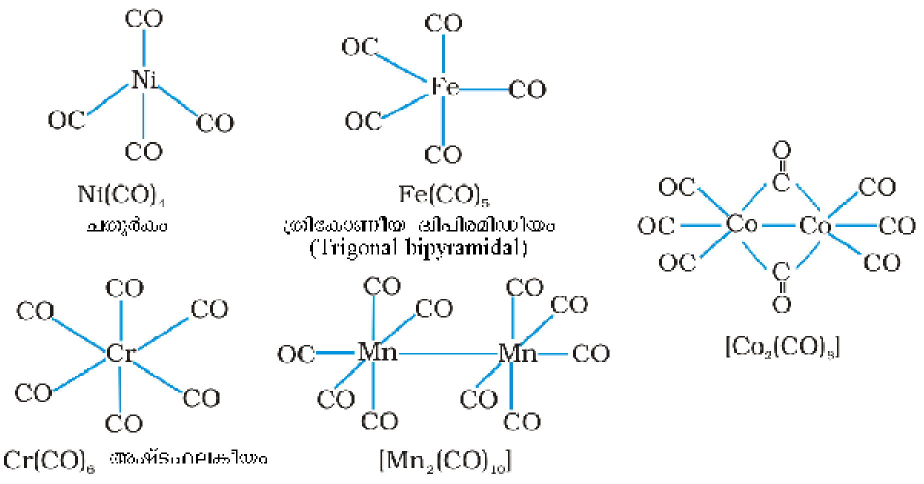
9.9. സമതലീയസമചതുര $[Pt(CN)_4]^{2-}$ അയോണിൽ എത്ര അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ടെന്ന് പ്രവചിക്കുക?

9.10. ഹെക്സാഅക്വാമാംഗനീസ് (II) [Hexaquamanganese(II)] അയോണിൽ അഞ്ച് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ കാണപ്പെടുമ്പോൾ ഇതിന്റെ ഹെക്സാസയനോ അയോണിൽ ഒരു അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോൺ മാത്രം കാണപ്പെടുന്നു. പരൽക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തം ഉപയോഗിച്ച് വിശദീകരിക്കുക?

9.6 ലോഹകാർബൊണൈലുകളിലെ രാസബന്ധനം (Bonding in metal carbonyls)

ഭൂരിഭാഗം സംക്രമണ ലോഹങ്ങളും ഹോമോലെപ്റ്റിക് കാർബൊണൈലുകൾ (കാർബൊണൈൽ ലിഗാൻഡുമാത്രം അടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങൾ) ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഈ കാർബൊണൈലുകൾക്ക് വ്യക്തമായ ലഘു ഘടനകളാണുള്ളത്. ടെട്രാകാർബൊണൈൽ നിക്കൽ (0) പെന്റാ കാർബണൈൽ അയൺ (0), ഹെക്സാകാർബൊണൈയിൽ ക്രോമിയം (0) എന്നിവയ്ക്ക് യഥാക്രമം ചതുർക ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡൽ, അഷ്ടഫലകീയം എന്നീ ആകൃതികളാണുള്ളത്.

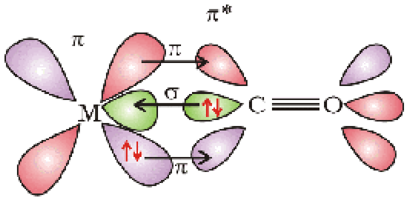
ഡെക്കാകാർബൊണൈൽ ഡൈമാംഗനീസ്(0) ൽ സമചതുര പിരമിഡലായ രണ്ടു $Mn(CO)_5$ യൂണിറ്റുകൾ Mn – Mn ബന്ധനം വഴി യോജിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. അഷ്ട



ചിത്രം 9.13 പ്രാതിനിധ്യം വഹിക്കുന്ന ചില ഹോമോലെപ്റ്റിക് ലോഹകാർബൊണൈലുകളുടെ ഘടനകൾ

കാർബൊണൈൽഡെകൊബാൾട്ട്(0) ൽ Co–Co, ബന്ധനത്തോടൊപ്പം രണ്ടു CO ഗ്രൂപ്പുകൾ ചേർന്ന ഒരു സേതുബന്ധനവും ഉണ്ട്. (ചിത്രം 9.13)

ലോഹകാർബൊണൈലുകളിലെ ലോഹ-കാർബൺ ബന്ധനത്തിന് 'σ' സ്വഭാവവും 'π' സ്വഭാവവും കാണപ്പെടുന്നു. കാർബൊണൈൽ ഗ്രൂപ്പിലെ കാർബണിൽ നിന്ന് ഒരു ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോൺ (lone pair of electrons) ലോഹത്തിലെ ഒരു ശൂന്യ ഓർബിറ്റലിലേക്ക് സംഭാവന ചെയ്താണ് M–C σ ബന്ധനം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത്. ലോഹത്തിന്റെ നിറഞ്ഞ ഒരു *d* ഓർബിറ്റലിൽ നിന്ന് കാർബൺമോണോക്സൈഡിന്റെ ശൂന്യമായ പ്രതിബന്ധന (antibonding) ഓർബിറ്റലിലേക്ക് ഒരു ജോഡി ഇലക്ട്രോണിനെ സംഭാവന ചെയ്താണ് M–C π ബന്ധനം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത്. അങ്ങനെ M–C ബന്ധനത്തിൽ ഒരു സംയുക്ത പ്രഭാവം (Synergic effect) ഉടലെടുക്കുകയും അത് CO യും ലോഹവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധനം ദൃഢീകരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. (ചിത്രം 9.14)



ചിത്രം 9.14: ഒരു കാർബൊണൈൽ സങ്കുലത്തിലെ സംയുക്ത ബന്ധന പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് (synergic bonding interactions) ഉദാഹരണം

9.7 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സ്ഥിരത (stability of coordination compounds)

ഒരു സങ്കുലം ലായനിയിൽ രൂപം കൊള്ളുന്ന സന്തുലനത്തിൽ അഭികാരകഘടകങ്ങൾ എത്ര മാത്രം കൂടി ചേർന്നിട്ടുണ്ട് എന്നതിനെയാണ്, സങ്കുലത്തിന്റെ ലായനിയിലുള്ള സ്ഥിരത എന്നതുകൊണ്ട് അർഥമാക്കുന്നത്. സംയോജന രാസപ്രവർത്തനത്തിന്റെ സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ (സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ അഥവാ രൂപീകരണ സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ) പരിമാണം സങ്കുലത്തിന്റെ സ്ഥിരതയെ കൃത്യതയോടെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. താഴെപറയുന്ന രീതിയിലുള്ള ഒരു പ്രവർത്തനം ഉണ്ടെന്നിരിക്കട്ടെ.

$$M + 4L \rightleftharpoons ML_4$$

സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം (stability constant) എത്രമാത്രം വലുതാണോ അത്രമാത്രം ലായനിയിലെ ML_4 ന്റെ അളവ് കൂടിയിരിക്കും. സ്വതന്ത്ര ലോഹ അയോണുകൾ ലായനിയിൽ കാണപ്പെടുന്നില്ല. അതിനാൽ M, ലായക തന്മാത്രകളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കും. ലിഗാൻഡു തന്മാത്രകൾ (L) ഈ ലായക തന്മാത്രകളുമായി മത്സരിച്ച്, ഓരോ ലായക തന്മാത്രയെയും തുടർച്ചയായി നീക്കം ചെയ്യുന്നു. എളുപ്പത്തിനുവേണ്ടി, നാം സാധാരണയായി ലായക തന്മാത്രകളെ അവഗണിക്കുകയും, പ്രതിഘട്ട സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ (step wise stability constants) താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പോലെ എഴുതുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$M + L \rightleftharpoons ML \qquad K_1 = [ML]/[M][L]$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \qquad K_2 = [ML_2]/[ML][L]$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \qquad K_3 = [ML_3]/[ML_2][L]$$

— —

$$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n \qquad K_n = [ML_n]/[ML_{n-1}][L]$$

K_1, K_2, K_3, K_4 .... K_n *etc.* എന്നിവയെ പ്രതിഘട്ടസ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ (step wise stability constants) എന്നു പറയുന്നു.

മറ്റൊരു രീതിയിൽ, M, L എന്നിവയിൽനിന്ന് ML_n ഉണ്ടാകുന്നതിന്റെ ആകമാനസ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം (overall stability constant) ഈ രീതിയിൽ എഴുതാം.

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \qquad \beta_n = [ML_n]/[M][L]^n$$

പ്രതിഘട്ട സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കങ്ങളും, ആകമാനസ്ഥിരാങ്കവും തമ്മിൽ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതുപോലെ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$$\beta_n = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \ldots\ldots K_n$$

കുപ്രമോണിയം അയോണിനെ ഒരു ഉദാഹരണമായി എടുത്താൽ ഓരോ ഘട്ടത്തിലും അമോണിയാതന്മാത്രകൾ കൂടിച്ചേരുന്നതിനനുസരിച്ച് ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ളവയുണ്ടാകുന്നു.

$[Cu(NH_3)]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_2]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_3]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2-}$

K_1, K_2, K_3, K_4 എന്നിവ യഥാക്രമം തുടർച്ചയായ പ്രവർത്തനങ്ങളുടെ പ്രതിഘട്ട സ്ഥിരതാ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്, ആകമാനസ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം (β_4) ഇത്തരത്തിൽ എഴുതാം.

$$\beta_4 = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

കുപ്രിക് ലായനിയിലേക്ക് നാല് അമീൻ ഗ്രൂപ്പുകൾ ചേർക്കുമ്പോൾ പ്രതിഘട്ട സ്ഥിരാതസ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യങ്ങൾ ക്രമേണ കുറയുന്നതായി കാണാം. ഭൂരിഭാഗം രൂപീകരണ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളിലും (formation constants) ഈ രീതിയാണ് കാണപ്പെടുന്നത്.

ഈ പ്രവർത്തനത്തിലെ നാലു സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു പോലെയാണ്.

$$\log K_1 = 4.0; \log K_2 = 3.2, \log K_3 = 2.7; \log K_4 = 2.0 \text{ or } \log \beta_4 = 11.9$$

ഒരു ഉപസംയോജക സംയുക്തത്തിന്റെ അസ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം (Instability constant) അഥവാ വിയോജനസ്ഥിരാങ്കം (Dissociation constant) എന്നത് അതിന്റെ രൂപീകരണ സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ/സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ വ്യുൽക്രമമാണ്.

പാഠചോദ്യം

9.11 $Cu(NH_3)_4^{21}$ അയോണിന്റെ ആകമാനവിയോജനസ്ഥിരാങ്കം കണ്ടുപിടിക്കുക, ഈ അയോണിന്റെ β_4 2.1×10^{13} ആകുന്നു.

9.8 ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രാധാന്യവും ഉപയോഗങ്ങളും (Importance and applications of coordination compounds)

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ വളരെ പ്രാധാന്യമുള്ളവയാണ്. ഈ സംയുക്തങ്ങൾ ധാതുക്കളിലും, സസ്യങ്ങളിലും, ജന്തുക്കളിലും വ്യാപകമായി കാണപ്പെടുന്നു. ഇവ വിശ്ലേഷണ രസതന്ത്രം (analytical chemistry), ലോഹനിഷ്കർഷണം (metallurgy), ജൈവ വ്യവസ്ഥകൾ (biological systems), വ്യവസായങ്ങൾ (industries), ഔഷധങ്ങൾ (medicines) എന്നിവയിൽ സുപ്രധാന പങ്കുവഹിക്കുന്നുണ്ട്. ഇവ താഴെ വിശദീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

- ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ, ഗുണപരവും (qualitative) പാരിമാണികവുമായ (quantitative) രാസവിശകലനങ്ങളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ലോഹ അയോണുകൾ നിരവധി ലിഗാൻഡുകളുമായി (പ്രത്യേകിച്ച് കീലേറ്റിംഗ് ലിഗാൻഡുകളുമായി) പ്രവർത്തിച്ച് ഉപസംയോജകസത്തകൾ രൂപീകരിക്കുമ്പോൾ പരിചിത നിറംമാറ്റങ്ങൾ സംഭവിക്കുന്നു. ഈ നിറംമാറ്റ രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ക്ലാസിക്കൽ രീതിയിൽ അല്ലെങ്കിൽ ഉപകരണസഹായത്താൽ അവയെ തിരിച്ചറിയുവാനും, അവയുടെ അളവ് നിർണയിക്കുന്നതിനും സാധിക്കുന്നു. EDTA, DMG, (ഡൈമീതൈൽഗ്ലൈഓക്സിം), α–നൈട്രോസോ–β–നാഫ്തോൾ, കുപ്രോൺ എന്നിവ ഇത്തരം അഭികാരകങ്ങൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

- ജലത്തിന്റെ കാഠിന്യം, Na_2EDTA ഉപയോഗിച്ചുള്ള അനുമാപനം (titration) വഴി നിർണ്ണയിക്കാം. Ca^{2-}, Mg^{2-} എന്നീ അയോണുകൾ EDTA യുമായി ചേർന്ന് സ്ഥിരതയുള്ള സങ്കുലങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. കാൽസ്യം സങ്കുലങ്ങൾ, മഗ്നീഷ്യം സങ്കുലങ്ങൾ എന്നിവയുടെ സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യ വ്യത്യാസത്തിൽ നിന്ന് ഈ അയോണുകൾ ഓരോന്നിന്റെയും അളവ് നിർണയിക്കാം.

- ഗോൾഡ്, സിൽവർ തുടങ്ങിയ ലോഹങ്ങളുടെ ചില പ്രധാന നിഷ്കർഷണരീതികളിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തരൂപീകരണം ഉപയോഗപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി ഗോൾഡ് (Au) ജലം, ഓക്സിജൻ എന്നിവയുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ സയനൈഡുമായി സംയോജിച്ച് $[Au(CN)_2]$ എന്ന ഉപസംയോജക സത്തയുടെ ജലീയലായനി ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ ലായനിയിൽ സിങ്ക് ചേർത്ത് ഗോൾഡ് ലോഹരൂപത്തിൽ വേർതിരിക്കാം.
- ഇതുപോലെ ലോഹങ്ങളുടെ ശുദ്ധീകരണം, അവയുടെ സഹസംയോജകസംയുക്ത രൂപീകരണവും തുടർന്നുള്ള വിഘടനവുംമൂലം സാധ്യമാണ്. ഉദാഹരണമായി അശുദ്ധ നിക്കൽ $[Ni(CO)_4]$ എന്ന സങ്കുലം ആക്കിമാറ്റുകയും, തുടർന്ന് അതിനെ വിഘടിപ്പിക്കുമ്പോൾ ശുദ്ധമായ നിക്കൽ ലഭിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.
- ജൈവവ്യവസ്ഥകളിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ വളരെ പ്രാധാന്യം അർഹിക്കുന്നു. പ്രകാശ സംശ്ലേഷണ (photosynthesis) ത്തിനു കാരണമായ ഹരിതകം (chlorophyll) എന്ന വർണകം, മഗ്നീഷ്യത്തിന്റെ ഒരു ഉപസംയോജക സംയുക്തമാണ്. ഓക്സിജൻ വാഹിയായ ഹീമോഗ്ലോബിൻ എന്ന ചുവന്ന രക്ത വർണകം അയണിന്റെ ഒരു ഉപസംയോജകസംയുക്തമാണ്. വിനാശകരമായ വിളർച്ച തടയുന്നതിനുള്ള ഘടകമായ വിറ്റാമിൻ B_{12} അഥവാ സയനോകോബാളമിൻ, കോബാൾട്ടിന്റെ ഒരു ഉപസംയോജക സംയുക്തമാണ്. കാർബോക്സിപെപ്റ്റിഡേസ് A, കാർബോണിക് അൻഹൈഡ്രേസ് എന്നീ എൻസൈമുകൾ ലോഹഅയോണുകൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ജൈവ പ്രാധാന്യമുള്ള സങ്കുലങ്ങളാണ്. ഇവ ജൈവസംവിധാനങ്ങളിലെ ഉൽപ്രേരകങ്ങളായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.
- അനവധി വ്യാവസായിക പ്രക്രിയകളിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ ഉൽപ്രേരകങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി ഒരു റോഡിയം സങ്കുലമായ വിൽകിൻസൻ ഉൽപ്രേരകം (Wilkinson catalyst) $[(Ph_3P)_3RhCl]$ ആൽക്കീനുകളുടെ ഹൈഡ്രോജനീകരണത്തിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു.
- പദാർഥങ്ങളിൽ സിൽവർ, ഗോൾഡ് എന്നീ ലോഹങ്ങൾ സുഗമമായും, തുല്യമായും പൂശുന്നതിന് ഈ ലോഹങ്ങളുടെ ലഘുലവണലായനികളേക്കാൾ, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ എന്നീ സങ്കുലലായനികൾ ഇലക്ട്രോലൈറ്റായി ഉപയോഗിക്കുന്നതാണ് ഉത്തമം.
- ബ്ലാക്ക് & വൈറ്റ് ഫോട്ടോ ഗ്രാഫിയിൽ 'ഡവലപ് ചെയ്ത' ഫിലിമിനെ 'ഫിക്സ്' ചെയ്യുന്നതിനായി ഹൈപ്പോലായനി ഉപയോഗിച്ച് കഴുകുന്നു. ഇത് വിഘടിക്കാത്ത AgBr നെ $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ എന്ന ലേയസങ്കുലം ആക്കി മാറ്റുന്നു.
- ഔഷധ രസതന്ത്രത്തിൽ കീലേറ്റ് തെറാപ്പിയിലുള്ള താല്പര്യം വർധിച്ചു വരുന്നു. സസ്യങ്ങളിലും, മൃഗങ്ങളിലും (അനുവദനീയ അളവിൽ കൂടുതൽ) ലോഹ സാന്നിധ്യത്താലുള്ള പ്രശ്നങ്ങൾക്കുള്ള ചികിത്സ ഇതിന് ഉദാഹരണമാണ്. ശരീരത്തിൽ അധികം അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന കോപ്പർ, അയൺ എന്നിവ D-പെനിസിലാമിൻ, ഡെസ്ഫെറിഓക്സിം B എന്നീ കീലേറ്റിംഗ് ലിഗാൻഡുകൾ ഉപയോഗിച്ച് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ ആക്കി നീക്കം ചെയ്യുന്നു. EDTA ലെഡ് വിഷബാധ (lead poisoning) യുടെ ചികിൽസയ്ക്കായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ചില പ്ലാറ്റിനം ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ ട്യൂമറുകളുടെ വളർച്ചയെ തടയുന്നു. ഉദാ: സിസ്-പ്ലാറ്റിനും, ബന്ധപ്പെട്ട സംയുക്തങ്ങളും.

