INORGANIC, ORGANIC AND

PHYSICAL CHEMISTRY-III

Subject Code: 18K3CH04

UNIT – II

REACTIVE INTERMEDIATES, ALKYL AND ARYL HALIDES AND GRIGNARD REAGENT

TWO MARKS

1. What are reaction intermediates?

2. What are carbanions? Give an example.

3. What are carbonium ions?

4. What is meant by carbenes?

5. Give the general formula for alkyl halides.

6. Mention the classification of alkyl halides.

7. How is alkyl halides prepared?

8. What are aryl halides?

9. How is chlorobenzene prepared?

10. What are Grignard reagents?

FIVE MARKS

1. Write notes on stability of carbonium ions.

2. Write notes on carbenes with suitable example.

3. How are alkyl halides prepared? Describe their synthetic utility?

4. Write the preparation of aryl halides.

5. Write the physical and chemical properties of aryl halides.

6. How will you synthesise DDT from chlorobenzene?

TEN MARKS

1. Describe homolytic and heterolytic fission of a covalent bond.

2. Explain the relative stability of primary, secondary and tertiary carbonium ions.

3. Explain the relative stability of primary, secondary and tertiary carbanions.

4. Give the preparation and properties of alyll halides.

5. What are Grignard reagents? Describe their preparation and synthetic uses.

6. How is methyl magnesium iodide prepared? Using methyl magnesium iodide how will you prepare a primary, secondary and tertiary alcohol.

REACTION INTERMEDIATES

Definition. Many intermediates are short-lived and highly reactive, thus having a low concentration in the reaction mixture. As is always the case when discussing chemical kinetics, definitions like fast/slow short/long-lived are relative, and depend on the relative rates of all the reactions involved.

.Carbocations

.Carbanions

.Carbenes

.Arenium ions

.Benzynes

Synthetic intermediate are stable products which are prepared, isolated and purified and subsequently used as starting materials in a synthetic sequence. Reactive intermediate, on the other hand, are short lived and their importance lies in the assignment of reaction mechanisms on the pathway from the starting substrate to stable products. These reactive intermediates are not isolated, but are detected by spectroscopic methods, or trapped chemically or their presence is confirmed by indirect evidence.
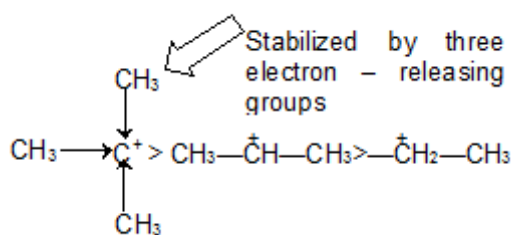
- Carbocations

Carbocations are the key intermediates in several reactions and particularly in nucleophilic substitution reactions.

Structure of Carbocations : Generally, in the carbocations the positively charged carbon atom is bonded to three other atoms and has no nonbonding electrons. It is sp^2 hybridized with a planar structure and bond angles of about 120°. There is a vacant unhybridized p orbital which in the case of CH_3^+ lies perpendicular to the plane of C—H bonds.
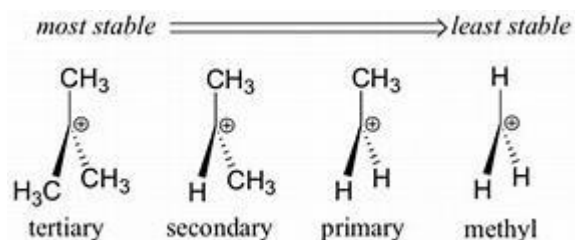

Stability of Carbocations: There is an increase in carbocation stability with additional alkyl substitution. Thus one finds that addition of HX to three typical olefins decreases in the order $(CH_3)_2C=CH_2>CH_3$—$CH = CH_2 > CH_2 = CH_2$. This is due to the relative stabilities of the carbocations formed in the rate determining step which in turn follows from the fact that the stability is increased by the electron releasing methyl group (+I), three such groups being more effective than two, and two more effective than one.

Stability of carbocations $3° > 2° > 1° > CH_3^+$

Electron release : Disperses charge, stabilizes ion.

Further, any structural feature which tends to reduce the electron deficiency at the tricoordinate carbon stabilizes the carbocation. Thus when the positive carbon is in conjugation with a double bond, the stability is more. This is so, because due to resonance the positive charge is spread over two atoms instead of being concentrated on only one. This explains the stability associated with the allylic cation. The benzylic cations are stable, since one can draw canonical forms as for allylic cations.
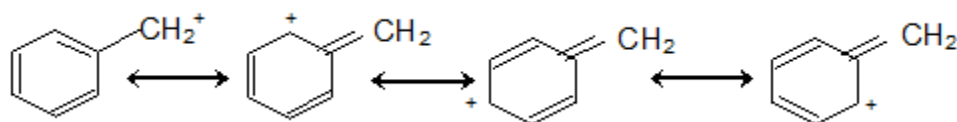
The benzyl cation stability is affected by the presence of substituents on the ring. Electron donating p-methoxy and p-amino groups stabilize the carbocation by 14 and 26 kcal/mole, respectively. The electron withdrawing groups like p-nitro destabilize by 20 kcal/mol.

A hetero atom with an unshared pair of electrons when present adjacent to the cationic centre strongly stabilizes the carbocation. The methoxymethyl cation has been obtained as a stable solid $CH_3O^+CH_2SbF_6^-$. Cyclopropylmethyl cations are even more stable than the benzyl cations. This special stability is a result of conjugation between the bent orbitals of the cyclopropyl ring and the vacant p orbital of the cationic carbon. That the carbocations are planar is shown by the fact that these are difficult or impossible to form at bridgeheads, where they cannot be planar.

The stability order of carbocation is explained by hyperconjugation. In vinyl cations $(CH_2 = C^+H)$, resonance stability lacks completely and these therefore are very much less stable.
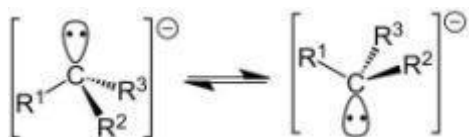
- **Carbanions**

Structure of Carbanions: A carbanion possesses an unshared pair of electron and thus represents a base. The best likely description is that the central carbon atom is sp^3 hybridized with the unshared pair occupying one apex of the tetrahedron. Carbanions would thus have pyramidal structures similar to those of amines. It is believed that carbanions undergo a rapid interconversion between two pyramidal forms.

There is evidence for the sp^3 nature of the central carbon and for its tetrahedral structure. At bridgehead a carbon does not undergo reactions in which it must be converted to a carbocation. However, the reactions which involve carbanions at such centres take place with ease, and stable bridgehead carbanions are known. In case this structure is correct and if all three R groups on a carbanions are different, the carbanion should be chiral. All reactions therefore, which involve the formation of chiral carbanion should give retention of configuration. However, this never happens

and has been explained due to an umbrella effect as in amines. Thus the unshared pair and the central carbon rapidly oscillate from one side of the plane to the other.

EXAMPLE

Stability and Generation of Carbanions: The Grignard reagent is the best known member of a broad class of substances, called organometallic compounds where carbon is bonded to a metal lithium, potassium sodium, zinc, mercury, lead, thallium – almost any metal known. Whatever the metal it is less electronegative than carbon, and the carbon metal bond like the one in the Grignard reagent highly polar. Although the organic group is not a full-fledged carbanion – an anion in which carbon carries negative charge, it however, has carbanion character. Or organometallic compounds can serve as a source from which carbon is readily transferred with its electrons. On treatment with a metal, in RX the direction of the original dipole moment is reversed (reverse polarization).

Acetylene is ionized on treatment with amide ion in liquid ammonia to form a sodium acetylide; this has a little covalent character and may be regarded as a true carbanion. This property is used in making substituted alkynes. The stability order of carbanions points to their high electron density. Alkyl groups and other electron – donating groups in fact destabilize a carbanion. The order of stability is the opposite of that for carbocations and free radicals, which are electron deficient and are stabilized by alkyl groups. Based on this stability order it is easy to understand that carbanions that occur as intermediates in organic reactions are almost always bonded to stabilizing groups. An imporant method of preparation thus involves a loss of proton from a haloform to afford a stabilized carbanion. Another factor which leads to stability is resonance e.g., a carbonyl group stabilizes an adjacent carbanion via resonance e.g., a carbonyl group stabilizes an adjacent carbanion via overlap of its pi bond with the nonbonding electrons of the carbanion. Carbanions derived from carbonyl compounds are often called enolate anions. Among the other functional groups which exert a strong stabilizing effect on carbanions are nitro and cyano groups. The second row elements, particularly phosphorus and sulphur stabilize the adjacent carbanions. A very important nucleophilic carbon species constitute the phosphorus and sulphur ylide. The preparation of ylide is a two stage process, each state of which belongs to a familiar reaction type: nucleophilic attack on an alkyl halide, and abstraction of a proton by a base.
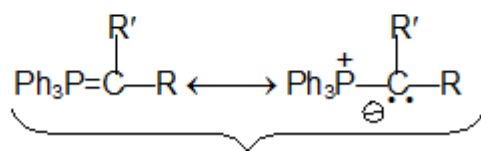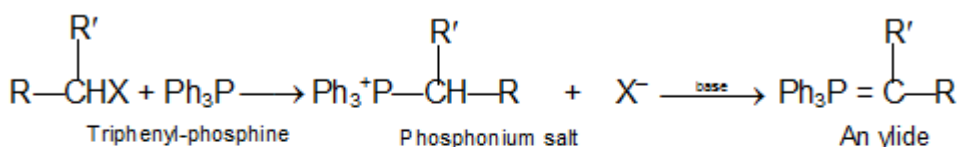
The phosphorus ylide have hybrid structure, and it is the negative charge on carbon i.e, the carbanion character of ylide which is responsible for their characteristic reactions. The sulphur atoms stabilize carbanions. When a double or triple bond is located a to the carbanionic carbon the ion is stabilized by resonance as in the case of benzylic type carbanions .

Properties of Carbonions: Carbanions are nucleophilic and basic and in this behaviour these are similar to amines, since the carbanion has a negative charge on its carbon, to make it a powerful base and a stronger nucleophile than an amine. Consequently a carbanion is enough basic to remove a proton from ammonia.

- **Free Radicals**

Structure and Geometry of Free Radicals: A free radical is a species which has one or more unpaired electrons. In the species where all electrons are paired the total magnetic moment is zero. In radicals, however, since there are one or more unpaired electrons, there is a net magnetic moment and the radicals as a result are paramagnetic. Free radicals are usually detected by electron spin resonance, which is also termed electron paramagnetic resonance. Simple alkyl radicals have a planar (trigonal) structure, i.e., these have sp^2 bonding with the odd electron in a p orbital. The pyramidal structure is another possibility when the bonding may be sp^3 and the odd electron is in an sp^3 orbital. The planar structure is in keeping with loss of activity when a free radical is generated at a chiral center. Thus, a planar radical will be attacked at either face after its formation with equal probability to give enantiomers. Unlike carbocations, the free radicals can be generated at bridgehead shows that pyramidal geometry for radicals is also possible and that free radicals need to be planar.

Trigonal structure   Pyramidal structure
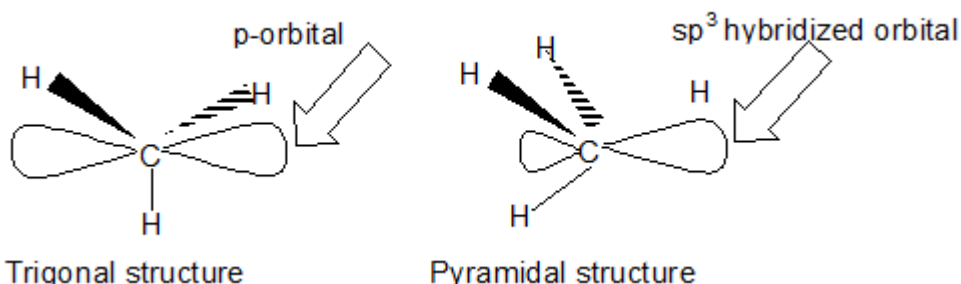
Stability of Free Radicals: As in the case of carbocation, the stability of free radicals is tertiary > secondary > primary and is explained on the basis of hyperconjugation. The stabilizing effects in allylic radicals and benzyl radicals is due to vinyl and phenyl groups in terms of resonance structures. Bond dissociation energies shown that 19 kcal / mol less energy is needed to form the benzyl radical from toluene than the formation of methyl radical from methane. The triphenyl methyl type radicals are no doubt stabilized by resonance, however, the major cause of their stability is the steric hindrance to dimerization.

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad \Delta H = + 85 \text{ kcal}$$
Toluene   Benzyl radical
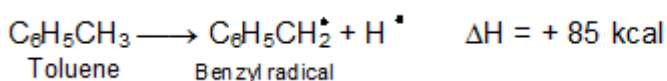
Ease of formation of free radicals: Benzyl > allyl > 3° > 2° >1° > $CH_3^{\bullet}$ > vinyl

- **Carbenes**

Carbenes are neutral intermediates having bivalent carbon, in which a carbon atom is covalently bonded to two other groups and has two valency electrons distributed between two non bonding orbitals. When the two electrons are spin paired the carbene is a singlet, if the spins of the electrons are parallel it is a triplet.

Structure of Carbenes : A singlet carbene is thought to possess a bent sp2 hybrid structure in which the paired electrons occupy the vacant sp2 orbital. A triplet carbene can be either bent sp2 hybrid with an electron in each unoccupied orbital, or a linear sp hybrid with an electron in each of the unoccupied p-orbital. It has however, been shown that several carbenes are in a non-linear triplet ground state. However, the dihalogenocarbenes and carbenes with oxygen, nitrogen and sulphur atoms attached to the bivalent carbon, exist probably as singlets. The singlet and triplet state of a carbene display different chemical behaviour. Thus addition of singlet carbenes to olefinic double bond to form cyclopropane derivatives is much more stereoselective than addition of triplet carbenes.


singlet triplet triplet
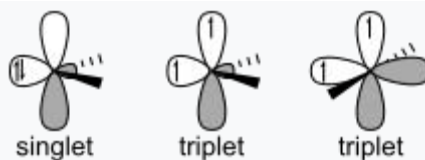
Singlet and triplet carbenes

The two classes of carbenes are singlet and triplet carbenes. Singlet carbenes are spin-paired. In the language of valence bond theory, the

Generation of Carbenes: Carbenes are obtained by thermal or photochemical decomposition of diazoalkanes. These can also be obtained by a-elimination of a hydrogen halide from a haloform with base, or of a halogen from a gem dihalide with a metal.

