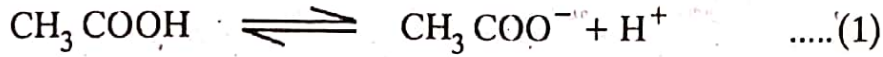


பண்பறி பகுப்பாய்வின் தத்துவங்கள் (PRINCIPLES OF QUALITATIVE ANALYSIS)

பிரிகை மாறிலி (Dissociation Constant)

வீரியம் குறைந்த அமிலமோ (HA) அல்லது காரமோ (BOH) பிரிகை அடையும் வினை, ஒரு மீள் வினையாகும். ஏனெனில், இவற்றின் நீர்க்கரைசல்களில் அயனியாகாத மூலக்கூறுகள், அயனிகள் இவற்றின் இடையே சமநிலை திகழ்கின்றது. இவற்றின் அயனியாகும் திறனும் குறைவு. இச்சமநிலைக்கு நிறைதாக்கு விதியைப் பயன்படுத்தலாம். முதலில் நாம் வீரியம் குறைந்த பலவகை அமிலங்களையும், பின்னர் காரங்களையும் படிப்போம்.

அசிட்டிக் அமிலம் பின்வருமாறு பிரிகை அடைகிறது.

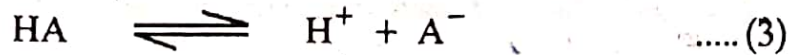


இச்சமநிலைக்கு நிறைதாக்கு விதியைப் பயன்படுத்தி, சமநிலை மாறிலி, K_a யை பின்வருமாறு எழுதலாம் —

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots(2)$$

298 K வெப்பநிலையில் K_a ன் மதிப்பு 1.76×10^{-5} ஆகும். K_a என்பது அமிலப் பிரிகை மாறிலி ஆகும்.

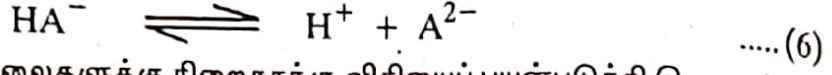
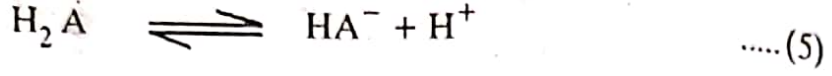
அமிலங்களை, ஒரு காரத்துவ அமிலம், இரு காரத்துவ அமிலம், மூன்று காரத்துவ அமிலம் என வகைப்படுத்தலாம். ஒரு காரத்துவ அமிலத்தில் நீக்கத்தக்க, அயனியாக்கவல்ல ஹைட்ரஜன் ஒன்று மட்டும் இருக்கும் (எ.கா, CH_3COOH , HCN , HCl , HNO_3) இரு காரத்துவ அமிலத்தில் இரண்டு இருக்கும் (H_2SO_4 , H_2S , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ஒரு காரத்துவ அமிலத்தை பொதுவாக HA என எடுத்துக்கொண்டு அதன் சமநிலை மற்றும் பிரிகை மாறிலி முதலியவற்றை பின்வருமாறு எழுதலாம் —



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots(4)$$

அமிலத்தின் வலிமை அதிகரிக்க அதிகரிக்க, பிரிகை அடைவதும் அதிகரிக்கும். இதனால் அமிலத்தின் சமநிலை மாறிலியாகிய, K_a மதிப்பும் அதிகரிக்கும்.

இரு காரத்துவ அமிலங்களில் (H_2A என்போம்) பிரிகையடைதல் இருபடிகளில் நிகழும். இதனால், இரு சமநிலை மாறிலிகள் (K_{a1} மற்றும் K_{a2}) சாத்தியம். பிரிகையடைவதை பின்வருமாறு எழுதலாம் —



இச்சமநிலைகளுக்கு நிறைதாக்கு விதியைப் பயன்படுத்தி இரு சமநிலை மாறிலிகளைப் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம் —

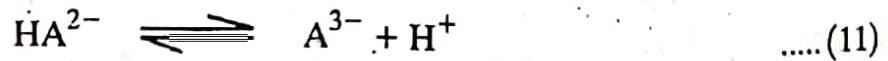
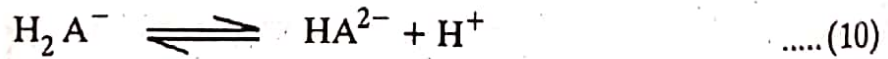
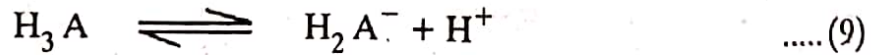
$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad \dots (7)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad \dots (8)$$

K_{a1} என்பது முதலாம் அமிலப் பிரிகை மாறிலி; K_{a2} என்பது இரண்டாம் பிரிகை மாறிலி எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. H_2S க்கு 298 K ல் இதன் மதிப்புகள் $K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$; $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-15}$. இவ்வாறே, பிற வீரியம் குறைந்த அமிலங்களும் மதிப்புகளைக் ($K_{a1} > K_{a2}$) கொண்டுள்ளன. அதாவது, அமிலத்தின் முதலாம் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு, எப்பொழுதும் இரண்டாம் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பைவிட அதிகமாகவே இருக்கும். இதற்கு பின்வருமாறு விளக்கம் தரலாம் —

இரண்டாவது பிரிகையடைதல் வினையில், எதிர்மின் சுமையுடைய HA^- அயனியிலிருந்து H^+ அயனியை நீக்க முயலுகிறோம். இது ஒரு கடினமான செயலாகும். எனவே, K_{a2} மதிப்பு குறைவாகும். முதலாம் பிரிகையடைதல் வினையில், H^+ அயனியை நடுநிலை மூலக்கூறு, H_2A லிருந்து பிரிக்க முயலுவதால், K_{a1} மதிப்பு அதிகமாகவுள்ளது.