സംഗ്രഹം

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ രസതന്ത്രം ആധുനിക അകാർബണിക രസതന്ത്രത്തിൽ വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതും വെല്ലുവിളികൾ ഉയർത്തുന്നതുമാണ്. കഴിഞ്ഞ അൻപതു വർഷങ്ങൾക്കിടയിൽ ഈ മേഖലയിലുണ്ടായ പുരോഗതികൾ പുതിയ ആശയങ്ങൾക്കും, രാസബന്ധന മാതൃകകൾക്കും, തന്മാത്രാഘടനയ്ക്കും, രാസവ്യവസായത്തിലെ നൂതനമായ മുന്നേറ്റത്തിനും ജൈവ സംവിധാനങ്ങളുടെ നിർണായകമായ ഘടകങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനത്തെ സംബന്ധിച്ച് വ്യക്തമായ ഉൾക്കാഴ്ചകൾ ഉണ്ടാകുന്നതിനും സഹായിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം, രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ, ഘടനകൾ, രാസബന്ധനം എന്നിവ വിശദീകരിക്കാനുള്ള ആദ്യത്തെ ചിട്ടയായ ശ്രമം നടത്തിയത് എ.വെർണറാണ്. അദ്ദേഹത്തിന്റെ സിദ്ധാന്തം അനുസരിച്ച് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ലോഹ ആറ്റം അഥവാ അയോണിന് രണ്ടുതരം സംയോജകതകളാണുള്ളത്: പ്രാഥമിക സംയോജകതയും ദ്വിതീയ സംയോജകതയും. ആധുനിക രസതന്ത്രഭാഷയിൽ ഈ ബന്ധങ്ങൾ യഥാക്രമം അയോണീകരിക്കാവുന്നവ (ionisable), അയോണീകരിക്കാനാവാത്തവ (non-ionisable/covalent) എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്നു. സമാവയവങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തിൽ നിന്ന് വെർണർ അനവധി ഉപസംയോജക സത്തകളുടെ ജ്യാമിതീയ രൂപങ്ങൾ പ്രവചിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം, കാന്തിക സ്വഭാവം, ജ്യാമിതീയ ആകൃതി എന്നിവ ന്യായയുക്തമായി വി.ബി. സിദ്ധാന്തം വിശദീകരിക്കുന്നു. എന്നാൽ അവയുടെ കാന്തിക സ്വഭാവത്തെപ്പറ്റി പാരിമാണികമായ വിലയിരുത്തൽ നൽകുന്നതിൽ ഈ സിദ്ധാന്തം പരാജയമാണ്. കൂടാതെ ഈ സംയുക്തങ്ങളുടെ പ്രകാശിക ഗുണങ്ങളെപ്പറ്റി പ്രതിപാദിക്കാനും ഇതിനു കഴിയുന്നില്ല.

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളെ സംബന്ധിച്ച പരൽക്ഷേത്ര സിദ്ധാന്തം (crystal field theory) കേന്ദ്ര ആറ്റം/അയോണിലെ d ഓർബിറ്റലുകളുടെ സമോർജ്ജത (degeneracy) യിൽ വിവിധ പരൽക്ഷേത്രങ്ങൾക്ക് (crystal fields) ഉള്ള സ്വാധീനം അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ളതാണ്. (ഈ പരൽ ക്ഷേത്രം പോയിന്റ് ചാർജായി കണക്കാക്കാവുന്ന ലിഗാൻഡുകൾ മൂലമുള്ളതാണ്). ശക്തികൂടിയ പരൽക്ഷേത്രം, ശക്തികുറഞ്ഞ പരൽക്ഷേത്രം എന്നിവയിൽ d ഓർബിറ്റലുകളുടെ വിഭജനംമൂലം വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. വിഭജിച്ച ഓർബിറ്റലുകൾ തമ്മിലുള്ള ഊർജവ്യത്യാസം, കാന്തിക ആഘൂർണം സ്പെക്ട്രൽ/സ്ഥിരതാ പരിമിതികൾ എന്നിവ പാരിമാണികമായി കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ ഈ സിദ്ധാന്തം സഹായിക്കുന്നു. എന്നാൽ ലിഗാൻഡുകളെ പോയിന്റ് ചാർജുകളായി സങ്കൽപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ സൈദ്ധാന്തികമായി അനവധി പ്രയാസങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

ലോഹകാർബൊണൈലുകളിലെ ലോഹ-കാർബൺ ബന്ധനത്തിന് σ സ്വഭാവും π സ്വഭാവവും കാണപ്പെടുന്നു. ലിഗാൻഡിൽ നിന്ന് ലോഹത്തിലേക്ക് σ ബന്ധനവും, ലോഹത്തിൽ നിന്ന് ലിഗാൻഡിലേക്ക് π ബന്ധനവുമാണ്. ഈ അസാധാരണ സംയുക്ത ബന്ധനം (Synergic bond) ലോഹകാർബൊണൈലുകൾക്ക് സ്ഥിരത പ്രദാനം ചെയ്യുന്നു.

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സ്ഥിരത അളക്കുന്നത് അവയുടെ പ്രതിഘട്ട സ്ഥിരതാ സ്ഥിരാങ്കം (stepwise stability constant)/ രൂപീകരണ സ്ഥിരാങ്കം (formation constant) (K) അഥവാ ആകമാന സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം (overall stability constant) (β_n) എന്നിവയുടെ മൂല്യത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ്. കീലേഷൻ (chelation) മൂലം ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾക്ക് ഉണ്ടാകുന്ന സ്ഥിരതയെ കീലേറ്റ് പ്രഭാവം (chelate effect) എന്നുപറയുന്നു. ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ സ്ഥിരത ഗിബ്സ് ഊർജം, എൻഥാൽപി, എൻട്രോപി എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ വളരെ പ്രാധാന്യം അർഹിക്കുന്നു. ജൈവ സംവിധാനത്തിലെ സുപ്രധാന ഘടകങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനം, ഘടന എന്നിവയെപ്പറ്റി നിർണായകമായ ഉൾക്കാഴ്ച ഈ സംയുക്തങ്ങൾ നൽകുന്നു. ലോഹനിഷ്കർഷണ പ്രക്രിയകൾ (metallurgical processes), വിശ്ലേഷണ രസതന്ത്രം (Analytical chemistry), ഔഷധരസതന്ത്രം (Medicinal chemistry) എന്നിവയിൽ ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾക്ക് വ്യാപകമായ ഉപയോഗങ്ങൾ ഉണ്ട്.

പരിശീലന ചോദ്യങ്ങൾ

9.1. വെർണറിന്റെ തത്വങ്ങളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിലെ ബന്ധനത്തെ വിശദീകരിക്കുക?

9.2. 1:1 എന്ന മോളാർ അനുപാതത്തിൽ $FeSO_4$ ലായനിയും $(NH_4)_2SO_4$ ലായനിയും കലർത്തിയാൽ Fe^{2+} അയോണുകളുടെ സാന്നിദ്ധ്യം പരീക്ഷണത്തിലൂടെ കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയും. എന്നാൽ 1:4 എന്ന മോളാർ അനുപാതത്തിൽ $CuSO_4$ ലായനിയും, ജലീയ അമോണിയയും കലർത്തിയാൽ Cu^{2+} അയോണുകളുടെ സാന്നിദ്ധ്യം പരീക്ഷണത്തിലൂടെ കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയില്ല. ഇത് എന്തുകൊണ്ടെന്ന് വിശദമാക്കുക?

9.3. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ളവയിൽ ഓരോന്നും രണ്ട് ഉദാഹരണ സഹിതം വിശദമാക്കുക: ഉപസംയോജക സത്ത, ലിഗാൻഡ്, ഉപസംയോജക സംഖ്യ, ഉപസംയോജക ബഹുഫലകം, ഹോമോലെപ്റ്റിക്ക്, ഹെറ്ററോലെപ്റ്റിക്ക്.

9.4. ഏകദന്ത ലിഗാൻഡുകൾ, ദ്വിദന്ത ലിഗാൻഡുകൾ, ഉഭയദന്ത (ambidentate) ലിഗാൻഡുകൾ, എന്നിവ കൊണ്ട് അർത്ഥമാക്കുന്നത് എന്ത്? ഓരോന്നിനും രണ്ട് ഉദാഹരണങ്ങൾ വീതം നൽകുക?

9.5. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജക സത്തകളിലെ ലോഹങ്ങളുടെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ വ്യക്തമാക്കുക?

(i) $[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{2-}$ (iii) $[PtCl_4]^{2-}$ (v) $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

(ii) $[CoBr_2(en)_2]^-$ (iv) $K_3[Fe(CN)_6]$

9.6. IUPAC സമ്പ്രദായപ്രകാരം ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ളവയുടെ സൂത്രങ്ങൾ എഴുതുക.

(i) ടെട്രാഹൈഡ്രോക്സിഡോസിങ്കേറ്റ്(II) (Tetrahydroxidozincate(II))
(ii) പൊട്ടാസ്യംടെട്രാക്ലോറിഡോപലേഡേറ്റ്(II) (Potassium tetrachloridopalladate(II))
(iii) ഡൈഅമ്മീൻഡൈക്ലോറിഡോപ്ലാറ്റിനം(II) (Diamminedichloridoplatinum(II))
(iv) പൊട്ടാസ്യംടെട്രാസയനിഡോനിക്കലേറ്റ്(II) (Potassium tetracyanidonickelate(II))
(v) പെന്റാഅമ്മീൻനൈട്രിറ്റോ-O-കൊബാൾട്ട്(III) (Pentaamminenitrito-O-cobalt(III))
(vi) ഹെക്സാഅമ്മീൻകൊബാൾട്ട്(III)സൾഫേറ്റ് (Hexaamminecobalt(III) sulphate)
(vii) പൊട്ടാസ്യംട്രൈ (ഓക്സലേറ്റോ) ക്രോമേറ്റ്(III) (Potassium tri(oxalato)chromate(III))
(viii) ഹെക്സാഅമ്മീൻപ്ലാറ്റിനം(IV) (Hexaammineplatinum(IV))
(ix) ടെട്രാബ്രോമിഡോകുപ്രേറ്റ്(II) (Tetrabromidocuprate(II))
(x) പെന്റാഅമ്മീൻനൈട്രിറ്റോ N കൊബാൾട്ട് (III) (Pentaamminenitrito N cobalt(III))

9.8. IUPAC മാതൃക ഉപയോഗിച്ച് ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ളവയുടെ വ്യവസ്ഥാനുസൃതമായ നാമങ്ങൾ എഴുതുക?

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (iv) $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$ (vii) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

(ii) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$ (v) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (viii) $[Co(en)_3]^{3-}$

(iii) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (vi) $[NiCl_4]^{2-}$ (ix) $[Ni(CO)_4]$

9.8. ഓരോ ഉദാഹരണം നൽകിക്കൊണ്ട് ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങളിൽ സാദ്ധ്യമാകുന്ന വ്യത്യസ്ത തരം സമാവയവതയുടെ (isomerism) പട്ടിക തയാറാക്കുക?

9.9. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജ സത്തകളിൽ എത്രതരത്തിലുള്ള ജ്യാമിതീയസമാവയവങ്ങൾ (geometrical isomers) സാധ്യമാകും?

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^3$ (ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

9.10. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ളവയുടെ പ്രകാശിക സമാവയവങ്ങളുടെ (optical isomers) ഘടന വരയ്ക്കുക.

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ii) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ (iii) $[Cr(NH_3)_2Cl_2(en)]^{-}$

9.11. തന്നിട്ടുള്ളവയുടെ എല്ലാ ജ്യാമിതീയസമാവയവങ്ങളുടെയും (geometrical isomers) പ്രകാശിക സമാവയവങ്ങളുടെയും (optical isomers) ഘടന വരയ്ക്കുക?

(i) $[CoCl_2(en)_2]^{+}$ (ii) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2-}$ (iii) $[Co(NH_3)_2Cl_2(en)]^{-}$

9.12. $[Pt(NH_3)(Br)(Cl)(py)]$ ന്റെ എല്ലാ ജ്യാമിതീയ സമാവയവങ്ങൾ (geometrical isomers) എഴുതുക? ഇവയിൽ എത്രയെണ്ണം പ്രകാശികസമാവയവത (optical isomerism) കാണിക്കുന്നു?

9.13. നീല നിറത്തിലുള്ള ജലീയ കോപ്പർസൾഫേറ്റ് ലായനിനൽകുന്ന പരീക്ഷണ ഫലങ്ങളാണ് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്.

(i) ജലീയ പൊട്ടാസ്യം ഫ്ളൂറൈഡ് ലായനിയുമായി ചേർന്ന് പച്ച നിറമുള്ള അവക്ഷിപ്തം നൽകുന്നു.

(ii) ജലീയ പൊട്ടാസ്യം ക്ലോറൈഡ് ലായനിയുമായി ചേർന്ന് തിളക്കമുള്ള പച്ച നിറമുള്ള ലായനി നൽകുന്നു.

ഈ പരീക്ഷണ ഫലങ്ങൾ വിശദീകരിക്കുക.

9.14. അധികം ജലീയ പൊട്ടാസ്യം സയനൈഡ് (KCN) ലായനിയും ജലീയ കോപ്പർ സൾഫേറ്റ് ലായനിയുമായി കൂട്ടി ചേർത്താൽ ലഭിക്കുന്ന ഉപസംയോജക സത്ത ഏതാണ്? ഈ ലായനിയിലൂടെ H_2S വാതകം കടത്തി വിട്ടാൽ കോപ്പർ സൾഫൈഡിന്റെ അവക്ഷിപ്തം ലഭിക്കുന്നില്ല. എന്തുകൊണ്ട്?

9.15. വി.ബി. സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഉപസംയോജക സത്തകളിലെ ബന്ധനങ്ങളുടെ സ്വഭാവം ചർച്ച ചെയ്യുക.

(i) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ii) $[FeF_6]^{3-}$ (iii) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (iv) $[CoF_6]^{3-}$

9.16. '*d*' ഓർബിറ്റലുകളുടെ അഷ്ടഫലകീയ (octahedral) പരൽക്ഷേത്രത്തിലുള്ള വിഭജനം കാണിക്കുന്ന ചിത്രം വരയ്ക്കുക?

9.17. സ്പെക്ട്രോകെമിക്കൽ ശ്രേണി എന്നാൽ എന്ത്? ദുർബലക്ഷേത്ര ലിഗാൻഡുകളും (weak field ligands) പ്രബല ക്ഷേത്ര ലിഗാൻഡുകളും (strong field ligands) തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം വിശദമാക്കുക?