Reactions of Carbenes: These add to carbon double bonds and also to aromatic systems and in the later case the initial product rearranges to give ring enlargement products (a car-benoids – oranometallic or complexed intermediates which, while not free carbenes afford products expected from carbenes are usually called carbenoids).

When a carbene is generated in a three membered ring allenes are formed by rearrangement. However, a similar formation at a cyclopropylmethyl carbon gives ring expansion. Carbenes are also involved in Reimer —Tiemann reaction.

benzene norcaradiene intermediate cycloheptatriene
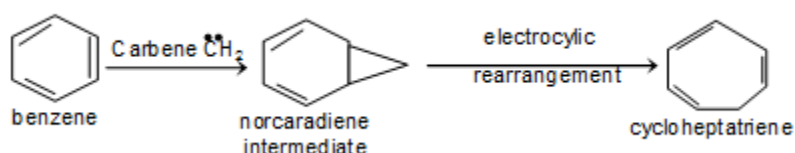
- **Arenium Ions**

A considerable amount of experimental evidence indicates that electrophiles attack the p system of benzene to form a delocalized non-aromatic carbocation known as arenium ion or sometimes a s complex CMR spectroscopic evidence is available in favour of s complex.

- **Benzynes**

It is a reactive intermediate in some nucleophilic aromatic substitutions. It is a benzene with two hydrogen atoms removed. It is usually drawn with a highly strained triple bond in the six membered ring. Benzyne intermediate has been observed spectroscopically and trapped.

HOMOLYTIC AND HETEROLYTIC FISSION

Most chemical reactions involve the breakage of existing chemical bonds and the formation of new ones. However, chemical bonds can be broken in multiple ways. Furthermore, the manner in which a chemical bond breaks plays a vital role in deciding the overall outcome of the chemical reaction. The breakage of a chemical bond (usually a covalent bond) is often referred to as bond fission. The two primary types of bond fission are homolytic fission and heterolytic fission.

Homolytic Fission

Homolytic fission (sometimes referred to as hemolysis) is a type of bond fission that involves the dissociation of a given molecule wherein one electron is retained by each of the original fragments of the molecule. Therefore, when a neutrally charged molecule is subjected to homolytic fission, two free radicals are obtained as the product (since each of the chemical species retains one electron from the bond pair).

It can be noted that homolytic fission is also known as homolytic cleavage or bond homolysis. These terms are derived from the Greek root 'homo', and the term can be roughly translated as 'equal breaking'.

The energy required to facilitate homolytic fission in a molecule is often referred to as the homolytic bond dissociation energy of the molecule. An illustration detailing the homolytic fission of a molecule AB, resulting in the formation of two free radicals (A^o and B^o) is provided below

Typically, a large amount of energy is required to spark the homolytic fission of a molecule. This is the reason why this type of bond fission only occurs in some cases, as listed below.

- When the molecule is subjected to ultraviolet radiation (the electromagnetic radiation corresponding to the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum)
- When the molecule is subjected to the required amount of heat in order to overcome the required bond dissociation energy for the homolytic fission
- When carbon compounds are subjected to extremely high temperatures in the absence of oxygen in order to facilitate the pyrolysis of the molecule

In some cases, homolytic fission can be achieved by supplying only a small amount of heat to the molecule. One such example is the homolytic cleavage of the oxygen-oxygen bonds in peroxides. These intramolecular bonds are fairly weak, implying that they have very small bond dissociation energies. Therefore, this barrier can be overcome with only a small amount of heat energy.

Heterolytic Fission

Heterolytic fission, also known as heterolysis, is a type of bond fission in which a covalent bond between two chemical species is broken in an unequal manner, resulting in the bond pair of electrons being retained by one of the chemical species (while the other species does not retain any of the electrons from the bond pair). When a neutrally charged molecule undergoes heterolytic fission, one of the products will have a positive charge whereas the other product will have a negative charge.

It can be noted that the positively charged product of the heterolytic fission of a neutral molecule, usually called the cation, is the chemical species that did not retain any of the bonded electrons post the bond fission. On the other hand, the negatively charged product of the heterolysis (also known as the anion) is the chemical species that retains both the bonded electrons after the bond fission process.

The term 'heterolysis' has Greek roots and can be roughly translated as 'unequal breaking'. It is also referred to as homolytic cleavage. An illustration detailing the two ways in which a molecule AB can undergo heterolytic fission is provided below. In the first scenario, the bond pair of electrons is retained by B, making it the anion and A the cation. In the second scenario, A retains the bond pair and becomes the anion whereas B becomes the cation.
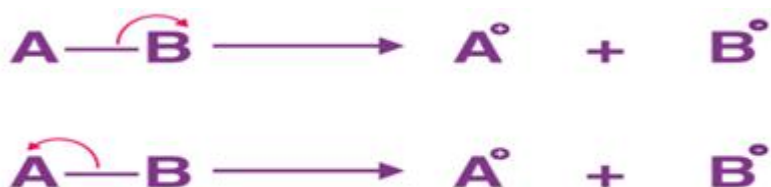
It can also be noted that when a covalent bond is subjected to heterolytic fission, the bonded species with the greater electronegativity is the one that usually retains the bond pair of electrons and obtains a negative charge. On the other hand, the more electropositive species usually does not retain any electrons and obtains a positive charge.

The energy required to cleave a covalent bond via heterolytic cleavage is often referred to as the heterolytic bond dissociation energy (not to be confused with homolytic bond dissociation energy). This value is sometimes used to denote the bond energy of a covalent bond. An example of homolytic fission can be observed in the hydrogen chloride molecule, as illustrated in the chemical reaction provided below.

H-Cl → H⁺ + Cl⁻

Here, the chlorine atom retains the bond pair of electrons because its electronegativity is higher than that of hydrogen. Therefore, the products formed are the chloride anion and the hydrogen cation.

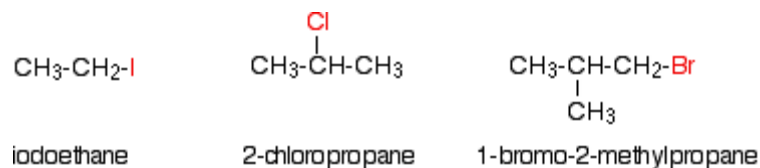Comparing Homolytic and Heterolytic Cleavage of Covalent Bonds

The bond dissociation energy for the same types of bond, it can be observed that the heterolytic bond dissociation energy is considerably higher than the homolytic dissociation for the same bond. Heterolysis of a neutral molecule yields a positive and a negative ion. However, separation of these charges which are opposite requires a great amount of energy. In the gas phase bond dissociation occurs by an easier route, namely homolysis. However, in an ionizing solvent heterolysis is the preferred kind of breakage.

ALKYL HALIDES

Alkyl halides also called haloalkanes or halogenoalkanes are chemical compounds that are often derived from alkanes that contain one or more halogens. We can also say that alkyl halides are a subset of the general class of halocarbons.

Alkyl halide or haloalkanes are formed by the replacement of hydrogen atoms in an aliphatic hydrocarbon by halogen atoms (Fluorine, chlorine, bromine or iodine). They can also be manufactured from any organic precursors such as alkanes, alkenes, or alcohols and carboxylic acids. Generally, alkyl halides contain hydrogen atoms attached to the sp^3 hybridized carbon atom of alkyl groups.

Some examples of Alkyl halide include;

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}I \qquad CH_3\text{-}\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H\text{-}CH_3 \qquad CH_3\text{-}\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H\text{-}CH_2\text{-}Br$$

iodoethane   2-chloropropane   1-bromo-2-methylpropane

Classification Of Alkyl Halide

Alkyl Halide can be classified on the basis of various aspects. They are as follows.

Number of Halogen Atoms

Here, the classification mainly depends on whether they contain one, two, or more halogen atoms in their structure. Under this category we have;

1. Mono Haloalkane

Example: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}X$ [Where X can be Cl, F, Br or I]

2. Dihaloalkane

Example: $X\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}X$ [Where X can be Cl, F, Br or I]

3. Trihaloalkane

Example: $X\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}X$ [Where X can be Cl, F, Br or I]

### The Position of Halogen atom Along the Chain of Carbon Atom

The classification depends on how the halogen atom is positioned on the chain of carbon atoms.

1. Primary alkyl halide
2. Secondary alkyl halide
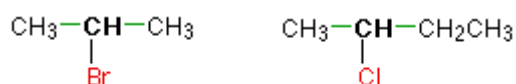3. Tertiary alkyl halide

Primary Alkyl Halide

In this type of haloalkanes, the carbon which is bonded to the halogen family will be only attached to one other alkyl group. It doesn't matter how much bulky group is attached to it.

Some examples of primary haloalkanes are,

$$CH_3 - \mathbf{CH_2} - Br \qquad CH_3CH_2 - \mathbf{CH_2} - Cl \qquad CH_3\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H - \mathbf{CH_2} - I$$
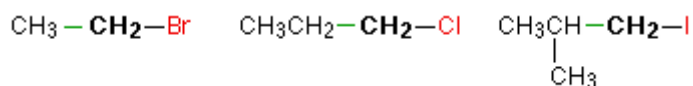
Secondary Alkyl Halide

In this type of haloalkanes, the carbon atom which is bonded with the halogen atom is joined directly to the other two alkyl groups which can be the same or different. Some examples are:
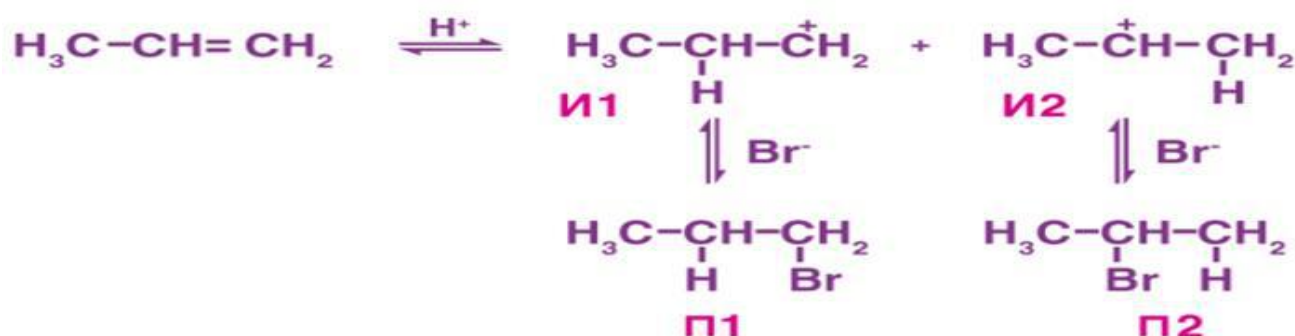
$$CH_3 - \underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{\mathbf{CH}} - CH_3 \qquad CH_3 - \underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{\mathbf{CH}} - CH_2CH_3$$

Tertiary Alkyl Halide

In this type of haloalkanes, the carbon atom which carries the halogen atom is directly bonded to three alkyl group. This alkyl group maybe with a combination of the same or different. Some examples are,
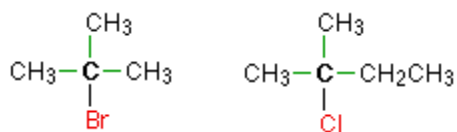
Preparation of Alkyl Halides

1. Preparation of Alkyl Halides from Alkenes

The addition of hydrogen halides to alkenes follows either Markovnikov's rule or exhibit Kharash effect. All the electrophilic addition reactions of alkenes following **Markovnikov rule** are known as Markovnikov addition reactions.

2. Preparation of Alkyl Halides from Alcohols

Alkyl halides can easily be prepared from alcohols upon the addition of halides. In this reaction the hydroxyl group of alcohol is replaced with the halogen atom attached to the other compound involved. This reaction requires a catalyst for primary and secondary alcohols whereas it doesn't require any catalyst for tertiary alcohols.

$$CH_3CH_2OH + SOCl_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

$$CH_3CH_2OH + PCl_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2Cl + P(OH)_3 + HCl$$

$$CH_3CH_2OH + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

$$CH_3CH_2OH + PBr_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2Br + P(OH)_3 + HBr$$

3. Preparation of Alkyl Halides by Free Radical Halogenation

A complex mixture of isomeric mono- and polyhaloalkanes upon free radical chlorination or bromination of <u>alkanes</u>.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2/UVlight} CH_3CH_2CHClCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$$

Alkyl Halide Properties

Alkyl halides are colourless when they exist in pure form. But, bromides and iodides develop colour when exposed to light. Many volatile halogen compounds have a sweet smell.

Boiling and Melting Points

- Methyl chloride, methyl bromide, ethyl chloride and some chlorofluoromethanes are in the form of gas at room temperature.
- Higher members are liquids or solids.
- As we know, molecules of organic halogen compounds are polar in nature.
- Due to greater polarity and greater molar mass as compared to parent hydrocarbon, the intermolecular force of attraction is stronger in halogen derivatives.
- So, the boiling points of chlorides, bromides and iodides are considerably higher than that of the hydrocarbon with the same molecular mass.
- The attraction gets stronger as the size and number of electrons increases.
- The boiling points of alkyl halides will decrease in the order RI > RBr > RCl > RF.

Density

- Bromo-derivatives, iodo-derivatives and polychloro derivatives of hydrocarbons are heavier than water.
- The density increases with an increase in the number of carbon atoms, halogen atoms and atomic mass of halogen atoms.

Solubility

- The haloalkanes are less soluble in water.
- To dissolve haloalkanes in water, energy is required to overcome the attractions between the haloalkane molecule and break the hydrogen bonds between the water molecules for haloalkanes to dissolve in water.
- Very less amount of energy is released when new attractions between the haloalkanes and the water molecules are formed. Which is not as strong as the original hydrogen bonds in water.
- So, the solubility of haloalkanes in water is less.

- But, the haloalkanes will dissolve in the organic solvent than in the water. Because of this, the complex interaction between the haloalkanes and the creative molecules has the same potential as those broken by the unique and molecular haloalkanes.