மூன்று காரத்துவ அமிலத்திற்கான (H_3A) பிரிகையடைதல் வினைகள் —



இவற்றின் பிரிகை மாறிலிக்கான சமன்பாடுகள் —

$$K_{a1} = \frac{[H_2A^-][H^+]}{[H_3A]} \quad \dots (12)$$

$$K_{a2} = \frac{[HA^{2-}][H^+]}{[H_2A^-]} \quad \dots (13)$$

$$K_{a_3} = \frac{[A^{3-}][H^+]}{[HA^{2-}]} \quad \dots (14)$$

298 K -ல் ஆர்த்தோ பாஸ்பரிக் அமிலத்திற்கு (H_3PO_4) மதிப்புகள் -

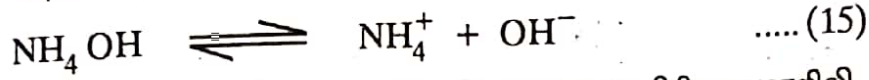
$$K_{a_1} = 7.52 \times 10^{-3}$$

$$K_{a_2} = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$K_{a_3} = 5 \times 10^{-13}$$

இங்கும், $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$ என்பது குறிக்கத்தக்கது.

இதேபோன்றே வீரியம் குறைந்த காரங்களையும் கருதலாம். சான்றாக, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு பிரிகை அடைவதை எடுத்துக்கொள்வோம்.

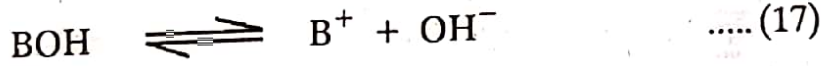


இதற்கான சமநிலை மாறிலி, K_b ஆகும். இதனை கார பிரிகை மாறிலி என்பர்.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad \dots (16)$$

298 K வெப்பநிலையில் K_b ன் மதிப்பு, 1.78×10^{-5} ஆகும்.

பொதுவாக வீரியம் குறைந்த காரத்தை BOH எனக் கொண்டால் அதன் பிரிகை வினை -



$$\text{இதன், } K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad \dots (18)$$

காரம், வீரியம் மிக்கதாக இருக்குமாயின், அதிக அளவு பிரிகையுறும், அப்போது அதன் K_b ன் மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும்.

pK குறிமான முறை (pK notation)

அமிலங்கள், காரங்கள் இவற்றின் பிரிகை மாறிலிகளை எளிதில் ஒப்பிட உதவும் வகையில், pK குறிமான முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$pK = -\log K = \log \frac{1}{K} \quad \dots (19)$$

$$\text{எனவே, } pK_a = -\log K_a \quad \dots (20)$$

$$pK_b = -\log K_b \quad \dots (21)$$

சான்றாக, அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு 1.8×10^{-5} ஆகும். இதன் pK_a மதிப்பு.

$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

$$= \log \frac{1}{1.8 \times 10^{-5}} = \log 5.555 \times 10^4$$

$$pK_a = 4.7447$$

K_a மற்றும் K_b க்குப் பதிலாக பெரும்பாலும் pK_a மற்றும் pK_b மதிப்புகளே பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அமிலத்தின் pK_a மதிப்பு குறையும்போது, வீரியத் தன்மை அதிகரிக்கிறது எனக் கருதுவோம்.

குறிப்பு : (i) பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு ஓர் அமிலம் அல்லது காரத்தின் பிரிகை வீதத்துடனும் (α) மற்றும் அதன் செறிவுடனும் (C) தொடர்பு கொண்டுள்ளது.

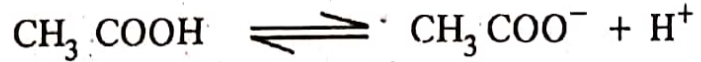
$$\text{அதாவது, } K_a = C\alpha^2$$

(ii) மேலும், பிரிகை வீதம் செறிவைப் பொருத்தது. எனவே, ஒரு அமிலத்தின் அல்லது காரத்தின் வலிமையைக் குறிப்பிட பிரிகை வீதத்தை எந்த சூழ்நிலையில் அளக்கப்பட்டது எனக் கொடுக்கப்பட வேண்டும்.

K_a மதிப்புகளிலிருந்து ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவைக் கணக்கிடல்

0.02 N செறிவுள்ள அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவை 298 K-ல் கணக்கிடுக. $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ஆகும்.

அசிட்டிக் அமிலம் பின்வருமாறு பிரிகை அடைகிறது..



| | | | |
|---------------|-----------------|-----------|-----------|
| ஆரம்ப செறிவு | 1 | 0 | 0 |
| சமநிலை செறிவு | $(1 - \alpha)C$ | $C\alpha$ | $C\alpha$ |

$$\text{இதன் பிரிகை மாறிலி, } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$= \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

வீரியம் குறைந்த அமிலத்தின் பிரிகை வீதம், α மிகவும் குறைந்த மதிப்பாக இருக்கும். எனவே, இதனை ஒன்றுடன் ஒப்பிட நீக்கத்தக்கதாக இருக்கும். அப்போது,

$$K_a = C\alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{K_a}{C}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$\text{ஆனால், } [H^+] = C\alpha = C \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{K_a C}$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.02}$$

$$= \sqrt{1.8 \times 2 \times 10^{-7}}$$

$$[H^+] = \sqrt{36 \times 10^{-8}} = 6 \times 10^{-4} \text{ மோல் / லிட்டர்}$$

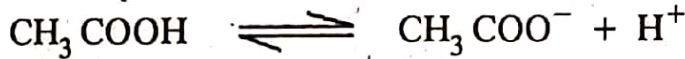
பொது அயனி விளைவு (Common Ion Effect)

வரையறை :

ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலம் அல்லது காரக் கரைசலுடன் பொது அயனியைத் தரவல்ல ஒரு மிகை அயனி மின்பகுளியைச் சேர்ப்பதால், வீரியம் குறைந்த அமிலம் அல்லது காரக் கரைசலின் அயனியாதல் வீதம் குறைக்கப்படும் விளைவை, பொது அயனி விளைவு என்கிறோம்.

