

வாயு நிலை (Gaseous State)

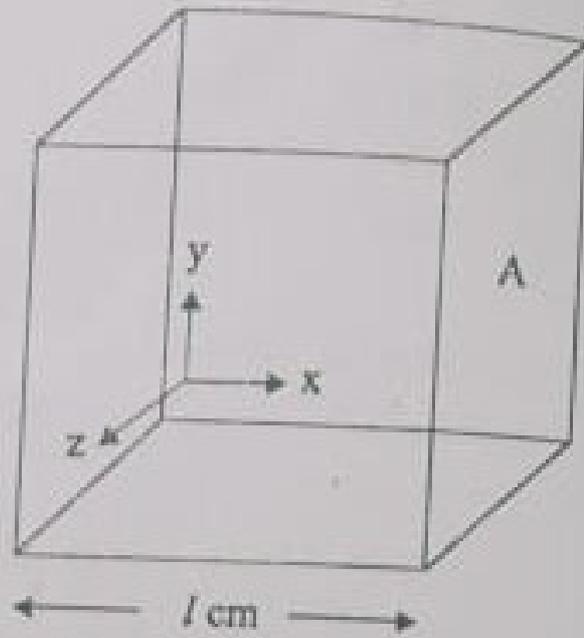
4.1 வாயுக்களின் இயக்கக்கொள்கை: (Kinetic theory of gases)

வாயுக்களின் பண்புகளை விளக்கவும் அழுத்தத்திற்கு ஒரு சமன்பாட்டைத் தருவிக்கவும் Clausius, Maxwell, Boltzmann ஆகியோர் பின்வரும் கருத்துகளை வெளியிட்டனர்.

1. எல்லா வாயுக்களும் மூலக்கூறுகள் என்ற மிகச்சிறிய துகள்களால் ஆனவை.
2. மூலக்கூறுகள் எல்லா சாத்தியமான திசைகளிலும் தொடர்ந்து விரைவான இயக்கத்தில் உள்ளன.
3. மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று மோதிக்கொள்வதுடன் கலனின் சுவர் மீதும் மோதுகின்றன.
4. வாயு மூலக்கூறுகள் கலனின் சுவர் மீது மோதுவதே அதன் அழுத்தத்திற்கு காரணமாகும்.
5. மூலக்கூறுகள் கோளவடிவமானவை; மோதல்கள் யாவும் மீட்சித்தன்மை (elastic) உடையவை.
6. மூலக்கூறுகட்கிடையே சுவர்ச்சிவிசைகள் இல்லை.
7. வாயுவின் மொத்த கனஅளவுடன் ஒப்பிடுகையில் ஒரு மூலக்கூறு ஆக்கிரமிக்கும் கனஅளவு புறக்கனிக்கத்தக்கது.
8. வாயு மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் வாயுவின் தனிவெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.

4.1.1 இயக்கச் சமன்பாடு: (Kinetic Equation)

நீளம் l மீட்டர் உள்ள ஒரு கனநுரக்கலனைக் கருதுவோமாக. அதில் உள்ள மொத்த மூலக்கூறுகள் n எனவும் ஒவ்வொன்றின் நிறை m எனவும் இருக்கட்டும். மூலக்கூறுகளின் RMS திசைவேகம் C m/s என இருக்கட்டும். இது சராசரி திசைவேகம் அல்ல சராசரி திசைவேகத்தை விட இது சிறிது அதிகமானது.



படம் 4.1: l மீட்டர் நீளம் உள்ள கனசதுரக்கலன்

உண்மையில் மூலக்கூறுகள் எல்லா சாத்தியமான திசைகளிலும் இயங்குகின்றன. இருப்பினும் ஒரு மூலக்கூறின் திசைவேகத்தை x, y, z ஆகிய அச்சுக்களின் வழியாக மூன்று கூறுகளாய் பிரிக்கலாம். எனவே,

$$C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$$

ஒரு குறிப்பிட்ட மூலக்கூறு x -அச்சின் வழியாக C_x cm/sec என்ற திசைவேகத்துடன் செல்கிறது என கருதுவோமாக. இந்த மூலக்கூறு சுவற்றின் மீது மோதி அதே திசைவேகத்துடன் திரும்புகிறது. எனவே,

$$\text{மோதுவதற்கு முன்னர் உந்தம்} = mC_x$$

$$\text{மோதிய பின்னர் உந்தம்} = -mC_x$$

$$\text{உந்த மாற்றம்} = mC_x - (-mC_x)$$

$$= 2mC_x$$

A என்ற முகப்பை மோத மூலக்கூறு l மீட்டர் கடந்து செல்லவேண்டியுள்ளது. மூலக்கூறின் திசைவேகம் C_x ms⁻¹ ஆகலின், ஒரு செகன்டில் ஏற்படும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை $\frac{C_x}{l}$ ஆகும்.

$$\left. \begin{array}{l} x\text{- அச்சின் வழியாக} \\ \text{உந்தமாற்ற வீதம்} \end{array} \right\} = 2mC_x \times \frac{C_x}{l}$$

$$= \frac{2mC_x^2}{l}$$

நியூட்டனின் இரண்டாம் விதிப்படி, உந்தமாற்றவீதம் விசைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.

$$\left. \begin{array}{l} x\text{- அச்சின் வழியாக} \\ \text{ஒரு மூலக்கூறின் விசை} \end{array} \right\} = \frac{2mC_x^2}{l}$$

$$\left. \begin{array}{l} x\text{- அச்சின் வழியாக} \\ n \text{ ஒரு மூலக்கூறின் விசை} \end{array} \right\} = \frac{2mnC_x^2}{l}$$

$$\left. \begin{array}{l} y\text{- அச்சின் வழியாக} \\ n \text{ ஒரு மூலக்கூறின் விசை} \end{array} \right\} = \frac{2mnC_y^2}{l}$$

$$\left. \begin{array}{l} z\text{- அச்சின் வழியாக} \\ n \text{ ஒரு மூலக்கூறின் விசை} \end{array} \right\} = \frac{2mnC_z^2}{l}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{மூன்று அச்சங்களிலும் உள்ள} \\ \text{மொத்த விசை} \end{array} \right\} = \frac{2mnC_x^2}{l} + \frac{2mnC_y^2}{l} + \frac{2mnC_z^2}{l}$$

$$= \frac{2mn}{l} (C_x^2 + C_y^2 + C_z^2)$$

$$= \frac{2mnC^2}{l}$$

வரையறைப்படி அழுத்தம் என்பது அலகு பரப்பளவில் உள்ள விசையே ஆகும்.

$$P = \frac{\text{மொத்த விசை}}{\text{மொத்த பரப்பளவு}}$$

உலகத்தில் ஆறு முகப்புகள் இருப்பதால், மொத்த பரப்பளவு $6l^2$ ஆகும்.

$$\therefore P = \frac{2mnC^2}{l} \times \frac{1}{6l^2}$$

$$= \frac{2mnC^2}{6l^3}$$

$$= \frac{1}{3} \frac{mnC^2}{l^3}$$

$$= \frac{1}{3} \frac{mnC^2}{V}$$

$$(or) PV = \frac{1}{3} \frac{mnC^2}{V}$$

இதுவே இயக்கச் சமன்பாடு ஆகும்.

4.1.2 இயக்கச் சமன்பாட்டிலிருந்து வாயு விதிகளைத் தருவித்தல்

1. Boyle விதி

“மாறா வெப்பநிலையில், குறிப்பிட்ட நிறை உள்ள வாயுவின் கனஅளவு அதன் அழுத்தத்திற்கேற்றவாறு எதிர்விசுதத்தில் மாறும்”

$$V \propto \frac{1}{P} \dots\dots T \text{ மாறாமலிருப்பின்}$$

$$(or) PV = \text{மாறிலி} \dots T \text{ மாறாமலிருப்பின்}$$

இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி,

$$PV = \frac{1}{3} mnC^2$$

$$= \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnC^2$$

$$\frac{1}{2} mnC^2 = KE$$

$$\therefore PV = \frac{2}{3} KE$$

வாயு மூலக்கூறுகள் மாறாவெப்பநிலையில் உள்ளபோது வாயுவின் இயக்க ஆற்றல் மாறாமல் இருக்கும். எனவே,

$PV = \text{மாறிலி} \dots\dots T \text{ மாறாமல் உள்ளபோது}$

2. Charles விதி

"மாறா அழுத்தத்தில், குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவின் கனஅளவு அதன் தனி வெப்பநிலைக்கு நேர் விகிதப்பொருத்தத்தில் இருக்கும்."

$$V \propto T \quad \dots \quad P \text{ மாறாமலிருப்பில்}$$

இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி,

$$PV = \frac{1}{3} mnC^2$$

$$= \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnC^2$$

மாறா வெப்பநிலையில், சராசரி வாயுவின் இயக்க ஆற்றல் அதன் தனி வெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.

$$\frac{1}{2} mnC^2 \propto T$$
$$= KT$$

$$\therefore PV = \frac{2}{3} KT$$

$$V = \frac{2}{3} \frac{KT}{P}$$

$\therefore V \propto T \dots P$ மாறாமலிருப்பில், இதுவே சார்லஸ் விதி.

3. கிரஹாமின் வாயு விரவல் விதி

"மாறா அழுத்தத்தில், ஒரு வாயுவின் விரவல் வீதமானது அதன் அடர்த்தியின் வர்க்கமூலத்திற்கு எதிர்விகிதப்பொருத்தத்தில் இருக்கும்".

$$r \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}} \quad \dots \quad P \text{ மாறாமலிருப்பில்}$$

இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி,

$$PV = \frac{1}{3} mnC^2$$

$$C^2 = \frac{3PV}{m}$$

$$= \frac{3PV}{M} \quad (m = M)$$

$$C = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$$

$$= \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

$$\therefore \frac{M}{V} = \rho \text{ i.e., } \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho}$$

P மாறாமலிருப்பின்,

$$C \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}}$$

விரவல் வீதம் வாயு மூலக்கூறுகளின் திசைவேகத்திற்கு நேர்விகிதப்பொருத்தத்தில் உள்ளது. எனவே,

$$r \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}} \dots P \text{ மாறாமலிருப்பின்.}$$

இதுவே கிரஹாம் விதியாகும்.

4. டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதி

“மாறா வெப்பநிலையில், ஒன்றுடன் ஒன்று வினைபுரியாத வாயுக்கலவையின் மொத்த அழுத்தம் வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமமாகும்.”

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

வாயுக்கலவை அடைப்பட்டுள்ள மொத்த கனஅளவில் ஒரு வாயு மட்டும் உள்ளபோது இது பெற்றிருக்கும் அழுத்தமே வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் எனப்படும்.

பகுதி அழுத்தம் = மோல்பின்னம் \times மொத்த அழுத்தம்
இயக்கம் சமன்பாட்டின்படி,

$$PV = \frac{1}{3} mnC^2$$

$$= \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnC^2$$

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

$$\therefore \frac{1}{2} mnC^2 = KE$$

$$\therefore KE = \frac{3}{2} PV$$

கலவைவரில் உள்ள எல்லா வாயுக்களும் V என்ற கனஅளவுள்ள ஒரே கலனில் இருப்பதால்.

$$KE = \frac{3}{2} P_1 V + \frac{3}{2} P_2 V + \frac{3}{2} P_3 V$$

P_1, P_2, P_3 - பகுதி அழுத்தங்கள்

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

$$\therefore \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} V (P_1 + P_2 + P_3)$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

இதுவே டால்டனின் விதியாகும்.

5. அவகேட்ரோவின் விதி

"ஒரே அழுத்த, வெப்பநிலையில் சம கனஅளவுள்ள வாயுக்கள் யாவும் சம எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகளைப் பெற்றிருக்கும்."

$$n_1 = n_2$$

ஒரே கனஅளவு (V), ஒரே அழுத்தம் (P) உள்ள இரண்டு வாயுக்களைக் கருதுவோமாக வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை n_1, n_2 எனவும் அவற்றின் நிறைகள் முறையே m_1, m_2 எனவும் இருக்கட்டும். அவற்றின் நிறைவேகங்கள் C_1, C_2 எனில்,

$$PV = \frac{1}{3} m_1 n_1 C_1^2 \quad (\text{முதல்வாயு})$$

$$PV = \frac{1}{3} m_2 n_2 C_2^2 \quad (\text{இரண்டாம் வாயு})$$

$$\frac{1}{3} m_1 n_1 C_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 C_2^2 \quad (1)$$

இரண்டு வாயுக்களும் ஒரே வெப்பநிலையில் இருப்பதால், மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் சமமாய் இருக்கும்.

$$\frac{1}{3} m_1 C_1^2 = \frac{1}{3} m_2 C_2^2 \quad (2)$$

சமன்பாடு (1)-ஐ (2)-ஆல் வகுத்தால்,

$$\frac{\frac{1}{3} m_1 n_1 C_1^2}{\frac{1}{3} m_1 C_1^2} = \frac{\frac{1}{3} m_2 n_2 C_2^2}{\frac{1}{3} m_2 C_2^2}$$

$$n_1 = n_2$$

இதுவே அவகேட்-ரோ விதியாகும்.

6. இயக்க ஆற்றல் சமன்பாடு

இயக்கச் சமன்பாட்டிலிருந்து இயக்க ஆற்றலுக்கு ஒரு சமன்பாட்டைத் தருவிக்கலாம்.

$$\begin{aligned} PV &= \frac{1}{3} mnC^2 \\ &= \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnC^2 \\ &= \frac{2}{3} KE \end{aligned}$$

ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயுவிற்கு $PV = RT$

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

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

(or) n மோல் வாயுவிற்கு

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

4.1.3 மூலக்கூறு திசைவேகங்கள்

1. RMS திசைவேகம்

வாயுவிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்களின் இரண்டின் சராசரியின் வர்க்கமூலமே RMS திசைவேகம் எனப்படும்.