Chemical Reactions

The chemical reaction of haloalkanes can be divided into three categories:

1. Nucleophilic substitution reaction
2. Elimination reaction
3. Reaction with metals

Nucleophilic Substitution Reaction

In this type of reaction, a nucleophile reacts with haloalkane which is having a partial positive charge on the carbon atom which is bonded to halogen. A substitution reaction takes place and halogen atom called leaving group leaves as halide ion. Since the substitution reaction is initiated by a nucleophile, it is called nucleophilic substitution reaction.

Example:
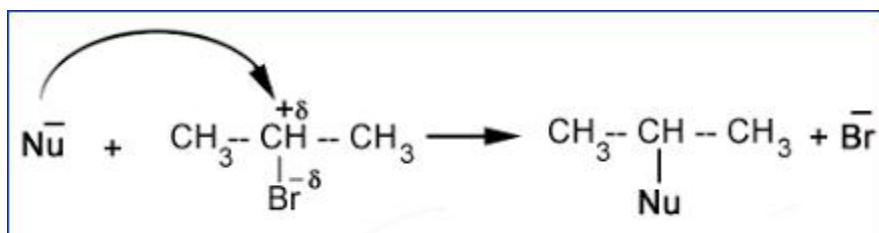
It is one of the most useful classes of organic reactions of an alkyl halide in which halogen is bonded to sp^3 hybridized carbon.

Elimination Reaction

When a haloalkane having – hydrogen atom is heated with alcoholic solution of potassium hydroxide, it will lead to the elimination of hydrogen atom from β – carbon atom and a halogen atom from the α – carbon atom. As a result, an alkene is formed as one of the products. Since β – hydrogen atom is involved in elimination, it is often called β – elimination reaction.

B = Base   X = Leaving group
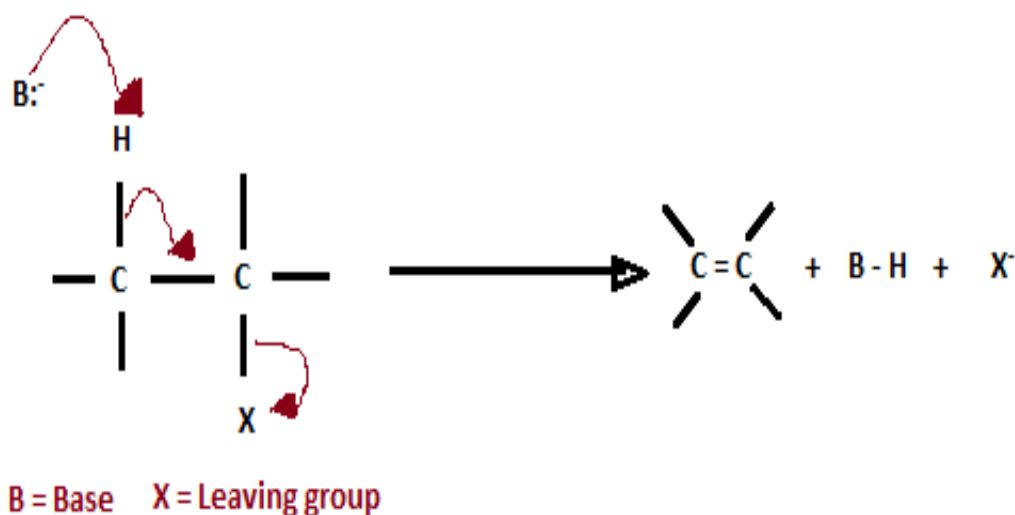
If there is any possibility of formation of more than one alkene due to the presence of more than one β – hydrogen atoms, usually one alkene is formed as the main product.

Reaction With Metals

Most organic chlorides, bromides and iodides react with certain metals to give compounds containing carbon-metal bonds. Such compounds are known as organometallic compounds. The product formed by the reaction of haloalkanes with magnesium metal in dry ether.
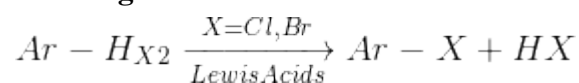
ARYL HALIDES

Aryl halides are the compounds that contain halogen atom directly attached to the benzene ring. They have general formula ArX.

Chlorobenzene   m-chloronitro benzene   p-chloronitro benzene   p-chloro aniline
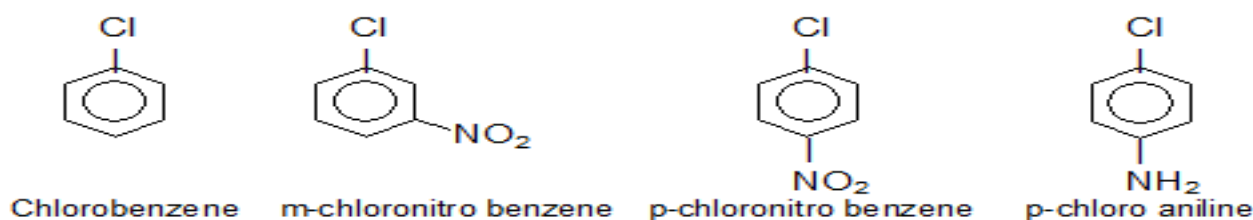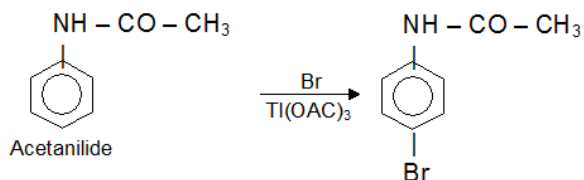
Any halogen compound that contains a benzene ring is not classified as aryl halide. e.g. Benzyl chloride is not an aryl halide, but is a substituted alkyl halide
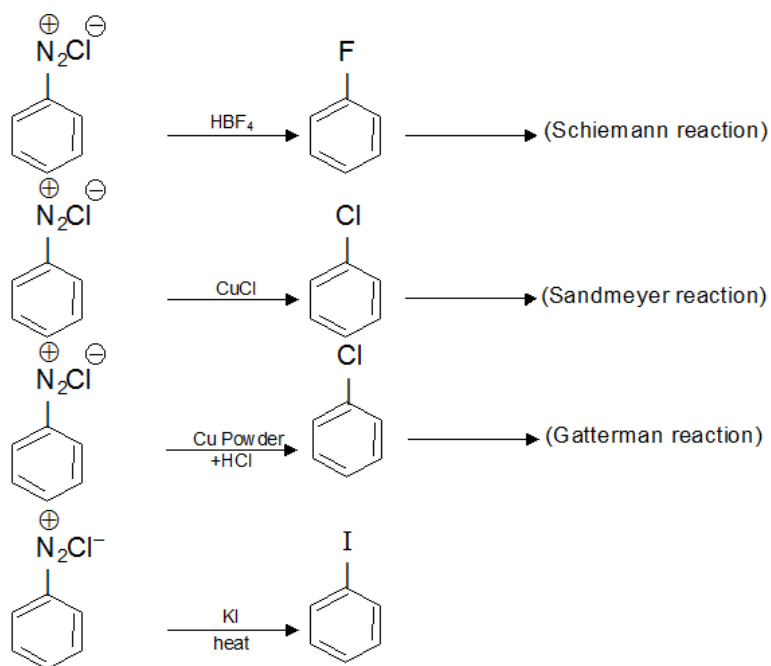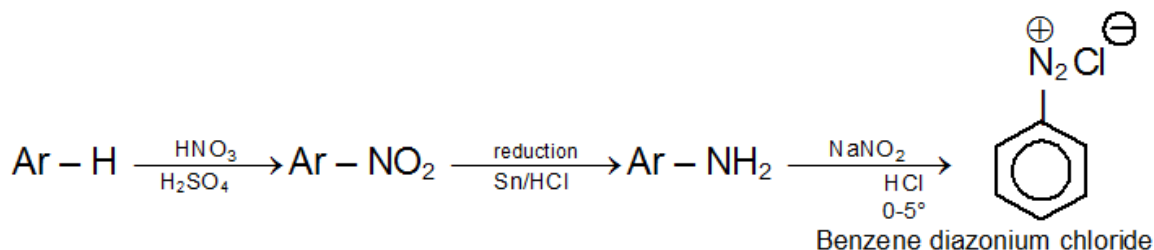
- **Preparation Methods of Aryl Halides**

1. Halogenation

$$Ar - H_{X2} \xrightarrow[LewisAcids]{X=Cl,Br} Ar - X + HX$$

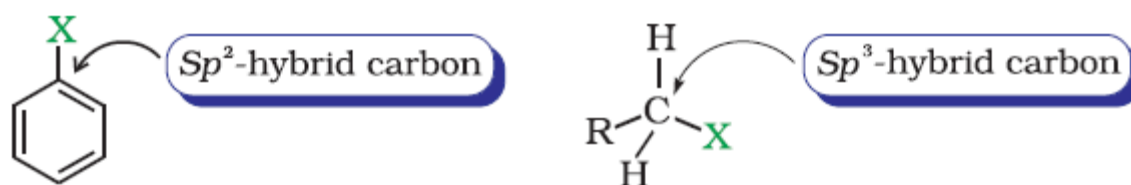For introducing only the halogen at para position, the Lewis acid thallium acetate is used.

2. From diazonium salts


- **Properties of Aryl Halides**

1. Reactivity of Aryl halides

In haloalkane, the carbon atom attached to halogen is sp^3 hybridised while in case of haloarene, the carbon atom attached to halogen is sp^2-hybridised.

The sp^2 hybridised carbon with a greater s-character is more electronegative and can hold the electron pair of C—X bond more tightly than sp^3-hybridised carbon in haloalkane with less s-chararcter. Thus, C—X bond length in haloalkane are shorther than those present in haloarene. Since it is difficult to break a shorter bond than a longer bond, therefore, haloarenes are less reactive than haloalkanes

towards nucleophilic substitution reaction. Unlike alkyl halides, aryl halides are less reactive towards Nucleophilic substitution reactions, this can be attributed to their electron release via resonance
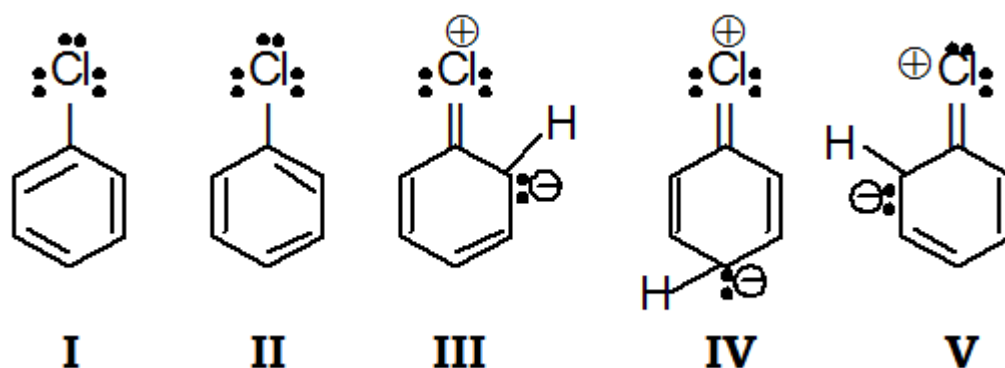

I   II   III   IV   V

Structures III, IV and V stabilise chlorobenzene molecule and give a double bond character to the carbon-chlorine bond. Now because of this the carbon-chlorine bond has more strength and hence aryl halides are more stable towards Nucleophilic substitution reactions. In Alkyl halides the carbon atom attached to halogen is sp^3 hybridized and in aryl halides it is sp^2, hybridized, as sp^2 hybridized carbon is more electronegative it does not permit the chlorine atom to get displaced with the bonded pair of electrons.

- **Nucleophilic Substitution Reactions of Aryl Halides**

Aryl halides undergo Nucleophilic substitution reactions when a strong Electron withdrawing group is present on the benzene ring. Electron withdrawing groups activate the benzene ring towards nucleophilic substitution in aryl halides whereas Electron donating groups deactivate the ring.

**Mechanism: Bimolecular Displacement Mechanism**
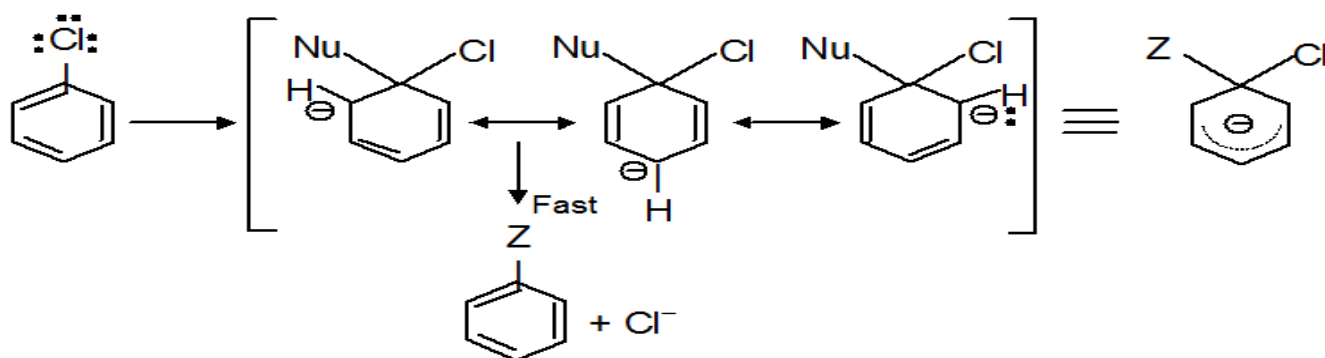
Any factor that stabilizes the carbanion will increase the rate of Nucleophilic substitution reaction by dispersing the charge present on resonating structures. An electron withdrawing group present at meta position does not activate the ring as much as it does from ortho and para position. This can be known by looking at following resonance structures
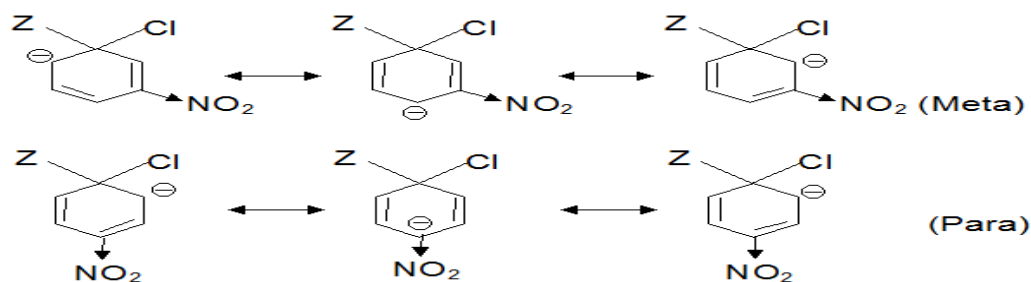
Elimination – Addition Mechanism