விளக்கம்

- (i) அசிட்டிக் அமிலம் ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமாதலால், அது பின்வருமாறு பிரிகையடைந்திருக்கும்.



அசிட்டிக் அமிலத்தின் நீரிய கரைசலுடன் ஒரு வீரியம் மிகு அமிலத்தை (HCl) சேர்த்தால் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு அதிகரிக்கின்றது. எனவே, லீ சாட்லியர் விதிப்படி, ஓரளவு ஹைட்ரஜன் அயனிகள், அசிட்டேட் அயனியுடன் கூடி பிரிகையடையாத அசிட்டிக் அமிலமாக மாறுகின்றது. இத்தன் விளைவாக, அசிட்டிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியின் மதிப்பு மாறாதிருக்கின்றது. இவ்வாறே, சோடியம் அசிட்டேட் உப்பை அசிட்டிக் அமிலத்தின் நீரிய கரைசலுக்குச் சேர்க்க, நிகழ்கிறது. எனவே, ஒரு பொது அயனியைத் (ஹைட்ரஜன் அயனியையோ அல்லது அசிட்டேட் அயனியையோ) தரவல்ல ஒரு மிகை அயனி மின்பகுளியைக் அசிட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் சேர்ப்பதால், அசிட்டிக் அமிலத்தின் அயனியாதல் வீதம் குறைகின்றது.

- (ii) வீரியம் குறைந்த காரமாகிய அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பிரிகை வினையைக் கருதுவோம்.



என்ற சமநிலை நிலவுகின்றது. இச்சமநிலைக்கு நிறைதாக்கு விதியைப் பயன்படுத்தி.

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

$$K[AgCl] = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

K_{sp} என்பது ஒரு மாறிலியாகும். இதனை, கரைதிறன் பெருக்கம் என்கிறோம்.

வரையறை : மிகக் குறைந்த அளவே கரையும் ஓர் உப்பின் நிறைவுற்ற கரைசலில் உள்ள அயனிகளின் செறிவின் பெருக்கமே, கரைதிறன் பெருக்கம் எனப்படும்.

கரைதிறன் பெருக்கத்தின் பயன்கள்

1) கரைதிறன் பெருக்கம் பலதுறைகளிலும் பயன்படுகிறது. கரைதிறன் பெருக்கத்தின் அடிப்படைத் தத்துவத்தை கீழ்க்கண்டவாறு சுருக்கமாக கூறலாம்.

- ஒரு உப்பின் நிறைவுற்ற கரைசலில், அயனிப் பெருக்கம் (I.P), கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குச் (S.P) சமம்.
- கரைசலின் அயனிப் பெருக்கம் (I.P), கரைதிறன் பெருக்கத்தை (S.P) விட குறைவாக இருப்பின், கரைசல் நிறைவுறாது இருக்கும். எனவே, கரைசலில் அதிக அளவு உப்பு கரையத் தொடங்குகிறது.
- கரைசலின் அயனிப் பெருக்கம் (I.P), கரைதிறன் பெருக்கத்தை (S.P) விட அதிகமாக இருப்பின், கரைசலிலிருந்து உப்பு வீழ்படிவடையும்.

எனவே, (அ) I.P = S.P. எனில், நிறைவுற்ற கரைசல்.

(ஆ) I.P < S.P எனில், நிறைவுறா கரைசல். இன்னும் அதிகமாக உப்பு கரையும்.

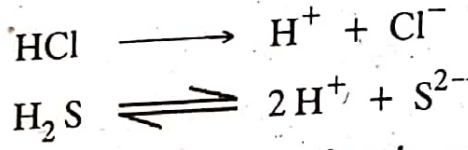
(இ) I.P > S.P எனில், உப்பு வீழ்படிவடையும்.

- 2) கரைதிறன் பெருக்கத்தின் அடிப்படையில் நீரில் மிகக் குறைந்த அளவே கரையவல்ல பல உப்புக்களின் கரைதிறனை எளிதில் கணக்கிடலாம்.
- 3) அளவறிப் பகுப்பாய்வில் : பேரியத்தை பேரியம் சல்பேட்டாக வீழ்படிவாக்கி நிர்ணயிக்கும் எடையறி பகுப்பாய்வில், பேரியம் குளோரைடு கரைசலுடன் அதிகப்படியான பொட்டாசியம் சல்பேட் கரைசல் சேர்க்கப்படுகின்றது. இம்முறையில் பேரியம், சல்பேட் ஆகிய இரு அயனிகளின் பெருக்கம், $BaSO_4$ கரைதிறன் பெருக்கத்தை விட அதிகமாக இருப்பதால், கரைசலிலுள்ள பேரியம் அயனிகள் முழுவதும் பேரியம் சல்பேட்டாக வீழ்படிவு அடையும். கரைசலில் உள்ள

அயனிகள் முற்றிலும் வீழ்படிவாக்க, நாம் சேர்க்கும் கரைசல் அதிகப்படியாகவே இருத்தல் வேண்டும்.