RMS திசைவேகத்தைக் கணக்கிடல்

இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி,

$$PV = \frac{1}{3} mnC^2$$

$$C^2 = \frac{3PV}{mn}$$

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு, $n = N$

$$C^2 = \frac{3PV}{mN}$$

$$\therefore (mn = M)$$

$$= \frac{3PV}{M}$$

(1)

$$C = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$$

ஆனால் $\frac{M}{V} = \rho$ (or) d

(2)

$$\therefore C = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயுவிற்கு,

$$PV = RT$$

(3)

$$C = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

கிடைக்கப்பெற்ற விவரங்களுக்குத் தக்கவாறு, மேற்கண்ட சமன்பாடுகளுள் ஏதேனும் ஒன்றைப் பயன்படுத்தி RMS திசைவேகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

2. சராசரி திசைவேகம்

அமைப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் திசைவேகங்களின் சராசரி மதிப்பே சராசரி திசைவேகம் (\bar{C}) எனப்படும்.

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

\bar{c} ஆனது RMS திசைவேகத்தை விட சற்று குறைவானது

$$\bar{c} = \text{RMS திசைவேகம்} \times 0.9213$$

3. அதிகாத்திய திசைவேகம்: (Most probable velocity)

ஒரு அமைப்பில் அதிகபட்ச எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் பெற்றுள்ள திசைவேகமே அதிகாத்திய திசைவேகம் (\bar{c}) எனப்படும்.

$$c_{MP} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$c_{MP} = \text{RMSV} \times 0.816$$

$$\text{RMSV: } \bar{c} = c_{MP} = 1 : 0.9213 : 0.816$$

4.1.4 Problems

Problem 1: 27°C-இல் CH₄ மூலக்கூறின் RMS திசைவேகம், சராசரி திசைவேகம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடுக.

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$M = 16 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$T = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$c = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$c = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 300}{16 \times 10^{-3}}}$$

$$= 683.86 \text{ ms}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\bar{c} &= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ &= \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 300 \times 7}{22 \times 16 \times 10^{-3}}} \\ &= 630 \text{ ms}^{-1}\end{aligned}$$

Problem 2: 27°C-இல் 2 மோல் CO₂-இல் KE. மதிப்பை Joule, Cal ஆகியவற்றில் கணக்கிடுக. (வாயு நல்லியல்பு பண்பைப் பெற்றுள்ளது எனக்ருதுக).

(i) KE மதிப்பு Joule-ல்

$$\begin{aligned}KE &= \frac{3}{2} nRT \\ &= \frac{3}{2} \times 2 \times 8.314 \times 300 \\ &= 7482.60 \text{ Joules}\end{aligned}$$

(ii) KE மதிப்பு cal-ல்

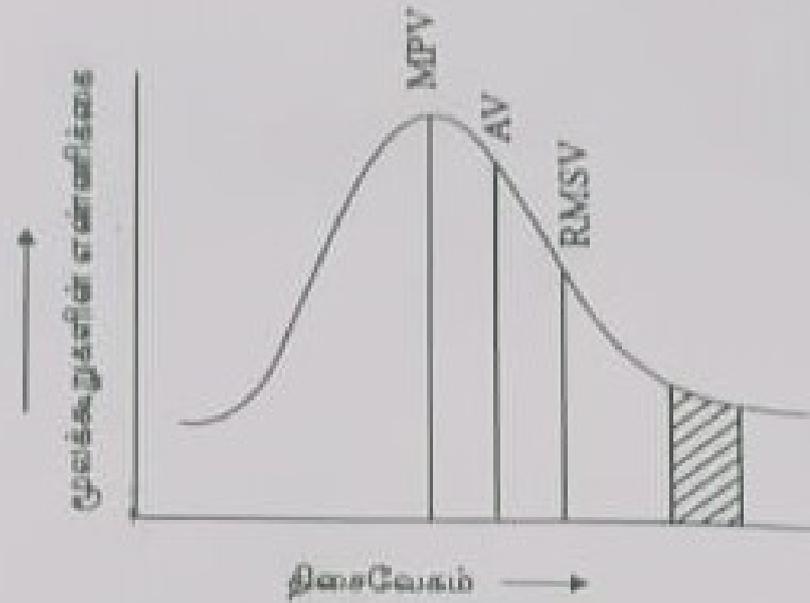
$$\begin{aligned}KE &= \frac{3}{2} \times 2 \times 1.987 \times 300 \\ &= 1788.300 \text{ Cal}\end{aligned}$$

4.1.5 மூலக்கூறு திசைவேகங்களின் Maxwell பங்கீட்டு விதி (Maxwell's law of distribution of molecular velocities)

மூலக்கூறு திசைவேகங்களின் Maxwell பங்கீட்டு விதியைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:

“மாறா வெப்பநிலையில், மொத்த மூலக்கூறுகளில் குறிப்பிட்ட திசைவேக எல்லையில் இயங்கும் அல்லது நகரும் மூலக்கூறுகளின் பகுதியானது மாறாமல் இருக்கும்.”

பின்வரும் வரைப்படத்தில் வரைகோட்டிற்கு கீழேயுள்ள பரப்பளவு எல்லா திசைவேகங்களையும் உடைய மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பிடுகிறது.



படம் 4.2: மூலக்கூறு திசைவேகங்களின் Maxwell பங்கீட்டு விதி

V_1, V_2 ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள பரப்பளவு அந்த திசைவேகங்களை உடைய மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை குறிக்கிறது. வரைப்படத்தில் MPV என்ற புள்ளிக்கருவே உயர்ந்தபட்ச எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் அந்த திசைவேகத்தைப் பெற்றுள்ளன என்பது புலனாகிறது. இதற்கு அதிசாத்திய திசைவேகம் என்று பெயர். ஒரு அமைப்பில் அதிகபட்ச எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் பெற்றுள்ள திசைவேகமே அதிசாத்திய திசைவேகம் என்று பெயர்.

வரைப்படத்தில் வரைகோடு இருமருங்கிலும் சரிந்து செல்லுகிறது என்பது குறிப்பிடத்தக்கதாகும். இதிலிருந்து மிகக்குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகளே மிகஅதிகமான திசைவேகங்களையும் மிகக்குறைந்த திசைவேகங்களையும் பெற்றுள்ளன என தெரிகிறது.

நிகழ்தகவு கொள்கையின் (probability theory) அடிப்படையில் மூலக்கூறு திசைவேகங்களின் பங்கீடு வெப்பநிலை, மூலக்கூறு எடை ஆகியவற்றைச் சார்ந்துள்ளன என Maxwell, Boltzmann ஆகியோர் நிரூபித்தனர். Maxwell-Boltzmann மூலக்கூறு திசைவேகங்களின் பங்கீட்டு விதியைப் பின்வருமாறு கணித வடிவில் குறிப்பிடலாம்:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dC} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} e^{-MC^2/2RT} \cdot C^2$$

$$C = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$$

$$= \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

$$\therefore \frac{M}{V} = \rho \text{ i.e., } \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho}$$

P மாறாமலிருப்பின்,

$$C \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}}$$

விரவல் வீதம் வாயு மூலக்கூறுகளின் திசைவேகத்திற்கு நேர்விகிதப்பொருத்தத்தில் உள்ளது. எனவே,

$$r \propto \sqrt{\frac{1}{\rho}} \dots P \text{ மாறாமலிருப்பின்.}$$

இதுவே கிரஹாம் விதியாகும்.

4. டால்டனின் பகுதி அழுத்த விதி

“மாறா வெப்பநிலையில், ஒன்றுடன் ஒன்று வினைபுரியாத வாயுக்கலவையின் மொத்த அழுத்தம் வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தங்களின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சமமாகும்.”

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

வாயுக்கலவை அடைப்பட்டுள்ள மொத்த கனஅளவில் ஒரு வாயு மட்டும் உள்ளபோது இது பெற்றிருக்கும் அழுத்தமே வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் எனப்படும்.

பகுதி அழுத்தம் = மோல்பின்னம் \times மொத்த அழுத்தம்
இயக்கம் சமன்பாட்டின்படி,

$$PV = \frac{1}{3} mnC^2$$

$$= \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mnC^2$$

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

$$\therefore \frac{1}{2} mnC^2 = KE$$

“வெப்பச் சமநிலையில் உள்ள ஒரு வாயுவின் மூலக்கூறுகள் பெற்றுள்ள மொத்த ஆற்றல் பல்வேறு கட்டின்மை எண்களுக்கிடையே சமமாக பங்கிடப்பட்டுள்ளது.”

ஒரு பொருளின் கட்டின்மை எண் என்பது அதன் நிலை அல்லது இருப்பிடத்தை முழுமையாக விளக்க தேவைப்படும் தனித்தனியான குணகங்களின் எண்ணிக்கை ஆகும். கட்டின்மை வீதம் ஆனது ஒரு மூலக்கூறிற்கு சாத்தியமான இயக்கத்தின் வகை ஆகும்.

ஒரணு வாயுவில் சாத்தியமான ஒரே இயக்கம் நேர்கோட்டில் நிகழும் இயக்கமாகும். இது பெயர்ச்சி இயக்கம் (translatory motion) எனப்படும். இந்த இயக்கத்தை ஒன்றிற்கொன்று செங்கோணத்தில் உள்ள மூன்று கூறுகளால் குறிப்பிடலாம். எனவே அமைப்பானது மூன்று கட்டின்மை எண்களை உடையது.

ஒரு மூலக்கூறின் இயக்க ஆற்றல் $\frac{1}{2} mV^2$ ஆகும். இதனை மூன்று கூறுகளாகப் பிரிக்கலாம்.

$$\frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2} mV_x^2 + \frac{1}{2} mV_y^2 + \frac{1}{2} mV_z^2$$

ஆற்றல் சமபங்கிட்டு விதியின்படி,

$$\frac{1}{2} mV_x^2 = \frac{1}{2} mV_y^2 = \frac{1}{2} mV_z^2 = \frac{1}{2} \frac{RT}{n}$$

ஏனெனில் மொத்த இயக்க ஆற்றல், $KE, \frac{1}{2} mnV^2 = \frac{3}{2} RT$.

இந்த இயக்கம் அல்லது சலனத்தின் (translatory) ஒவ்வொரு கட்டின்மை வீதமும் கொண்டுள்ள ஆற்றலின் அளவு $1/2 RT / \text{mole}$ ஆகும். மொத்த ஆற்றல் $3/2 RT$ ஆகவும் சம்மந்தப்பட்ட மோலார் வெப்ப ஏற்புத்திறன் $3/2 R$ கலோரி ஆகவும் உள்ளது. எல்லா வகையான வாயுக்களும் பெயர்ச்சி இயக்கத்தைப் பெற்றுள்ளன. எனவே அவை அனைத்தும் இந்த இயக்கத்தைப் பொருத்து $3/2 RT$ ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளன.

N அணுக்கள் அடங்கிய ஒரு மூலக்கூறினைக் கருதுவோமாக அது $3N$ கட்டின்மை வீதங்களைப் பெற்றுள்ளது. மூலக்கூறின் நிறைமையத்தின் இருப்பிடத்தை குறிப்பிட மூன்று அச்சக்கள் தேவைப்படுகின்றன. மூலக்கூறின் மொத்த நிறைமையங்கொண்டிருபதாகக் கருதப்படும் புள்ளியே மூலக்கூறின் நிறைமையம் எனப்படும். எனவே தற்போது $(3N - 3)$ கட்டின்மை

விதங்கள் எஞ்சியுள்ளன. இவை மூலக்கூறில் உட்கார்த்த மனங்களான சுழற்சி, அதிர்வு வகைகளைக் குறிக்கும்.

ஒரு மூலக்கூறில் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட அணுக்கள் இருப்பின் அத்தகைய வாயு மூலக்கூறுகள் அதிர்வு ஆற்றனைப் பெற்றிருக்கலாம். அது நிலையாற்றல், இயக்கஆற்றல் ஆகிய இரண்டு தன்மைகளையும் உடையது. ஒரு ஈரணு மூலக்கூறில் இந்த சவனம் ஒரேயொரு திசையில் மட்டுமே உள்ளது. எனவே இரண்டு கட்டின்மை வீதங்கள் (ஒன்று) நிலையாற்றலுக்காகவும் மற்றொன்று இயக்க ஆற்றலுக்காகவும் தரப்பட்டுள்ளன. ஒரு நெடுக்கையான பல்வணு மூலக்கூறிற்கு அதிர்வு கட்டின்மை வீதங்கள் $(3N-5)$ ஆகும். நெடுக்கையற்ற பல்வணு மூலக்கூறிற்கு $(3N-6)$ அதிர்வு கட்டின்மை வீதங்கள் உள்ளன.

சுழற்சி இயக்கத்தைக் கருதுவோமாக, ஈரணு மூலக்கூறு அல்லது நெடுக்கையான பல்வணு மூலக்கூறு ஒரு இறுக்கமான சுழலியாக செயல்படுகிறது. அது இரண்டு அச்சக்களைப் பொருத்து சுழற்சியில் ஈடுபட முடியும். எனவே இத்தகைய இயக்கத்தை விளக்க இரண்டு கட்டின்மை வீதங்கள் தேவைப்படுகின்றன. நெடுக்கையற்ற பல்வணு மூலக்கூறிற்கு மூன்று சுழற்சி கட்டின்மை வீதங்கள் உள்ளன.