In the absence of an electron withdrawing group, nucleophilic substitution takes place in presence of very strong bases, but the mechanism is entirely different from what we have seen in bimolecular nucleophilic substitution reactions. These reaction proceed by a mechanism called benzyne mechanism.
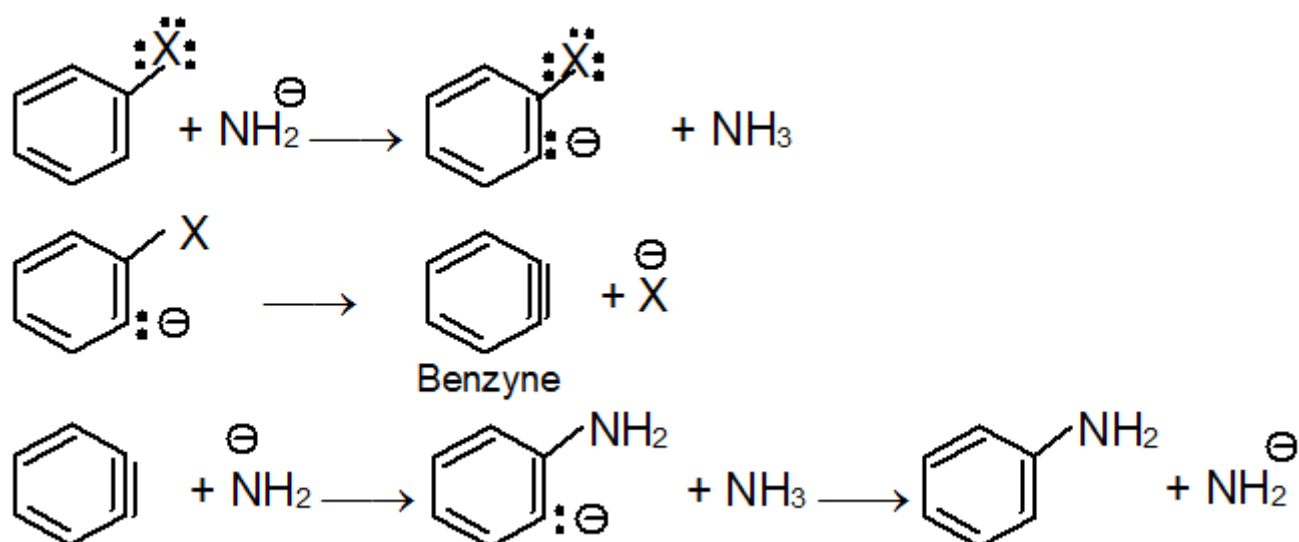
Benzyne is a symmetrical intermediate and can be attacked by nucleophile at both the positions.
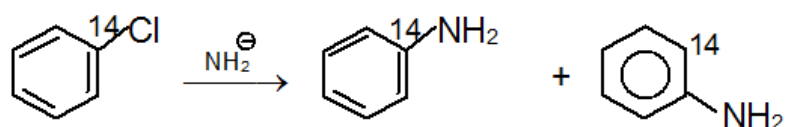
Isotopic labelling confirmed that there is an equal chance of abstraction from both carbons. An aryl halide which does not contain alpha hydrogen with respect to halogen does not undergo this reaction. In the reactions involving Benzyne intermediates, two factors affect the position of incoming group, the first one is direction of aryne formation. When there are groups ortho or para to the leaving group, then, the following intermediates should be formed.

Intermediate
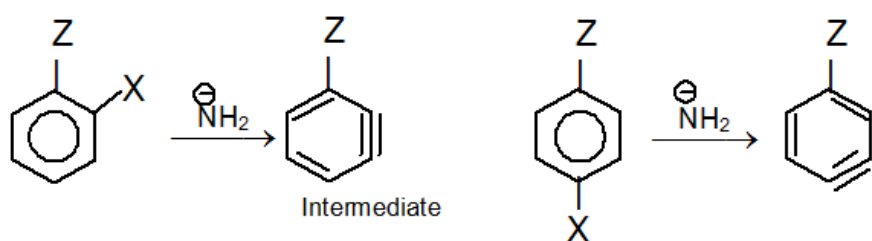
when a meta group is present, aryne can form in two ways, In such cases
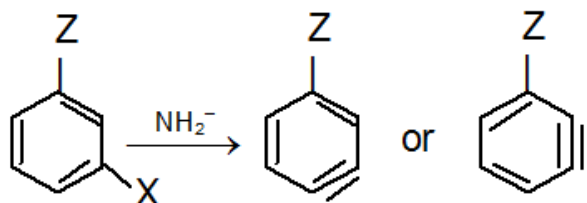
more acidic hydrogen is removed, i.e., an electron attracting 'Z' favours removal of ortho hydrogen while an electron donating 'Z' favours removal of para hydrogen.

- **Electrophilic Substitution Reactions of Aryl Halides**

1. Halogenation of Aryl halides

1, 4-Dichlorobenzene
(Major)

1, 2-Dichlorobenzene
(Minor)

2. Nitration of Aryl halides

1-Chloro-2-nitrobenzene
(Minor)

1-Chloro-4-nitrobenzene
(Major)
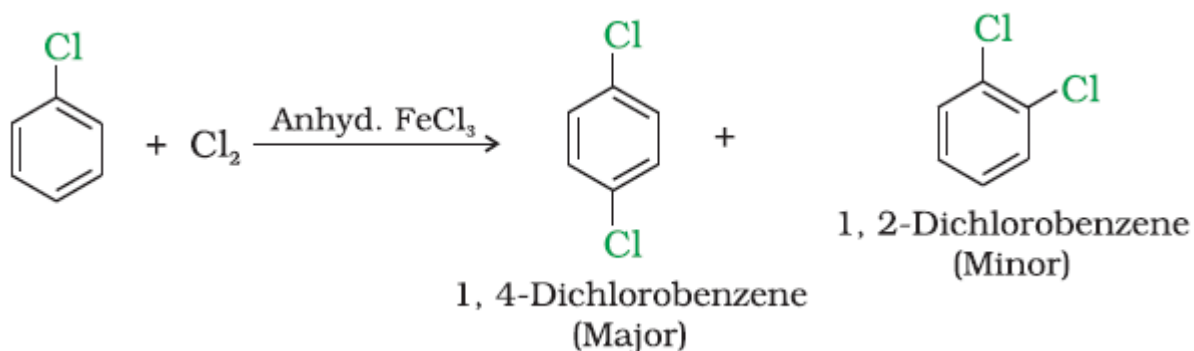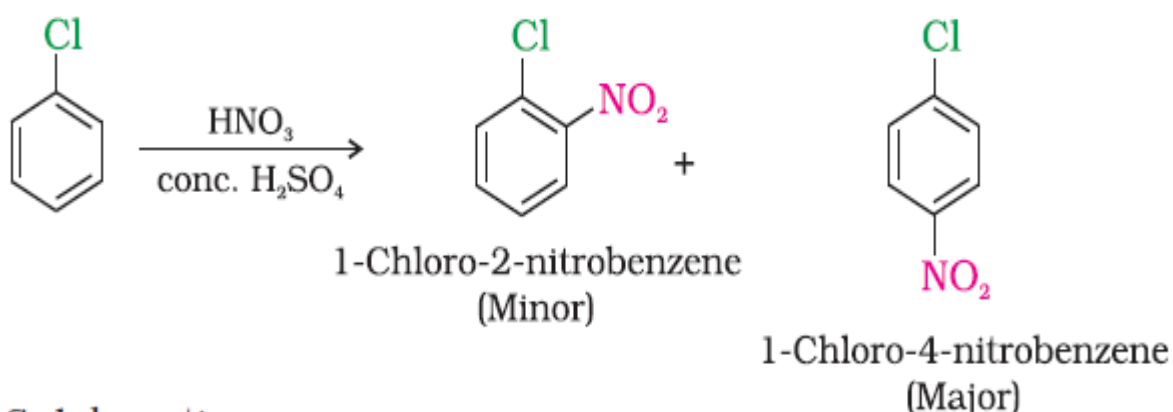
3. Sulphonation of Aryl halides

2-Chlorobenzenesulfonic acid
(Minor)

4-Chlorobenzenesulfonic acid
(Major)
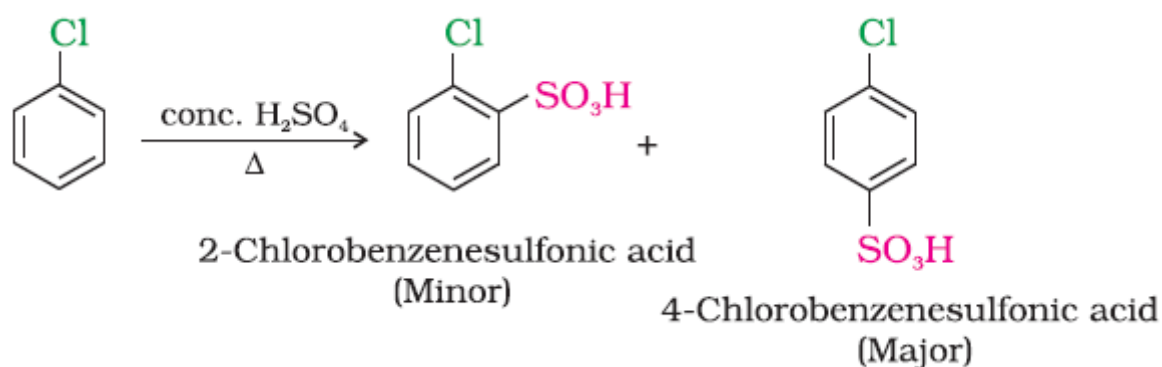
4. Friedel-Crafts reaction for Aryl halides

1-Chloro-2-methylbenzene
(Minor)

1-Chloro-4-methylbenzene
(Major)

2-Chloroacetophenone
(Minor)

4-Chloroacetophenone
(Major)
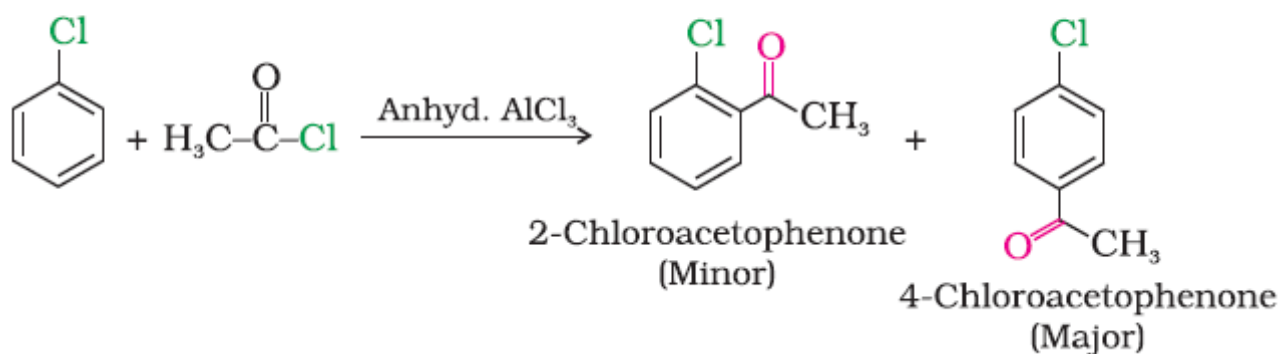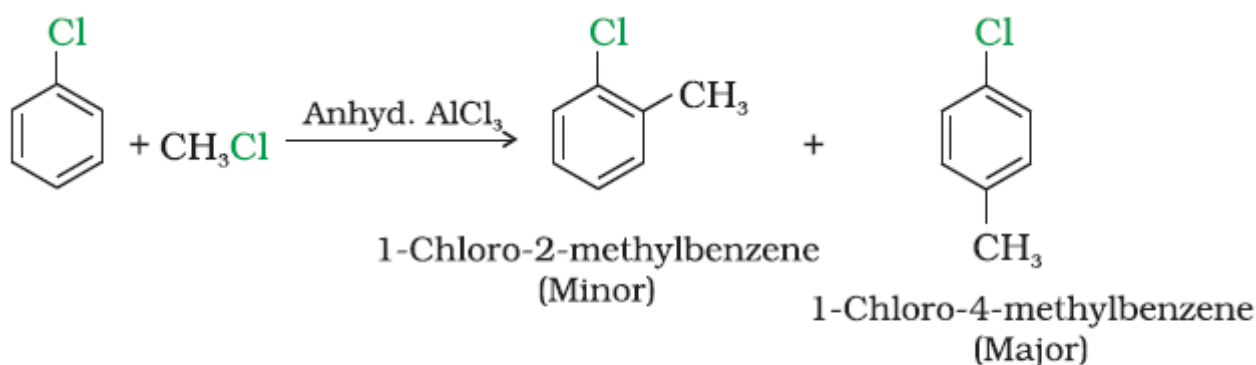
- **Reaction of Haloarenes With Metals**

1. Wurtz-Fittig reaction

2. Fittig reaction

$$2 \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{X} \quad + \quad 2\text{Na} \quad \xrightarrow{\text{Ether}} \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5 \quad + \quad 2\text{NaX}$$

Diphenyl
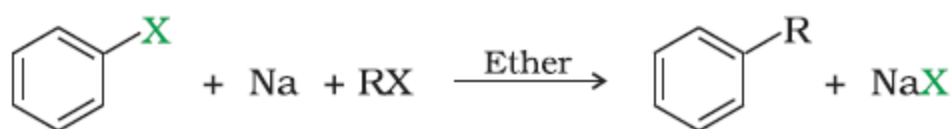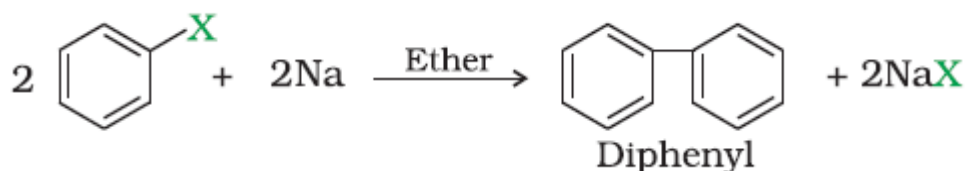
The aryl halides are insoluble in water and are denser than water and form a separate lower layer. The molecules are quite large compared with a water molecule. For chlorobenzene to dissolve in water, it would have to break many existing hydrogen bonds between water molecules.