- 4) பண்பறி பகுப்பாய்வில் : பண்பறி பகுப்பாய்வில் உலோகங்களை இரண்டாம் தொகுதி உலோகங்கள் என்றும், நான்காம் தொகுதி உலோகங்கள் என்றும் கரைதிறன் பெருக்கத் தத்துவத்தின் அடிப்படையிலேயே பிரித்துள்ளோம்.

அ) இரண்டாம் தொகுதி உலோகங்கள் - காரீயம், பாதரசம் (II), தாமிரம் (II), காட்மியம் ஆகியவை. இந்த உலோகங்கள் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு வாயுவால் உலோக சல்பைடுகளாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமில முன்னிலையில் நிகழும் வினைகள் —



ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம், ஹைட்ரஜன் அயனிகளைத் தருகின்றது.

ஹைட்ரஜன் சல்பைடு மிகக் குறைந்த அளவு பிரிகை அடைந்து, ஹைட்ரஜன் அயனியையும், சல்பைடு அயனியையும் ஓரளவு அளிக்கின்றது. எனவே, அமில முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் மற்றும் சல்பைடு அயனிகளின் பெருக்கம், ஹைட்ரஜன் சல்பைடன் கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிட அதிகமாகின்றது. எனவே, பொது அயனி விளைவால், ஹைட்ரஜன் சல்பைடன் அயனியாதல் வீதம் குறைகின்றது. எனவே, அமிலக் கரைசலில் சல்பைடு அயனியின் செறிவு மிகக் குறைவாக இருக்கும். இரண்டாவது தொகுதி உலோக சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களின் மதிப்பு; நான்காவது தொகுதி உலோக சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களின் மதிப்பைவிட குறைவாக உள்ளது. இதனை பின்வரும் அட்டவணையிலிருந்து அறிந்து கொள்ளலாம்.

| இரண்டாம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகளின் K_{sp} | நான்காம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகளின் K_{sp} |
|---|--|
| பாதரச (II) சல்பைடு, 4.1×10^{-52} | கோபால்ட் சல்பைடு, 3×10^{-25} |
| காப்பர் (II) சல்பைடு, 8.5×10^{-36} | நிக்கல் சல்பைடு, 1.4×10^{-24} |
| காட்மியம் சல்பைடு, 3.6×10^{-28} | துத்தநாக சல்பைடு, 1.2×10^{-28} |
| காரீய சல்பைடு, 3.4×10^{-28} | மாங்கனீசு சல்பைடு, 1.4×10^{-18} |

அமில முன்னிலையில் சல்பைடு அயனிச் செறிவு மிகக் குறைவாக இருப்பதால், இரண்டாம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகள் மட்டுமே வீழ்படிவாகின்றன. நான்காம் தொகுதி உலோகங்கள், அமிலக் கரைசலில் உலோக சல்பைடுகளாக வீழ்படிவு ஆவதில்லை.

ஆ) நான்காம் தொகுதி உலோகங்களை (Co, Ni, Zn, Mn) அவற்றின் சல்பைடு வீழ்படிவாக மாற்ற, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடும், ஹைட்ரஜன் சல்பைடும் (IV தொகுதி கரணிகளாக) பயன்படுத்தப்படுகின்றன.



அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு பிரிகை அடைந்து தரும் ஹைட்ராக்சில் அயனி (OH^-), ஹைட்ரஜன் அயனி (H^+) யுடன் கூடி நீராக மாறி விடுகின்றது. இதனால், ஹைட்ரஜன் அயனியின் செறிவு மிகவும் குறைந்து விடுகின்றது. இக்குறைவை ஈடுகட்ட, ஹைட்ரஜன் சல்பைடு மூலக்கூறுகள் அதிகமாக பிரிகை அடைகின்றன. எனவே, கரைசலில் சல்பைடு அயனியின் செறிவு அதிகரிக்கின்றது. எனவே, அதிக கரைதிறன் பெருக்க மதிப்பை கொண்ட நான்காம் தொகுதி உலோக சல்பைடுகள் வீழ்படிவாக்கப் படுகின்றன.

இ) மூன்றாம் தொகுதி ஆய்விற்காக அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு, அம்மோனியம் குளோரைடு ஆகியவற்றைச் சேர்த்தவுடன் இரும்பு, குரோமியம், அலுமினியம், மாங்கனீசு ஆகிய உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளே வீழ்படிவாகின்றன. துத்தநாகம், நிக்கல், மக்னீசியம், கால்சியம், பேரியம் போன்ற உலோகங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படிவாவதில்லை. இதனை கரைதிறன் பெருக்கம் அடிப்படையில் பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு ஒரு வீரியம் குறைந்த காரம் ஆகும். எனவே, அதன் அயனியாதல் வீதம் மிகக் குறைவாக இருக்கும். அம்மோனியம் குளோரைடு உப்பைச் சேர்ப்பதால், பொது அயனி விளைவால் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடின் பிரிகை மேலும் குறைகின்றது. எனவே, கரைசலில் ஹைட்ராக்சில் அயனிச் செறிவு மிகக் குறைவாகவே இருக்கின்றது. மூன்றாம் தொகுதி உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கங்களின் மதிப்பு குறைவு. எனவே, இக்குறைந்த ஹைட்ராக்சில் அயனிச் செறிவு, மூன்றாம் தொகுதி உலோகங்களை ஹைட்ராக்சைடுகளாக வீழ்படிவாக்க போதுமானதாகும்.