ஒரு ஈரணு வாயுவிற்கு மூன்று பெயர்ச்சி கட்டின்மை வீதங்கள், இரண்டு சுழற்சி கட்டின்மை வீதங்கள், இரண்டு அதிர்வு கட்டின்மை வீதங்கள் உள்ளன.

ஆற்றல் சமபங்கீட்டு விதியின் அடிப்படையில் ஆற்றல் மற்றும் வெப்ப ஏற்புத்திறனைக் கணக்கிடல்:

$$E_{\text{மொத்தம்}} = E_{\text{பெயர்ச்சி}} + E_{\text{சுழற்சி}} + E_{\text{அதிர்வு}}$$

ஈரணு வாயுக்களுக்கு

$$f_{\text{பெயர்ச்சி}} = 3; f_{\text{சுழற்சி}} = 0; f_{\text{அதிர்வு}} = 0$$

$$E_{\text{மொத்தம்}} = \left(3 \times \frac{1}{2} RT \right) + 0 + 0$$

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

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

ஈரணு வாயுக்களுக்கு

$$f_{\text{பெயர்ச்சி}} = 3; f_{\text{கழற்சி}} = 2; f_{\text{அதிர்வு}} = 1$$

$$E_{\text{மொத்தம்}} = \left(3 \times \frac{1}{2} RT \right) + \left(2 \times \frac{1}{2} RT \right) + RT$$

$$= \frac{7}{2} RT$$

$$C_V = \frac{7}{2} R$$

நெடுக்கையான மூவணு வாயுவிற்கு

$$f_{\text{பெயர்ச்சி}} = 3; f_{\text{கழற்சி}} = 2; f_{\text{அதிர்வு}} = 4$$

$$E_{\text{மொத்தம்}} = \left(3 \times \frac{1}{2} RT \right) + \left(2 \times \frac{1}{2} RT \right) + 4RT$$

$$= \frac{13}{2} RT$$

$$C_V = \frac{13}{2} R$$

நெடுக்கையற்ற மூவணு வாயுவிற்கு

$$f_{\text{பெயர்ச்சி}} = 3; f_{\text{கழற்சி}} = 3; f_{\text{அதிர்வு}} = 3$$

$$E_{\text{மொத்தம்}} = \left(3 \times \frac{1}{2} RT \right) + \left(3 \times \frac{1}{2} RT \right) + 3RT$$

$$= 6RT$$

$$C_V = 6R$$

4.1.7 Virial சமன்பாடு

இயல்பு வாயுக்களின் பண்புகளை விளக்க வான்டர்வால்ஸ் சமன்பாடு மற்றும் பல இருமாநிலி சமன்பாடுகள் வெளியிடப்பட்டன. சில முக்கியமான சமன்பாடுகள் பின்வருமாறு:

1. Dieterici சமன்பாடு

$$P = \frac{RTe^{-a/RT}}{(V-b)}$$

வான்டர்வால்ஸ் சமன்பாட்டைக் காட்டிலும் இந்த சமன்பாடு அதிக அழுத்தங்களில் நல்ல முடிவுகளைத் தருகிறது.

2. Berthelot சமன்பாடு

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

தாழ்ந்த அழுத்தங்களில் சோதனை மதிப்புகளும் கணக்கிட்ட மதிப்புகளும் ஒன்றுபட்டுள்ளன என்பதை இந்த சமன்பாடு காட்டுகிறது.

3. Clausius சமன்பாடு

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

இந்த சமன்பாடு ஓரளவிற்கு திருப்திகரமாய் இருந்தாலும் எல்லா வாயுக்களுக்கும் பொருந்தவில்லை.

இந்த சமன்பாடுகள் யாவும் இரு மாநில சமன்பாட்டை மேம்படுத்தி இயல்பு வாயுக்களின் பண்புகளை துல்லியமாக குறிப்பிட கூறப்பட்டவை ஆகும். இவை ஓரளவே வெற்றிகண்டுள்ளன.

வான்டர்வால்ஸ் சமன்பாடு போன்ற பல இருமாநில சமன்பாடுகள் போதிய துல்லியமான முடிவுகளைத் தர இயலாத காரணத்தால் இரண்டுக்கும் மேற்பட்ட மாநிலிகளைப் பயன்படுத்தி $PV = RT$ என்ற சமன்பாட்டை துல்லியமான வடிவமாக மாற்ற முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. திருத்த காரணிகள் (correction factors) யாவும் மாநிலின் உயர் அடுக்குகளாய் புகுத்தப்பட்டன. இத்தகைய மேம்படுத்தப்பட்ட, துல்லியமான சமன்பாடுகள் விரியல் சமன்பாடுகள் Virial என்ற சொல் அடுக்கு என்ற பொருள் உடையது.

4. Kammerling - Onnes சமன்பாடு

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

இந்த சமன்பாட்டில் A, B, C ஆகியவை முறையே முதல், இரண்டாவது, மூன்றாவது விரியல் குணகங்கள் ஆகும். அவற்றின் மதிப்புகள் வெப்பநிலையைச் சார்ந்துள்ளன. $A = RT$. p மதிப்புகள் உயரும்போது இரண்டாவது மற்றும் அடுத்துவரும் தொடர்கள் முக்கியத்துவம் பெறுகின்றன. இந்த சமன்பாடு 1000 அட்மாஸ்பியர் வரை துல்லியமான முடிவுகளைத் தருகிறது.

5. Beattie - Bridgeman சமன்பாடு

$$PV = RT + \frac{\beta}{V} + \frac{\gamma}{V^2} + \frac{\delta}{V^3}$$

இந்த சமன்பாடு 100 அட்மாஸ்பியர் வரையிலும் 150°C வரையிலும் நல்ல முடிவுகளைத் தருகிறது.

4.1.8 Boyle's வெப்பநிலை

ஒரு இயல்புவாயு எந்த வெப்பநிலையில் பாயில் விதிக்குக் கட்டுப்படுகிறதோ அதுவே Boyle வெப்பநிலை எனப்படும். பொதுவாக எளிதில் திரவமாக்கக்கூடிய வாயுக்கள் உயர்ந்த பாயில் வெப்பநிலையைப் பெற்றுள்ளன; எளிதில் திரவமாகாத வாயுக்கள் தாழ்ந்த பாயில் வெப்பநிலையைப் பெற்றுள்ளன. Van der Waals சமன்பாட்டிலிருந்து Boyle வெப்பநிலையை பின்வருமாறு பெறலாம்.

ஒரு மோல் வாயுவிற்கு வான்டர்வால் சமன்பாட்டை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:

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

இதனைப் பின்வருமாறு மாற்றி குறிப்பிடலாம்:

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

$$(or) PV = \frac{RTV}{(V - b)} - \frac{a}{V}$$

பொது

வாயு வெப்பநிலையில் அழுத்தம் கொண்டு இகலை மாற்றை காண்பதற்கு உட்படுத்தினால்,

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Boyle வெப்பநிலையில் (T_B),

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T = 0$$

$$\therefore \left[\frac{RT}{(V-b)} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$$

ஆனால் $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ பூஜ்ஜியமாக இருக்கமுடியாது.

$$\therefore \frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} = 0$$

எனவே,

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

$P \rightarrow 0$, ஆக உள்ளபோது கவனவு மிக அதிகமாய் இருக்கும். i.e. $(V-b) = V$.

$$\therefore RT_B = \frac{a}{b}$$

$$T_B = \frac{a}{Rb}$$

4.1.9 வெப்பப் பெருக்க (அ) வெப்ப விரிவு குணகமும் வெப்ப இறுகு திற (அ) இறுக்க குணகமும்
(Coefficient of thermal expansion and compressibility)

பாய்மங்கள் (வாயுக்களும், திரவங்களும்) குடுசெய்தால் விரிவடைகின்றன. திரவங்களைக் காட்டிலும் வாயுக்கள் மிக அதிகமாக விரிவடைகின்றன. அதேபோன்று அவை இறுக்கத்திற்கும் உட்படுகின்றன.

1. வரையறை: வெப்ப பெருக்க (அ) விரிவு குணகம்

மாறா அழுத்தத்தில், ஒரு வாயுவின் கனஅளவு, வெப்பநிலை உயர்வால் அதிகரிக்கிறது. அலகு கனஅளவு வாயுவின் கனஅளவு மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பநிலையால் மாறும் வீதமே வெப்பப் பெருக்க குணகம் அல்லது வெப்ப விரிவுக் குணகம் எனப்படும். இதனை α என குறிப்பிடுவர். கணித வடிவில் α பின்வருமாறு:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ஒரு நல்லியல்பு வாயுவிற்கு

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

மாறா அழுத்தத்தில் வெப்பநிலை கொண்டு இதனை வகைகெழு காணலுக்கு உட்படுத்தினால்:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{P}$$

$$= \frac{1}{V} \left(\frac{V}{T} \right) = \frac{1}{T}$$

2. வரையறை: வெப்ப இறுகுதிற (அ) இறுக்க குணகம்

மாறா வெப்பநிலையில், ஒரு வாயுவின் கனஅளவு அழுத்த அதிகரிப்பால் குறைகிறது. அலகு கனஅளவு வாயுவின் கனஅளவு மாறா வெப்பநிலையில் அழுத்தத்தால் மாறும் வீதமே இறுக்க குணகம் எனப்படும். இதனை β எனக் குறிப்பிடுவர்.

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

எதிர்க்குறி கனஅளவு குறைகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

வாயு நிலை

மாறா வெப்பநிலையில் அழுத்தம்கொண்டு இதனை வகைகெழு காணலுக்கு உட்படுத்தினால்,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

$$= -\frac{V}{P}$$

$$\therefore \beta = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V}{P}\right)$$

$$= \frac{1}{P}$$

α, β - தொடர்பு

ஒரு வாயுவின் கனஅளவைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:

$$V = f(T, P)$$

இதற்கான மொத்த வகைகெழுகாணல் பின்வருமாறு:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

வரையறைப்படி,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

எனவே,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

இதேபோன்று,

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

எனவே,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

dV -க்கான சமன்பாட்டில் இவற்றைப் பதிலீடு செய்தால்:

$$dV = \alpha V dT - \beta V dP$$

மாறா கனஅளவு என்ற நிபந்தனையில் $dV = 0$.

$$\therefore \alpha V dT - \beta V dP = 0 \quad (\text{or}) \quad dV dT = \beta V dP$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

4.2 திரவ நிலை: (Liquid state)

திரவ நிலையை திடநிலை, வாயுநிலை ஆகியவற்றிற்கு இடைப்பட்டதாக கருதலாம். திரவநிலையில் மூலக்கூறுகளுக்கு இடைப்பட்ட விசைகள் வலுவானவை என்றாலும் அந்நிலையில் நிகழும் வெப்பச் சலனங்கள் காரணமாக திரவ மூலக்கூறுகள் தனித்தனியாகப் பிரிந்து செல்லவும் சாத்தியமாகிறது. திரவ நிலையிலும் மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் அமைப்பின் தனிவெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கும்.

4.2.1 திரவங்களின் சிறப்பியல்புகள்

1. கனஅளவு

திரவங்கள் குறிப்பிட்ட கனஅளவைப் பெற்றுள்ளன. இதற்கு காரணம் மூலக்கூறுகள் மிக நெருக்கமாக அமைந்திருப்பதே ஆகும். மேலும் திரவங்கள் அழுத்தத்திற்கு உட்படுவதில்லை.

2. உருவமைப்பு

திரவங்கள் குறிப்பிட்ட உருவமைப்பைப் பெற்றிருக்கவில்லை. ஒரு திரவம் அது வைக்கப்பட்டுள்ள கலனின் உருவமைப்பைப் பெறுகிறது.

3. அடர்த்தி

திரவங்கள் தம்முடைய ஆவி மற்றும் பொதுவான வாயுக்களைக் காட்டிலும் அடர்த்தி மிக்கவை. திரவநிலையில் மூலக்கூறுகள் ஒன்றுடன் ஒன்று மிக நெருக்கமாக

அமைந்திருப்பதால் வாயுநிலையைக் காட்டிலும் திரவ நிலையின் அடர்த்தி அதிகமாய் உள்ளது.

எடுத்துக்காட்டு

373 K வெப்பநிலையிலும் 1 atm அழுத்தத்திலும் நீரின் அடர்த்தி $0.958 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ஆகும். ஆனால் அதே வெப்பநிலையிலும் அழுத்தத்திலும் நீராவியின் அடர்த்தி நல்லியல்புவாயு சமன்பாடு கணக்கீட்டின்படி 0.558 kg m^{-3} ஆகும்.

திரவங்களின் அடர்த்தி வெப்பநிலை உயர்வால் குறைகிறது. ஆனால் நீரில் $0^\circ\text{C} - 4^\circ\text{C}$ எல்லையில் வெப்பநிலை உயர்வால் நீரின் அடர்த்தி அதிகரிக்கிறது.

4. விரவல்: (Diffusion)

மூலக்கூறுகள் தாமதமாக ஒரு நிலையிலிருந்து மற்றொரு நிலைக்கு இடம்பெயருவதே விரவல் எனப்படும். வாயுக்களைப் போன்றே திரவங்களும் விரவுதலுக்குட்படுகின்றன. ஆனால் திரவங்களில் விரவுதல் மிக மெதுவாக நிகழ்கிறது. -இதற்கு காரணம் திரவ நிலையில் மூலக்கூறுகளின் இயக்கத்திற்கு கிடைக்கப்பெற்ற இடப்பகுதி (space) மிகக்குறைவாகும். எனவே ஒரு திரவ மூலக்கூறு கடந்து செல்லும் தூரம் மிகக்குறைவாக இருப்பினும் தன்னைச் சூழ்ந்துள்ள மூலக்கூறுகளுடன் எண்ணற்ற மோதல்களில் ஈடுபடுகிறது.