9.18. പരൽക്ഷേത്ര ഭിന്നതാ ഊർജം (crystal field splitting energy) എന്നാൽ എന്ത്? ഒരു ഉപസംയോജക സത്തയിലെ യഥാർത്ഥ '*d*' ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസനിർണയത്തെ Δ_o ന്റെ അളവ് എങ്ങനെയാണ് സ്വാധീനിക്കുന്നത്?

9.19. $[Cr(NH_3)_6]^{3}$ അനുകാന്തികമാണ് എന്നാൽ $[Ni(CN)_4]^{2}$ പ്രതികാന്തികമാണ്, എന്തുകൊണ്ടെന്ന് വിശദമാക്കുക?

9.20. $[Ni(H_2O)_6]^{2}$ ന്റെ ലായനി പച്ചനിറമുള്ളതാണ് എന്നാൽ $[Ni(CN)_4]^{2}$ ന്റെ ലായനി നിറമില്ലാത്തതാണ്. വിശദമാക്കുക?

9.21. $[Fe(CN)_6]^{4}$ ഉം $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ഉം നേർത്തലായനികളിൽ വ്യത്യസ്ത നിറം കാണിക്കുന്നു. എന്തുകൊണ്ട്?

9.22. ലോഹ കാർബണൈലുകളിലെ ബന്ധനത്തിന്റെ സ്വഭാവം വിശദമാക്കുക.

9.23. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള സങ്കുലങ്ങളിലെ കേന്ദ്ര ലോഹ അയോണിന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ; '*d*' ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോണിന്റെ വിന്യാസം, കേന്ദ്ര അയോണിന്റെ ഉപസംയോജക സംഖ്യ എന്നിവ നൽകുക.

(i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (iii) $(NH_4)_2[CoF_4]$

(ii) cis-$[CrCl_2(en)_2]Cl$ (iv) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$

9.24. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ള ഓരോ സങ്കുലത്തിന്റെയും IUPAC നാമം എഴുതി, ഓക്സീകരണാവസ്ഥ, ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം, ഉപസംയോജക സംഖ്യ എന്നിവ സൂചിപ്പിക്കുക? കൂടാതെ ഈ സങ്കുലങ്ങളുടെ ത്രിമാനഘടന, കാന്തിക ആഘൂർണം എന്നിവയും വ്യക്തമാക്കുക.

(i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2].3H_2O$ (iii) $[CrCl_3(py)_3]$ (v) $K_4[Mn(CN)_6]$

(ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (iv) $Cs[FeCl_4]$

9.25. ലായനിയിലുള്ള ഒരു ഉപസംയോജക സംയുക്തത്തിന്റെ സ്ഥിരത എന്നതുകൊണ്ട് അർത്ഥമാക്കുന്നത് എന്ത്? ഒരു സങ്കുലത്തിന്റെ സ്ഥിരതയെ സ്വാധീനിക്കുന്ന ഘടകങ്ങൾ പ്രതിപാദിക്കുക?

9.26. കീലേറ്റ് പ്രഭാവം എന്നതുകൊണ്ട് അർഥമാക്കുന്നത് എന്ത്? ഒരു ഉദാഹരണം നൽകുക?

9.27. തന്നിരിക്കുന്ന ഓരോന്നിലും ഉപസംയോജകസംയുക്തങ്ങളുടെ പങ്ക് എന്തെന്ന് ഉദാഹരണസഹിതം ചുരുക്കി വിവരിക്കുക.

(i) ജൈവ വ്യൂഹങ്ങൾ (ii) ഔഷധ രസതന്ത്രം (iii) വിശ്ലേഷണ രസതന്ത്രം (iv) ലോഹനിഷ്കർഷണം

9.28. $Co(NH_3)_6Cl_2$ എന്ന സങ്കുലം, ലായനിയിൽ എത്ര അയോണുകളെ സൃഷ്ടിക്കുന്നു?

(i) 6 (ii) 4 (iii) 3 (iv) 2

9.29. തന്നിട്ടുള്ള അയോണുകളിൽ ഏതിനാണ് ഏറ്റവും ഉയർന്ന കാന്തിക ആഘൂർണം (magnetic moment) മൂല്യം ഉള്ളത്?

(i) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(H_2O)_6]^{2-}$ (iii) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

9.30. $K[Co(CO)_4]$ ൽ കൊബാൾട്ടിന്റെ ഓക്സീകരണസംഖ്യയാണ്

i) +1 (ii) +3 (iii) –1 (iv) –3

9.31. ചുവടെ തന്നിട്ടുള്ളവയിൽ ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള സങ്കുലമാണ്

(i) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(NH_3)_6]^{3}$ (iii) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3}$ (iv) $[FeCl_6]^{3}$

9.32. ചുവടെ തന്നിരിക്കുന്നവയിൽ പ്രകാശത്തിന്റെ ദൃശ്യമണ്ഡലത്തിൽ നിന്നുമുള്ള ആഗിരണത്തിനുള്ള തരംഗ ദൈർഘ്യത്തിന്റെ ശരിയായ ക്രമം.

$[Ni(NO_2)_6]^{4}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$?

ചില പാഠചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

9.1 (i) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ (iv) $[Pt(NH_3)BrCl(NO_2)]^-$

(ii) $K_2[Ni(CN)_4]$ (v) $[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$ (vi) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

9.2 (i) ഹെക്സാഅമീൻകൊബാൾട്ട്(III)ക്ലോറൈഡ് (Hexaamminecobalt(III) chloride)

(ii) പെന്റാഅമീൻക്ലോറിഡോകൊബാൾട്ട്(III)ക്ലോറൈഡ് (Pentaamminechloridocobalt(III) chloride)

(iii) പൊട്ടാസ്യംഹെക്സാസയനിഡോഫെറേറ്റ്(III) (Potassiumhexacyanidoferrate(III))

(iv) പൊട്ടാസ്യംട്രൈഓക്സലേറ്റോഫെറേറ്റ്(III) (Potassiumtrioxalatoferrate(III))

(v) പൊട്ടാസ്യംടെട്രാക്ലോറിഡോപലഡേറ്റ്(II) (Potassiumtetrachloridopalladate(II))

(vi) ഡൈഅമീൻക്ലോറിഡോ(മെഥനാമീൻ)പ്ലാറ്റിനം(II)ക്ലോറൈഡ് (Diamminechlorido(methanamine)platinum(II) chloride)

9.3 (i) ജ്യാമിതീയസമാവയവതയും (സിസ്, ട്രാൻസ്), പ്രകാശികസമാവയവതയും സിസ്-സമാവയവതയിൽ സാധ്യമാണ്.

(ii) രണ്ട് പ്രകാശിക സമാവയവികൾക്ക് നിലനിൽക്കാൻ കഴിയും.

(iii) ഇവയ്ക്ക് പത്ത് സമാവയവികൾ സാധ്യമാണ്. (സൂചന: ജ്യാമിതീയ, അയോണീകരണ, ബന്ധന സമാവയവികൾ സാധ്യമാണ്.)

(iv) ജ്യാമിതീയസമാവയവികൾ (സിസ്-ട്രാൻസ്) നിലനിൽക്കുന്നു.

9.4 അയോണീകരണ സമാവയവികൾ ജലത്തിൽ ലയിച്ച് വ്യത്യസ്ത അയോണുകൾ നൽകുന്നു. അതിനാൽ അഭികാരകങ്ങളുമായി വ്യത്യസ്ത പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു.

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \quad + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\ (s)$

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br \quad + Ba^{2+} \rightarrow$ പ്രവർത്തനം ഉണ്ടാകുന്നില്ല

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 \quad + Ag^{+} \rightarrow$ പ്രവർത്തനം ഉണ്ടാകുന്നില്ല

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br \quad + Ag^{+} \rightarrow AgBr\ (s)$

9.5 $Ni(CO)_4$-നിക്കൽ പൂജ്യം ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും എന്നാൽ $NiCl_4^{2-}$ ഇത് +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുമാണ്. CO എന്ന ലിഗാൻഡിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ നിക്കലിന്റെ അയുഗ്മ 'd' ഇലക്ട്രോണുകൾ യുഗ്മനത്തിന് വിധേയമാകുന്നു, എന്നാൽ Cl^- ശക്തികുറഞ്ഞ ലിഗാൻഡാകയാൽ യുഗ്മനം സാധ്യമാകുന്നില്ല.

9.6 CN^- എന്ന ശക്തമായ ലിഗാൻഡിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ $3d$ ഇലക്ട്രോണുകൾ യുഗ്മനത്തിന് വിധേയമാകുകയും ഒരു ഇലക്ട്രോൺ മാത്രം ജോഡിയാകാതെ നിലനിൽക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവിടെ d^2sp^3 സങ്കരണത്തിലൂടെ ആന്തര ഓർബിറ്റൽ സങ്കുലം ലഭിക്കുന്നു. എന്നാൽ H_2O യുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ യുഗ്മനം സാധ്യമാകാത്തതിനാൽ, അഞ്ച് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ അടങ്ങിയിട്ടുള്ള ബാഹ്യഓർബിറ്റൽ സങ്കുലം ഉണ്ടാകുന്നു. ഇവിടെ sp^3d^2 സങ്കരണവും തന്മാത്ര അനുകാന്തികവുമായിരിക്കും.

9.8 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ൽ NH_3 യുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ $3d$ ഇലക്ട്രോണുകൾ യുഗ്മന വിധേയമായി രണ്ട് ഒഴിഞ്ഞ d ഓർബിറ്റലുകൾ ലഭ്യമാകുന്നു. ഇവ d^2sp^3 സങ്കരണത്തിലൂടെ ആന്തര ഓർബിറ്റൽ സങ്കുലം ഉണ്ടാകുന്നു.

എന്നാൽ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ എന്ന സങ്കുലത്തിൽ Ni. +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും d^8 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിലുമാണ്. ഇവിടെ സാധ്യമായത് sp^3d^2 സങ്കരണമാണ്. അതിനാൽ ബാഹ്യഓർബിറ്റൽ സങ്കുലം ഉണ്ടാകുന്നു.

9.9 സമതലീയ ചതുര ആകൃതിക്ക്, dsp^2 സങ്കരണമാണ് ഉള്ളത്. $5d$ ഓർബിറ്റലിലെ അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ യുഗ്മന വിധേയമായി ഒരു ഒഴിഞ്ഞ d ഓർബിറ്റൽ ലഭ്യമാക്കുകയും dsp^2 സങ്കരണം സാധ്യമാകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവിടെ എല്ലാ ഇലക്ട്രോണുകളും യുഗ്മിതമാണ്.

9.11 ആകമാന വിഘടന സ്ഥിരാങ്കമെന്നത്, ആകമാന സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ വ്യുൽക്രമം (reciprocal) ആണ്. അതായത് $1/\beta_4 = 4.7 \times 10^{-14}$

പദസൂചിക

Abnormal molar mass - അസാധാരണ മോളാർ മാസ്
Absorption - അവശോഷണം
Actinoid contraction - ആക്ടിനോയിഡ് സങ്കോചം
Activated adsorption - ഉത്തേജിതാധിശോഷണം
Activated Charcoal - ഉത്തേജിതകരി
Activated complex - ഉത്തേജിത കോംപ്ലക്സ്
Activated state - ഉത്തേജിതാവസ്ഥ
Activation energy - ഉത്തേജന ഊർജം
Activators - ഉത്തേജകങ്ങൾ
Active Centre - സക്രിയാകേന്ദ്രം
Active Substance - സക്രിയ പദാർഥം
Actived state - ഉത്തേജിതാ വസ്ഥ
Activity - ക്രിയാശീലത
Activity of Catalyst - ഉൽപ്രേരക സക്രിയത
Adsorbate - അധിശോഷ്യം
Adsorbent - അധിശോഷകം
Adsorption chromatography - അധിശോഷണ വർണലേഖനം
Adsorption coefficient - അധിശോഷണ ഗുണാങ്കം
Adsorption Isotherm - അധിശോഷണ താപവക്രം
Alloy - ലോഹസങ്കരം
Alumino thermy - അലുമിനിയ താപപ്രക്രിയ
Ambidentate - ഉഭയദന്ത
Amorphous Solids - അമോർഫസ് ഖരങ്ങൾ
Analytical chemistry - അപഗ്രഥന രസതന്ത്രം
Analytical reagent - വിശ്ലേഷണ/അഭികാരകം
Angular Strain - കോണീയ ആയാസം
Anisotropic - അസമദൈശികം
Antiferromagnetism - വിപരീത ഫെറോകാന്തികം
Aquatic species - ജലജീവിവർഗങ്ങൾ
Area of cross- section - ഛേദതല പരപ്പളവ്/പരിഛേദ പരപ്പളവ്
Arrhenius factor - അറീനിയസ് ഘടകം
Associated colloids - സംയോജിത തന്മാത്രാകൊളോയിഡുകൾ
Azeotrope - അസിയോട്രോപ്പ്, സ്ഥിരതിള മിശ്രിതം
Balanced chemical equation - സമീകൃത രാസസമവാക്യം
Basic flux - ക്ഷാരഫ്ളക്സ്
Beam of light - പ്രകാശ വീചി
Bimolecular reaction - ദ്വിതന്മാത്രീയ രാസപ്രവർത്തനം
Binary compounds - ദ്വയാംഗി സംയുക്തങ്ങൾ
Binary solution - ദ്വയാംഗി ലായനി
Biochemical catalysis - ജൈവരാസഉൽപ്രേരണം
Biocompliant - ജൈവാനുകൂല
Biodegradable polymers - ജൈവവിഘടിത സങ്കുലങ്ങൾ
Blast furnace - ബ്ലാസ്റ്റ് ചൂള
Bleaching - വിരഞ്ജനം, വിവർണനം
Blister copper - ബ്ലിസ്റ്റർ കോപ്പർ
Blisters - പ്രതലത്തിലെ കുമിളകൾ
Body centred unit cell - അന്തർകേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ

Bond dissociation enthalpy	-	ബന്ധന വിഘടന എൻഥാൽപി
Bond pairs	-	ബന്ധനയുഗ്മങ്ങൾ
Bone black., animal charcoal	-	എല്ലുകരി
Brass	-	പിച്ചള
Bravais lattice	-	ബ്രവൈസ് ജാലിക
Bronze	-	വെങ്കലം
Bulk Phase	-	സ്ഥൂല പ്രാവസ്ഥ
Calculated value	-	കണക്കാക്കിയ മൂല്യങ്ങൾ
Catalysis	-	ഉൽപ്രേരണം
Catalyst	-	ഉൽപ്രേരകം
Catatytic hydrogenation	-	ഉൽപ്രേരിത ഹൈഡ്രോജനീകരണം
Catenation	-	ശൃംഖലനം
Cell constant	-	സെൽ സ്ഥിരാങ്കം
Central atom/ion	-	കേന്ദ്രആറ്റം/അയോൺ
Centred unit cell	-	കേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ
Charcoal	-	കരി
Chelate ligand	-	കീലേറ്റ് ലിഗാൻഡ്
Chemical adsorption	-	രാസഅധിശോഷണം
Chemical equivalent weight	-	രാസതുല്യാങ്ക ഭാരം
Chemical Kinetics	-	രാസഗതികം
Chromatographic methods	-	വർണലേഖനരീതികൾ
Chromatrographic analysis	-	വർണലേഖന അപഗ്രഥനം
Chromotographic techniques	-	വർണലേഖന സങ്കേതങ്ങൾ
Cleavage property	-	വിഭജന സവിശേഷത
Close packing	-	നിബിഡ സങ്കലിതം
Close packing in one dimension	-	ഏകമാനതല നിബിഡ സങ്കലിതം
Coagulation	-	സ്കന്ദനം/അവക്ഷിപ്ത രൂപീകരണം
Coke	-	കോക്ക്
Colligative properties	-	കോളിഗേറ്റീവ് ഗുണധർമ്മങ്ങൾ
Collision frequency	-	സംഘട്ടന ആവൃത്തി
Collision theory	-	കൂട്ടിമുട്ടൽ സിദ്ധാന്തം
Complex	-	സങ്കുലം
Complex compounds	-	സങ്കുലസംയുക്തങ്ങൾ
Complex compounds	-	സങ്കുല സംയുക്തങ്ങൾ
Complex reaction	-	സങ്കീർണ രാസപ്രവർത്തനം
Component	-	ഘടകം
Composition	-	ഘടകാനുപാതം, സംയോഗം, സംഘടനം
Compress	-	സങ്കോചിപ്പിക്കുക
Concentration	-	ഗാഢത
Concentration of ore	-	അയിരിന്റെ സാന്ദ്രണം
Condense	-	സാന്ദ്രീകരണം
Conduction band	-	ചാലക ബാൻഡ്
Conductivity	-	കണ്ടക്ടിവിറ്റി, ചാലകത
Conductors	-	ചാലകങ്ങൾ
Consecutive reaction	-	അനുക്രമ രാസപ്രവർത്തനം
Contact process	-	സമ്പർക്കപ്രക്രിയ
Conventional	-	സാമ്പ്രദായികമായി
Coordination compound	-	ഉപസംയോജക സംയുക്തങ്ങൾ
Coordination compound	-	ഉപസംയോജക സംയുക്തം
Coordination entity	-	ഉപസംയോജകസത്ത