மக்னீசியம், கால்சியம், துத்தநாகம், பேரியம் ஆகிய உலோக ஹைட்ராக்சைடுகள் அதிக கரைதிறன் மதிப்பு உடையவை. எனவே, இந்த உலோக ஹைட்ராக்சைடுகள், மூன்றாம் தொகுதியில் வீழ்படிவு ஆவதில்லை.

அரிதில் கரையும் உப்புகளின் கரைதிறன்

வெள்ளி குளோரைடு, காரீய குரோமேட், கால்சியம் ஆக்ஸலேட் போன்ற உப்புக்கள் நீரில் கரையாதவை எனக் கருதப்படுகின்றன. ஆனால், உண்மையில் இவ்வுப்புகளும் நீரில் கரைபவைகளே. ஆனால், இவற்றின் கரைதிறன் மிகக் குறைவாகும். எனவேதான், இவ்வுப்புகள் அரிதில் கரையும் உப்புகள் எனக் கருதப்படுகின்றன. இந்த உப்புக்களின் கரைசல் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதிலிருந்து, இவை அரிதில் கரைபவை என்பது தெளிவாகிறது.

கரைதிறனுக்கும், கரைதிறன் பெருக்கத்திற்குமுள்ள தொடர்பு

வெள்ளி குளோரைடு உப்பின் கரைதிறனை S மோல்/லிட்டர் என்போம். மேலும், கரைந்த உப்பு முழுமையாக சிதைந்துவிட்டதாகவும், அதில் கிடைத்த வெள்ளி மற்றும் குளோரைடு ஆகிய இரு அயனிகளின் செறிவுகளை, S மோல் லிட்டர்⁻¹ எனக் கொள்வோம். இதனை பின்வருமாறு எழுதலாம் -



ஆரம்ப செறிவு 1 0 0

சமநிலை செறிவு (1-S) S S

$$\text{சமநிலை மாறிலி, } K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = \frac{S \times S}{(1-S)}$$

$$\text{ஆனால், } K[\text{AgCl}] = K_{sp}$$

$$K_{sp} = S^2$$

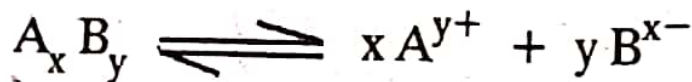
$$\therefore \text{ கரைதிறன், } S = \sqrt{K_{sp}} \text{ ஆகும்.}$$

மேலேயுள்ள தொடர்பை, 1:1 மின்பகுளியாக திகழும் அரிதில் கரையும் உப்புக்கள் (AgX , BaSO_4 , BaCrO_4 , PbSO_4 , PbCrO_4 , CaCO_3 , CaC_2O_4) கொண்டிருக்கும்.

ஆனால் 1:2 மின்பகுளியாகவோ (PbI_2 , CaF_2 , PbCl_2) அல்லது 2:1 மின்பகுளியாகவோ (Ag_2CrO_4 , Ag_2CO_3) திகழும் அரிதில் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறன் பின்வருமாறு அமையும்.

$$S = \sqrt[3]{K_{sp}} \text{ ஆகும்.}$$

பொதுவாக, அரிதில் கரையும் உப்பை, $A_x B_y$ எனக் கொள்வோம். அதன் பிரிகையுறும் வினையை பின்வருமாறு எழுதலாம்.



$$\therefore \text{ இவற்றின் கரைதிறன், } S = (x+y)\sqrt{K_{sp}} \text{ ஆகும்.}$$

கரைப்பான்கள் (SOLVENTS)

பிற சேர்மங்களை அதிக அளவில் கரையவைக்கும் சேர்மங்கட்கு கரைப்பான் என்று பெயர். நீர் ஒரு நல்ல கரைப்பானாகும். ஏனெனில், இதன் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (dielectric constant) மதிப்பு 78.5 ஆகும். எனவே, மின்கமையுள்ள அயனிகளுக்கு இடையிலுள்ள ஈர்ப்பு விசைகளைத் தகர்த்து, பலவித உப்புக்களையும், மின் பகுளிகளையும் மிகையாக கரையச் செய்கின்றது. மேலும், பல விரும்பத்தக்க பண்புநலன்களை நீர் பெற்றிருப்பதால், இதுவே பெருமளவில் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இருப்பினும், நீரல்லாத பிற சேர்மங்களையும் கரைப்பானாக செயல்படுத்தலாமா? என ஆராய்ந்தபோது, பல்வேறு சேர்மங்கள் கரைப்பானாக செயல்படுவது அறியப்பட்டன. (எ.கா) அம்மோனியா, ஹைட்ரஜன் ப்ளூரைடு, கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, பென்சீன், அசிட்டோ நைட்ரில், சல்பூரிக் அமிலம், அசிட்டிக் அமிலம், பிரிடின், ஹைட்ரசீன், ஹைட்ராக்சில் அமின், மெத்தில் ஆல்கஹால், எத்தில் ஆல்கஹால், சல்பர் டை ஆக்ஸைடு, டை நைட்ரஜன் டெட்ராக்ஸைடு, குளோரோபாம்.

கரைப்பான்களின் வகைகள்

பல பண்பு நலன்களின் அடிப்படையில் அறியப்பட்டுள்ள கரைப்பான்களை பலவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். இவை இங்கு விளக்கமாகத் தரப்பட்டுள்ளன.

புரோட்டான் பரிமாற்ற மற்றும் புரோட்டான் பரிமாற்றா (Protic and Aprotic) கரைப்பான்கள்

இந்த வகைப்பாட்டின் அடிப்படை, ஒரு கரைப்பான் புரோட்டானை வழங்குமா அல்லது ஏற்குமா அல்லது இவ்விரண்டு பண்புநலன்களும் இல்லையா என்பதேயாகும்.