5. ஆவியாதல்: (Evaporation)

ஒரு திரவத்தை அப்படியே வைத்திருப்பின் அது ஆவியாக மாறுகிறது. திரவம் ஆவியாக மாற்றமடையும் செயலே ஆவியாதல் (evaporation) எனப்படும். ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் திரவமும் ஆவியும் சமநிலையில் உள்ளபோது, ஆவி பெற்றிருக்கும் அழுத்தமே எனப்படும். வெப்பநிலை உயர்வால் ஆவி அழுத்தம் எப்போதும் அதிகரிக்கிறது.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_v - V_l)} \quad (\text{கிளேபிரான் சமன்பாடு})$$

- வெப்பநிலையால் ஆவியழுத்தம் மாற்றம்.
- $\frac{dP}{dT}$ - திரவத்தின் மோலார் ஆவியாதலின் உள்ளூறு
- ΔH_v - வெப்பம்
- T - வெப்பநிலை
- V_v - ஆவியின் மோலார் கனஅளவு
- V_l - திரவத்தின் மோலார் கனஅளவு
- T என்ற வெப்பநிலை நிலைமாறு வெப்பநிலைக்கு வெவ்வேறு தொலைவில் இருப்பின்,

$$V_v \gg V_l$$

$$V_v - V_l = V_l$$

ஆவி நல்லியல்பு பண்புகளைப் பெற்றிருப்பின்,

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

இதனை கிளேபிரான் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v \cdot P}{TRT}$$

அல்லது $\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$

$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{dT}$ ஆதலின்,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை எல்லையில் ΔH_v மாறாமல் உள்ளது என கொண்டு மேற்கண்ட சமன்பாட்டை எல்லைக்கு கிடையே தொகைகாணலுக்கு உட்படுத்தலாம்.

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$= \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

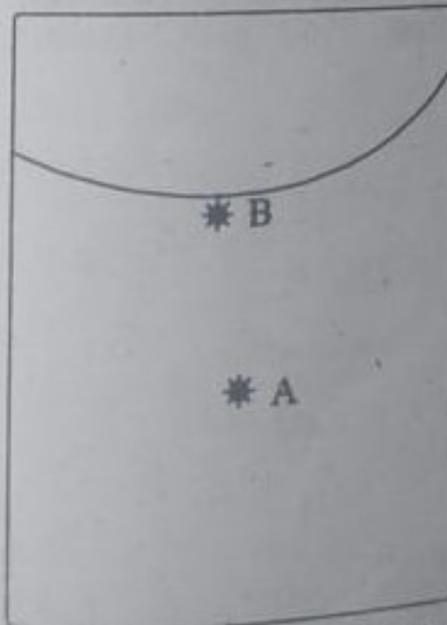
இதுவே கிளேபிரான் - கிளாஸியஸ் சமன்பாடு எனப்படும். இரண்டு வெப்பநிலையில் ஆவியழுத்த மதிப்பு தெரிந்தால், ΔH_v மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். மாறாக ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஆவியழுத்த மதிப்பும் ΔH_v மதிப்பும் தெரிந்தால் வேறொரு வெப்பநிலையில் ஆவியழுத்த மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

ஒரு திரவத்தின் ஆவியழுத்தம் எந்த வெப்பநிலையில் வெளிப்புற அழுத்தத்துடன் சமமாக உள்ளதோ அதுவே திரவத்தின் கொதிநிலை எனப்படும்.

6. புறப்பரப்பு இழுவிசை: (Surface tension)

ஆவி நிலைமையில் இருப்பதைக் காட்டிலும் திரவ நிலைமையில் மூலக்கூறுகள் மிக நெருக்கமாக அமைந்துள்ளன. எனவே மூலக்கூறுகளுக்கிடையே கவர்ச்சிவிசைகள் அதிகமாக இருக்கும். திரவ நிலைமையில் உள்ள ஒரு பொருளின் இரண்டு மூலக்கூறுகளைக் கருதுவோமாக.

திரவத்தில் A என்ற மூலக்கூறு எல்லா மருங்கிலும் மூலக்கூறுகளால் சூழப்பட்டுள்ளது. எனவே எல்லா திசைகளிலும் அம்மூலக்கூறு சமமாக ஈர்க்கப்படுகிறது. அம்மூலக்கூறின் மீது



படம் 4.4: மூலக்கூறுகள் A மற்றும் B மீது புறப்பரப்பு இழுவிசையின் விளைவு

உள்ள நிகர விசை பூஜ்யமாகும். ஆனால் திரவத்தின் மேற்பரப்பில் உள்ள β என்ற மூலக்கூறு எல்லா மருங்கிலும் சமமாக சர்க்கப் படவில்லை. பக்கவாட்டிலும் கீழேயும் உள்ள மூலக்கூறுகளால் மட்டுமே அது சர்க்கப்படுகிறது. எனவே மேற்பரப்பு இழுக்கப்பட்ட சவ்வு (stretched membrane) போன்று செயல்படுகிறது. புறப்பரப்பு விரிவடைவதை எதிர்க்கும் விசையே புறப்பரப்பு இழுவிசை எனப்படும்.

"திரவத்தின் மேற்பரப்பில் ஒரு மீட்டர் நீளத்தின் மேல் செங்குத்தாக செயல்படும் விசையே புறப்பரப்பு இழுவிசை எனப்படும்." இது Nm^{-1} என்ற அலகில் குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$(1N = 10^5 \text{ dynes})$$

நீரின் மீது உலோக ஊசிகள் மிதத்தல், நுண்குழாயில் நீரின் மட்டம், உயருதல், நீர்த்துளிகள் கோளவடிவில் இருத்தல் ஆகியவை புறப்பரப்பு இழுவிசையாலேயே ஆகும்.

வெப்பநிலையால் புறப்பரப்பு இழுவிசையின் விளைவு

ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை வெப்பநிலை உயர்வால் குறைகிறது. நிலைமாறு வெப்பநிலையில் புறப்பரப்பு இழுவிசை பூஜ்யமாகும். ஏனெனில் நிலைமாறு வெப்பநிலையில் திரவம், ஆவிநிலைமை ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள வேறுபாடு மறைகிறது.

புறப்பரப்பு இழுவிசை, வெப்பநிலை ஆகியவற்றிற்கிடையே உள்ள அளவறி தொடர்பை Ramsay-shield சமன்பாடு குறிப்பிடுகிறது.

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = K (T_c - T - 6)$$

- γ - புறப்பரப்பு இழுவிசை
 T_c - நிலைமாறு வெப்பநிலை
 T - சோதனை வெப்பநிலை
 K - மாறிலி
 M - மூலக்கூறுஎடை
 ρ - அடர்த்தி

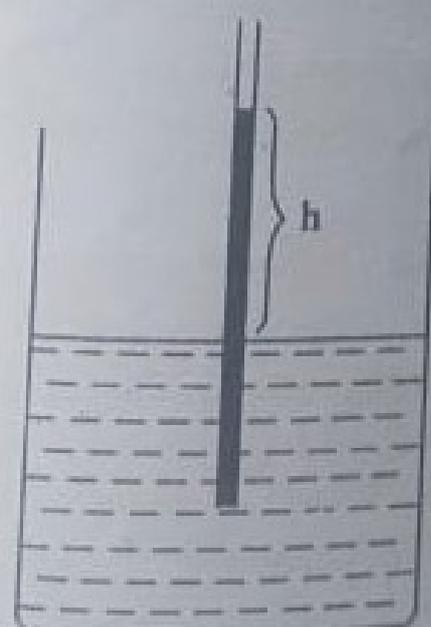
பென்ஸீன் போன்ற இயல்பான திரவங்களுக்கு $k=2.12$ க்கும், இணைக்கமுற்ற மூலக்கூறுகள் உள்ள திரவங்களுக்கு k -இன் மதிப்பு 2.12-ஐ விட குறைவாய் உள்ளது என அறியப்பட்டுள்ளது.

புறப்பரப்பு இழுவிசையை நிர்ணயித்தல் (அ) அளவிடல் முன்குழாய் முறை

ஒரு நுன்குழாயின் ஒருமுனை திரவத்தினுள் முழுவியிருக்குமாறு வைத்திருந்தால், நுன்குழாயில் திரவமட்டம் உயர்ந்து காணப்படுகிறது. அந்த திரவம் கண்ணாடியை சுமரக்கக் கூடியதாய் இருக்க வேண்டும். நுன்குழாயில் திரவமட்டம் மீழுவிசை, நுன்குழாயின் ஆரம் என்பது திரவத்தின் புறப்பரப்பு நுன்குழாயில் இயல்பான மட்டத்திற்கு மேலே உள்ள திரவத்தின் எடையை நுன்குழாயைச் சுற்றியுள்ள செங்குத்தான புறப்பரப்பு இழுவிசை தாங்கியுள்ளது. நுன்குழாயின் ஆரம் r என இருக்க வேண்டும்.

$$\left. \begin{array}{l} \text{நுன்குழாயில் உள்ள} \\ \text{திரவத்தின் எடை} \end{array} \right\} = \pi r^2 h d g$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{புறப்பரப்பு இழுவிசை} \\ \text{காரணமாக செயல்படும்} \\ \text{மொத்த விசை} \end{array} \right\} = 2\pi r \gamma \cos \theta$$



படம் 4.5: நுன்குழாய் முறைமூலம் புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளவிடல்

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h d g$$

$$\gamma = \frac{\pi r^2 h d g}{2\pi r \cos \theta}$$

$$= \frac{h d g r}{2 \cos \theta}$$

திரவம் கண்ணாடியை முழுமையாக ஈரமாக்கினால், $\cos \theta = 1$. எனவே,

$$\gamma = \frac{h d g r}{2}$$

Cathetometer-ஐப் பயன்படுத்தி நுண்குழாயில் திரவமட்டத்தின் உயரத்தையும் Travelling microscope-ஐப் பயன்படுத்தி நுண்குழாயின் ஆரத்தையும் நிர்ணயிக்கலாம்.

7. பாகுத்தன்மை: (Viscosity)

பாய்ந்து செல்லுதல் அல்லது நகருதல் திரவங்களுக்கு உரித்தான பண்பாகும். கிளிசரின், விளக்கெண்ணெய், தேன், நிலக்கரிதார் போன்ற சில திரவங்கள் மிகவும் மெதுவாக பாய்ந்து செல்லுகின்றன. ஆனால் H_2O , ஆல்கஹால் போன்றவை எளிதில் பாய்ந்து செல்லுகின்றன. இவற்றின் பாயும் வேகங்களில் வேறுபாட்டிற்குக் காரணம் பாகுத்தன்மை என்ற பண்பாகும். ஒரே திரவத்தின் நகர்விற்குத்தடை பாகுத்தன்மை எனப்படும்.

வெவ்வேறு திசைவேகங்களுடன் நகர்ந்து கொண்டிருக்கும் இரண்டு திரவ அடுக்குகளுக்கிடையே உள்ள உராய்வு விசையே பாகுத்தன்மை எனப்படும்.

பாகுநிலைக் குணகம் (அ) பாகியல் எண்

ஒன்றிற்கொன்று அலகு தூர இடைவெளியில் உள்ள இணையான இரண்டு அடுக்குகளுக்கிடையே அலகு திசையே வேறுபாட்டைக் காக்கத் தேவைப்படும் செங்குத்து விசையே பாகுநிலைக் குணகம் (coefficient of viscosity) எனப்படும். இதனை η என்ற குறியீட்டால் குறிப்பிடுவர்.

அலகு:

$$\eta = \frac{\text{விசை} \times \text{தூரம்}}{\text{பரப்பளவு} \times \text{திசைவேகம்}}$$

$$= \frac{\text{dyne} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}}$$

$$= \text{dyne cm}^{-2} \text{ sec}$$

இந்த அலகு Poise எனப்படும்.

SI அலகில், 1 poise = 0.1 Nsm⁻²

பாகுநிலை குணகத்தின் தலைகீழ் மதிப்பு பாயும்திறன் (Fluidity) அல்லது நகரும் திறன் எனப்படும். இதனை ϕ என குறிப்பிடுவர்.

$$\phi = \frac{1}{\eta}$$

திரவங்களின் பாகுத்தன்மையைப் பாதிக்கும் காரணக் கூறுகள்

1. அழுத்தம்

அழுத்தம் அதிகரிக்கும்போது ஒரு திரவத்தின் பாகுத்தன்மை அதிகரிக்கிறது.

2. மூலக்கூறின் உருவளவு

ஒரு சேர்மத்தின் பெரிய மூலக்கூறு அதே வகையைச் சார்ந்த சிறிய மூலக்கூறைக் காட்டிலும் பாய்ந்து செல்ல அதிக நடையைத் தருகிறது.