Coordination isomerism	-	ഉപസംയോജക സമാവയവത
Coordination number	-	ഉപസംയോജകസംഖ്യ
Coordination polyhedra	-	ഉപസംയോജക ബഹുഫലകം
Coordination Sphere	-	ഉപസംയോജകമണ്ഡലം
Corrosion	-	ലോഹനാശനം
Coulometer	-	കൂളോമീറ്റർ
Covalent Solids	-	സഹസംയോജക ഖരങ്ങൾ
Critical temperature	-	ക്രാന്തിക താപനില
Crude metal	-	അസംസ്കൃതലോഹം
Crystal defect	-	പരൽന്യൂനത
Crystal field theory	-	പരൽ ക്ഷേത്രസിദ്ധാന്തം
Crystal lattice	-	പരൽ ജാലിക
Crystalline Solids	-	പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരങ്ങൾ
Crystallisation	-	പരൽ രൂപീകരണം
Crytal field splitting	-	പരൽക്ഷേത്രഭിന്നത
Cubic close packing	-	ക്യൂബിക് നിബിഡ സങ്കലിതം
Curve	-	വക്രം
Curves	-	വക്രതകൾ
Decay	-	അപചയം
Degeneracy	-	സമോർജത
Degree of dissociation	-	വിയോജന തോത്, വിഘടനതോത്
Depression	-	അവനമനം, താഴ്ച
Depression in freezing point	-	ഖരാങ്ക അവനമനം
Depression of freezing point	-	ഖരാങ്കത്തിന്റെ അവനമനം
Desorption	-	വിശോഷണം
Diamagnetic	-	പ്രതികാന്തികം
Didentate	-	ദ്വിദന്ത
Differential rate equation	-	അവകലന നിരക്കു സമവാക്യം
Diffusion	-	വ്യാപനം
Dimerise	-	ദ്വിതയീകരണം
Dipolar	-	ദ്വിധ്രുവ
Dipole - dipole interaction	-	ദ്വിധ്രുവ-ദ്വിധ്രുവ പാരസ്പര്യം
Directional	-	ദിശാസ്വഭാവമുള്ളത്
Dislocation defect	-	സ്ഥാനഭ്രംശ ന്യൂനത
Dispersed phase	-	പരിക്ഷിപ്ത പ്രാവസ്ഥ
Dispersion	-	പരിക്ഷേപണം
Dispersion forces	-	വിതരണബലങ്ങൾ
Dispersion medium	-	പരിക്ഷേപണ മാധ്യമം
Disproportionation	-	അസമാനുപാതനം
Disproportionation reaction	-	അസമാനുപാത രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ
Dissociation constant	-	വിയോജന സ്ഥിരാങ്കം, വിഘടന സ്ഥിരാങ്കം
Dissolve	-	ലയിക്കുക
Distribution Curve	-	വിതരണ വക്രം
Domains	-	ഡൊമൈനുകൾ
Double salt	-	ഇരട്ടലവണം
Dressing of ore	-	അയിരിന്റെ സാന്ദ്രണം
Ductility	-	തന്യത
Dynamic equilibrium	-	ഗതികസന്തുലനം
Eco friendly	-	പരിസ്ഥിതി സൗഹൃദ
Effective collision	-	സഫല സംഘട്ടനം

Effective nuclear charge	-	സഫലന്യൂക്ലിയർ ചാർജ്
Electrical disintegration	-	വൈദ്യുത ശിഥിലീകരണം
Electro chemical cell	-	വൈദ്യുത രാസസെൽ
Electro chemical series	-	ക്രിയാശീലശ്രേണി
Electro chemistry	-	വൈദ്യുത രസതന്ത്രം
Electro lytic cell	-	ഇലക്ട്രോളിറ്റിക് സെൽ
Electro negativity	-	ഇലക്ട്രോൺ ഋണത
Electro osmosis	-	വൈദ്യുത വ്യതിവ്യാപനം
Electrolysis	-	വൈദ്യുത വിശ്ലേഷണം
Electrolysis	-	വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണം
Electrolytic refining	-	വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണ സംസ്കരണം
Electron - deficit	-	ന്യൂന - ഇലക്ട്രോൺ
Electron - rich	-	സമ്പുഷ്ട - ഇലക്ട്രോൺ
Electron gain enthalpy	-	ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി
Electronic Configuration	-	ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം
Electrophoresis	-	വൈദ്യുത സഞ്ചലനം
Elementary reaction	-	മൗലിക രാസപ്രവർത്തനം
Elevation	-	ഉത്ഥാപനം, ഉയർച്ച
Elevation in boiling point	-	തിളനില ഉത്ഥാപനം
Elevation of boiling point	-	തിളനിലയുടെ ഉത്ഥാപനം
End centred unit cell	-	അഗ്രകേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ
Endothermic	-	താപശോഷകം
Enthalpy of mixing	-	മിശ്രണ എൻഥാൽപി
Enzyme catalysis	-	രാസാഗ്നി ഉൽപ്രേരണം
Equatorial bonds	-	നിരക്ഷീയബന്ധങ്ങൾ
Equilibrium constant	-	സന്തുലന സ്ഥിരാങ്കം
Etching of metals	-	ലോഹങ്ങളിലെ രൂപചിത്രണം
Evaporate	-	ബാഷ്പീകരിക്കുക
Explosives	-	സ്ഫോടകവസ്തുക്കൾ
Extent of adsorption	-	അധിശോഷണ വ്യാപ്തി
Exothermic	-	താപമോചകം
Extraction	-	വേർതിരിക്കൽ
Extraction of metals	-	ലോഹനിഷ്കർഷണം/ലോഹത്തെ വേർതിരിച്ചെടുക്കൽ
Face centred unit cell	-	ഫലകകേന്ദ്രീകൃത യൂണിറ്റ് സെൽ
Feasibility	-	സാധ്യത
Ferrimagnetism	-	ഫെറികാന്തികം
Ferromagnetism	-	ഫെറോകാന്തികം
Fluidity	-	ദ്രവത്വം
Flux	-	ഫ്ളക്സ്
Foam	-	പത
Formation constant	-	രൂപീകരണസ്ഥിരാങ്കം
Fractional distillation	-	ആംശിക സ്വേദനം
Fractional distillation	-	അംശികസ്വേദനം
Froth floatation method	-	പ്ലവനപ്രക്രിയ/പതപ്ലവനരീതി
Froth stabilisers	-	പ്ലവനസ്ഥിരീകാരികൾ
Fusion	-	ഉരുകൽ
Gangue	-	ഗാങ്
Geometrical isomerism	-	ജ്യാമിതീയ സമാവയവത
Giant molecules	-	ഭീമാകാര തന്മാത്രകൾ

Gravitation	-	ഗുരുത്വാകർഷണം
Gravity separation	-	ഗുരുത്വാകർഷണവേർതിരിക്കൽ
Ground state	-	നിമ്നോർജാവസ്ഥ
Half - filled	-	അർധപൂരിതം
Half - life	-	അർധായുസ്സ്
Half cell	-	അർധസെൽ
Hall-Heroult process	-	ഹാൾ ഹെറോൾട്ട് പ്രക്രിയ
Henry's Law	-	ഹെൻറി നിയമം
Hetergeneous catalysis	-	ഭിന്നാത്മക ഉൽപ്രേരണം
Heterogeneous	-	ഭിന്നാത്മകം
Heteroleptic complex	-	ഹെറ്ററോലെപ്ടിക് സങ്കുലം
Hexadentate	-	ഷഡ്ദന്ത
Hexagonal close packing	-	ഷഡ്ഭുജ നിബിഡ സങ്കലിതം
Highly specific nature	-	അതിവിശിഷ്ടത
Holme's signal	-	ഹോംസ് സിഗ്നൽ
Homogeneous	-	ഏകാത്മകം
Homogeneous catalysis	-	ഏകാത്മക ഉൽപ്രേരണം
Homoleptic complex	-	ഹോമോലിപ്ടിക് സങ്കുലം
Humus	-	ജൈവാവശിഷ്ടം
Hybridisation	-	സങ്കരണം
Hydrated	-	ജലസംയോജിതം
Hydraulic washing	-	ജലപ്രവാഹത്തിൽ കഴുകിയെടുക്കൽ
Hydro metallurgy	-	ജലീയ ലോഹനിഷ്കർഷണം
Hydrogen bond	-	ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം
Hydrolysis	-	ജലവിശ്ലേഷണം
Hydrophilic	-	ജലാനുകൂലം
Hydrophobic	-	ജലവിരോധി
Hypertonic	-	ഹൈപ്പർടോണിക്
Hypotonic	-	ഹൈപ്പോടോണിക്
Ideal solution	-	ആദർശ ലായനി
Igneous mineral	-	ആഗ്നേയധാതുക്കൾ
Impermeable	-	അതാര്യം
Imperfections in Solids	-	ഖരവസ്തുക്കളിലെ അപൂർണത
Impurity defect	-	അപദ്രവ്യന്യൂനത
Incompressible	-	സങ്കോചന വിധേയമല്ലാത്ത
Independent migration	-	സ്വതന്ത്ര ചലനം
Inert pair effect	-	അലസജോഡി പ്രഭാവം
Inhibitor	-	പ്രതിബന്ധകം
Inner transition metals	-	ആന്തരസംക്രമണ ലോഹങ്ങൾ
Instantaneous rate	-	തൽക്ഷണിക നിരക്ക്
Insulators	-	കുചാലകങ്ങൾ
Integrated rate equation	-	സമാകലിത നിരക്ക് സമവാക്യം
Inter molecular attractive forces	-	തന്മാത്രാന്തര ആകർഷണ ബലങ്ങൾ
Inter molecular interactions	-	തന്മാത്രാന്തര പാരസ്പര്യം, (അന്തർതന്മാത്രാ അന്യോന്യക്രിയ)
Interaction	-	അന്യോന്യക്രിയ
Intercept	-	ആന്തരഖണ്ഡം
Intermediate	-	മധ്യവർത്തി
Intermolecular forces	-	തന്മാത്രാന്തരബലങ്ങൾ
Interstitial compounds	-	അന്തഃസ്ഥാനീയ സംയുക്തങ്ങൾ

Interstitial defect	-	അന്തർസറാനീയ ന്യൂനത
Intrinsic defect	-	ആന്തരിക ന്യൂനത
Inversion	-	പ്രതിലോമനം
Inversion of cane sugar	-	പഞ്ചസാരയുടെ പ്രതിലോമനം
Ionic Solids	-	അയോണിക ഖരങ്ങൾ
Ionisation enthalpy	-	അയോണീകരണ എൻഥാൽപി
Ionisation isomerism	-	അയോണീകരണ സമാവയവത
Irreversibility	-	ഏകദിശീയത
Isolation of elements	-	മൂലകങ്ങളെ വേർതിരിക്കൽ
Isomer	-	സമാവയവി
Isomerism	-	സമാവയവത
Isomers	-	സമാവയവികങ്ങൾ
Isotonic		ഐസോടോണിക്
Isotropic	-	സമദൈശികം
Kohlrausch's law	-	കോൾറാഷ് നിയമം
Lanthanoid contraction	-	ലാന്തനോയിഡ് സങ്കോചം
Lattic point	-	ജാലികാബിന്ദു
Lattice energy	-	ജാലിക ഊർജം
Le Chatelier's principle	-	ലെ ഷാറ്റ്ലിയർ തത്വം
Leaching	-	ലീച്ചിങ്
Ligands	-	ലിഗാൻഡുകൾ
Ligands' denticity	-	ലിഗാൻഡിന്റെ ദന്തത
Lighter flint	-	തീക്കല്ല്
Limestone	-	ചുണ്ണാമ്പുകല്ല്
Line defect	-	രേഖാന്യൂനത
Linear	-	രേഖീയം
Linkage isomerism	-	ബന്ധന സമാവയവത
Liquation	-	ലിക്വേഷൻ
Lone pair	-	ഏകാന്ത ജോഡി
Lone pairs	-	ഏകാന്തയുഗ്മങ്ങൾ
Long range order	-	ദീർഘ പരിധിക്രമം
Lubricant	-	സ്നേഹകം
Macromolecular colloids	-	ബൃഹദ്തന്മാത്രാകൊളോയ്ഡുകൾ
Macroscopic level	-	സ്ഥൂല തലം
Magnetic moment	-	കാന്തിക ആഘൂർണം
Magnetic Moment	-	കാന്തിക ആഘൂർണം
Magnetic separation	-	കാന്തികവേർതിരിക്കൽ
Magnetic susceptibility	-	കാന്തശീലത
Magnetite	-	മാഗ്നറ്റൈറ്റ്
Malleability	-	പത്രണീയത
Mass by volume percentage	-	പിണ്ഡം പ്രതിവ്യാപ്ത ശതമാനം
Mass percentage	-	പിണ്ഡശതമാനം
Mechanism of reaction	-	രാസപ്രവർത്തന ക്രിയാവിധി
Melting metals	-	ഉരുകുന്ന ലോഹങ്ങൾ
Melting point	-	ദ്രവണാങ്കം
Membrane	-	സ്തരം
Metal deficiency defect	-	ലോഹ അഭാവ ന്യൂനത
Metal excess defect	-	ലോഹാധികന്യൂനത
Metallic lusture	-	ലോഹദ്യുതി
Metallic Solids	-	ലോഹീയ ഖരങ്ങൾ
Metalloids	-	ഉപലോഹങ്ങൾ

Metallurgy	-	ലോഹനിഷ്കർഷണം
Metals	-	ലോഹങ്ങൾ
Minearl wealth	-	ധാതുസമ്പത്ത്
Mineral froth	-	പതരൂപത്തിലുള്ള ധാതു
Minerals	-	ധാതുക്കൾ
Mixture	-	മിശ്രിതം
Molal depression constant	-	മോളാൽ അവനമന സ്ഥിരാങ്കം
Molal elevation constant	-	മോളാൽ ഉത്ഥാപന സ്ഥിരാങ്കം
Molality	-	മോളാലിറ്റി
Molarity	-	മോളാരിറ്റി
Mole fraction	-	മോൾഭിന്നം
Molecular Solids	-	തന്മാത്രാ ഖരങ്ങൾ
Most probable kinetic energy	-	പരമാവധി സാധ്യത ഗതികോർജം
Multimolecular colloids	-	ബഹുതന്മാത്രാകൊളോയിഡുകൾ
Multiple bonds	-	ബഹുബന്ധനം
Negative deviation	-	ഋണവ്യതിയാനം
Negative ions	-	ഋണഅയോണുകൾ
Nernst equation	-	നേൺസ്റ്റ് സമവാക്യം
Network Solids	-	ശൃംഖലാ ഖരങ്ങൾ
Non - wettability	-	നനയപ്പെടാത്ത അവസ്ഥ
Non-spontaneous chemical reation	-	അസ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനം
Non-stoichiometric defect	-	അസമീകരണമിതീയ ന്യൂനത
Observed value	-	നിരീക്ഷണ മൂല്യങ്ങൾ
Octahedral	-	അഷ്ടഫലകീയം
Octahedral Void	-	അഷ്ട കീയ ശൂന്യസ്ഥലം
Odd electron	-	ഒറ്റ ഇലക്ട്രോൺ
Optical isomerism	-	പ്രകാശിക സമാവയവത
Opticality active	-	പ്രകാശ സക്രിയത
Orbital angular momentum	-	ഓർബിറ്റൽ – കോണീയ ആക്കം
Ore	-	അയിര്
Organic synthesis	-	കാർബണിക സംശ്ലേഷണം
Osmosis	-	വ്യതിവ്യാപനം
Osmotic pressure	-	വ്യതിവ്യാപന മർദം
Over Polential	-	അധിക പൊട്ടൻഷ്യൽ
Overall reaction	-	പരിണിത രാസപ്രവർത്തനം/ആകമാന രാസപ്രവർത്തനം
Overall stability constant	-	ആകമാന സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം
Overlapping	-	അതിവ്യാപനം
Oxidation	-	ഓക്സീകരണം
Oxidation potential		ഓക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യൽ
Oxidation state	-	ഓക്സീകരണാവസ്ഥ
Packing efficiency	-	സങ്കലിത ക്ഷമത
Paired	-	യുഗ്മിത
Paramagnetic	-	അനുകാന്തികം
Parameter	-	സവിശേഷ ഘടകം, പരാമീറ്റർ
Parchment	-	ചർമ്മം, തോൽ
Partial combustion	-	ഭാഗികജ്വലനം
Partial pressure	-	ഭാഗിക മർദം
Parts per million	-	പ്രതിദശലക്ഷാംശം
Phenomenon	-	പ്രതിഭാസം