புரோட்டானை வழங்கும் அல்லது ஏற்கும் பண்புடைய கரைப்பான்கள், நீர், அம்மோனியா, ஹைட்ரஜன் ப்ளூரைடு.

புரோட்டானை வழங்க இயலாத கரைப்பான்கள், கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, பென்சீன், அசிட்டோநைட்ரில், குளோரோபாம், சல்பர் டைஆக்ஸைடு, போரான் டிரைப்ளூரைடு.

புரோட்டான் கொண்ட கரைப்பான்களை மீண்டும் மூவகையாகப் பின்வருமாறு பிரிக்கலாம்.

- (i) அமில அல்லது புரோட்டான் வழங்கும் கரைப்பான்கள் (Protogenic or acidic solvents)

- (ii) கார அல்லது புரோட்டான் ஏற்கும் கரைப்பான்கள் (Protonic or basic solvents)
- (iii) ஈரியல்பு கரைப்பான்கள் (amphiprotic or amphoteric solvents)
இவை இங்கு விளக்கப்பட்டுள்ளன.

அமில கரைப்பான்கள் : இவையாவும் புரோட்டான்களை எளிதில் வழங்கும் தன்மையுடையவை.

(எ.கா) HF, HCl, HCN, HNO₃, H₂SO₄ போன்றவை.

கார கரைப்பான்கள் : இவையாவும் புரோட்டானை எளிதில் ஏற்கும் பண்புடையவை.

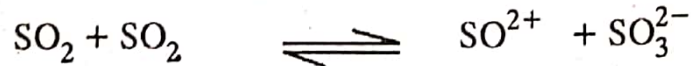
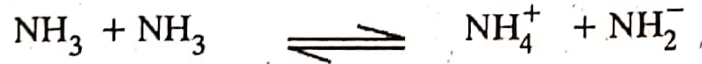
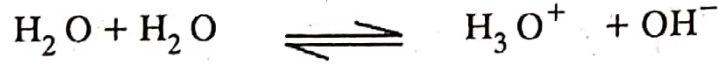
(எ.கா) அம்மோனியா, அமின்கள், ஹைட்ரஜன் போன்றவை.

ஈரியல்பு கரைப்பான்கள் : இதனுடன் வினைபுரியும் பொருளின் தன்மைக்கு ஏற்ப, இவை புரோட்டானை வழங்கும் அல்லது ஏற்கும். எனவே, அமிலமாகவும் காரமாகவும் செயல்படுவதால், ஈரியல்பு பண்புடையவை.

(எ.கா) நீர், ஆல்கஹால்.

அயனியாகும் மற்றும் அயனியாகாத கரைப்பான்கள்

அயனியாகும் கரைப்பான் மூலக்கூறுகளில், சுய அல்லது தன் அயனியாக்கம் (auto or self ionisation) நடைபெறும். சில எடுத்துக்காட்டுகள் —



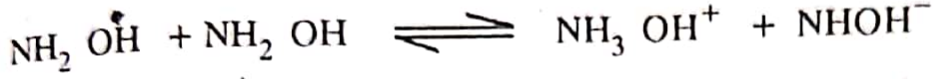
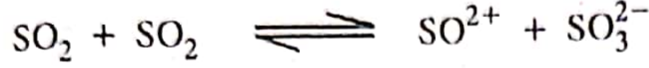
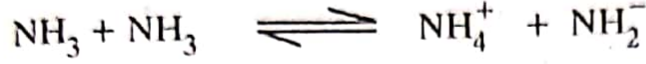
அயனியாகும் கரைப்பான்களின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி மதிப்பு அதிகம். இவற்றின் முனைவுறுதிறனும் அதிகம்.

மூலக்கூறுகளில் அயனியாக்கம் நடைபெற இயலாத கரைப்பான்களை அயனியாகாத கரைப்பான்கள் எனலாம். இவை குறைவான மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி மதிப்பையும், குறைவான முனைவுறு திறனையும் கொண்டிருக்கும்.

நீரிய மற்றும் நீரல்லாத கரைப்பான்கள்

நீர் மட்டுமே நீரிய கரைப்பான். இதைத் தவிர, ஏனைய கரைப்பான்கள் யாவும் நீரல்லாத கரைப்பான்களாகும். நீரில் நடைபெறும் சுய அயனியாக்கத்தைப் போலவே, நீரல்லாத கரைப்பான்களிலும் சுய அயனியாக்கம் நடைபெறுகிறது.





நீர்ம அம்மோனியா ஒரு கரைப்பானாக செயல்படுதல்

நீர்ம அம்மோனியாவை எளிதில், மலிவாக, தூய நிலையில் தயாரிக்க இயலும். உடலுக்கு அவ்வளவாக தீங்கு விளைவிப்பதில்லை. எளிதில் கையாளலாம். மேலும் பல விரும்பத்தகுந்த பண்புகளை நீர்ம அம்மோனியா கொண்டிருப்பதால், சிறந்த கரைப்பானாக தற்சமயம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. நீர்ம அம்மோனியாவின் பண்பு நலன்களை நீருடன் ஒப்பிட உதவும் வகையில் பின்வரும் அட்டவணை தரப்பட்டுள்ளது.