3. வெப்பநிலை

பாகுத்தன்மை பெரிதும் வெப்பநிலையைச் சார்ந்துள்ளது. திரவத்தின் வெப்பநிலை உயரும்போது அதன் பாகுத்தன்மை குறைகிறது. ஏனெனில் பாகுத்தன்மை என்பது மூலக்கூறுகளுக்கு இடைப்பட்ட விசைகள் காரணமாய் ஏற்படுவது ஆகும். வெப்பநிலை உயர்ந்தால் மூலக்கூறுகளுக்கு இடைப்பட்ட விசைகள் குறைகின்றன. ஒவ்வொரு °C வெப்பநிலை உயர்வாலும் பாகுத்தன்மை குறைவு 2% அளவில் உள்ளது.

$$\eta = A e^{-E/RT}$$

மடக்கை எடுத்தால்,

$$\log \eta = \log A - \frac{E}{2.303RT}$$

A, E - மாறிலிகள்

$\log \eta$ மதிப்புகளை $1/T$ -க்கு எதிராக வரைந்தால் ஒரு நேர்க்கோடு கிடைக்கும். சரிவின் மதிப்பு $\frac{E}{2.303R}$ ஆகும். பாய்ந்து செல்லும் செயலிற்கான கிளர்வுறு ஆற்றலை சரிவின் மதிப்பிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

4.2.2 பேரக்கார் (Parachor)

ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசைக்கும் அதன் அடர்த்திக்கும் இடையே உள்ள தொடர்பை Machood சமன்பாட்டால் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$\frac{\gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} = C$$

வரையறை

ஒரு திரவத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை ஓர் அலகாய் உள்ள வெப்பநிலையில் அந்த திரவத்தின் மோலார் கனஅளவை பேரக்கார் எனப்படும்.

$$\frac{M\gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} = P$$

C என்பது ஒரு மாறிலி. இது வெப்பநிலையைச் சார்ந்த அமைவதில்லை. மேற்கண்ட சமன்பாட்டின் இரு மருங்கையும் மூலக்கூறு எடையில் பெருக்கினால்,

$$\frac{M\gamma^{1/4}}{\rho - \rho'} = MC = P$$

- M - மூலக்கூறு எடை
 P - பேரக்கார்
 γ - புறப்பரப்பு இழுவிசை

- ρ - திரவத்தின் அடர்த்தி
 ρ' - ஆவியின் அடர்த்தி

P என்ற மாநிலி பேரக்கார் என அழைக்கப்படுகிறது. இதனை Sugden என்பவர் அறிமுகப்படுத்தினார். பேரக்கார் வெப்பநிலையைச் சார்ந்ததல்ல. சாதாரண வெப்பநிலைகளில் $\rho - \rho' = \rho$ ஆதலின்,

$$\frac{M \gamma^{1/4}}{\rho} = P$$

திரவத்தின் புரப்பரப்பு இழுவிசை ஓர்அலகாய் ($\gamma = 1$) உள்ள வெப்ப நிலையில் திரவத்தின் அடர்த்தியை நிர்ணயித்தால்,

$$\gamma^{1/4} = 1$$

$$\frac{M}{\rho} = P = V_m$$

எனவே பேரக்கார் என்பது மோலார் கனஅளவைக் குறிப்பிடுகிறது. பேராக்கார்களை ஒப்பிடுவது மோலார் கனஅளவுள்ள ஒப்பிடுவதற்கு சரிநிகராகும்.

பேராக்கார் என்பது பெரும்பாலும் கூட்டுப் பண்பாகவும் (Additive property) சிறிது அமைப்புப் பண்பாகவும் (constitutive property) உள்ளது. எனவே ஒரு சேர்மத்தின் பேரக்கார் மதிப்பை அதன் அணுக்கள், தொகுதிகள், பிணைப்புகள், அமைப்பு பேரக்கார்களாய் பிரித்துக் கொள்ளலாம். C-C பிணைப்பின் பேரக்கார் நியமமாக கொள்ளப்படுகிறது. இதன் அடிப்படையில் C=C பிணைப்பின் பேரக்கார் மதிப்பு 23.2 ml ஆகவும் C≡C பிணைப்பிற்கு பேரக்கார் மதிப்பு 46.6 ml ஆகவும் உள்ளது. ஆக்ஸிஜன் அணு ஒரு குறிப்பிட்ட பேரக்கார் மதிப்பைப் பெற்றுள்ளது. இம்மதிப்பு ஆக்ஸிஜன் அணு ஆல்கஹால், எஸ்டர், கார்பனைல், பீனால் போன்றவற்றில் எந்த தொகுதியில் உள்ளது என்பதைப் பொருத்ததாகும். ஒரு வளையமும் குறிப்பிட்ட பேரக்கார் மதிப்பை உடையது இது வளைய உறுப்பினர்களின் எண்ணிக்கையும் வளையத்தின் தன்மையையும் சார்ந்ததாகும்.

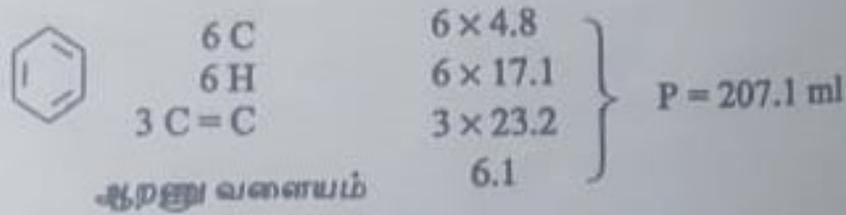
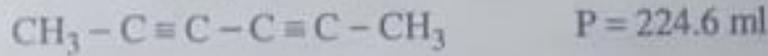
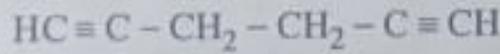
தனிமம்	பேரக்கார்	அமைப்பு அல்லது பிணைப்பு	பேரக்கார்
C	4.8 ml	C = C	23.2 ml
H	17.1 ml	C ≡ C	46.6 ml
O	20.0 ml	ஈதல் பிணைப்பு	- 1.6 ml
N	12.5 ml	ஆறணு வளையம்	6.1 ml
Cl	54.7 ml	நாப்தலீன் வளையம்	12.2 ml

பயன்பாடுகள்

பேரக்கார் மதிப்புகள் அமைப்புகள் பற்றிய பிரச்சனைகளைத் தீர்க்க மிகவும் பயன்படுகின்றன. சில முக்கியமான பயன்பாடுகள் பின்வருமாறு.

1. பென்ஸீனின் அமைப்பு

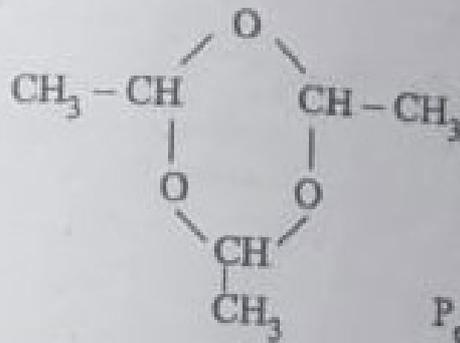
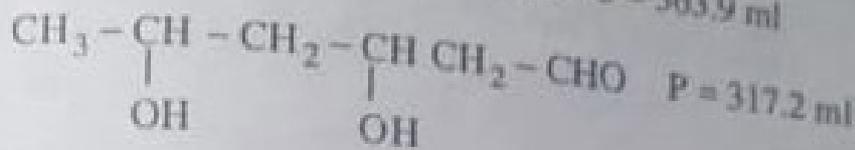
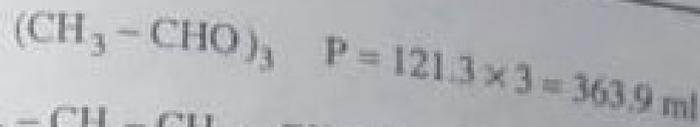
பென்ஸீனிற்கு பல்வேறு அமைப்புகள் தரப்பட்டன. இவற்றுள் kekule அமைப்பு மட்டுமே பென்ஸீனின் பெரும்பான்மையான பண்புகளை விளக்குகிறது. பேரக்கார் அளவீடுகள் பென்ஸீனிற்கு kekule அமைப்பே சரியானது என்பதை உறுதி செய்கின்றன.



$$P_{\text{சோதனை}} = \frac{My^{1/4}}{\rho} = 206.2 \text{ ml}$$

2. பேரால்டிஹைடின் அமைப்பு

பேரால்டிஹைடு, பேரால்பார்மால்ஹைடு ஆகியவற்றின் அமைப்புகள் பிரச்சனையாய் உள்ளன. பேரால்டிஹைடு தனித்த -CHO தொகுதிக்குரிய வினைகளைத் தரவில்லை. பேரால்டிஹைடிற்கு வளைய அமைப்பே சரியானது என்பதை பேரக்கார் அளவீடுகள் காட்டுகின்றன.



$P = 300.1 \text{ ml}$

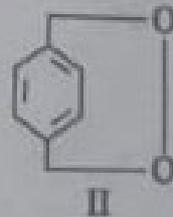
$P_{\text{expt}} = \frac{M\gamma}{p} = 298.7 \text{ ml}$

3. பென்ஸோகுயனோன்

பென்ஸோகுயனோனிற்கு பின்வரும் இரண்டு அமைப்புகள் தரப்பட்டன.



$P_{\text{col}} = 236.1 \text{ ml}$

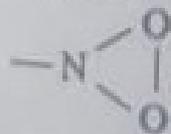


$P_{\text{col}} = 219 \text{ ml}$

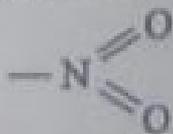
பென்ஸோகுயனோனின் சோதனை பேரக்கார் மதிப்பு 236.8 ml. எனவே பேராக்கார் முடிவுகள் கைகீடோன் அமைப்புடன் ஒன்றுபடுகின்றன.

4. நைட்ரோ தொகுதி

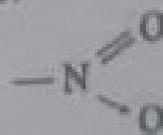
-NO₂ தொகுதியின் அமைப்பு பற்றிய பிரச்சனை பேராக்கார் அளவீடுகள் மூலம் தீர்வு காணப்பட்டுள்ளது. -NO₂ தொகுதியை பின்வரும் ஏதேனும் ஒரு அமைப்பால் குறிப்பிடலாம்.



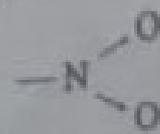
I



II



III



IV

Parachor
calculated

69.2

98.9

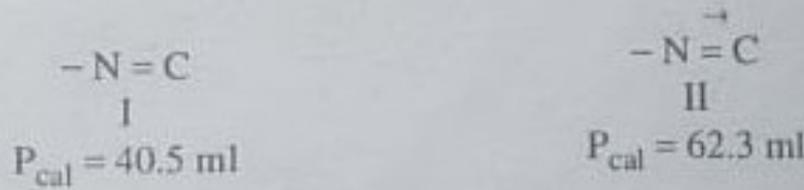
74.1

49.3

கணக்கிடப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்புகள் மேலே தரப்பட்டுள்ளன. $-NO_2$ தொகுதிக்கு சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்பு 73 ml ஆகும். இதிலிருந்து $-NO_2$ தொகுதிக்கு அமைப்பு III சரியானதே என்பதே தெளிவாகிறது.

5. ஐசோசயனைடு தொகுதி

ஐசோசயனைடு தொகுதிக்கு இரண்டு அமைப்புகள் சாத்தியமாகும். இந்த இரண்டு அமைப்புகளுக்கு கணக்கிடப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்புகள் பின்வருமாறு.



சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட பேரக்கார் 66ml ஆகும். இம்மதிப்பு அமைப்பு II-க்கு சாதகமாய் உள்ளது. இதனை இருமுனை திருப்புதிறன் அளவீடுகளும் உறுதி செய்கின்றன.

6. கார்பன் மோனாக்சைடு

கார்பன் மோனாக்சைடிற்கு பின்வரும் அமைப்புகள் தரப்பட்டன.



சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்பு 61ml ஆகும். இந்த சோதனை மதிப்பு அமைப்பு II-ற்கு சாதகமாய் உள்ளது. இருமுனை திருப்புதிறன் அளவீடுகளும் இதே முடிவைத் தருகின்றன.

4.2.3 திரவப் படிகங்கள்: (Liquid crystals)

p-அஸாக்ஸி அனிசோல், *p*-அஸாக்ஸி பெனிடோல், கொலஸ்டிரைல் பென்ஸோயேட் போன்ற திண்மப்பொருட்கள் சில பிரத்யேகமான பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இவற்றைச் சூடுசெய்தால் குறிப்பிட

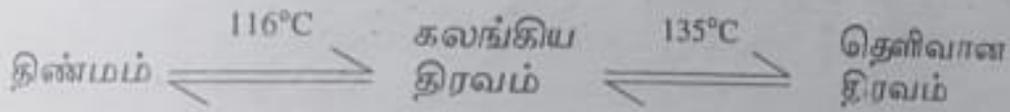
வெப்பநிலையில் ஒரு கலங்கிய திரவத்தைத் (turbid liquid) தருகின்றன. மேலும் குடுசெய்தால் வேறொரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் கலங்கிய திரவம் தெளிவான திரவமாக மாறுகிறது.

வரையறை:

திரவப்படிகங்கள் என்பது ஒரு திண்மமும் இல்லாமல் திரவமும் இல்லாமல் ஆனால் இரண்டின் பண்புகளையும் கலந்து பெற்றிருக்கும். இதன் முக்கியமான நிலை (Phase) வித்தியாசம், திண்மத்தின் ஒழுங்கான அமைப்பிற்கும், திரவத்தின் ஒழுங்கற்ற அமைப்பிற்கும் இடைப்பட்டதாகும்.

எடுத்துக்காட்டு

p-அலாக்ஸிஅனிசோலைச் குடுசெய்தால் 116°C -இல் கலங்கிய திரவம் கிடைக்கிறது. 135°C -இல் இது தெளிவான திரவமாக மாறுகிறது. தெளிவான திரவத்தைக் குளிர்ச் செய்தால் அதே வெப்பநிலைகளில் இம்மாற்றங்கள் எதிர்த்திசையில் நிகழ்கின்றன.