Photovoltaic material - പ്രകാശ വിദ്യുച്ഛക്തി ജനക
Physical adsorption - ഭൗതിക അധിശോഷണം
Physical property - ഭൗതിക ഗുണം
Pickling - മിനുസപ്പെടുത്തൽ
Pig iron - പച്ചിരുമ്പ്, പിഗ് അയൺ
Planar - സമതലീയം
Point defect - ബിന്ദുന്യൂനത
Polar - ധ്രുവിത, ധ്രുവീയ
Polydentate - ബഹുദന്ത
Positive deviation - ധനവ്യതിയാനം
Positive ions - ധനഅയോണുകൾ
Pressure - മർദം
Primary valency - പ്രാഥമിക സംയോജകത
Primitive unit cell - ആദിമ യൂണിറ്റ് സെൽ
Process - പ്രക്രിയ
Promoter - പ്രവർധകം
Promotors - പ്രവർധകങ്ങൾ
Proper orientation - ശരിയായ വിന്യാസം
Properties - ഗുണധർമങ്ങൾ
Property - ഗുണം, ഗുണധർമ്മം
Proportionality constant - ആനുപാതിക സ്ഥിരാങ്കം
Protective colloids - പരിരക്ഷണ കൊളോയിഡുകൾ
Pseudo first order reaction - കപട ഒന്നാം ഓർഡർ പ്രവർത്തനം
Pseudo Solid - കപടഖരങ്ങൾ
Pulverisation - പൊടിക്കൽ
Pyro techniques - കരിമരുന്നു പ്രയോഗം
Pyrometallurgy - താപീയ ലോഹനിഷ്കർഷണം
Qualitatively - ഗുണാത്മകമായി
Quantitative - പാരിമാണികം
Quantitative aspects - പാരിമാണിക വശങ്ങൾ
Quantitatively - പരിമാണാത്മകമായി, പാരിമാണികമായി
Radox couples - റിഡോക്സ് ജോഡികൾ
Raoult's Law - റൗൾ നിയമം
Rate constant - നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം
Rate determinig step - നിരക്ക് നിർണയഘട്ടം
Rate equation - നിരക്കു സമവാക്യം
Rate expression - നിരക്കു പ്രയോഗം
Rate law - നിരക്കു നിയമം
Reactivity - ക്രിയാശീലത
Reduction potential - നിരോക്സീകരണ പൊട്ടൻഷ്യൽ
Refining - ശുദ്ധീകരണം
Refractive index - അപവർത്തനാങ്കം
Relative lowering of vapour pressure - ബാഷ്പ മർദ്ദത്തിലെ ആപേക്ഷികക്കുറവ്
Resonance - അനുരൂപീകരണം
Reverberatory furnace - പ്രതിപതനച്ചൂള
Reverse osmosis - വിലോമ വ്യതിവ്യാപനം
Reversible nature - ഉഭയദിശീയ സ്വഭാവം
Rigidity - ദൃഢത
Roasted Haematite - റോസ്റ്റ് ചെയ്ത ഹേമറ്റൈറ്റ്
Roasting - റോസ്റ്റിങ്, വറുക്കൽ

Rusting	-	തുരുമ്പിക്കൽ
Sacrificial electrode	-	ത്യാഗി ഇലക്ട്രോഡ്
Saturated solution	-	പൂരിത ലായനി
Secondary valency	-	ദ്വിതീയ സംയോജകത
Selectivity	-	വരണാത്മകത
Semi permeable membrane	-	അർധതാര്യ സ്തരം
Semiconductors	-	അർധചാലകങ്ങൾ
Separator	-	വിഭാജി
Series	-	ശ്രേണി
Short range order	-	ഹ്രസ്വപരിധിക്രമം
Silica lined converter	-	സിലിക്ക പൂശിയ പരിവർത്തക ഉപകരണം
Simple cubic lattice	-	സിമ്പിൾ ക്യൂബിക് ജാലിക
Slag	-	സ്ലാഗ്
Slope	-	ചരിവ്
Smoke screen	-	പുകമറ
Solubility	-	ലേയത്വം
Solute	-	ലീനം
Solution	-	ലായനി
Solvate isomerism	-	വിലായക സമാവയവത
Solvent	-	ലായകം
Space filling representation	-	ത്രിമാന പൂരണമാതൃക
Species	-	ഉപവർഗം
Specific conductance	-	വിശിഷ്ട ചാലകത
Specific gravity	-	വിശിഷ്ടഗുരുത്വം
Specific resistance	-	വിശിഷ്ട പ്രതിരോധം
Specificity	-	വിശിഷ്ടത
Spectro chemical series	-	സ്പെക്ട്രോ കെമിക്കൽ ശ്രേണി
Spherical symmetry	-	ഗോളീയ സമമിതി
Spin Angular momentum	-	സ്പിൻ കോണീയ ആക്കം
Spontaneous chemical reaction	-	സ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനം
Spontaneous reaction	-	സ്വാഭാവിക രാസപ്രവർത്തനം
Square close packing	-	സമചതുര നിബിഡ സങ്കലിതം
Square Planar	-	സമതലീയ സമചതുരം
Square Pyramid	-	സമചതുര പിരമിഡ്
Stabilising agent	-	സ്ഥിരികാരികൾ
Stability constant	-	സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കം
Stainless steel	-	തുരുമ്പിക്കാത്ത ഉരുക്ക്
Standard electrode potential	-	പ്രമാണ ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ
Standard Gibb's energy	-	പ്രമാണ ഗിബ്സ് ഊർജം
Steel	-	ഉരുക്ക്
Steel furnace	-	ഉരുക്കുചൂള
Step wise stability constant	-	പ്രതിഘട്ട സ്ഥിരതാസ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ
Stereo isomerism	-	ത്രിമാന സമാവയവത
Steric factor	-	സ്റ്റെറിക് ഘടകം
Stoichiometric coefficient	-	രാസസമീകരണമിതി ഗുണാങ്കം
Stoichiometric defect	-	രാസസമീകരണമിതീയ ന്യൂനത
Strong field	-	പ്രബലക്ഷേത്രം
Structral isomerism	-	ഘടനാ സമാവയവത
Sublimation	-	ഉത്പതനം
Subscript	-	കീഴ്ക്കുറിപ്പ്

Super conductivity - അതിചാലകത
Super conductors - അതിചാലകങ്ങൾ
Super Cooled liquids - അതിശീതീകൃത ദ്രാവകങ്ങൾ
Surface Chemistry - പ്രതല രസതന്ത്രം
Surgical implants - ശസ്ത്രക്രിയാസ്ഥാപിത വസ്തുക്കൾ
System - വ്യൂഹം
Tanning of leather - തുകൽ ഊറയ്ക്കിടൽ
Temperature - താപനില
Tensile Strength - വലിവുബലം
Tetrahedral - ചതുർകം
Tetrahedral Void - ടെട്രാഹീഡ്രൽ ശൂന്യസ്ഥലം
Textile dyeing - തുണിക്ക് ചായംകൊടുക്കൽ
Thermochemical - താപരാസ
Thermodyanics - താപഗതികം
Thermodynamic data - താപഗതിക ദത്തം
Thermodynamic defect - താപഗതിക ന്യൂനത
Tissues - കലകൾ
Titration - അനുമാപനം
Transition temperature - സംക്രമണ താപനില
Transitions metals - സംക്രമണ ലോഹങ്ങൾ
Translucent - അർധതാര്യം
Trends - പ്രവണതകൾ
Trigonal bipyramidal - ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡീയം
Trimolecular reaction - ത്രിതന്മാത്രീയ രാസപ്രവർത്തനം
Tynadall effect - ടിൻഡൽ പ്രഭാവം
Ultrafiltration - അതിസൂക്ഷ്മ അരിച്ചെടുക്കൽ
Unidentate - ഏകദന്ത
Unimolecular reaction - ഏകതന്മാത്രീയ രാസപ്രവർത്തനം
Unit cell - യൂണിറ്റ് സെൽ (മാത്രാസെൽ)
Unpaired - അയുഗ്മ
Unsaturated solution - അപൂരിത ലായനി
Vacancy defeet - ഒഴിവ് ന്യൂനത
Valence band - സംയോജക ബാൻഡ്
Van't Hoff factor - വാൻഹോഫ് ഘടകം
Vapour phase - ബാഷ്പതലം, ബാഷ്പപ്രാവസ്ഥ
Vapour phase refining - ബാഷ്പതലസംസ്കരണം
Vapour pressure - ബാഷ്പ മർദ്ദം
viscosity - ശ്യാനത
Void - ശൂന്യസ്ഥലം
Volatile Liquid - ബാഷ്പീകരണ ശീലമുള്ള ദ്രാവകം
Volume of mixing - മിശ്രണ വ്യാപ്തം: മിശ്രണം നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന വ്യാപ്തവ്യത്യാസം
Volume percentage - വ്യാപ്ത ശതമാനം
Weak field - ദുർബലക്ഷേത്രം
Zone refining - മേഖലാസംസ്കരണം

മൂലകങ്ങൾ, അറ്റോമികനമ്പർ, മോളാർ മാസ്

മൂലകം	പ്രതീകം	അറ്റോമിക നമ്പർ	മോളാർ മാസ് ($g\ mol^{-1}$)
Actinium	Ac	89	227.03
Aluminium	Al	13	26.98
Americium	Am	95	(243)
Antimony	Sb	51	121.75
Argon	Ar	18	39.95
Arsenic	As	33	74.92
Astatine	At	85	210
Barium	Ba	56	137.34
Berkelium	Bk	97	(247)
Beryllium	Be	4	9.01
Bismuth	Bi	83	208.98
Bohrium	Bh	107	(264)
Boron	B	5	10.81
Bromine	Br	35	79.91
Cadmium	Cd	48	112.40
Caesium	Cs	55	132.91
Calcium	Ca	20	40.08
Californium	Cf	98	251.08
Carbon	C	6	12.01
Cerium	Ce	58	140.12
Chlorine	Cl	17	35.45
Chromium	Cr	24	52.00
Cobalt	Co	27	58.93
Copper	Cu	29	63.54
Curium	Cm	96	247.07
Dubnium	Db	105	(263)
Dysprosium	Dy	66	162.50
Einsteinium	Es	99	(252)
Erbium	Er	68	167.26
Europium	Eu	63	151.96
Fermium	Fm	100	(257.10)
Fluorine	F	9	19.00
Francium	Fr	87	(223)
Gadolinium	Gd	64	157.25
Gallium	Ga	31	69.72
Germanium	Ge	32	72.61
Gold	Au	79	196.97
Hafnium	Hf	72	178.49
Hassium	Hs	108	(269)
Helium	He	2	4.00
Holmium	Ho	67	164.93
Hydrogen	H	1	1.0079
Indium	In	49	114.82
Iodine	I	53	126.90
Iridium	Ir	77	192.2
Iron	Fe	26	55.85
Krypton	Kr	36	83.80
Lanthanum	La	57	138.91
Lawrencium	Lr	103	(262.1)
Lead	Pb	82	207.19
Lithium	Li	3	6.94
Lutetium	Lu	71	174.96
Magnesium	Mg	12	24.31
Manganese	Mn	25	54.94
Meitnerium	Mt	109	(268)
Mendelevium	Md	101	258.10
Mercury	Hg	80	200.59
Molybdenum	Mo	42	95.94
Neodymium	Nd	60	144.24
Neon	Ne	10	20.18
Neptunium	Np	93	(237.05)
Nickel	Ni	28	58.71
Niobium	Nb	41	92.91
Nitrogen	N	7	14.0067
Nobelium	No	102	(259)
Osmium	Os	76	190.2
Oxygen	O	8	16.00
Palladium	Pd	46	106.4
Phosphorus	P	15	30.97
Platinum	Pt	78	195.09
Plutonium	Pu	94	(244)
Polonium	Po	84	210
Potassium	K	19	39.10
Praseodymium	Pr	59	140.91
Promethium	Pm	61	(145)
Protactinium	Pa	91	231.04
Radium	Ra	88	(226)
Radon	Rn	86	(222)
Rhenium	Re	75	186.2
Rhodium	Rh	45	102.91
Rubidium	Rb	37	85.47
Ruthenium	Ru	44	101.07
Rutherfordium	Rf	104	(261)
Samarium	Sm	62	150.35
Scandium	Sc	21	44.96
Seaborgium	Sg	106	(266)
Selenium	Se	34	78.96
Silicon	Si	14	28.08
Silver	Ag	47	107.87
Sodium	Na	11	22.99
Strontium	Sr	38	87.62
Sulphur	S	16	32.06
Tantalum	Ta	73	180.95
Technetium	Tc	43	(98.91)
Tellurium	Te	52	127.60
Terbium	Tb	65	158.92
Thallium	Tl	81	204.37
Thorium	Th	90	232.04
Thulium	Tm	69	168.93
Tin	Sn	50	118.69
Titanium	Ti	22	47.88
Tungsten	W	74	183.85
Ununbium	Uub	112	(277)
Ununnilium	Uun	110	(269)
Unununium	Uuu	111	(272)
Uranium	U	92	238.03
Vanadium	V	23	50.94
Xenon	Xe	54	131.30
Ytterbium	Yb	70	173.04
Yttrium	Y	39	88.91
Zinc	Zn	30	65.37
Zirconium	Zr	40	91.22

(ബ്രാക്കറ്റിൽ കാണുന്നത് അറിയപ്പെടുന്നതിൽ ഉയർന്ന അർധായുസ്സുള്ള ഐസോടോപ്പിന്റെ മോളാർ മാസാണ്.)

അനുബന്ധം II

ഉപയോഗപ്രദമായ ചില പരിവർത്തന ഘടകങ്ങൾ

മാസിന്റെയും ഭാരത്തിന്റെയും യൂണിറ്റുകൾ

1 pound = 453.59 grams

1 pound = 453.59 grams = 0.45359 kilogram
1 kilogram = 1000 grams = 2.205 pounds
1 gram = 10 decigrams = 100 centigrams
= 1000 milligrams
1 gram = 6.022 10^{23} atomic mass units or u
1 atomic mass unit = 1.6606×10^{24} gram
1 metric tonne = 1000 kilograms
= 2205 pounds

വ്യാപ്തത്തിന്റെ യൂണിറ്റുകൾ

1 quart = 0.9463 litre
1 litre = 1.056 quarts

1 litre = 1 cubic decimetre = 1000 cubic centimetres = 0.001 cubic metre
1 millilitre = 1 cubic centimetre = 0.001 litre
= 1.056 10^{-3} quart
1 cubic foot = 28.316 litres = 29.902 quarts
= 7.475 gallons

ഊർജത്തിന്റെ യൂണിറ്റുകൾ

1 joule = 1 × 10^7 ergs

1 thermochemical calorie**
= 4.184 joules
= 4.184 × 10^7 ergs
= 4.129 10^{-2} litre-atmospheres
= 2.612 10^{19} electron volts
1 ergs = 1 × 10^{7} joule = 2.3901 × 10^{8} calorie
1 electron volt = 1.6022 × 10^{-19} joule
= 1.6022 × 10^{-12} erg
= 96.487 kJ/mol†
1 litre atmosphere = 24.217 calories
= 101.32 joules
= 1.0132 10^{9} ergs
1 British thermal unit = 1055.06 joules
= 1.05506 10^{10} ergs
= 252.2 calories

നീളം അളക്കുന്നതിനുള്ള യൂണിറ്റുകൾ

1 inch = 2.54 centimetres (exactly)

1 mile = 5280 feet = 1.609 kilometres
1 yard = 36 inches = 0.9144 metre
1 metre = 100 centimetres = 39.37 inches
= 3.281 feet
= 1.094 yards
1 kilometre = 1000 metres = 1094 yards
= 0.6215 mile
1 Angstrom = 1.0 10^{-8} centimetre
= 0.10 nanometre
= 1.0 10^{10} metre
= 3.937 10^{-9} inch

ബലത്തിന്റെയും മർദത്തിന്റെയും യൂണിറ്റുകൾ

1 atmosphere = 760 millimetres of mercury
= 1.013 × 10^5 pascals
= 14.70 pounds per square inch
1 bar = 10^5 pascals
1 torr = 1 millimetre of mercury
1 pascal = 1 kg/ms^2 = 1 N/m^2

താപനില

SI അടിസ്ഥാന യൂണിറ്റ് : Kelvin (K)

K = -273.15°C
K = °C + 273.15
°F = 1.8(°C) + 32

$$°C = \frac{°F - 32}{1.8}$$

* ബലം: 1 newton (N) = 1 kg m/s^2, i.e., അതായത്, 1kg മാസുള്ള വസ്തുവിൽ 1m/s^2 ത്വരണം ഉളവാക്കുന്നതിനാവശ്യമായ ബലം.