Grignard reagent preparing, reactions, physical properties

Grignard is used to extend carbon chain. Griganard (R-MgX , here R= alkyl group, X= Cl,Br,I) is prepared by reaction of <u>alkyl halides</u> (halo alkanes) and magnesium in dry ether medium. Grignard reagent reacts with many organic compounds and give different organic compounds with extended carbon chains.

Lithium also can be used to prepare Grignard reagent. But most of times magnesium is used.

This tutorial, we discuss following sections of grignard reagent.

1. Preparing grignard reagent
2. Physical properties of grignard reagent and nomenclature
3. Reactions of grignard reagent and other organic compounds

Preparing Grignard reagent by alkyl halides

Magnesium and dry ether is mixed with alkyl halides to prepare Grignard reagent.
For keep Grignard stable, dry ether is essential. In aqueous medium, grignard reagent slowly hydrolyses and give **hydrocarbons**.
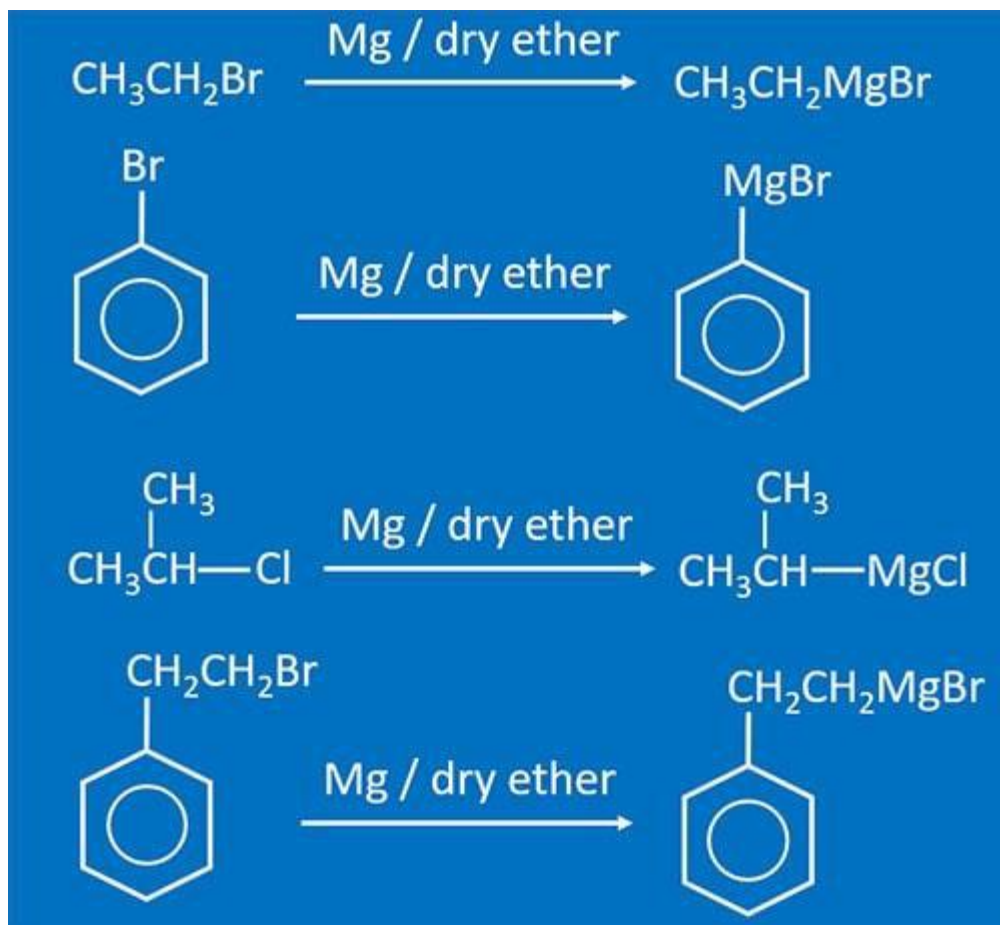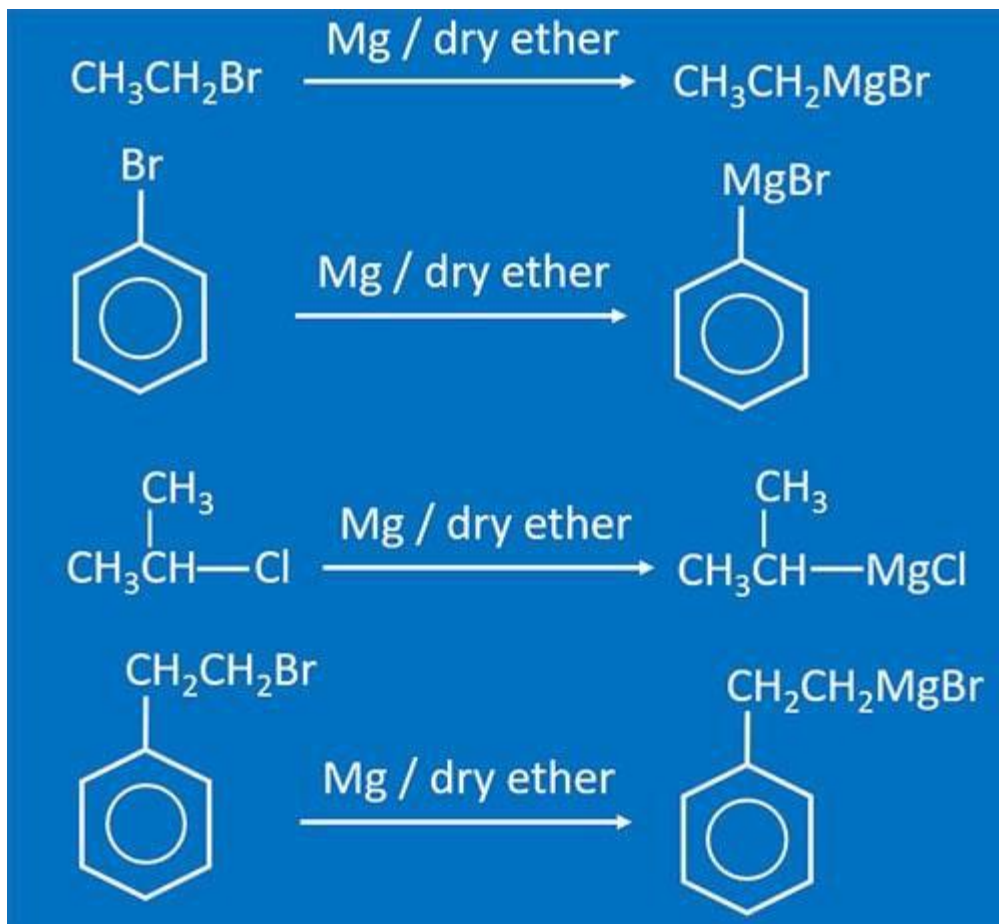
Nomenclature of Grignard

CH_3MgBr - methyl magnesium bromide
CH_3CH_2MgCl - ethyl magnesium chloride

Physical properties of grignard reagent

- Grignard reagent are strong alkalis. Therefore they react with compounds which can supply H^+ ions.
- Strong nucleophiles.
- Grignard reagent should be kept in dry environment (in dry ether). If moisture or water is contact with grignard, grignard is destroyed.

Grignard reagent preparing, reactions, physical properties

Grignard is used to extend carbon chain. Griganard (R-MgX , here R= alkyl group, X= Cl,Br,I) is prepared by reaction of <u>alkyl halides</u> (halo alkanes) and magnesium in dry ether medium. Grignard reagent reacts with many organic compounds and give different organic compounds with extended carbon chains.

CH$_3$CH$_2$MgBr   CH$_3$MgBr

MgBr   CH$_2$MgBr

Lithium also can be used to prepare Grignard reagent. But most of times magnesium is used.

This tutorial, we discuss following sections of grignard reagent.

1. Preparing grignard reagent
2. Physical properties of grignard reagent and nomenclature
3. Reactions of grignard reagent and other organic compounds

Preparing Grignard reagent by alkyl halides

Magnesium and dry ether is mixed with alkyl halides to prepare Grignard reagent.
For keep Grignard stable, dry ether is essential. In aqueous medium, grignard reagent slowly hydrolyses and give **hydrocarbons**.

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{\text{Mg / dry ether}} CH_3CH_2MgBr$$

Br → Mg / dry ether → MgBr

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-Cl \xrightarrow{\text{Mg / dry ether}} CH_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-MgCl$$

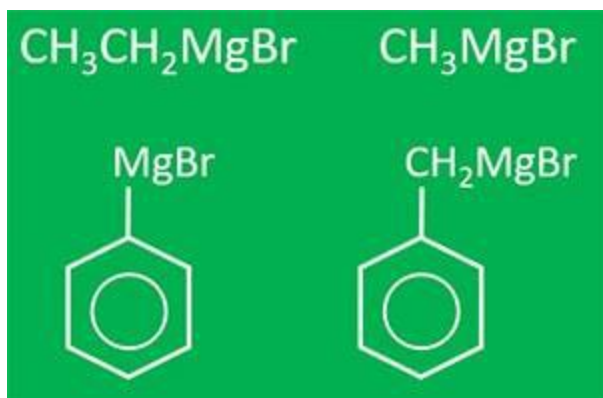CH$_2$CH$_2$Br → Mg / dry ether → CH$_2$CH$_2$MgBr

CH_3MgBr - methyl magnesium bromide
CH_3CH_2MgCl - ethyl magnesium chlorid

Physical properties of grignard reagent

- Grignard reagent are strong alkalis. Therefore they react with compounds which can supply H^+ ions.
- Strong nucleophiles.
- Grignard reagent should be kept in dry environment (in dry ether). If moisture or water is contact with grignard, grignard is destroyed.

Reactions of Grignard reactions

Grignard reagent reacts with different organic compounds and give different products such as alcohols, alkanes, alkynes with extended carbon chain. Usually grignard reagent is used to extend the carbon chain in organic chemistry.

Compounds reacting with grignard reagent

Following organic compounds react with grignard reagent and form compounds which have extended carbon chain. In some of these reactions one grignard molecules (one alkyl group in grignard) is attached, sometimes two grignard molecules are attached. Therefore you should learn mechanism of these reactions very well. Luckily, most of these reactions mechanisms are same.

- Alkynes
- alkyl halides
- aldehydes, ketones
- acid chlorides
- esters
- acid anhydrides

Grignard reagent also reacts with alcohols, carboxylic acids, amines and more. But those reactions products are not much useful and important

Alkanes, alkynes, alcohols can be given by grignard reagent reactions. Each product formation and grignard regent reactions are discussed below

Grignard reagent and alkyl halides reactions

Grignard react with alkyl halides and give hydrocarbons. Here, Grignard reagent acts as a nucleophile. This reaction extends the carbon chain.

CH_3CH_2MgBr $\xrightarrow{CH_3CH_2Br}$ $CH_3CH_2—CH_2CH_3$ + $MgBr_2$

CH_3CH_2MgBr $\xrightarrow{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH_3CHBr}}$ $CH_3CH_2—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCH_3$ + $MgBr_2$

⬡—MgI $\xrightarrow{CH_3CH_2Br}$ ⬡—CH_2CH_3 + MgIBr

⬡—MgI $\xrightarrow{\text{⬡}—CH_2CH_2Cl}$ ⬡—CH_2CH_2—⬡ + MgICl

⬡—Cl $\xrightarrow{CH_3CH_2MgCl}$ No reaction
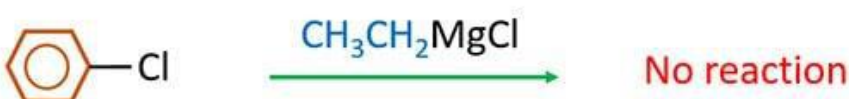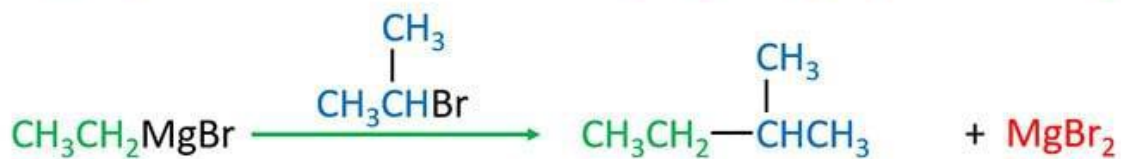
Grignard reagent and water reaction

Grignard reagent reacts with water and give hydrocarbons. Alkyl group of grignard reagent takes a hydrogen atom from water molecule to produce the hydrocarbon. Most times this hydrocarbon will be an alkane.

CH3CH2MgBr + H2O → CH3CH3 + MgBrOH

CH3MgCl + H2O → CH4 + MgClOH
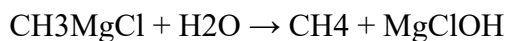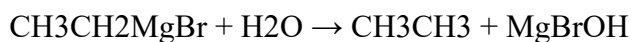
Grignard reagent with aldehydes, ketones

Aldehydes react with grignard reagent and give secondary alcohols. Only formaldehyde (simplest aldehyde compound) gives a primary alcohol. Also ketones give titary alcohols when they react with grignard reagent.

Ethanal and grignard reaction

CH_3CHO $\xrightarrow[H_2O]{CH_3CH_2MgBr}$ $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H—CH_2CH_3$

Prapanone and grignard reaction

Formaldehyde and grignard reaction

Simplest aldehyde, Formaldehyde (methanal | HCHO) reacts with ethylmagnesium bromide (CH3CH2MgBr) to form propanol. which is a primary alcohol. Water should be added as a reagent for the reaction to provide H+ ions.