கலங்கிய திரவமானது இரட்டை எதிரொளிப்பு (double refraction), தளவிளைவுற்ற ஒளியில் குறுக்கீடு விளைவு ஆகியவற்றைக் காட்டுகிறது. இப்பண்புகள் யாவும் அனிசோட்ரோபிக் படிகங்களுக்கே உரித்தானவை ஆகும். எனவே கலங்கிய திரவம் திரவப்படிகங்கள் என பெயரிடப்பட்டது.

திரவப்படிகங்கள் என்ற பெயர் திருப்திகரமாய் இல்லை. ஏனெனில் கலங்கிய திரவத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகள் படிக கூட்டமைப்பில் இருப்பது போன்று ஒழுங்கான முறையில் அமைந்திருக்கவில்லை. எனவே கலங்கிய திரவத்தை அனிசோட்ரோபிக் திரவம் என்பது சிறப்பாக இருக்கும். கலங்கிய திரவமானது திண்மத்திற்கும் தெளிவான திரவத்திற்கும் இடைப்பட்ட பொருளாதலின் அதனை மீசோமார்பிக் நிலை என்பது பொருத்தமான பெயராகும்.

எந்த வெப்பநிலையில் திண்மம் கலங்கிய திரவமாக மாறுகிறதோ அதற்கு இடைநிலை வெப்பநிலை (Transition

temperature) என்று பெயர். கலங்கிய திரவம் தெளிவான திரவமாக மாறும் வெப்பநிலைக்கு உருகுநிலை என்று பெயர்.

சுமார் 1500-ற்கும் மேற்பட்ட சேர்மங்கள் மீசோமார்ஃபிக் நிலையைக் காட்டுகின்றன. அவை யாவும் கரிம சேர்மங்களாகும். இந்த சேர்மங்கள் -OCH₃, OC₂H₅, -COOCH₃, -COOC₂H₅ போன்ற தொகுதிகளுள் ஏதேனும் ஒன்றால் முடிகின்றன. பென்சீன் வளையம் உள்ள சேர்மங்களில் பேரா பதிலீடு செய்யப்பட்டவை மட்டுமே மீசோமார்ஃபிக் நிலையைக் காட்டுகின்றன.

4.2.4 மீசோமார்ஃபிக் (அ) திரவப் படிக நிலையின் வகைகள்

முறையான ஆய்வுகளிலிருந்து திரவப்படிகங்களை உருவாக்கும் சேர்மங்கள் மூன்று வகையாக உள்ளன என்பது தெளிவாகிறது.

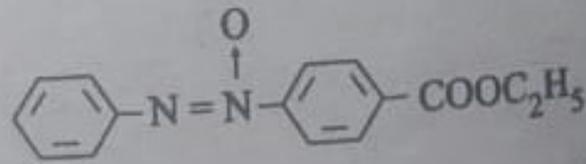
1. ஸ்மெக்டிக் நிலை
2. நிமேடிக் நிலை
3. கொலஸ்டரிக் நிலை

இந்த வகையீடு மூலக்கூறுகள் அமைந்திருக்கும் தன்மையைச் சார்ந்ததாகும்.

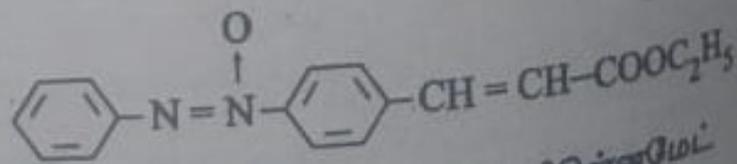
1. ஸ்மெக்டிக் நிலை: (Smectic phase)

ஸ்மெக்டிக் வகை படிகங்களில் நீண்டதொடர் மூலக்கூறுகள் ஒன்றிற்கொன்று இணையாக சம இடைவெளி உள்ள தளங்கள் அமைந்துள்ளன. ஆனால் தளத்தினுள் ஒழுங்கான நிலை இல்லை. அதாவது ஸ்மெக்டிக் படிகங்கள் இருபரிமாண ஒழுங்கான ஒருபரிமாண ஒழுங்கின்மையையும் பெற்றுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டுகள்



எதில் - p- அஸாக்ஸிபென்ஸோயேட்

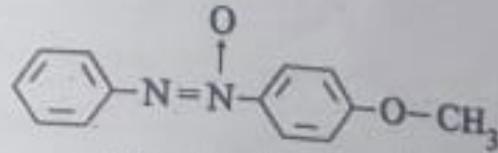


எதில் - p- அஸாக்ஸிசின்னமேட்

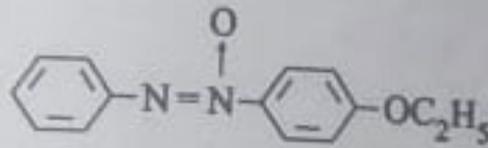
2. நிமேடிக் நிலை: (Nematic phase)

இவ்வகை திரவப்படிக்கங்களில் நீண்ட தொடர் மூலக்கூறுகள் ஒன்றிற்கொன்று இணையாக உள்ளன. ஆனால் இதில் தள அமைப்பு இல்லை. எனவே நிமேடிக் வகை திரவப்படிக்கங்கள் ஒருபரிமாண ஒழுங்கும் இருபரிமாண ஒழுங்கின்மையும் பெற்றுள்ளன.

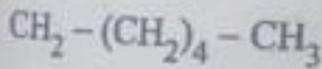
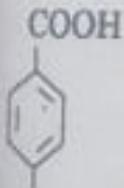
எடுத்துக்காட்டுகள்



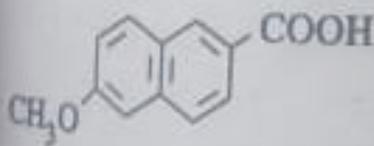
p - அஸாக்ஸிஅனிரோல்



p - அஸாக்ஸிபெனிரோல்



para - n - ஹெக்ஸைல் பென்ஸோயிக் அமிலம்



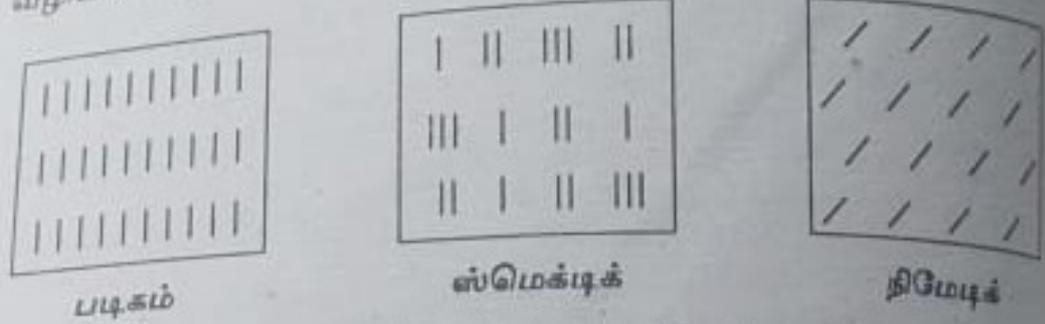
6 - மீதாக்ஸி - 2 - நாப்தோயிக் அமிலம்

3. கொலஸ்டரிக் நிலை: (Cholesteric phase)

கொலஸ்டரிக் படிக்கங்கள் நிமேடிக் படிக்கங்களின் பல சிறப்பியல்புகளைப் பெற்றிருந்தாலும் சில பிரத்யேகமான ஒளியியல் பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. வெண்ணொளியை பளபளப்பான தனித்தனி நிறங்களாய் இவ்வகைப் படிக்கங்கள் பிரிகை அடையச் செய்கின்றன. முறுக்கப்பட்ட மூலக்கூறு அடுக்குகள் கொலஸ்டரிக் திரவப்படிக்கங்களில் உள்ளன. இவையே ஒளியியல் பண்புகளுக்கு காரணமாய் உள்ளன.

எடுத்துக்காட்டுகள்

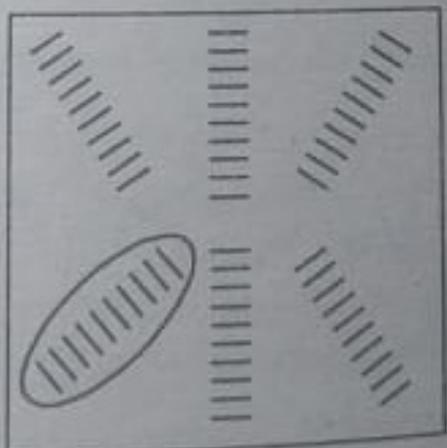
கொலஸ்டிரால் பென்ஸோயேட் மற்றும் கொலஸ்டிரால் வழிப்பொருட்கள் இவ்வகையைச் சார்ந்தவை ஆகும்.



படம் 4.6: திரவப் படிகங்களின் வகைகள்

திரவப்படிகங்களைப் பற்றிய கொள்கை (அ) மூலக்கூறு அமைப்பு

1909-இல் E.Bose என்பவர் திரவப்படிகங்களைப் பற்றி தனது திரன் கொள்கையை (Swarm theory) வெளியிட்டார். இக்கொள்கையின்படி, நீண்டதொடர் மூலக்கூறுகள் ஒன்றிற் கொண்டு இணையாக அமைகின்றன. இவ்வாறு இணையாக அமைந்த மூலக்கூறுகளின் தொகுதி திரன் அல்லது ஸ்வார்ட் என்று அழைக்கப்படுகிறது. திரவப்படிகங்களில் இத்தகைய ஸ்வார்ட்கள் பல உள்ளன. ஒரு ஸ்வார்டை சிறிய படிகத்துடன் ஒப்பிடலாம். எனவே திரவப்படிகங்களில் இத்தகைய சிறிய படிகங்கள் நிரை உள்ளன.



படம் 4.7: கலங்கிய திரவங்களில் மூலக்கூறு அமைப்புகள்

திரவப்படிகங்களை நுண்ணோக்கி மூலம் பார்த்தால் ஒவ்வொரு திரவ அமைப்பும் ஒளி ஊடுருவும் தன்மையுடையதாகத் தோன்றுகிறது. பல்வேறு திரவங்களுக்கிடையே நிகழும் ஒளிச்சிதறலே திரவப்படிகங்களின் கலங்கிய நிகழும் காரணமாகும். வெப்பநிலை உயரும்போது, மூலக்கூறுகள் சுவாரம் அமைப்பிலிருந்து சிதறுகின்றன. இதன் காரணமாக சுவாரம் உருவளவில் குறைந்து ஒளியைச் சிதறச்செய்ய இயலவில்லை. எனவே வெப்பநிலை உயர்வால் கலங்கிய திரவம் தெளிவான திரவமாக மாறுகிறது.

பயன்பாடுகள்

1. அனிசோட்ரோபிக் மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை நிறமாலை ஆய்வுகள் மூலம் ஆராய திரவப்படிகங்கள் கரைப்பானாக பயன்படுகின்றன.
2. திரவப்படிகங்கள் மிகக்குறைந்த அளவே மின்னாற்றலை எடுத்துக்கொள்ளுகின்றன. எனவே pocket calculators, digital wrist watches ஆகியவற்றில் பயன்படுகின்றன.
3. திரவப்படிகங்களின் எந்திரவியல் மற்றும் மின்பண்புகள் படிகத்தின்மங்கள் மற்றும் ஐசோட்ரோபிக் திரவங்கள் ஆகியவற்றின் பண்புகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளன. எனவே இவை வாயு-திரவ நிறப்பிரிகை முறையில் பயனாகின்றன.
4. கரிம சேர்மங்களின் மெட்டா, பேரா ஐசோமர்களைப் பிரித்தெடுக்கவும் சில திரவப்படிகங்கள் பயன்படுகின்றன.
5. காந்த உடனியைவு ஆய்வுகளில் நிமேடிக் திரவப்படிகங்கள் பயனுள்ள சாதனங்களாய் உள்ளன. பிணைப்பு கோணம், பிணைப்பு நீளம், spin-spin இணைப்பு போன்ற விவரங்களை NMR நிறமாலை தருகிறது.
6. Thermography என்ற முறையில் உடலிலுள்ள கழலைகளை (tumour) அறிய கொலஸ்டிரிக் வகை படிகங்கள் பயன்படுகின்றன.

4.3 திடநிலை (Solid state)

4.3.1 திடநிலையின் தன்மை

பொருட்கள் மூன்று நிலைமைகளில் உள்ளன. அவை திடநிலை, திரவம், வாயு ஆகும். அவற்றுள் திடப்பொருட்கள் உறுதி அழுக்கத்திற்குட்படாமை போன்ற சில சிறப்புப் பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. திடப்பொருட்கள் குறிப்பிட்ட கனஅளவைக் குறிப்பிட்ட உருவமைப்பையும் பெற்றுள்ளன. அணுக்கள், மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் மிக நெருக்கமாக அமைந்துள்ளன.

திடப்பொருட்களின் வகைகள்

திடப்பொருட்கள் பின்வருமாறு இரண்டு வகையாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

1. படிக உருவமுடையவை (Crystalline)
2. படிக உருவமற்றவை (Amorphous)

ஒரு படிக திண்மத்தில் அடிப்படை அமைப்புக்கூறுகள் (மூலக்கூறுகள், அணுக்கள் அல்லது அயனிகள்) குறிப்பிட்ட வடிவமைப்பில் அமைந்துள்ளன.