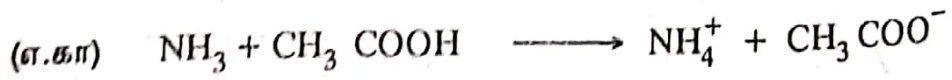
| எண் | பண்பு நலன்கள் | நீர் | நீர்ம அம்மோனியா |
|-----|-------------------------------|--|---|
| 1) | கொதி நிலை | 373 K | 240 K |
| 2) | உறை நிலை | 273 K | 195 K |
| 3) | அடர்த்தி | 1000 Kg m ⁻³ | 680 Kg m ⁻³ |
| 4) | உறை நிலை உள்ளூறை வெப்பம் | 6.0 kJ mol ⁻¹ | 5.65 kJ mol ⁻¹ |
| 5) | கொதி நிலை உள்ளூறை வெப்பம் | 40.65 kJ mol ⁻¹ | 23.34 kJ mol ⁻¹ |
| 6) | மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி | 78.5 | 22.0 |
| 7) | இருமுனை திருப்பு திறன் | 1.85 D | 1.47 D |
| 8) | பாகியல் குணகம் | 10.0 மில்லி பாய்ஸ் | 2.54 மில்லி பாய்ஸ் |
| 9) | ட்ரவுட்டன் மாறிலி | 109 JK ⁻¹ mol ⁻¹ | 101.2 JK ⁻¹ mol ⁻¹ |
| 10) | சுய கடத்துதிறன் | 5.5 × 10 ⁻⁸ mho cm ⁻¹ | 1 × 10 ⁻¹¹ mho cm ⁻¹ |

நீர்ம அம்மோனியா ஒரு நீர்லலாத கரைப்பானாகும். நீரைப்போலவே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் அம்மோனியா மூலக்கூறுகள் இணக்க மடைந்துள்ளன (Associated). இருப்பினும் அம்மோனியாவில் காணப்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளின் அளவு, நீரிலிருப்பதை விட குறைவாகும். இக்காரணத்தாலேயே, அம்மோனியாவிற்கு (நீரைக் காட்டிலும்) குறைவான கொதி நிலையும், உறை நிலையும் காணப்படுகின்றன.

பிற சேர்மங்களைக் கரையவைக்கும் கரைப்பானின் திறன், அதன் மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி மதிப்பைப் பொருத்ததாகும். அட்டவணையை கவனித்துப் பார்த்தால், நீருக்கு இம்மதிப்பு அதிகமாகவும் (78.5) அம்மோனியாவிற்கு குறைவாகவும் (22.0) இருப்பது தெரியவருகிறது. இருப்பினும் நீர்ம அம்மோனியா, நல்ல கரைப்பானாக திகழக்காரணமாக இருப்பது, அதன் குறைவான பாகியல் குணக மதிப்பே. இதனை பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

பொதுவாக அயனிச் சேர்மங்கள் நீரில் மிகையாகவும் திரவ அம்மோனியாவில் குறைவாகவும் கரையும். நீர் கரைசலும் மின்சாரத்தை நன்கு கடத்தும். ஆனால், சில உலோக ஹாலைடுகள், சயனைடுகள், நைட்ரைட்டுகள், தயோசயனைட்டுகள் நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைந்து கிடைக்கும் கரைசல் நன்கு மின்சாரத்தைக் கடத்துவதால் கிடைக்கும் மின் கடத்துதிறன் மதிப்பு, இவ்வுப்புகளின் நீர்க் கரைசலின் மதிப்பைவிட அதிகமெனவும் அறியப்பட்டுள்ளது. இதற்குக் காரணமாக அமைவது நீர்ம அம்மோனியாவின் குறைந்த பாகியல் குணக மதிப்பே ஆகும். நீர்ம அம்மோனியா குறைந்த பாகியல் குணக மதிப்பை கொண்டிருப்பதால், அதில் கரைந்துள்ள அயனிகள் வேகமாக நகர்ந்து அதிக அளவு மின்சாரத்தை எடுத்துச் செல்கின்றன. எனவே, மின் கடத்துதிறன் மதிப்பு அதிகமாக உள்ளது.

அம்மோனியாவில் பிணைப்பில் ஈடுபடாத ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான் (lone pair of electrons) இருப்பதால், எளிதில் புரோட்டானை ஏற்கிறது. அல்லது எலக்ட்ரான் நாடி வரும் பொருள்களுக்கு எலக்ட்ரான் ஜோடியை அளிக்கிறது. இப்பண்புகளால், நீரில் குறையளவு (Weak electrolyte) மின்பகுளிகளாக இருந்தவை, நீர்ம அம்மோனியாவில் மிகையளவு மின்பகுளியாக (Strong electrolyte) திகழ்கின்றன. நீரில் வீரியம் குறைந்த அமிலமாக இருந்தவை, (Weak acid) நீர்ம அம்மோனியாவில் வீரியம் மிகு அமிலமாகத் திகழ்கின்றன.



பெரும்பாலான கார உலோகங்கள் (Na, K) மற்றும் கார மண் உலோகங்கள் (Ca, Sr, Ba) நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைந்து ஆழ்ந்த நீல நிறமுடைய கரைசல்களைத் தருகின்றன. அறை வெப்பநிலையில் இக்கரைசல்கள் நிலையானவை. இவை மிகச் சிறந்த மின்பகுளிகளாக திகழ்ந்து, அதிக அளவு மின் கடத்துதிறன் மதிப்புகளைக் கொண்டுள்ளன. இம்மதிப்பு, தனித்த உலோகத்தின் மின்கடத்துதிறன் மதிப்பிற்கு ஒப்பானது. இதனை விளக்குவதற்கு, உலோகம் திரவ அம்மோனியாவில் அயனியாவதாகவும், உருவான அயனிகள் திரவ அம்மோனியாவால் குழப்பட்டு, மின்சாரத்தைக் கடத்துவதாகவும் கருதப்படுகிறது.