First, alkyl group of grignard attacks the carbonyl carbon atom. Then a new bond between, carbonyl carbon and carbon atom of grignard (carbon atom which has high electrons density) is formed. With that, electrons of one bond of C=O bond, goes towards O atom. Finally, a hydrogen atom from a water molecule is taken by that O atom to make OH bond to give the alcohol.

Formaldehyde and ethyl magnesium bromide reaction mechanism
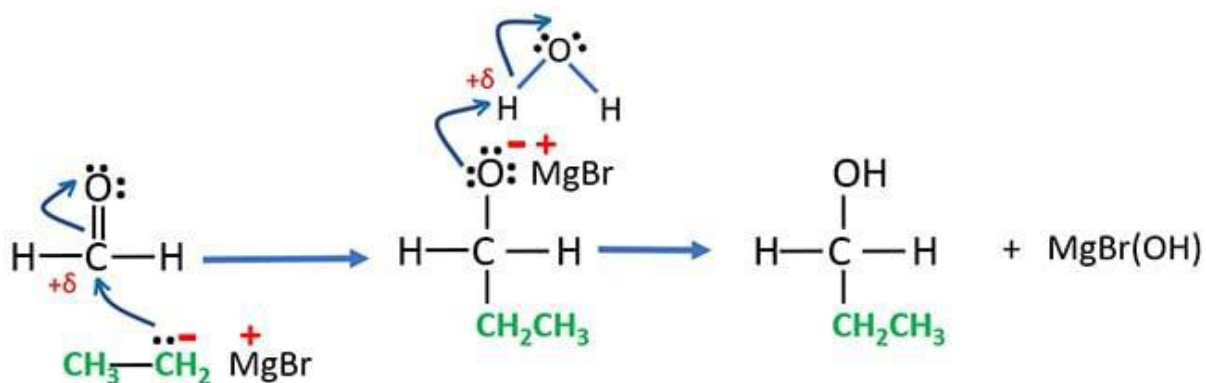
Acid chloride and grignard reagent reaction

Acid chloride react with excess grignard reagent and give tertiary alcohols. Two alkyl groups are substituted to the carbon atom which is attached to the Cl and O atoms. Water should be added after grignard adding. In this reaction, grignard reagent is acted as an nucleophile.

Ethanoyl chloride and grignard reaction

CH₃COCl →(1. CH₃CH₂MgBr 2. H₂O)→ CH₃—C(OH)(CH₂CH₃)—CH₂CH₃

(Phenyl)—COCl →(1. CH₃CH₂MgBr 2. H₂O)→ (Phenyl)—C(OH)(CH₂CH₃)—CH₂CH₃
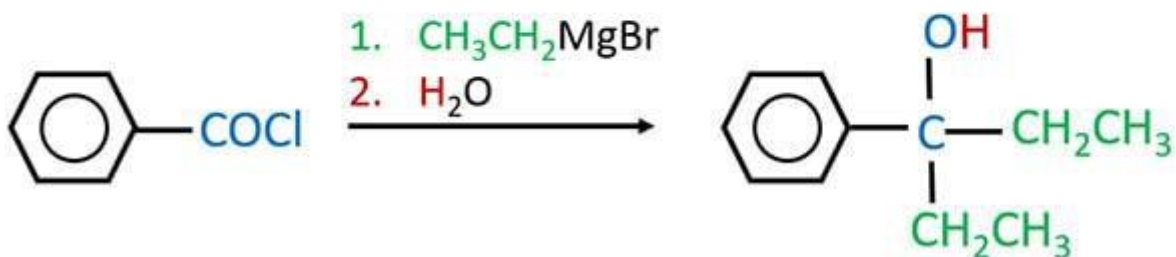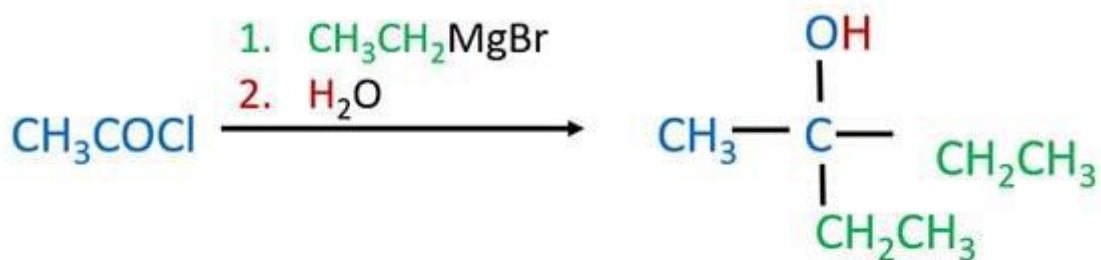
Esters and grignard reagent reaction

Esters and excess grignard reagent reaction will give a tertiary alcohols. First, grignard reagent react with ester and give a ketone. Due to presence of excess Grignard reagent, again ketone reacts with grignard reagent. Finally we add a diute acid(H+) or H2O to get the tertiary alcohol.

ethyl ethanoate and grignard reaction

CH₃—C(=O)—OCH₂CH₃
Ester
(Ethyl ethanoate)

→ CH₃MgBr → CH₃—C(=O)—CH₃

Excess CH₃MgBr
H₂O

CH₃—C(:Ö—H)(CH₃)—CH₃
CH₃
Tertiary alcohol
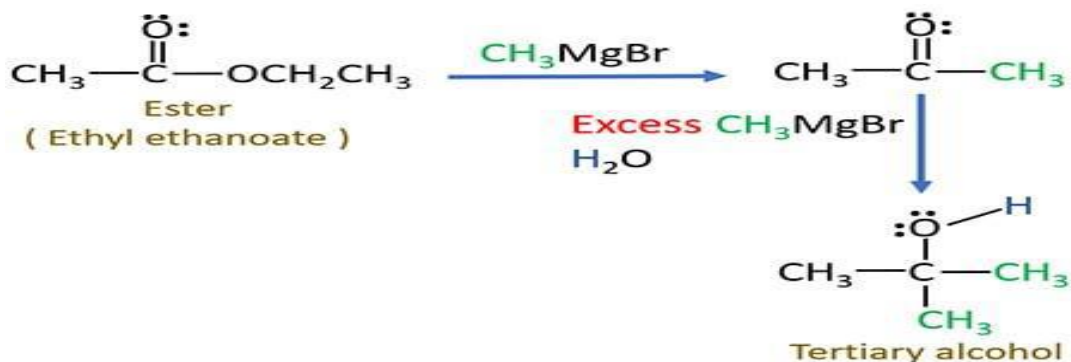
Phenyl magnesium bromide

Bromobenzene does not react easily like aliphatic alkyl halides. Phenyl magnesium bromide is an important grignard compound which is used to synthesis so many benzene substitutes organic compounds. Phenyl magnesium bromide can be prepared by reaction of bromobenzene with Mg and dry ether.
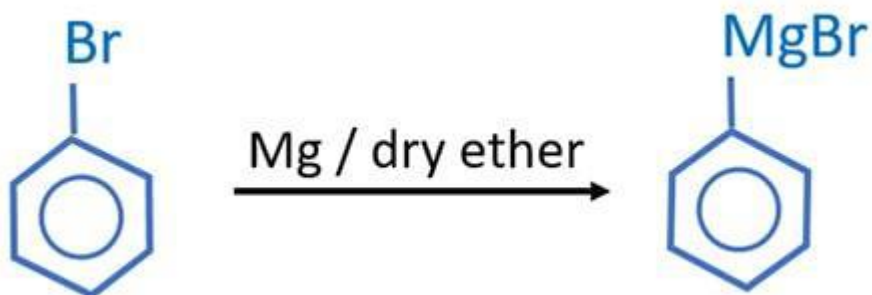
Phenyl magnesium bromide react with water and give benzene.
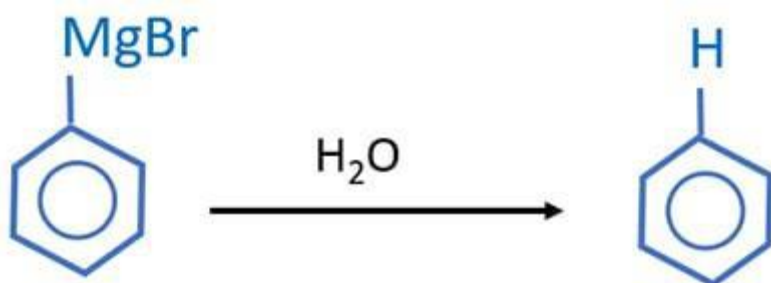
Also it reacts with ethyl bromide and give phenylethane.

Phenyl magnesium bromide and Ethanoyl chloride

When excess phenyl magnesium chloride is added to ethnoyl chloride and then H2O is added. We can get a tritary alcohol.
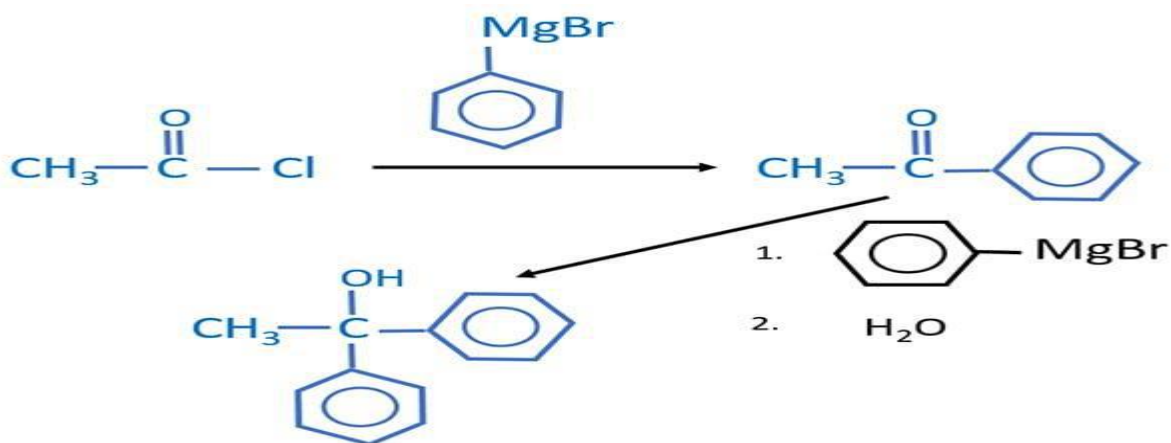
Preparing carboxylic acids by carbon dioxide and grignard reagent reaction

When Grignard, CO2 and H2O react, carboxylic acids are given. The number of carbon atoms in the grignard reagent is increased by one when final product is prepared.

Methyl magnesium chloride, CO2 and water reaction

ethanoic acid given.

$$CH_3MgCl \xrightarrow[H_2O]{CO_2} CH_3COOH + Mg(OH)Cl$$

Number of carbon atoms =1   Number of carbon atoms =2
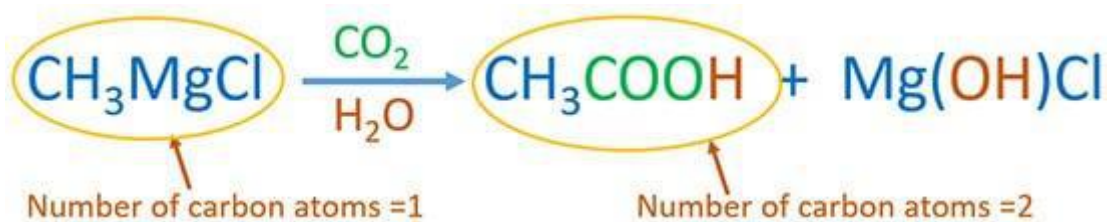
Ethyl magnesium bromide, CO2 and water reaction

propanoic acid is given.

$$CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[H_2O]{CO_2} CH_3CH_2COOH + Mg(OH)Br$$

Phenyl magnesium bromide, CO2 and water reaction

benzoic acid is given.

அலகு - 2

எதிர்வினை இடைநிலை, அல்கைல் மற்றும் அரைல் ஹாலைடுகள், கிரிக்னாடு கரணிகள்

2 மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. எதிர்வினை இடைநிலை என்றால் என்ன?
2. கார்பன் அயனிகள் என்றால் என்ன? எ.கா தருக.
3. கார்போனியம் அயனிகள் யாவை?
4. கார்பீன்கள் என்றால் என்ன?
5. அல்கைல் ஹாலைடுகளுக்கு பொதுவான வாய்ப்பாடு தருக.
6. அல்கைல் ஹாலைடுகளின் வகைபாடுகளை குறிப்பிடுக.
7. அல்கைல் ஹாலைடுகளை எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?
8. அரைல் ஹாலைடுகள் என்றால் என்ன?
9. குளோரோபென்சின் எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?
10. கிரிக்னாடு கரணிகள் என்பன யாவை?

5 மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையை சிறுகுறிப்பு எழுதுக.
2. கார்பீன்களை திரிந்த உதாரணத்துடன் சிறுகுறிப்பு எழுதுக.
3. அல்கைல் ஹாலைடுகளை எவ்வாறு தயாரிப்பாய்? அவற்றின் தொகுப்பு பயன்பாட்டினை விவரி.
4. அரைல் ஹாலைடுகளின் தயாரிப்புகளை எழுதுக.
5. அரைல் ஹாலைடுகளின் இயற்பியல் மற்றும் வேதியியல் பண்பினை எழுதுக.
6. குளோரோபென்சினிலிருந்து DDT-யை எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?

10 மதிப்பெண் வினாக்கள்.

1. தோராமொலிட்டிக் மற்றும் ஹைட்ரோலிட்டிக் பிளவு பற்றி விளக்குக.

2. ஓரிணைய, ஈ.ரிணைய மற்றும் மூவிணைய கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையை ஒப்பிட்டு விவரி.

3. கார்பன் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையை ஓரிணைய, ஈ.ரிணைய மற்றும் மூவிணைய அயனிகளுடன் ஒப்பிட்டுவிளக்குக.

4. அல்லைல் ஹாலைடுகளின் தயாரிப்பு மற்றும் பண்புகளை தருக.

5. கிரிக்னாடு கரணிகளின் தயாரிப்பு மற்றும் தொகுப்பு பயன்பாடுகளை விவரி.

6. மெத்தில் மெக்னிஷியம் அயோடைடு இவற்றிலிருந்து ஓரிணைய, ஈ.ரிணைய மற்றும் மூவிணைய ஆல்கஹாலை எவ்வாறு தயாரிப்பாய்?