** ഒരു ഗ്രാം ജലത്തിന്റെ താപനില 14.5°C യിൽ നിന്നും 15.5°C ലേക്ക് ഉയർത്തുന്നതിനാവശ്യമായ താപം.

† ഈ യൂണിറ്റുകൾ ഒറ്റ ഒരു കണികയ്ക്കുള്ളതാണ്, അതിനാൽ താരതമ്യം ചെയ്യുന്നതിന് 6.022 ×10^{23} കൊണ്ട് ഗുണിച്ചിരിക്കണം.

അനുബന്ധം III

298 K താപനിലയിലെ പ്രമാണ സ്റ്റാൻഡേർഡ് പൊട്ടൻഷ്യലുകൾ ഇലക്ട്രോകെമിക്കൽ ക്രമത്തിൽ

നിരോക്സീകരണം അർദ്ധപ്രതിപ്രവർത്തനം	E°/V	നിരോക്സീകരണം അർദ്ധപ്രതിപ്രവർത്തനം	E°/V
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0.52
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.87	$NiOOH + H_2O + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2.07	$Ag_2CrO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.40
$Ag^{2+} + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1.98	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1.81	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.78	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.34
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1.69	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27
$Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1.67	$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0.27
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Bi^{3+} + 3e^- \longrightarrow Bi$	+0.20
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0.16
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1.51	$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0.07
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.40	$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0.00
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1.36	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.0 by definition
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$	−0.04
$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	−0.08
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	0.13
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2H_2O$	+1.23	$In^+ + e^- \longrightarrow In$	−0.14
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0.14
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1.20	$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	0.15
$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1.09	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	0.23
$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0.97	$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	−0.26
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	0.28
$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$In^{3+} + 3e^- \longrightarrow In$	0.34
$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	−0.34
$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0.86	$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.36
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80	$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	0.37
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.80	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0.40
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	+0.79	$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	−0.40
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	0.41
$BrO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	0.44
$Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$In^{3+} + 2e^- \longrightarrow In^+$	−0.44
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60	$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$	0.48
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56	$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	0.49
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0.54	$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	−0.61
$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$	+0.53	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.74
		$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	0.76

(തുടരുന്നു)

അനുബന്ധം III തുടരുന്നു

നിരോക്സീകരണ അർദ്ധപ്രതിപ്രവർത്തനം	$E^\ominus/V$	നിരോക്സീകരണ അർദ്ധപ്രതിപ്രവർത്തനം	$E^\ominus/V$
$Cd(OH)_2 + 2e^- \longrightarrow Cd + 2OH^-$	–0.81	$La^{3+} + 3e \longrightarrow La$	2.52
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$	–0.83	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	–2.71
$Cr^{2+} + 2e \longrightarrow Cr$	0.91	$Ca^{2+} + 2e \longrightarrow Ca$	2.87
$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$	–1.18	$Sr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sr$	–2.89
$V^{2+} + 2e \longrightarrow V$	1.19	$Ba^{2+} + 2e \longrightarrow Ba$	2.91
$Ti^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ti$	–1.63	$Ra^{2+} + 2e \longrightarrow Ra$	2.92
$Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al$	1.66	$Cs^+ + e^- \longrightarrow Cs$	–2.92
$U^{3+} + 3e^- \longrightarrow U$	–1.79	$Rb^+ + e \longrightarrow Rb$	2.93
$Sc^{3+} + 3e^- \longrightarrow Sc$	–2.09	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	–2.93
$Mg^{2+} + 2e \longrightarrow Mg$	2.36	$Li^+ + e \longrightarrow Li$	3.05
$Ce^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ce$	–2.48		

ലോഗരിതം

സംഖ്യാതല പ്രയോഗങ്ങളിൽ ചിലപ്പോൾ ഗുണനം, ഹരണം അല്ലെങ്കിൽ വല്യ സംഖ്യകളുടെ പൂർണസംഖ്യാവർഗങ്ങൾ ഉൾപ്പെട്ടിരിക്കും. അങ്ങനെയുള്ള കണക്കുകൂട്ടലുകളിൽ ലോഗരിതങ്ങൾ വളരെയധികം പ്രയോജനപ്രദമാണ്. അത് പ്രയാസമേറിയ കണക്കുകൂട്ടലുകളെ എളുപ്പത്തിലാക്കി നമ്മെ സഹായിക്കുന്നു. രസതന്ത്രത്തിൽ രാസഗതികം, താപഗതികം, വൈദ്യുതരസതന്ത്രം തുടങ്ങിയവയിലെ പ്രശ്നങ്ങൾ പരിഹരിക്കുന്നതിന് ലോഗരിതമൂല്യങ്ങൾ ആവശ്യമായിട്ടുണ്ട്. ആദ്യമായി നമ്മൾ ഈ ആശയം അവതരിപ്പിക്കുകയും അതിന്റെ നിയമങ്ങൾ ചർച്ച ചെയ്യുകയും ചെയ്യും. അതിനെത്തുടർന്ന് ലോഗരിതം ഉപയോഗപ്പെടുത്തിയുള്ള ധാരാളം പ്രവർത്തനങ്ങൾ നടത്തുകയും അതുവഴി കാഠിന്യമേറിയ പ്രശ്നങ്ങൾ എങ്ങനെ ലളിതമാക്കാൻ കഴിയുമെന്നു വ്യക്തമാക്കുകയും ചെയ്യാം.

നമുക്കറിയാം.

$2^3 = 8,\ 3^2 = 9,\ 5^3 = 125,\ 7^0 = 1$

ഒരു പോസിറ്റീവ് വാസ്തവിക സംഖ്യ a, പൂർണസംഖ്യ m എന്നിവയ്ക്ക്, $a^m = b$ എന്ന ബന്ധമുണ്ടെങ്കിൽ അവിടെ b ഒരു വാസ്തവിക സംഖ്യയാണ്. മറ്റൊരു തരത്തിൽ

a അടിസ്ഥാനത്തിന്റെ m വർഗം b ആകുന്നു.

ഈ വസ്തുത മറ്റൊരു തരത്തിൽ പ്രസ്താവിച്ചാൽ b യുടെ ലോഗരിതം a അടിസ്ഥാനത്തിൽ m ആകുന്നു.

ഒരു പോസിറ്റീവ് വാസ്തവിക സംഖ്യ a ക്ക്, $a \neq 1$ ആണെങ്കിൽ

$a^m = b$.

b യുടെ ലോഗരിതം a അടിസ്ഥാനത്തിൽ m ആണെന്നു നമുക്ക് പറയാം.

നമുക്ക് ഇത് $\log_a b = m$, എന്ന് എഴുതാം. എന്തെന്നാൽ

"log" എന്നത് ലോഗരിതം എന്ന വാക്കിന്റെ ചുരുക്കരൂപമാണ്.

അതിനാൽ നമുക്ക്

$\log_2 8 = 3$, എന്തെന്നാൽ $2^3 = 8$

$\log_3 9 = 2$, എന്തെന്നാൽ $3^2 = 9$

$\log_5 125 = 3$, എന്തെന്നാൽ $5^3 = 125$

$\log_7 1 = 0$, എന്തെന്നാൽ $7^0 = 1$

ലോഗരിത നിയമങ്ങൾ

തുടർന്നുള്ള ചർച്ചയിൽ അടിസ്ഥാനമായുള്ള a യ്ക്ക് നമ്മൾ ഏതെങ്കിലും ഒരു വില എടുക്കുകയാണ് ($a > 0$, $a \neq 1$)

ഒന്നാം നിയമം : $\log_a (mn) = \log_a m + \log_a n$

തെളിവ് : $\log_a m = x$. $\log_a n = y$ ആണെങ്കിൽ

$a^x = m$. $a^y = n$

അതിനാൽ $mn = a^x . a^y = a^{x+y}$

ലോഗരിതത്തിന്റെ നിർവചനത്തിൽ നിന്നും നമുക്കിനിയിങ്ങനെ എഴുതാം.

$\log_a (mn) = x + y = \log_a m + \log_a n$

രണ്ടാം നിയമം : $\log_a \left(\frac{m}{n}\right) = \log_a m - \log_a n$

തെളിവ് : Let $\log_a m = x$. $\log_a n = y$ ആയാൽ

$a^x = m$, $a^y = n$

അതിനാൽ $\frac{m}{n} = \frac{a^x}{a^y} = a^{x-y}$

അതുകൊണ്ട്

$$\log_a\left(\frac{m}{n}\right) \quad x - y \quad \log_a m - \log_a n$$

മൂന്നാം നിയമം : $\log_a(m^n) = n \log_a m$

തെളിവ് : മുൻപ് പറഞ്ഞതുപോലെ $\log_a m = x$, ആണെങ്കിൽ $a^x = m$ ആണ്.

അതിനാൽ $m^n = \left(a^x\right)^n = a^{nx}$

$\log_a(m^n) = nx = n \log_a m$ ആകുന്നു.

അതുകൊണ്ട് ഒന്നാം നിയമപ്രകാരം "രണ്ട് സംഖ്യകളുടെ ഗുണനഫലത്തിന്റെ ലോഗ് അവയുടെ ലോഗുകളുടെ തുകയ്ക്ക് തുല്യമായിരിക്കും. അതുപോലെ രണ്ടാംനിയമം പറയുന്നത് രണ്ട് സംഖ്യകളുടെ ലോഗിന്റെ അനുപാതം അവയുടെ ലോഗുകളുടെ വ്യത്യാസമായിരിക്കും. അതിനാൽ ഈ നിയമങ്ങളുടെ ഉപയോഗം വഴി ഗുണനം/ഹരണം ഉൾപ്പെടുന്ന ഒരു പ്രശ്നത്തെ സങ്കലനം/ന്യൂനം ഉൾപ്പെടുന്ന ഒരു പ്രശ്നമാക്കി മാറ്റുകയും അതുവഴി എളുപ്പത്തിൽ പരിഹാരം കാണാനും കഴിയുന്നു. അതിനാലാണ് ലോഗരിതം സംഖ്യാതല കണക്കുക്കൂട്ടലുകളിൽ വളരെയധികം ഉപയോഗപ്പെടുന്നത്.

10 അടിസ്ഥാനമായുള്ള ലോഗരിതം

സംഖ്യകളുടെ അടിസ്ഥാനമായ സംഖ്യ 10 ആയതിനാലാണ്, 10 നെ വളരെ സൗകര്യപ്രദമായി ലോഗരിതങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനമായി ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

$\log_{10} 10 = 1.$	എന്തെന്നാൽ $10^1 = 10$
$\log_{10} 100 = 2.$	എന്തെന്നാൽ $10^2 = 100$
$\log_{10} 10000 = 4.$	എന്തെന്നാൽ $10^1 = 10000$
$\log_{10} 0.01 = \; 2.$	എന്തെന്നാൽ $10^{-2} = 0.01$
$\log_{10} 0.001 = -3.$	എന്തെന്നാൽ $10^{\;3} = \; 0.001$
and $\log_{10} 1 = 0$	എന്തെന്നാൽ $10^0 = 1$

മേൽപ്പറഞ്ഞ ഫലങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് n 10 ന്റെ സമഗ്രവർഗമായാൽ അതായത് 1 നെ തുടർന്ന് പല പൂജ്യങ്ങളോ അല്ലെങ്കിൽ 1 ന് മുൻപ് പല പൂജ്യങ്ങളോ ദശാംശസ്ഥാനത്തിന് തൊട്ടുമുൻപായി വന്നാൽ, ലോഗ് n നെ വേഗം കണ്ടെത്താം.

n എന്നത് 10 ന്റെ സമഗ്ര വർഗമാകാതെ വന്നാൽ ലോഗ് n എന്നുള്ളത് വേഗം കണ്ടെത്താനാവില്ല. എന്നാൽ ഗണിതശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ 1 ന്റെയും 10 ന്റെയും ഇടയ്ക്കുള്ള പോസിറ്റീവ് സംഖ്യകളുടെ ലോഗരിതത്തിന്റെ ഏകദേശ മൂല്യം വായിക്കാവുന്ന പട്ടികയുടെ രൂപം തയാറാക്കി. ദശാംശരൂപത്തിൽ വെളിപ്പെടുത്തുന്ന ഏതൊരു സംഖ്യയുടെ ലോഗരിതരൂപത്തെ കണക്കുക്കൂട്ടിയെടുക്കാൻ ഇവ പര്യാപ്തമാണ്. ഇതിനുവേണ്ടി നമ്മൾ ഒരു നിശ്ചിത ദശാംശസംഖ്യയെ 10 ന്റെ സമഗ്രവർഗത്തിന്റെയും 1 ന്റെയും 10 ന്റെയും ഇടയ്ക്കുള്ള സംഖ്യകളുടെ ഗുണനഫലമായും വെളിപ്പെടുത്തുന്നു.

ദശാംശത്തിന്റെ പ്രാമാണിക രൂപം

ദശാംശരൂപത്തിലുള്ള ഏതൊരു സംഖ്യയേയും നമുക്ക് (i) 10 ന്റെ സമഗ്രവർഗത്തിന്റെയും (ii) 1 ന്റെയും 10 ന്റെയും ഇടയ്ക്കുള്ള സംഖ്യയുടേയും ഗുണനഫലമായി വെളിപ്പെടുത്താൻ കഴിയും. ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

(i) 25.2. 10 ന്റെയും 100 ന്റെയും മധ്യേ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു.

$$25.2 = \frac{25.2}{10} \times 10 \quad 2.52 \times 10^1$$

(ii) 1038.4 1000 ന്റെയും 10000 ന്റെയും ഇടയ്ക്ക് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു.

$$\therefore 1038.4 \quad \frac{1038.4}{1000} \quad 10^3 \quad 1.0384 \times 10^3$$

(iii) 0.005, 0.001 ന്റെയും 0.01 ന്റെയും ഇടയ്ക്ക് നിൽക്കുന്നു.

$$\therefore\; 0.005 = (0.005 \times 1000) \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-3}$$

(iv) 0.00025, 0.0001 ന്റെയും 0.001 ന്റെയും മധ്യേ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു.

$$\therefore\; 0.00025 = (0.00025 \times 10000) \times 10^{-4} = 2.5 \times 10^{-4}$$

ഓരോ സന്ദർഭങ്ങളിലും ദശാംശത്തെ നമ്മൾ 10 ന്റെ വർഗത്തെ ഉപയോഗിച്ച് ഹരിക്കുകയോ ഗുണിക്കുകയോ ചെയ്തുകൊണ്ട് ദശാംശ സ്ഥാനത്തിനിടത്തായി ഒരു പൂജ്യമല്ലാത്ത സംഖ്യയെ കൊണ്ടുവരികയും 10 ന്റെ വർഗമുപയോഗിച്ച് തിരിച്ചുള്ള പ്രക്രിയ നടത്തുകയും അതിനെ പ്രത്യേകം സൂചിപ്പിക്കേണ്ടതും ആണ്.

അതിനാൽ ഏതൊരു പോസിറ്റീവ് ദശാംശസംഖ്യയെയും ഈ രൂപത്തിൽ എഴുതാൻ കഴിയും.

$n = m \times 10^p$

p എന്നത് പൂർണ സംഖ്യ (പോസിറ്റീവ്, പൂജ്യം, നെഗറ്റീവ്) $1 \leq m < 10$. ഇതിനെ "n" ന്റെ പ്രാമാണികരൂപം എന്നുവിളിക്കുന്നു.

പ്രക്രിയാനിയമം

1. ദശാംശബിന്ദുവിന് ഇടതുവശത്ത് ഒരു പൂജ്യമല്ലാത്ത അക്കം വരത്തക്കവിധത്തിൽ ദശാംശബിന്ദുവിനെ ഇടത്തോട്ടോ, വലത്തോട്ടോ വേണ്ടവിധത്തിൽ നീക്കുക.
2. (i) നിങ്ങൾ p സ്ഥാനങ്ങൾ ഇടത്തോട്ട് നീക്കിയാൽ, 10^p കൊണ്ട് ഗുണിക്കുക.
   (ii) നിങ്ങൾ p സ്ഥാനങ്ങൾ വലത്തോട്ട് നീക്കിയാൽ, 10^{-p} കൊണ്ട് ഗുണിക്കുക.
   (iii) നിങ്ങൾ ദശാംശസ്ഥാനം നീക്കുന്നില്ലെങ്കിൽ, 10^0 കൊണ്ട് ഗുണിക്കുക.
   (iv) നൽകിയിരിക്കുന്ന ദശാംശത്തിന്റെ പ്രാമാണികരൂപം ലഭിക്കുന്നതിനായി പുതിയ ദശാംശത്തെ 10 ന്റെ വർഗമായി (2-ാം പടവിലുള്ള) എഴുതുക.