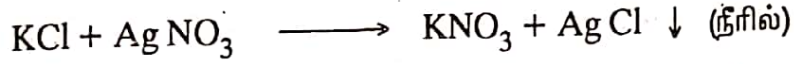
தனி எலக்ட்ரான் வெளியேறுவதே, கரைசலின் ஆழ்ந்த நீல நிறத்திற்கும், அதிக மின்கடத்துதிறன் மதிப்பிற்கும் காரணம் எனக் கருதலாம்.

நீரிலும், நீர்ம அம்மோனியாவிலும் ஒரேமாதிரியான வீழ்படிவாக்கல் வினை நடைபெறுகிறது. சான்றாக, காப்பர் (II) நைட்ரேட்டிலுள்ள Cu^{2+} அயனியை, H_2S வாயுவைச் செலுத்தி வீழ்படிவாக CuS யைப் பெறலாம்.

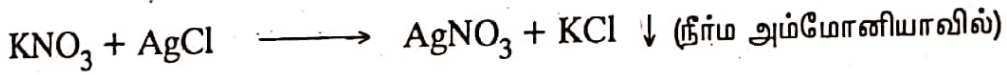


இருப்பினும் சில வீழ்படிவாக்கல் வினைகளில் வேறுபாடுகள் உள்ளன.

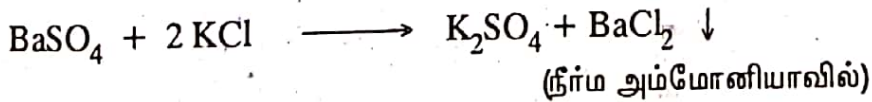
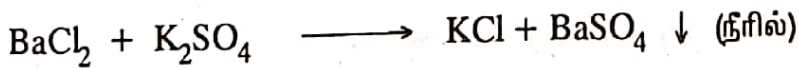
சான்றாக, பொட்டாசியம் குளோரைடு கரைசலை வெள்ளி நைட்ரேட்டின் நீர் கரைசலுக்குச் சேர்க்க வெள்ளி குளோரைடு, தயிர் போன்ற வெள்ளை நிற வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது.



இவ்வாறான வீழ்படிவாக்கல் வினை நீர்ம அம்மோனியாவில் நடைபெறுவதில்லை. ஏனெனில், $AgCl$ நீர்ம அம்மோனியாவில் நன்கு கரைகிறது. மாறாக, நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைந்துள்ள பொட்டாசியம் நைட்ரேட் கரைசலுக்கு வெள்ளி குளோரைடு கரைசலைச் சேர்க்க, பொட்டாசியம் குளோரைடு வீழ்படிவாக கிடைக்கிறது.



இவ்வாறே,



நீர்ம அம்மோனியாவில் அயோடின், பாஸ்பரஸ், கந்தகம் போன்றவைகளும் கரைகின்றன.

பல கரிமச் சேர்மங்கள், நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைகின்றன.

(எ.கா). ஆல்கஹால்கள், ஹாலஜன் சேர்மங்கள், கீட்டோன்கள், எஸ்ட்டர்கள், எளிய ஈதர்கள், பீனால் மற்றும் அதன் பெறுதிகள்.

எனவே, நீர்ம அம்மோனியா ஒரு சிறந்த நீர்ல்லாத கரைப்பானாக திகழ்கிறது எனலாம்.

நீர்ம அம்மோனியாவைக் கரைப்பானாகப் பயன்படுத்துவதில் உள்ள அனுகூலங்களும் தீங்குகளும்

அனுகூலங்கள்

- (i) வினை ஏதுமின்று கார உலோகங்களை நன்கு கரைக்கின்றது. இவ்வாறு கரைக்கப்பட்ட கரைசலை ஆவியாக்கி உலோகங்களை மீண்டும் பெற இயலும்.
- (ii) ஹைட்ரஜனைவிட வீரியம் மிகுந்த ஒடுக்க கரணிகளை நீர்க் கரைசல்களில் பயன்படுத்தும்போது அவை நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன. எனவே, எதிர்பார்த்த வினை நிகழும் வாய்ப்பு இல்லை. இத்தகைய சூழலில், நீர்ம அம்மோனியாவைப் பயன்படுத்தலாம்.
- (iii) கரைபொருளுடன் குறைந்த அளவே நீர்ம அம்மோனியா கரைப்பான் ஏற்றம் அடைகிறது.
- (iv) நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைந்துள்ள அம்மோனியம் உப்புகளைக்கொண்டு பல சேர்மங்களை ஆய்வகத்தில் தயாரிக்க முடியும். இவற்றைப் பயன்படுத்தி, சல்பைடுகள், ஹாலைடுகள், சல்பேட்டுகள் போன்றவற்றை வீழ்ப்பிவாக பெற இயலும்.

தீங்குகள்

- (i) நீர்ம அம்மோனியாவின் கொதிநிலை மிகவும் குறைவு (240 K) எனவே, இதனைக் கரைப்பானாக கையாளும்போது குறைந்த வெப்ப நிலையையோ, அதிக அழுத்தத்தையோ பேண வேண்டியுள்ளது.
- (ii) நீர்ம அம்மோனியா நீர் உறிஞ்சும் தன்மைகொண்டது. எனவே, அனைத்து வகை உபகரணங்களும் ஈரப்பதை இல்லாதவாறும், உட்புகாதவாறும் பேணுவது அவசியமாகிறது.
- (iii) நீர்ம அம்மோனியா வெறுக்கத்தக்க மணமுடையதால், இதனைக் கரைப்பானாகவோ, வினை ஊடகமாகவோ பயன்படுத்தும்போது தனி கவனமும், விரிவான ஏற்பாடுகளும், சாதனங்களும், சிறப்பு வகை உத்திகளும் கையாளப்பட வேண்டியுள்ளது.