4.3.2 படிகவியல் (Crystallography)

படிகங்கள் உருவாதல், படிகங்களின் வளர்ச்சி, அவற்றின் பண்புகள், அமைப்பு மற்றும் வடிவமைப்பு ஆகியவற்றை விரிவாக கூறும் அறிவியலின் பகுதியே படிகவியல் எனப்படும்.

படிகவியல் விதிகள்

இது பின்வரும் அடிப்படை விதிகளை ஆதாரமாகக் கொண்டது.

1. ஸ்டெனோவின் முகப்புக்கோணம் மாறாமை விதி.
2. முறைசார் விதி.
3. சீர்மை விதி.

1. முகப்புக்கோணம் மாறாமை விதி

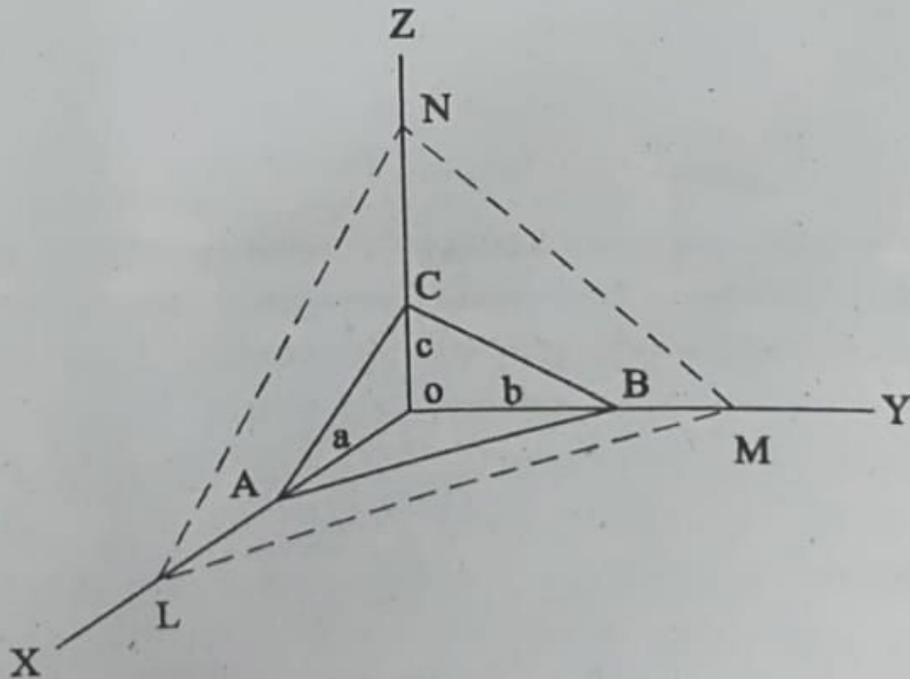
இவ்விதிப்படி, ஒரு படிகத்தின் வெளிப்பரப்பை உருவாக்கும் ஒத்த பக்கங்கள் அல்லது முகப்புகளுக்கிடையே

உள்ள கோணம் (முகப்பு இடைக்கோணம்) மாறாத மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும், இது முகப்பு எவ்வாறு உருவானது என்பதைச் சார்ந்ததல்ல

ஒரு பொருள் வெவ்வேறு சூழ்நிலையில் படிகமாதலுக்கு உட்பட்டு வேறுபட்ட உருவளையும் உருவமைப்பையும் உடைய படிகங்களைத் தரலாம். இருப்பினும் ஒத்த முகப்புகளின் வெட்டும் கோணம் எப்போதும் ஒரே மாதிரியாய் இருக்கும். முகப்பு இடைவெளிக் கோணத்தை அளவிட Goniometer என்ற உபகரணம் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

2. குறிகள் அல்லது வெட்டுத்துண்டங்களின் முறைசார் விதி (Law of Rationality of indices)

எந்த படிகத்திற்கும் படிகத்தின் எல்லா தளங்களும் ஆதாரப் புள்ளியிலிருந்து மூன்று அச்சக்களை குறிப்பிட்ட தூரங்களில் வெட்டலாம் அல்லது சில அச்சக்களுக்கு இணையாக இருக்கலாம். இணையானவற்றில் வெட்டுத் துண்டங்கள் வரம்புகடந்த தூரத்தில் இருக்கும்.



படம் 4.8: வெட்டுத்துண்டங்களின் முறைசார் விதி

குறிகள் அல்லது வெட்டுத்துண்டங்களின் முறைசார் விதிப்படி, ஒரு படிகத்தினுடைய முகப்பு, படிகவியல் அச்சக்களில் ஏற்படுத்தும் வெட்டுத்துண்டுகள் அலகு

இடைவெட்டுத் துண்டங்களுக்கு சமமாகவோ அல்லது அவற்றின் முழுஎண் மடங்குகளாகவோ இருக்கும்.

படிகத்தில் உள்ள தளத்தின் வெட்டுத்துண்டங்களை $ma = nb = pc$ என குறிப்பிடலாம். இங்கு m, n, p ஆகியவை வரம்பில்லா எண் உட்பட முழு எண்களாகவோ அல்லது முழு எண்களின் பின்னங்களாகவோ இருக்கலாம்.

a, b, c ஆகிய குணங்கள் தளத்தின் Weiss குணங்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. Weiss குணங்கள் எப்போதும் முழு எண்களாய் இருப்பதில்லை. அவை பின்ன மதிப்புகளாகவும் முடிவில்லா எண்ணாகவும் (infinity) இருக்கலாம். தற்போது Weiss குணங்களுக்குப் பதிலாக Miller எண்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

3. சீர்மை விதிகள் (Laws of symmetry)

“ஒரே பொருளைச் சார்ந்த அனைத்து படிகங்களும் ஒரே சீர்மைக் கூறுகளைப் பெற்றிருக்கும்.” பல்வேறு சீர்மைக்கூறுகள் பின்வருமாறு.

1. தளச் சீர்மை.
2. மையச் சீர்மை.
3. சீர்மை அச்சு.

ஒரு படிகத்தில் உள்ள தளச்சீர்மை, மையச்சீர்மை, சீர்மை அச்சுக்கள் ஆகியவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கையே படிகத்தின் சீர்மைக்கூறுகள் எனப்படும். எளிய கனசதுரம் அதிகபட்ச சீர்மைக் கூறுகளைப் பெற்றுள்ளது. அது ஒன்பது தளச்சீர்மைகளையும், ஒரு மையச் சீர்மையையும் பதிமூன்று சீர்மை அச்சுக்களையும் பெற்றுள்ளது. அதாவது, மொத்தமாக 23 சீர்மைக்கூறுகள் உள்ளன.

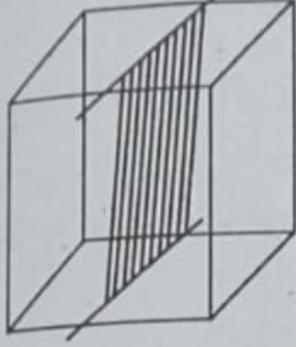
4.3.3 சீர்மைக் கூறுகள் (அ) சீர்மை உறுப்புகள் (Elements of symmetry)

படிகங்களின் முக்கியமான பண்புகள் அவற்றின் சீர்மைகள் ஆகும். பின்வரும் சீர்மைகள் படிகங்களில் உள்ளன.

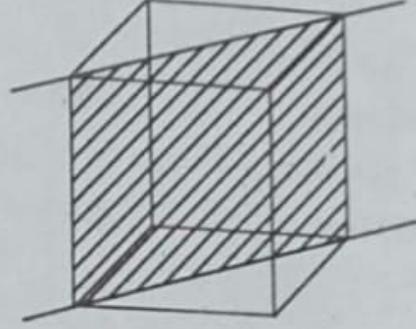
1. தளச்சீர்மை
2. மையச் சீர்மை
3. சீர்மை அச்சு

1. தளச்சீர்மை (Plane of symmetry)

ஒரு கற்பனைத்தளம் வழியாக ஒரு படிக்கத்தை ஒரு கூறு மறுகூறின் பிம்பம்போல் இருக்கும் வகையில் இருகூறாக்க முடியுமெனில் அப்படிக்கம் தளச்சீர்மையை உடையது.



Rectangular
plane of symmetry
(Three)



Diagonal plane of
Symmetry
(Six)

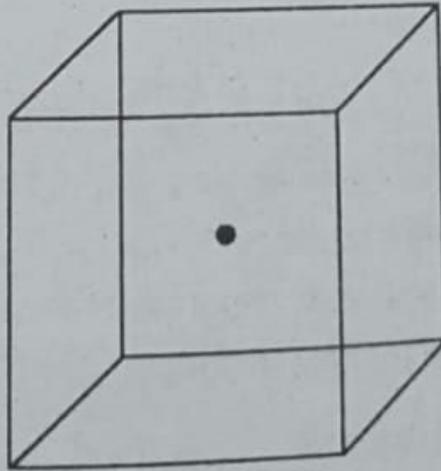
படம் 4.9: தளச்சீர்மை

ஒரு எளிய கனசதுரம் ஒன்பது தளச்சீர்மைகளைப் பெற்றுள்ளது.

2. மையச் சீர்மை (centre of symmetry)

படிக்கத்தின் உள்ளே உள்ள ஒரு கற்பனைப்புள்ளி வழியாகச் செல்லும் எந்த ஒரு நேர்க்கோடும் அப்புள்ளியிலிருந்து இருமருங்கிலும் சமதூரத்தில் முகப்புகளைச் சந்தித்தால் அப்படிக்கம் மையச் சீர்மையைப் பெற்றுள்ளது.

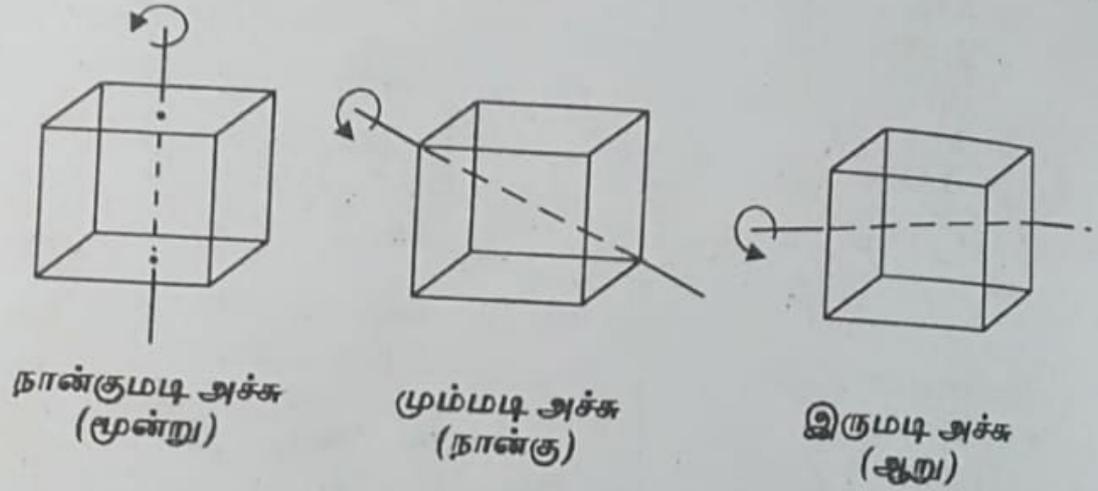
ஒரு எளிய கனசதுரம் ஒரேயொரு மையச்சீர்மையை உடையது.



படம் 4.10: மையச்சீர்மை

3. சீர்மை அச்சு (Axis of symmetry)

படிகத்தின் வழியாகச் செல்லும் ஒரு கற்பனை கோட்டை அச்சாகக் கொண்டு படிகத்தைச் சுழற்ற முடியுமெனில், ஒரு முழு சுற்று சுற்றும் போது ஒரே மாதிரியான தோற்றம் ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட தடவைகள் வரப்பெறின் அந்த கோடு சீர்மை அச்சு எனப்படும். ஒரு எளிய கனசதுரத்தில் மொத்தமாக பதிமூன்று சீர்மை அச்சுக்கள் உள்ளன.



படம் 4.11: சீர்மை அச்சு

4.3.4 புறவெளி கூட்டமைப்பு (Space lattice) மற்றும் அலகு கூடு (Unit cell)

1. புறவெளி கூட்டமைப்பு

முப்பரிமாண புறவெளியில் வெவ்வேறு இடங்களில் அணுக்கள் மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் எவ்வாறு அமைந்துள்ளன என்பதைக் காட்டும் புள்ளிகளை உடைய அமைப்பே புறவெளி கூட்டமைப்பு எனப்படும்.

2. அலகு கூடு (Unit cell)

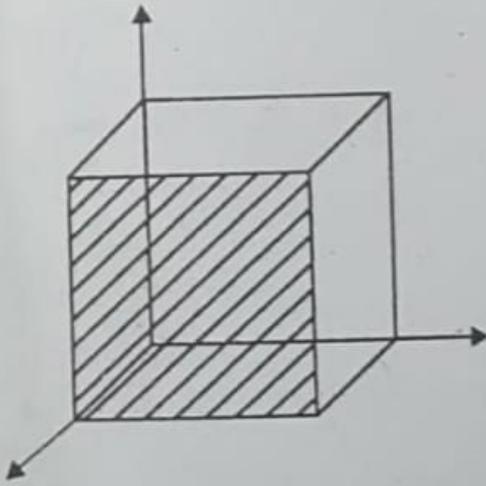
புறவெளி கூட்டமைப்பில் எந்த மிகச்சிறிய பகுதி திரும்பத் திரும்ப வருவதால் பொருளின் படிகம் விளைகிறதோ அதுவே அலகு கூடு எனப்படும்.