ക്യാരക്റ്ററിസ്റ്റിക്കും മാൻഡിസയും

n ന്റെ ഒരു പ്രാമാണിക രൂപം കണക്കിലെടുക്കുക.

$n = m \times 10^p$, where $1 \leq m < 10$

10 നെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ള ലോഗരിതമെടുക്കുകയും ലോഗരിതനിയമങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുകയും ചെയ്താൽ,

$\log n = \log m + \log 10^p$

$\quad = \log m + p \log 10$

$\quad = p + \log m$

ഇവിടെ p എന്നത് ഒരു സംഖ്യയും $1 \leq m < 10$. അതിനാൽ $0 \leq \log m < 1$, അതുകൊണ്ട് m 0 ക്കും 1 നും ഇടയിലായി നിൽക്കുന്നു. log n നെ p + log m ആയി വെളിപ്പെടുത്തിയാൽ അവിടെ p ഒരു സംഖ്യയും 0, $\log m < 1$. log n ന്റെ ക്യാരക്ടറിസ്റ്റിക് ആണ്. p, log n ന്റെ "mantissa" ആണ് log m. ക്യാരക്റ്ററിസ്റ്റിക് എല്ലായ്പ്പോഴും ഒരു സംഖ്യയാണ്. പോസിറ്റീവ്, നെഗറ്റീവ് അല്ലെങ്കിൽ പൂജ്യം മാൻഡിസ്സ ഒരിക്കലും നെഗറ്റീവ് ആകില്ല എന്നാൽ 1 നേക്കാൾ എപ്പോഴും ചെറുതായിരിക്കും. log n ന്റെ ക്യാരക്റ്ററിസ്റ്റിക്കും മാൻഡിസയും നമുക്ക് കണ്ടെത്താമെങ്കിൽ, log n കിട്ടുന്നതിന് അതിനെ തമ്മിൽ കൂട്ടിയെടുക്കണം.

log n കിട്ടുന്നതിനുവേണ്ടി നമ്മൾ താഴെപ്പറയുന്നവ ചെയ്യുക.

1. n നെ പ്രാമാണിക രൂപത്തിൽ ചേർക്കുക.

   $n = m \times 10^p$, $1 \leq m < 10$

2. ഈ സമവാക്യത്തിൽ നിന്നും (10 ന്റെ ഘാതം) p അതായത് log n ന്റെ ക്യാരക്റ്ററിസ്റ്റിക്ക് വായിക്കുക.
3. പട്ടികയിൽനിന്നും log m കണ്ടെത്തുക. അതിനായി താഴെയുള്ള വിശദീകരണം നോക്കുക.
4. $\log n = p + \log m$ എന്ന് എഴുതുക.

n എന്ന സംഖ്യയുടെ ക്യാരക്റ്ററിസ്റ്റിക് p എന്നത് 2 എന്ന് സങ്കൽപ്പിക്കുക. അതായത് 2. മാൻഡിസ 0.4133. അങ്ങനെയെങ്കിൽ $\log n = 2 + 0.4133$ അതിനെ നമുക്ക് 2.4133 എന്നെഴുതാം. എന്നാൽ m എന്ന സംഖ്യയുടെ ക്യാരക്റ്ററിസ്റ്റിക് p –2 എന്നിരുന്നാൽ, അതിന്റെ മാൻഡിസ 0.4123. ആണെങ്കിൽ നമുക്ക് $\log m = -2 + .4123$ എന്ന് എഴുതാം. എന്നാൽ നമുക്കിതിനെ –2.4123 എന്നെഴുതാൻ കഴിയില്ല. (എന്തുകൊണ്ട്?) ഈ ആശയക്കുഴപ്പത്തെ തീർക്കാൻ നമ്മൾ ഇതിനെ $\bar{2}$ എന്ന് എഴുതും. അതിനാൽ നമുക്ക് $\log m = \bar{2}.4123$ എന്നെഴുതാം.

ഇനി നമുക്ക് ലോഗരിതം പട്ടികയുപയോഗിച്ച് എങ്ങനെ മാൻഡിസ കണ്ടെത്താമെന്ന് വിശദീകരിക്കാം. ഈ അപെൻഡിക്സിന്റെ അവസാനമായി ഒരു പട്ടിക ചേർത്തിട്ടുണ്ട്.

ഈ പട്ടികയിൽ ഓരോ നിരയും രണ്ടക്കസംഖ്യയാൽ തുടങ്ങുന്നതായി കാണാം. 10, 11, 12,... 97, 98, 99. ഓരോ കോളത്തിനും ഒരു ഒറ്റക്ക സംഖ്യാതലക്കെട്ടായിയുണ്ട്. 0, 1, 2, ...9. വലതുവശത്തായി, നമുക്ക് ശരാശരി വ്യത്യാസം എന്ന ഭാഗമുണ്ട്. അതിൽ 9 കോളങ്ങളുണ്ട്. 1, 2...9 തുടങ്ങിയ തലക്കെട്ടുകളുമായി.

നമ്മൾ ഇനി log (6.234) നെ കണ്ടെത്താൻ ശ്രമിച്ചാൽ, പട്ടികയിൽ 62 ൽ ആരംഭിക്കുന്ന നിരയിലേക്ക് നോക്കുക, നിരയിൽ കോളം സ്ഥാനം 3 എന്നത് 7945 എന്നാണ് ഇതിന്റെ അർഥം.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7803	7810	7817	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7935	7945	7954	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	6	6
..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..	..

$\log (6.230) = 0.7945$*

നമുക്കാവശ്യം $\log (6.234)$ എന്നതാണ്. ഇതിന്റെ ഉത്തരം 0.7945 ൽ അൽപ്പം കൂടുതലാണ്. അത് എത്ര കണ്ട് കൂടുതലായിരിക്കും? അതിനായി മീൻ വ്യതിയാനത്തിലേക്ക് നോക്കുക. നാലാമത്തെ അക്കം 4 ആകയാൽ കോളം സ്ഥാനം 4 നോക്കുക. ഇതിൽ നിരയിൽ 62 ന് നേരെയുള്ള മീൻ വ്യതിയാനസംഖ്യ 3 എന്ന് കാണാൻ കഴിയും. അതിനാൽ 3 എന്നത് 7945 യോട് കൂട്ടുക നമുക്ക് 7948 ലഭിക്കുന്നു.

അതിനാൽ $\log (6.234) = 0.7948$ എന്ന് ലഭിക്കും.

മറ്റൊരുദാഹരണം പരിഗണിച്ചാൽ, $\log (8.127)$ എത്രയെന്ന് കണ്ടെത്തുന്നതിന്, കോളം നമ്പർ 2 ൽ നിര 81 ലേക്ക് നോക്കിയാൽ, 9096 എന്ന് കാണാം. ഇതേ നിരയിൽ മീൻവ്യതിയാനം കോളം 7 ന് നേരെ, 4 ആണ് വരുന്നത് എന്ന് കാണാം. അതിനാൽ 9096 നോടൊപ്പം 4 കൂട്ടിയാൽ 9100 ലഭിക്കും.

അതിനാൽ $\log (8.127) = 0.9100$.

log *N* തന്നിരുന്നാൽ *N* കണ്ടെത്തുന്നത്

പോസിറ്റീവ് സംഖ്യയായ n തന്നിരുന്നാൽ log n കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് എങ്ങനെ എന്ന് നാം ചർച്ച ചെയ്തു. ഇനി നമ്മൾ തിരിച്ച് log n തന്നിരുന്നാൽ n കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് എങ്ങനെയെന്ന് നോക്കാം. log n എന്നത് t ആണെങ്കിൽ, ചിലപ്പോൾ പറയും n = ആന്റിലോഗ് t എന്ന്. അതിനാൽ നമ്മുടെ ലക്ഷ്യം എന്നത് t എന്നതിന്റെ ആന്റിലോഗരിതം കണ്ടെത്തുക എന്നതാണ്. അതിനായി നിർമിക്കപ്പെട്ട ആന്റിലോഗരിതപട്ടിക നമുക്ക് ഉപയോഗിക്കാം.

$\log n = 2.5372$ ആണെങ്കിൽ.

n കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിന്, ആദ്യം log n ന്റെ മാന്റിസാ കണ്ടെത്തുക. ഇതിൽ മാന്റിസ .5372 എന്നാണ്. (ഇത് +ve ആണെന്ന് ഉറപ്പുവരുത്തുക). ഇനി ആന്റിലോഗരിതപട്ടികയിൽനിന്ന് ഈ സംഖ്യയുടെ ആന്റിലോഗരിതം കണ്ടെത്തുക. ലോഗരിതം പട്ടികയിലേതുപോലെ. ആന്റിലോഗരിതപട്ടികയിൽ കോളം നമ്പർ 7 എന്നത് 0.53 എന്ന നിരയിൽ 3443 എന്ന് സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. മീൻ ഡിഫ്രൻസ് എന്നത് അവസാന 2 എന്ന അക്കത്തിന് 2 എന്നാണ് കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്. അതിനാൽ പട്ടിക പ്രകാരം 3445 എന്നാണ്.

ആന്റിലോഗ് (.5372) = 3.445

$\log n = 2.5372$, അതിനാൽ log n ന്റെ കാരക്ടറിസ്റ്റിക് 2 ആണ്. അതിനാൽ 'n' ന്റെ അടിസ്ഥാനരൂപം എന്നത്

$n = 3.445 \times 10^2$

അല്ലെങ്കിൽ $n = 344.5$

ഉദാഹരണം 1:

$\log x = 1.0712$, x കണ്ടെത്തുക.

ഉത്തരം : 0712 എന്ന സംഖ്യക്ക് തുല്യമായ സംഖ്യ 1179 എന്ന് നമ്മൾ കണ്ടെത്തി. $\log x$ ന്റെ ക്യാരക്ടറിക് പാർട്ട് 1, ആകയാൽ,

$x = 1.179 \times 10^1$

$= 11.79$

ഉദാഹരണം 2:

$\log_{10} x = \bar{2}.1352$, x കണ്ടെത്തുക.

Solution: 1352 ന് പൂരകമായ സംഖ്യ 1366 ആണ് എന്ന് ആന്റിലോഗരിത പട്ടികയിൽനിന്ന് നാം കണ്ടെത്തി. അതിനാൽ കാരക്ടറിക് $\bar{2}$ അതായത്, 2, അതുകൊണ്ട്

$x = 1.366 \times 10^{-2} = 0.01366$

സംഖ്യാതലകണക്കു കൂട്ടലിൽ ലോഗരിതത്തിന്റെ ഉപയോഗം

ഉദാഹരണം 1:

കണ്ടെത്തുക. 6.3×1.29

ഉത്തരം: $x = 6.3 \times 1.29$

$\log_{10} x = \log (6.3 \times 1.29) = \log 6.3 + \log 1.29$

അതിനാൽ

$\log 6.3 = 0.7993$

$\log 1.29 = 0.1106$

$\therefore \log_{10} x = 0.9099$.

* *നിങ്ങൾ ശ്രദ്ധിച്ചിട്ടുണ്ടാകും. പട്ടികയിൽ തന്നിട്ടുള്ള അക്കങ്ങൾ യഥാർഥവിലകളല്ലായെന്ന്. ഇവ ഏകദേശവിലകളാണ്. ഇതിൽ നമ്മൾ അവസാന വിലകളുടെ ഒരു തുക നൽകിയിരിക്കുന്നു. സംഖ്യകളുടെ ആന്റിലോഗരിതത്തിനും ഇതേ രീതി തന്നെയാണ് പിന്തുടരുന്നത്.*

ആന്റിലോഗരിതം എടുക്കുക.

$x = 8.127$

ഉദാഹരണം 2:

കണ്ടെത്തുക $\dfrac{(1.23)^{1.5}}{11.2 \times 23.5}$

ഉത്തരം: Let $x = \dfrac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$

അതിനാൽ $\log x = \log \dfrac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$

$= \dfrac{3}{2} \log 1.23 \quad \log (11.2 \times 23.5)$

$= \dfrac{3}{2} \log 1.23 - \log 11.2 - \log 23.5$

ആയതിനാൽ,

$\log 1.23 = 0.0899$

$\dfrac{3}{2} \log 1.23 = 0.13485$

$\log 11.2 = 1.0492$

$\log 23.5 = 1.3711$

$\log x = 0.13485 \quad 1.0492 \quad 1.3711$

$= \bar{3}.71455$

$\therefore x = 0.005183$

ഉദാഹരണം 3:

കണ്ടെത്തുക $\sqrt{\dfrac{(71.24)^5 \quad \sqrt{56}}{(2.3)^7 \quad \sqrt{21}}}$

ഉത്തരം: Let $x = \sqrt{\dfrac{(71.24)^5 \quad \sqrt{56}}{(2.3)^7 \quad \sqrt{21}}}$

അതിനാൽ $\log x = \dfrac{1}{2} \log \left[\dfrac{(71.24)^5 \quad \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}\right]$

$= \dfrac{1}{2} [\log (71.24)^5 + \log \sqrt{56} - \log (2.3)^7 - \log \sqrt{21}]$

$= \dfrac{5}{2} \log 71.24 + \dfrac{1}{4} \log 56 \quad \dfrac{7}{2} \log 2.3 \quad \dfrac{1}{4} \log 21$

ഇനി ലോഗരിത പട്ടിക ഉപയോഗിച്ചാൽ

$\log 71.24 = 1.8527$

$\log 56 = 1.7482$

$\log 2.3 = 0.3617$

$\log 21 = 1.3222$

$\therefore \log x = \dfrac{5}{2} \log (1.8527) + \dfrac{1}{4} (1.7482) \quad \dfrac{7}{2} (0.3617) \quad \dfrac{1}{4} (1.3222)$

$= 3.4723$

$\therefore x = 2967$

ലോഗരിതം

പട്ടിക 1

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170						5	9	13	17	21	26	30	34	38
						0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569						4	8	12	16	20	23	27	31	35
						0607	0645	0682	0719	0755	4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0809	0934						3	7	11	14	18	21	25	28	32
						0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	20	24	27	31
13	1139	1173	1206	1239	1271						3	6	10	13	16	19	23	26	29
						1303	1335	1367	1399	1430	3	7	10	13	16	19	22	25	29
14	1461	1492	1523	1553	1584						3	6	9	12	15	19	22	25	28
						1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1817	1875						3	6	9	11	14	17	20	23	26
						1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148						3	6	8	11	14	16	19	22	24
						2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	10	13	16	18	21	23
17	2304	2330	2355	2380	2405						3	5	8	10	13	15	18	20	23
						2430	2455	2480	2504	2529	3	5	8	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648						2	5	7	9	12	14	17	19	21
						2672	2695	2718	2742	2765	2	4	7	9	11	14	16	18	21
19	2788	2810	2833	2856	2878						2	4	7	9	11	13	16	18	20
						2900	2923	2945	2967	2080	2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5011	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6471	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8

ലോഗരിതം

പട്ടിക I (തുടരുന്നു)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

ആന്റിലോഗരിതം

പട്ടിക II

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	3	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	3	4	5	6	6

ആന്റിലോഗരിതം

പട്ടിക II (തുടരുന്നു)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3190	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3890	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4205	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4305	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4408	4508	4510	4520	4530	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

ചില പരിശീലന ചോദ്യങ്ങളുടെ ഉത്തരങ്ങൾ

യൂണിറ്റ് 1

1.11 106.57 u

1.13 143.1 pm

1.15 8.97 g cm^{-3}

1.16 Ni^{2+} = 96% , Ni^{3+} = 4%

1.24 (i) 354 pm (ii) 2.26×10^{22} യൂണിറ്റ് സെൽ

1.25 6.02×10^{18} കാറ്റയോൺ അഭാവങ്ങൾ mol^{-1}

യൂണിറ്റ് 2

2.4 16.23 M

2.5 0.617 m, 0.01 , 0.99, 0.67

2.6 157.8 mL

2.7 33.5%

2.8 17.95 m and 9.10 M

2.9 1.5×10^{-3}%, 1.25×10^{-4} m

2.15 40.907 g mol^{-1}

2.16 73.58 kPa

2.17 12.08 kPa

2.18 10g

2.19 23 g mol^{-1}, 3.53 kPa

2.20 269.07 K

2.21 A = 25.58 u , B = 42.64 u

2.22 0.061 M

2.24 KCl, CH_3OH, CH_3CN, സൈക്ലോഹെക്സേൻ

2.25 ടൊളുവിൻ, ക്ലോറോഫോം, ഫിനോൾ, പെന്റനോൾ, ഫോമിക്കാസിഡ്, എഥിലിൻ, ഗ്ലൈക്കോൾ

2.26 5m

2.27 2.45×10^{-8} M

2.28 1.424%

2.29 3.2 g of water

2.30 4.575 g

2.32 0.65^0

2.33 i = 1.0753, $K_a = 3.07\times10^{-3}$

2.34 17.44 mm Hg

2.35 178×10^{-5}

2.36 280.7 torr, 32 torr

2.38 0.6 and 0.4

2.39 $x(O_2)\ 4.6\times10^{-5}$, $x(N_2)\ 9.22\times10^{-5}$

2.40 0.03 mol of $CaCl_2$

2.41 5.27×10^{-3} atm.