கரிம வேதியியில் நிகழும் அனைத்து வினைகளிலும் ஒரு சகப் பிணைப்பு முறிந்து, மற்றொரு சகப் பிணைப்பு உருவாகிறது. சகப் பிணைப்புகளை பின்வருமாறு இரு வழிகளில் பிளக்கலாம். அவை

i) ஒரு படித்தான (அ) சமப்பிளப்பு (Homolytic fission)

ii) பலபடித்தான (அ) சமமற்ற பிளப்பு (Heterolytic fission)

சமபிளப்பு :

X மற்றும் Y அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள சகப் பிணைப்பை X-Y (அ) X...x எனக் குறிக்கலாம். இப்பிணைப்பிலுள்ள இரு எலக்ட்ரான்கள், சமப் பிளப்பின்போது ஒவ்வொரு அணுவும் ஒரு எலக்ட்ரானைத் தன்பால் ஈர்க்கும். இதனால் தனி உறுப்பு உருவாகிறது.

$$X \cdot \int \cdot Y \longrightarrow X \cdot + Y \cdot$$

$$X \cdot \int \cdot X \longrightarrow 2X \cdot$$

$$CH_3 \cdot \int \cdot CH_3 \longrightarrow 2CH_3$$
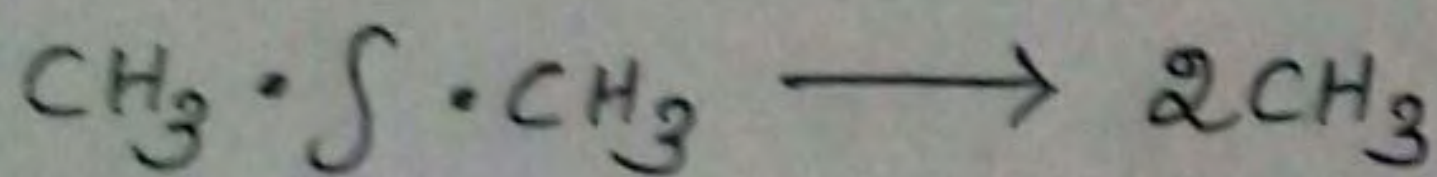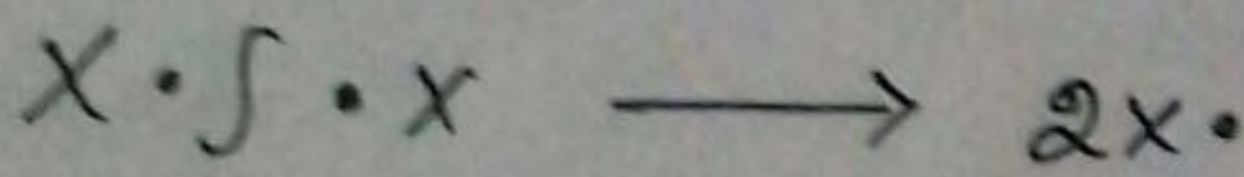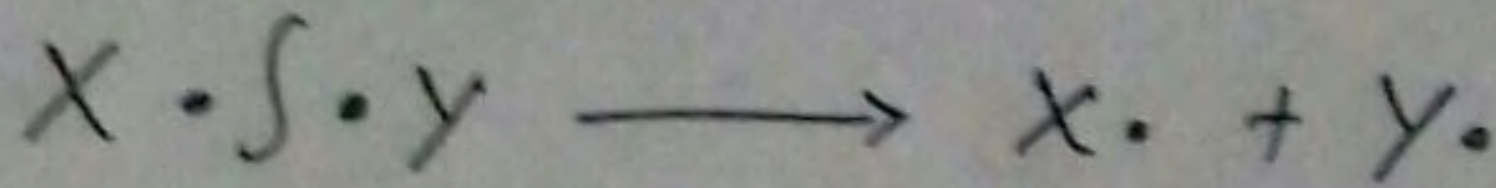
சமமற்ற பிளப்பு

சகப் பிணைப்பிலுள்ள இரு எலக்ட்ரான்களை ஒரே அணு கொண்டிருக்கும் வகையில் பிளப்பு நிகழ்ந்தால் அது சமமற்ற பிளப்பு (அ) ஈரப் பிளப்பு எனப்படும்

$$X \cdot \cdot \int Y \longrightarrow X\overset{\ominus}{:} + Y^{\oplus}$$

$$X \int \cdot \cdot Y \longrightarrow X^{\oplus} + Y\overset{\ominus}{:}$$

$$CH_3 \int \cdot \cdot Cl \longrightarrow CH_3^{\oplus} + Cl\overset{\ominus}{:}$$
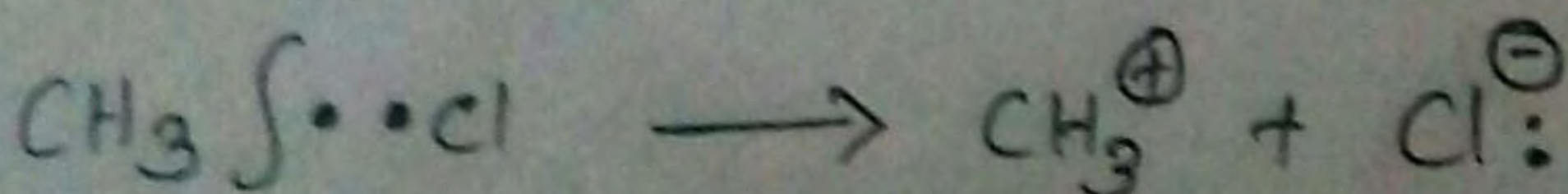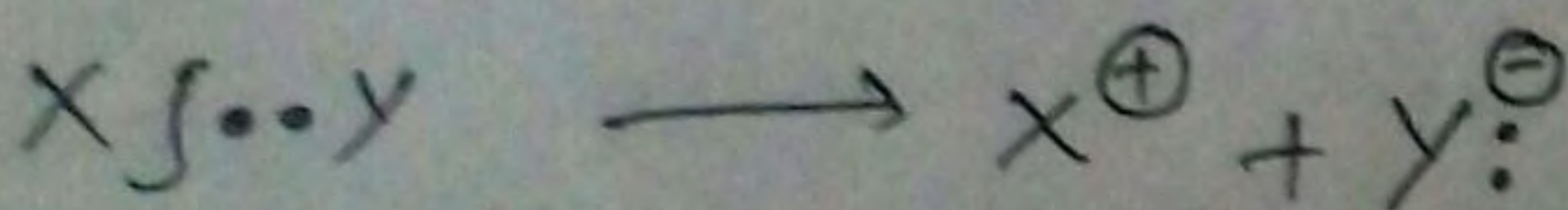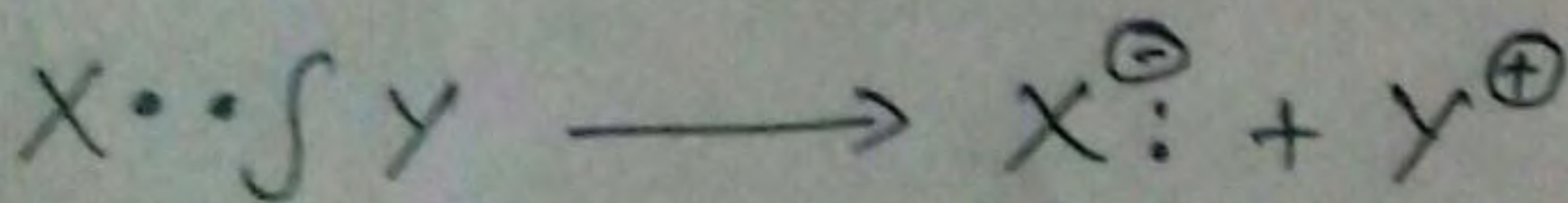
தனி உறுப்புகள்

கரிமச் சேர்மங்களிலுள்ள சகப் பிணைப்பைச் சமமாக பிளக்கும்போது தனி உறுப்புகள் தோன்றுகின்றன. இவை ஒன்றோ (அ) அதற்கு மேலான ஜோடி சேராத எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருக்கும். (எ.கா) $Cl^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$

வகைகள்

குறை வாழ்நாள்	மிகை வாழ்நாள்
தனி உறுப்புகள்	தனி உறுப்புகள்
(எகா) $H^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$	(எகா) $C_6H_5^{\bullet}$, $(C_{10}H_7)_3C^{\bullet}$

கார்போனியம் அயனி

கார்பன் அணுவானது தனது இணைதிறன் கூட்டில் ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரானைக் குறைவாகக் கொண்ட நேர்மின் சுமையுடைய(R^+) தொகுதிக்கு, கார்போனியம் அயனி என்று பெயர்.

(எ.கா) CH_3^+, $(CH_3)_3C^+$, $C_6H_5^+$

தயாரிப்பு முறைகள்

i) $(CH_3)_3C - Cl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$

ii) $CH_2 = CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3 - CH_2^+$

    அல்கீன்
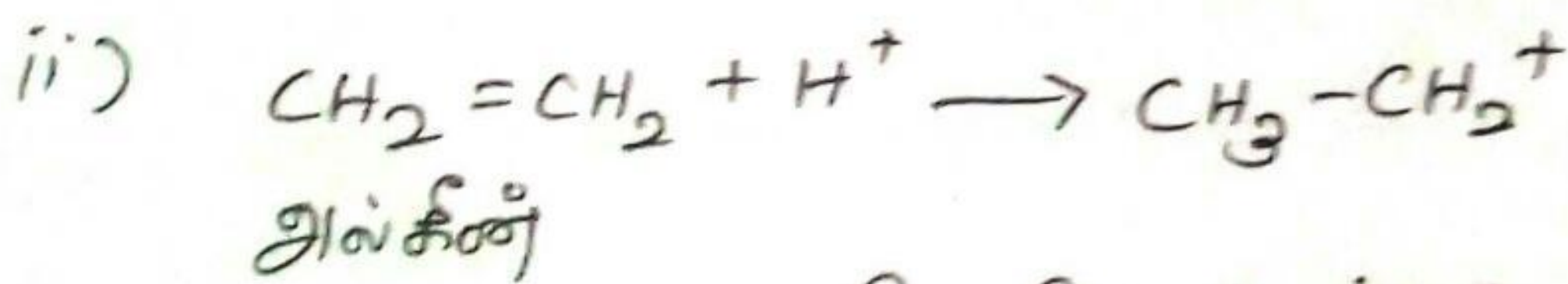
கார்போனியம் அயனி நிலைப்புத்தன்மை :-

i) எலக்ட்ரானை வழங்கும் பதிலீட்டுத் தொகுதிகள், கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையை அதிகரிக்கின்றன. ஆல்கைல் தொகுதிகள் அவை இணைக்கப்பட்டுள்ள கார்பன் அணுவின் நேர்மின் சுமையைக் குறைகின்றன. இவ்வாறாக ஆல்கைல் தொகுதிகள், கார்போனியம் அயனிகளை நிலைப்-படுத்துகின்றன.

$$H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}{}^{+} \qquad R-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}{}^{+} \qquad R-\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}{}^{+} \qquad R-\overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}{}^{+}$$

ஓரிணைய ஈரிணைய மூவிணைய
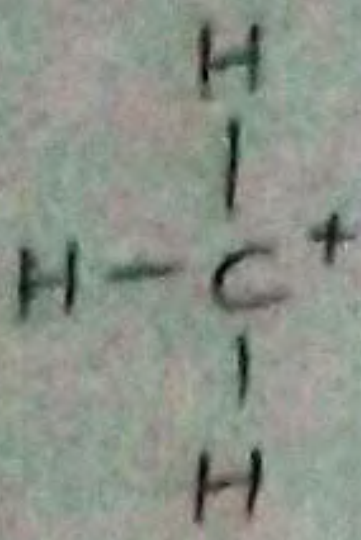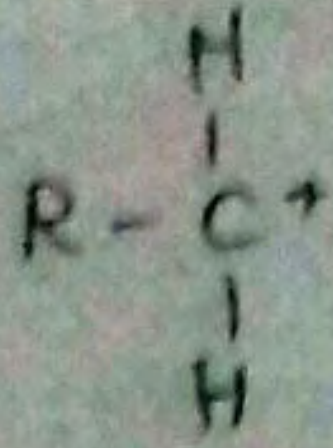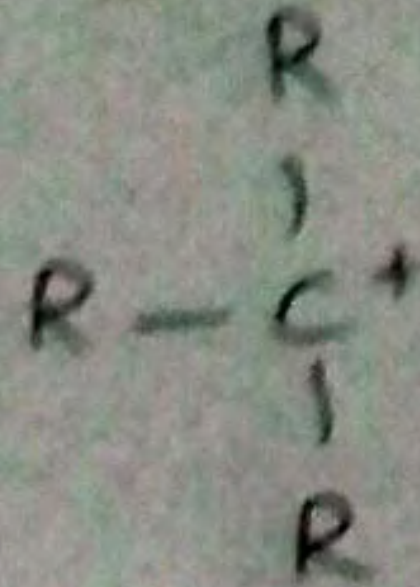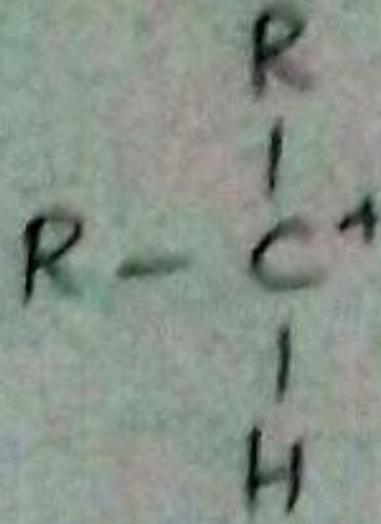
இரண்டு ஆல்கைல் தொகுதியை மட்டும் கொண்டுள்ள ஓரிணைய கார்போனியம் அயனியைவிடக் கூடுதலான நிலைப்புத்தன்மை கொண்டுள்ளது.