4.3.5 மில்லர் எண்கள் (Miller indices)

முகப்புகள், தளங்கள் ஆகியவற்றைக் குறிப்பிடப் பயன்படுத்தப்படும் முழு எண்களே மில்லர் எண்கள் எனப்படும்.

ஒரு தளத்தின் மூன்று வெட்டுத்துண்டங்களை அலகு தூரங்களின் மடங்குகளில் குறிப்பிட்டால், அலகு தூரங்களின் மடங்குகளின் தலைகீழ் மதிப்புகளே மில்லர் எண்கள் எனப்படும்.

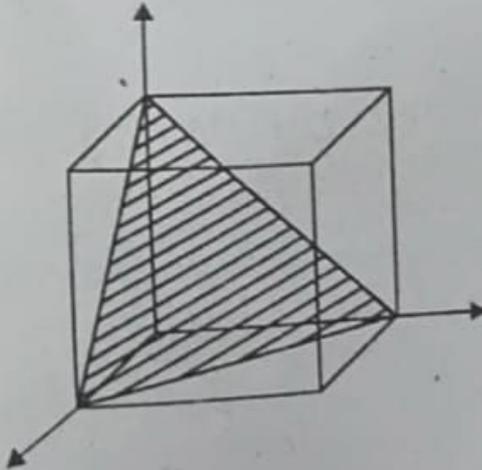
வழக்கமாக Weiss குணகங்களுக்கு தலைகீழ் மதிப்புகளை எடுத்து அவற்றிலிருந்து மில்லர் எண்கள் பெறப்படுகின்றன. தேவை ஏற்படின் அந்த விகிதத்தை ஒரு குறிப்பிட்ட சிறிய மடங்கால் பெருக்கி முழுஎண் மதிப்புகளைப் பெற வேண்டும்.



$$OL : OM : ON = 1a : \infty b : \infty c$$

$$1 = \frac{1}{\infty} = \frac{1}{\infty}$$

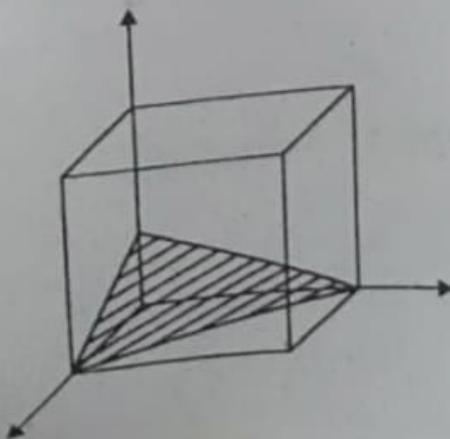
100 தளம்



$$OL : OM : ON = 1a : 1b : 1c$$

$$1 = \frac{1}{1} = \frac{1}{1}$$

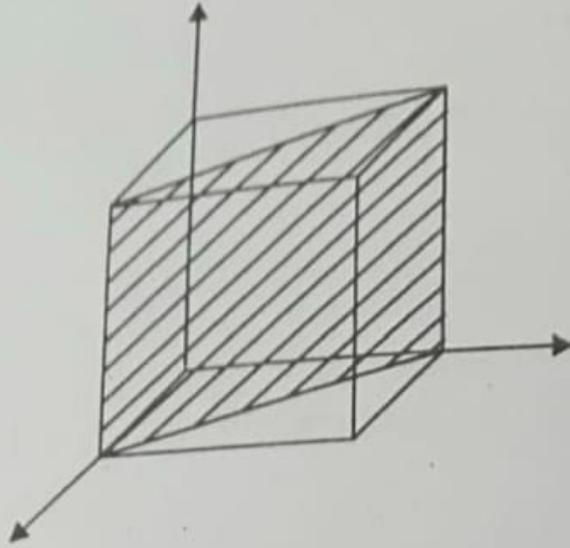
111 தளம்



$$OL : OM : ON = 1a : \frac{1}{2}b : 1c$$

$$\frac{1}{1} = \frac{1}{1/2} = \frac{1}{1}$$

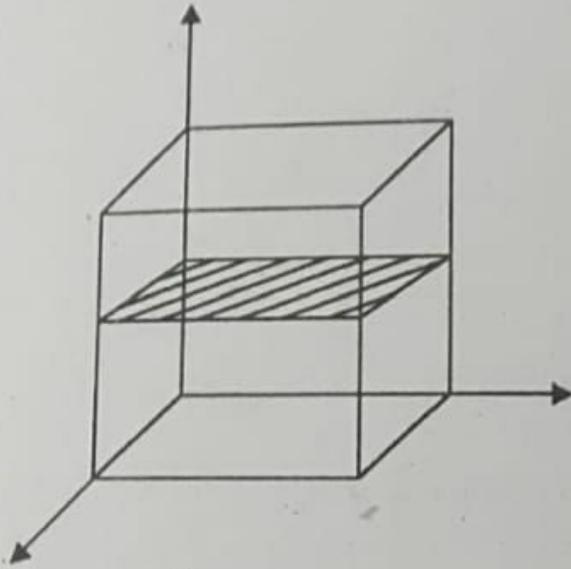
121 தளம்



$$OL : OM : ON = 1a : \infty b : 1c$$

$$\frac{1}{1} = \frac{1}{\infty} = \frac{1}{1}$$

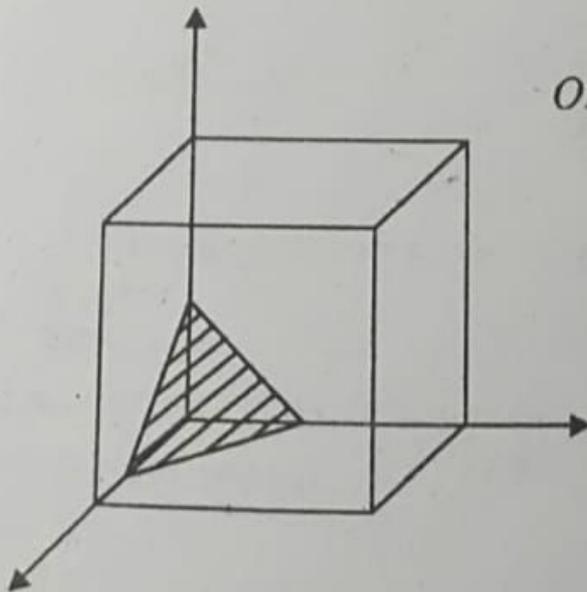
101 தளம்



$$OL : OM : ON = \frac{1}{\infty} : \frac{1}{1}$$

$$\frac{1}{\infty} = \frac{1}{1/2} = \frac{1}{\infty}$$

020 தளம்



$$OL : OM : ON = \frac{1}{2} a : \frac{1}{2} b : \frac{1}{2} c$$

$$\frac{1}{y^2} = \frac{1}{y^2} = \frac{1}{y^2}$$

222 தளம்

படம் 4.12: மில்லர் எண்கள்

Problem: ஒரு படிகத்தின் அச்சக்கள் பின்வருமாறு வெட்டினால் படிக தளத்தின் மில்லர் எண்களைக் கணக்கிடுக. (i) $2a, 3b, c$ (ii) $6a, 3b, 2c$

தீர்வு

(i) $OL : OM : ON = 2a : 3b : 1c$

$$\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{1}$$

இதை 6 ஆல் பெருக்கினால்

$$\frac{1}{2} \times 6 : \frac{1}{3} \times 6 : \frac{1}{1} \times 6$$

$$= 3 : 2 : 6$$

(ii) $OL : OM : ON : 6a : 3b : 2c$

$$\frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2}$$

இதை 6 பெருக்கினால்,

$$\frac{1}{6} \times 6 : \frac{1}{3} \times 6 : \frac{1}{2} \times 6$$

$$= 1 : 2 : 3$$

4.3.6 ஏழு படிக அமைப்புகள் (Seven crystal systems)

சீர்மைக் கூறுகளின் அடிப்படையில் படிகங்கள் ஏழு அமைப்புகளாய் (systems) வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. உயர்ந்த பட்ச சாத்தியமான படிக வடிவங்கள் 230 ஆகும். இவையாவும் அறியப்பட்டுள்ளன.

அமைப்பு	அச்சக்கள்	கோணங்கள்	எடுத்துக்காட்டுகள்
1. கனசதுரம் (Cubic)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	KCl, NaCl, CsCl, CaF ₂ , வைரம், FeS ₂ , ZnS, Pb, Ag .etc.
2. கன செவ்வகம் (Tetragonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO ₂ , TiO ₂ , Sn, PbWO ₄ , யூரியா etc

அமைப்பு	அச்சுக்கள்	கோணங்கள்	எடுத்துக்காட்டுகள்
3. ஆர்தோரோம்பிக் (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{KNO}_3, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4, \text{PbCO}_3$ etc.
4. ஒரு சரிவு (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$\text{S}_M, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ etc.
5. ராம்போ-ஹீட்டால்	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	NaNO_3 , கால்சைட், குவார்ட்ஸ் As, Sb, Bi னுணுதி.
6. முச்சரிவு (Triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{BO}_3, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc.
7. அறுகோணம் (Hexagonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Mg, கிராஃபைட், Zn, ZnO, SiO_2 , PbI_2 etc.

4.3.7 பிரவேய் கூட்டமைப்புகள் (Bravais lattices)

வடிவமைப்புகளின் அடிப்படையில் Bravais என்பவர் ஒத்தபுள்ளிகளை முப்பரிமாண புறவெளியில் வெவ்வேறாக 14 வழிகளில் மட்டுமே அமைக்க முடியும் என குறிப்பிட்டார். இவ்வாறாக ஏழு வகை படிக அமைப்புகளுக்கும் உரித்தான புறவெளி கூட்டமைப்புகளின் மொத்த எண்ணிக்கை 14 மட்டுமே.

பிரவேய் கூட்டமைப்பின் வகைகள்

கனசதுர அமைப்பைச் சார்ந்த படிகங்கள் அலகு கூடுகளின் உருவமைப்பின் அடிப்படையில் மூன்று Bravais கூட்டமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. அவை பின்வருமாறு.

1. எளிய கனசதுர கூட்டமைப்பு (Simple cubic lattice)

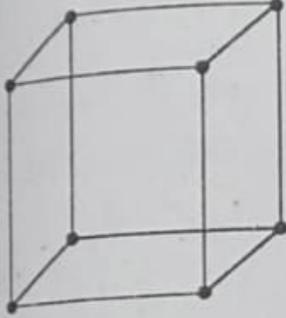
ஒவ்வொரு அலகு கூட்டிலும் எட்டு மூலைகளில் மட்டும் எட்டு புள்ளிகள் இருப்பின் அது கனசதுர கூட்டமைப்பு எனப்படும்.

2. பொருள்மைய கனசதுர கூட்டமைப்பு (Body-centered cubic lattice)

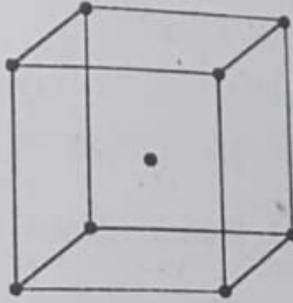
ஒவ்வொரு அலகு கூட்டிலும் எட்டு மூலைகளில் மட்டுமின்றி கனசதுரத்தின் மையத்திலும் ஒரு அணு அல்லது துகள் இருப்பின் அது பொருள்மைய கனசதுர கூட்டமைப்பு எனப்படும்.

3. முகப்புமைய கனசதுர கூட்டமைப்பு (Face-centered cubic lattice)

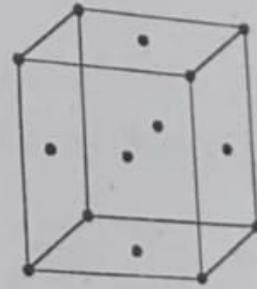
ஒவ்வொரு அலகு கூட்டிலும் எட்டு மூலைகளில் மட்டுமின்றி கனசதுரத்தின் ஒவ்வொரு முகப்பின் மையத்திலும் ஒரு துகள் இருப்பின் அது முகப்புமைய கனசதுர கூட்டமைப்பு எனப்படும்.



எளிய கனசதுரம்



பொருள்மைய கனசதுரம்



முகப்புமைய கனசதுரம்

படம் 4.13: மூன்று வகையான பிரவேய் கூட்டமைப்புகள்

ஆர்த்தோரோம்பிக் அமைப்பைச் சார்ந்த படிக்கங்கள் 4 Bravais கூட்டமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. கனசெவ்வகம் மற்றும் ஒரு சரிவு அமைப்புகள் ஒவ்வொன்றும் 2 Bravais கூட்டமைப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. முச்சரிவு, அறுமுகி மற்றும் ரோம்போஹீட்ரல் அமைப்புகள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு ஆணுச்சித்திசுண் கூட்டமைப்பைப் பெற்றுள்ளன.

4.4 திருவள்ளூர் பல்கலைக்கழக வினாக்கள்

பகுதி - ஆ

1. (a) மேக்ஸ் வெல்லின் மூலக்கூறு பரவுதல் திசைவேகம் பற்றி ஓர் சிறுகுறிப்பு வரைக.

(or)

(b) பாகுத்தன்மை மற்றும் பரப்பு இழுவிசை என்றால் என்ன? அவைகளின் மீது வெப்பத்தின் விளைவு பற்றி விளக்குக.

(Apr/May 2018)