യൂണിറ്റ് 3

3.4 (i) $E^{\ominus} = 0.34V$, $\Delta_r G^{\ominus} = -196.86\ kJ\ mol^{-1}$, $K = 3.124\times10^{34}$
(ii) $E^{\ominus} = 0.03V$, $\Delta_r G^{\ominus} = -2.895\ kJ\ mol^{-1}$, $K = 3.2$

3.5 (i) 2.68 V, (ii) 0.53 V, (iii) 0.08 V, (iv) –1.298 V

3.6 1.56 V

3.8 124.0 S cm^2 mol^{-1}

3.9 0.219 cm^{-1}

3.11 1.85×10^{-5}

3.12 3F, 2F, 5F

3.13 1F, 4.44F

3.14 2F, 1F

3.15 1.8258g

3.16 14.40 min, കോപ്പർ 0.427g, Zinc 0.437 g

യൂണിറ്റ് 4

4.2 (i) 8.0×10^{-9} mol L^{-1} s^{-1}; 3.89×10^{-9} mol L^{-1} s^{-1}

4.4 $bar^{-1/2} s^{-1}$

4.6 (i) 4 മടങ്ങ് (ii) ¼ മടങ്ങ്

4.8 (i) 4.67×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$ (ii) 1.98×10^{-2} s^{-1}

4.9 (i) rate = $k[A][B]^2$ (ii) 9 മടങ്ങ്

4.10 A യുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഓർഡർ 1.5 ഉം B യുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഓർഡർ പൂജ്യവുമായിരിക്കും.

4.11 നിരക്ക് നിയമം = $k[A][B]^2$; നിരക്ക് സ്ഥിരാങ്കം = 6.0 $M^{-2}min^{-1}$

4.13 (i) 3.47×10^{-3} സെക്കൻഡ് (ii) 0.35 മിനിട്ട് (iii) 0.173 വർഷം

4.14 1845 വർഷങ്ങൾ

4.16 4.6×10^{-2} s

4.17 0.7814 μg and 0.227 μg.

4.19 77.7 മിനിട്ടുകൾ

4.20 2.20×10^{-3} s^{-1}

4.21 2.23×10^{-3} s^{-1}, 7.8×10^{-4} atm s^{-1}

4.23 3.9×10^{12} s^{-1}

4.24 0.135 M

4.25 0.158 M

4.26 232.79 kJ mol^{-1}

4.27 239.339 kJ mol^{-1}

4.28 24°C

4.29 E_a = 76.750 kJ mol^{-1}, $k = 0.9965 \times 10^{-2}$ s^{-1}

4.30 52.8 kJ mol^{-1}

യൂണിറ്റ് 6

6.1 സിങ്ക് വളരെ ഉയർന്ന പ്രവർത്തനക്ഷമതയുള്ള ലോഹമാകയാൽ $ZnSO_4$ ലായനിയിൽ നിന്നും അതിനെ നീക്കം ചെയ്യാൻ കഴിയില്ല.

6.2 ഒരു ഘടകത്തിനെ കോംപ്ലക്സേഷനിലൂടെ പതയുണ്ടാകുന്നതിൽ നിന്നും തടയുന്നു.

6.3 മിക്കവാറും എല്ലാ സൾഫൈഡുകളുടെയും രൂപീകരണ ഗിബ്സ് ഊർജ്ജം എന്നത് CS_2 വിനേക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കും. യഥാർത്ഥത്തിൽ CS_2 എന്നത് ഒരു താപാവശോഷക സംയുക്തമാണ്. അതിനാൽ സാധാരണരീതിയിൽ സൾഫൈഡ് അയിരുകളെ നിരോക്സീകരണത്തിന് മുമ്പ് ഓക്സൈഡുകളാക്കി മാറ്റാൻ റോസ്റ്റിങ്ങിന് വിധേയമാക്കുന്നു

6.5 CO

6.6 കോപ്പറിനേക്കാൾ പ്രവർത്തനക്ഷമത കുറവായതിനാൽ സെലിനിയം, ടെല്ലൂറിയം, സിൽവർ, ഗോൾഡ് എന്നീ ലോഹങ്ങൾ ആനോഡ് .... കാണപ്പെടുന്നു.

6.9 മാറ്റിലടങ്ങിയിരിക്കുന്ന Fe_2O_3 യെ സിലിക്ക $FeSiO_3$ ആയി നീക്കം ചെയ്യുന്നു.

6.15 പിഗ് അയണിനെ ഉപയോഗശൂന്യമായ അയണും കോക്കുമായി ചേർത്ത് ഉരുക്കിയാണ് കാസ്റ്റ് അയൺ നിർമ്മിക്കുന്നത്. ഇതിന് പിഗ് അയണിനെക്കാൾ (~ 4%C) കുറഞ്ഞ അളവിൽ മാത്രമേ കാർബൺ അടങ്ങുന്നുള്ളൂ (~ 3%).

6.17 ക്ഷാര അപദ്രവ്യങ്ങളെ നീക്കം ചെയ്യുന്നതിന്, ഉദാ. Fe_2O_3

6.18 മിശ്രിതത്തിന്റെ ദ്രവണാങ്കം കുറയ്ക്കുന്നതിന്.

6.20 ഇക്കാര്യത്തിൽ CO നെ നിരോക്സീകാരിയായി ഉപയോഗിക്കുകയാണെങ്കിൽ, നിരോക്സീകരണത്തിന് വളരെ ഉയർന്ന താപനില ആവശ്യമായി വരുന്നു

6.21 Yes. $2Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3 \quad \Delta_r G^\ominus = -827$ kJ mol^{-1}

$$2Cr + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cr_2O_3 \quad \Delta_r G^\ominus = -540 \text{ kJ mol}^{-1}$$

അതിനാൽ $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr \quad -827 - (-540) = -287$ kJ mol^{-1}

6.22 കാർബൺ ഒരു മികച്ച നിരോക്സീകാരിയാണ്.

6.25 വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണത്തിനിടയിൽ ആനോഡായ ഗ്രാഫൈറ്റ് കത്തി CO ഉം CO_2 ഉം ആയി മാറുന്നു.

6.28 1600K ന് മുകളിൽ Al ന് MgO നെ നിരോക്സീകരിക്കാൻ കഴിയും.

യൂണിറ്റ് 7

7.10 നൈട്രജന് സഹസംയോജകത നാലിന് മുകളിലേക്ക് വർധിപ്പിക്കാൻ കഴിയില്ല.

7.20 ഫ്രിയോൺസ്

7.22 ഇത് മഴവെള്ളത്തിൽ ലയിച്ച് അമ്ലമഴയുണ്ടാക്കുന്നു.

7.23 ഇലക്ട്രോണുകളെ സ്വീകരിക്കാനുള്ള കഴിവുള്ളതിനാൽ ഹാലൊജനുകൾ ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരികളാണ്.

7.24 ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയും ചെറിയ അറ്റോമിക വലിപ്പവും ഉള്ളതിനാൽ ഉയർന്ന ഓക്സോ ആസിഡിന്റെ കേന്ദ്ര ആറ്റമായി വർത്തിക്കാൻ കഴിയില്ല.

7.25 ക്ലോറിനേക്കാൾ ചെറിയ അറ്റോമിക വലിപ്പമാണ് നൈട്രജനുള്ളത്. ആകയാൽ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയുന്നു.

7.30 O_2PtF_6 ന്റെ സംശ്ലേഷണം ബാർട്ട്ലെറ്റിന് $XePtF_6$ നിർമിക്കാൻ പ്രേരണയായി. ഇതിൽ ഓക്സിജനും സിനോണിനും ഏകദേശം ഒരേ അയണീകരണ എൻഥാൽപിയാണ്

7.31 (i) +3 (ii) +3 (iii) -3 (iv) +5 (v) +5

7.34 ClF. Yes.

7.36 (i) $I_2 < F_2 < Br_2 < Cl_2$

(ii) $HF < HCl < HBr < HI$

(iii) $BiH_3 \leq SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3$

7.37 (ii) NeF_2

7.38 (i) XeF_4

(ii) XeF_2

(iii) XeO_3

യൂണിറ്റ് 8

8.2 Mn^{2+} ന് $3d^5$ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം ആകയാൽ, അതിന് അധികസ്ഥിരതയുണ്ട്.

8.5 സ്ഥിരതയുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളായ:

$3d^3$ (Vanadium): (+2). +3. +4, and +5

$3d^5$ (Chromium): +3. +4, +6

$3d^5$ (Manganese): +2. +4. +6, +7

$3d^8$ (Nickel): +2, +3 (കോംപ്ലക്സുകളിൽ)

നിമ്നോർജനിലയിൽ $3d^4$ ന് d^4 വിന്യാസം ഉണ്ടാകില്ല.

8.6 വനഡേറ്റ് VO_3, ക്രോമേറ്റ് CrO_4^2 , പെർമാംഗനേറ്റ് MnO_4

8.10 +3 എന്നത് ലാന്ഥനൈഡുകളെ പൊതുവായ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയാണ്

ചില ലാന്ഥനൈഡുകൾ +3. +2, +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നു.

8.13 സംക്രമണ മൂലകങ്ങളിൽ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +1 ൽ നിന്നും ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലേക്ക് ഒന്നുകൊണ്ട് വ്യതിയാനം വന്നുകൊണ്ടിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് മാംഗനീസിന്റെ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ +2. +3, +4, +5, +6, +7 എന്നിങ്ങനെ വ്യതിയാനപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ സംക്രമണമൂലകങ്ങൾ അല്ലാത്തവയിൽ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള വ്യതിയാനം രണ്ടും രണ്ടാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് +2. +4 അഥവാ +3, +5 അഥവാ +4. +6 എന്നിങ്ങനെയാണ്.

8.18 Sc^{3+} ഒഴികെയുള്ളവയുടെ ജലീയ ലായനികളെല്ലാം നിറമുള്ളവയാണ് കാരണം അവയുടെ $3d$ ഓർബിറ്റലുകൾ പൂർണ പൂരണം നടത്താത്തവയാകയാൽ d-d ഇലക്ട്രോൺ സ്ഥാനാന്തരണത്തിന് കാരണമാവുന്നു

8.21 (i) Cr^{2+} നിരോക്സീകരണ സ്വഭാവമുള്ളതാണ് ഇതിനു കാരണം d^1 ൽ നിന്നും d^3 ലേക്കുള്ള വ്യതിയാനം കൂടുതൽ സ്ഥിരത നൽകുന്നു.

(t_{2g}^3) Mn(III) ൽ നിന്നും Mn(II) ലേക്കുള്ള വ്യതിയാനം, $3d^4$ ൽ നിന്നും $3d^5$ ഉയർന്ന സ്ഥിരതയുള്ള ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണ്.

(ii) ഉയർന്ന CFSE, മൂല്യം, ഇത് 3 ാം അയണീകരണ ഊർജത്തെക്കാൾ കൂടുതലാണ്.

(iii) d^1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിൽ നിന്ന് ഇലക്ട്രോൺ നീക്കം ചെയ്യുന്നതിന് ആവശ്യമായ അയണീകരണ ഊർജത്തെക്കാൾ കൂടുതലാണ് ലാറ്റിസ് ഊർജം

8.23 കോപ്പർ, കാരണം +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ അധികസ്ഥിരതയുള്ള $3d^{10}$ വിന്യാസത്തിലാണ്.

8.24 ജോഡിയാകാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ $Mn^{3+} = 4$, $Cr^{3+} = 3$, $V^{3+} = 2$, $Ti^{3+} = 1$. കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ള Cr^{3+}

8.28 രണ്ടാം ഭാഗം 59, 95, 102.

8.30 ലോറൻസിയം, 103, +3

8.36 $Ti^{2+} = 2$, $V^{2+} = 3$, $Cr^{3+} = 3$, $Mn^{2+} = 5$, $Fe^{2+} = 6$, $Fe^{3+} = 5$, $CO^{2+} = 7$, $Ni^{2+} = 8$, $Cu^{2+} = 9$

8.38 $M\sqrt{n(n+2)} = 2.2$, $n \approx 1$, d^2sp^3, CN^- ശക്തികൂടിയ ലിഗാൻഡ്

$= 5.3$, $n \approx 4$, sp^3d^2, H_2O ശക്തികുറഞ്ഞ ലിഗാൻഡ്

$= 5.9$, $n \approx 5$, sp^3, Cl^- ശക്തികുറഞ്ഞ ലിഗാൻഡ്

യൂണിറ്റ് 9

9.5 (i) +3 (ii) +3 (iii) +2 (iv) +3 (v) +3

9.6 (i) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (ii) $K_2[PdCl_4]$ (iii) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (iv) $K_2[Ni(CN)_4]$
(v) $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$ (vi) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (vii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ (viii) $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$
(ix) $[CuBr_4]^{2-}$ (x) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$

9.9 (i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ സമാവയവങ്ങൾ ഇല്ല

(ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]^-$ (രണ്ട് *fac*- and *mer*-സമാവയവങ്ങൾ)

9.12 മൂന്ന് (രണ്ടും *cis* .... *trans*)

9.13 $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ എന്ന നിലയിലാണ് ജലീയ $CuSO_4$ ലായനി നിലനിൽക്കുന്നത്. $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ എന്ന അയോണാണ് ഇതിന്റെ നീലനിറത്തിന് കാരണം.

(i) KF ചേർത്തു കൊടുക്കുമ്പോൾ ശക്തികുറഞ്ഞ H_2O ലിഗാൻഡുകളെ നീക്കം ചെയ്ത് $[CuF_4]^{2-}$ അയോണുകൾ ഉണ്ടാവുകയും അത് പച്ചനിറത്തിൽ അവക്ഷിപ്തപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4F^- \rightarrow [CuF_4]^{2-} + 2H_2O$$

(ii) KCl നെ ചേർത്തുകൊടുക്കുമ്പോൾ, H_2O ലിഗാൻഡുകളെ നീക്കം ചെയ്ത് $[CuCl_4]^{2-}$ അയോൺ ലഭിക്കുകയും നിറം തിളക്കമുള്ള നീലനിറത്തിലേക്ക് മാറുകയും ചെയ്യുന്നു

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [CuCl_4]^{2-} + 4H_2O$$

9.14 $$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-} + 4H_2O$$

CN^- ശക്തിയേറിയ ലിഗാൻഡായതിനാൽ, ഇത് വളരെ സ്ഥിരതയുള്ള Cu^{2+} കോംപ്ലക്സുകൾ നൽകുന്നു. അതിനാൽ H_2S വാതകം കടത്തിവിടുമ്പോൾ, സ്വതന്ത്ര Cu^{2+} അയോണുകൾ ലഭ്യമല്ലാത്തതിനാൽ CuS ഉണ്ടാകുന്നില്ല.

9.23 (i) OS = +3, CN = 6, d-ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോൺ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത് $t_{2g}^6 e_g^0$.

(ii) OS = +3, CN = 6, d^3 (t_{2g}^3).

(iii) OS = +2, CN = 4, d^7 ($t_{2g}^5 e_g^2$).

(iv) OS = +2, CN = 6, d^5 ($t_{2g}^3 e_g^2$).

9.28 (iii)

9.29 (ii)

9.30 (iii)

9.31 (iii)

9.32 (i) സ്പെക്ട്രോ കെമിക്കൽ ശ്രേണിയിൽ ലിഗാൻഡിന്റെ ക്രമം

$H_2O < NH_3 < NO_2^-$

അതിനാൽ വികസിക്കുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ ഊർജക്രമം.

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} < [Ni(NH_3)_6]^{2+} < [Ni(NO_2)_6]^{4-}$

ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ വേവ് ലെങ്ത് ($E = hc/\lambda$) വിപരീത ക്രമത്തിലായിരിക്കും.

കുറിപ്പുകൾ

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....

....