$$3° > 2° > 1° > \text{மீத்தைல்}$$

ii) நைட்ரோ $(-NO_2)$ கார்போனைல் $(-CO)$ போன்ற எலக்ட்ரான் ஈர்க்கும் தொகுதிகளை கார்போனியம் அயனியின் கார்பன் அணுவுடன் இணைக்கப்பட்டால் அவை கார்போனியம் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மையை வெகுவாகக் குறைக்கின்றன.
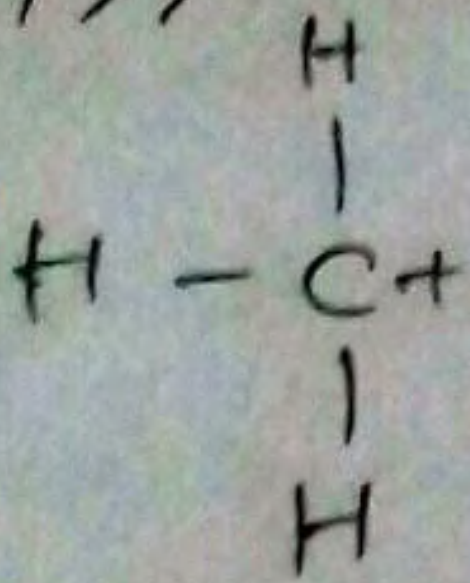
$$H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}{}+ \text{ஐ விட குறைந்த நிலைப்புத்தன்மையை } NO_2-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}{}+$$
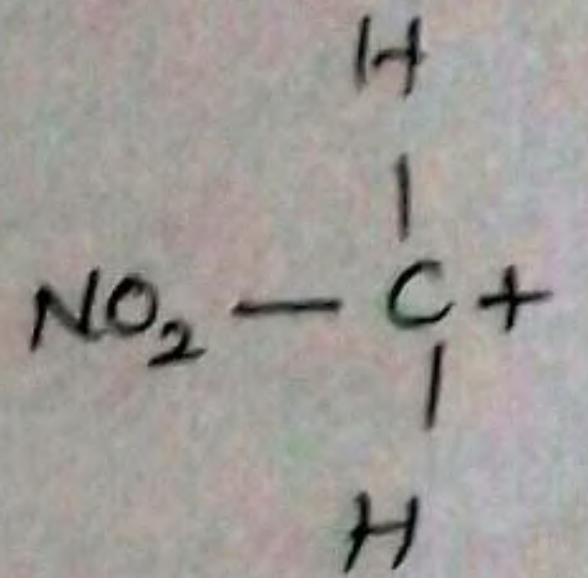
கொண்டுள்ளது.

(iii) கார்போனியம் அயனியிலுள்ள நேர்மின் மின்சுமையை உடன்சைவு மூலம் பரவலாக்கவல்ல தொகுதி ஒன்றுடன் கார்போனியம் அயனி இணைக்கப்பட்டால் அப்போது நிலைப்-படுத்தப்படுகிறது.

$$CH_3-CH_2-CH_2^+ < \overset{+}{C}H_2=CH-CH_2 < C_6H_5CH_2^+$$
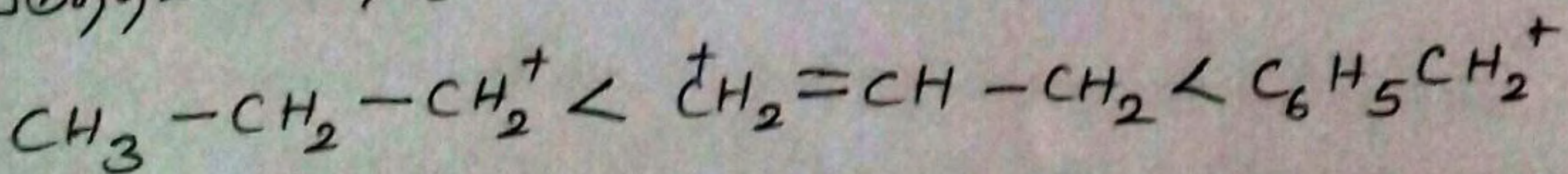
புராப்பைல் கார்போனியம் அயனியில் உடன்சைவு சாத்தியமில்லை. எனவே குறைந்த நிலைப்புத்தன்மையைப் பெற்றுள்ளது. கார்போனியம் அயனிக்கு நிலைப்புத்தன்மை அதிகம்.

தூதி இணைகிறன் கூட்டில் ஒரு ஜோடி பங்கிடப்படாத எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட எதிா்மின்சுமையுடைய காா்பன் அணுவைக் கொண்ட தொகுதிக்கு காா்பன் எதிா்மின் அயனி ($R^{\ominus}$) என்று பெயா்.

(எ.கா) $CH_3\overset{\ominus}{C}H_2$, $CH_3\overset{\ominus}{C}HCH_3$, $\overset{-}{C}H_2\,COOC_2H_5$

தயாரிப்பு முறை

i) $(C_6H_5)_3C-H + NaNH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{\ominus}{C}\,\overset{\oplus}{Na} + NH_3$

ii) $RCOO^- \longrightarrow R^- + CO_2$
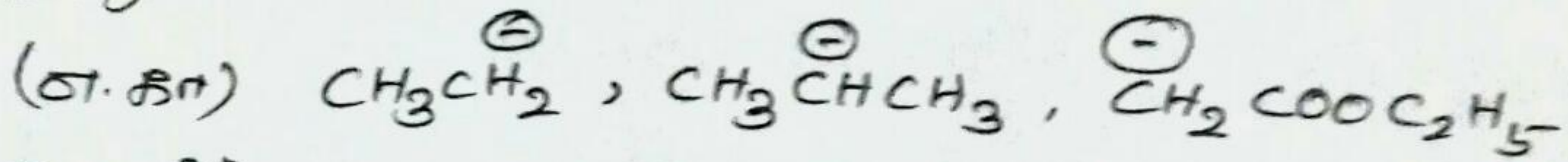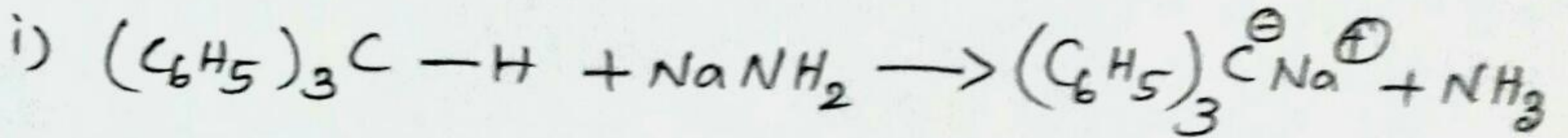
நிலைப்புத்தன்மை

i) எலக்ட்ரானை வழங்கும் பதிலீட்டுத் தொகுதிகள், காா்பன் எதிா்மின் அயன்களின் நிலைப்புத்தன்மையை குறைக்கின்றன.

மீத்தைல் > ஒா்இணைய > ஈா்இணைய > மூவிணைய

மீத்தைல் காா்ப் எதிா்மின் அயனியில், அல்கைல் தொகுதி இல்லாததால் அது கூடுதலான நிலைப்புத்தன்மையை பெற்றுள்ளது.

(ii) எலக்ட்ரான் ஈா்க்கும் தொகுதிகள் இருந்தால் அதிக நிலைப்புத் தன்மை கொண்டிருக்கும்.

$$NO_2-\overset{\overset{\textstyle H}{|}}{\underset{\underset{\textstyle H}{|}}{C}}{}^{\ominus} \quad > \quad H-\overset{\overset{\textstyle H}{|}}{\underset{\underset{\textstyle H}{|}}{C}}{}^{\ominus}$$
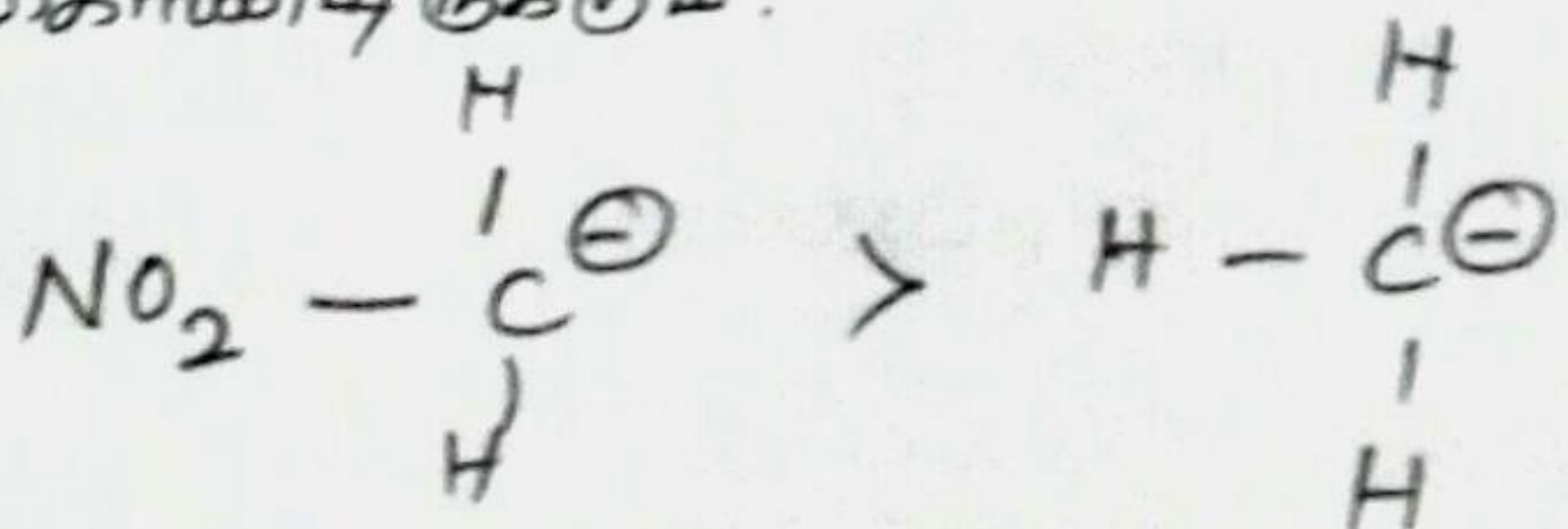
(iii) உடன்சைவின் மூலம் எதிா்மின்சுமையைப் பரவலாக்கவல்ல தொகுதி ஒன்றுடன் எதிா்மின் சுமையை உடைய அணு இணைக்கப்பட்டிருக்குமானால் அப்போது காா்பன் எதிா்மின் அயன் நிலைப்படுத்தப்படுகிறது.

பென்சைல் > அல்லைல் > புரோப்பைல்.

என்சில் வினைபுரியக் கூடியவை. இடைநிலை வினையாகவும் செயல்படும். கார்பினில் உள்ள கார்பன் 4 எலக்ட்ரான்களை அதன் கூட்டில் வைத்துள்ளன அவைகளில் இரண்டு எலக்ரான்கள் பங்கீட்ப்படாதவையாக இருக்கும்.

(எ.கா) $:CH_2$, $:CCl_2$

தயாரிப்பு முறை

(i) டைஅசோமீத்தேன் வைப்ப சிதைவடுதல்.

$$CH_2N_2 \longrightarrow :CH_2 + N_2$$

(ii) $CHCl_3 + B^- \longrightarrow BH \ :CCl_2 \ (\text{டைகுளோரோ கார்பின்}) + Cl^-$

(iii) $CH_2CO \longrightarrow :CH_2 + CO$
கிட்டன்

அமைப்பு

ஒற்றை கார்பின்

வெற்றி P-தாா்பிடால்

SP^2 இனக்கலப்பு

இரட்டங்கு கார்பின்

P தா்பிடால்
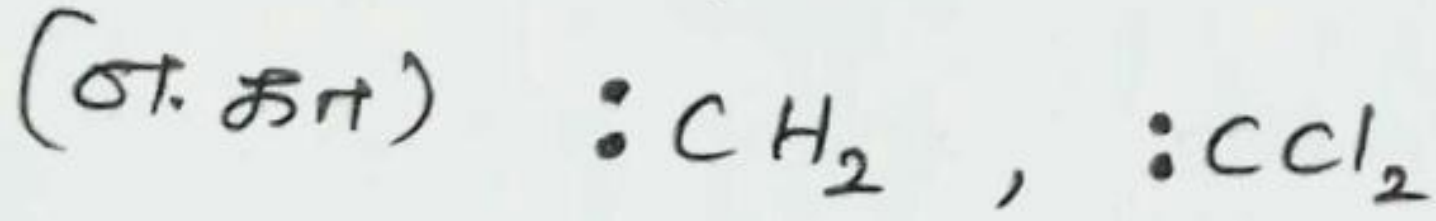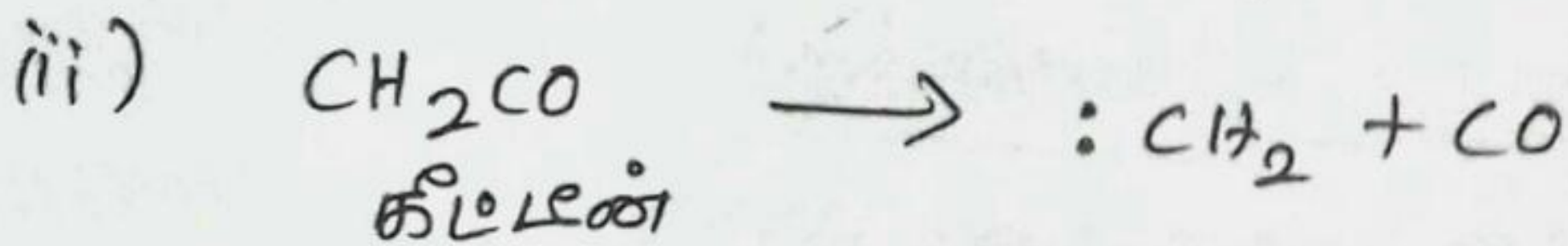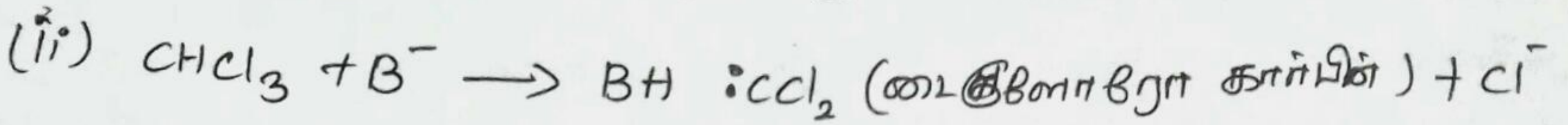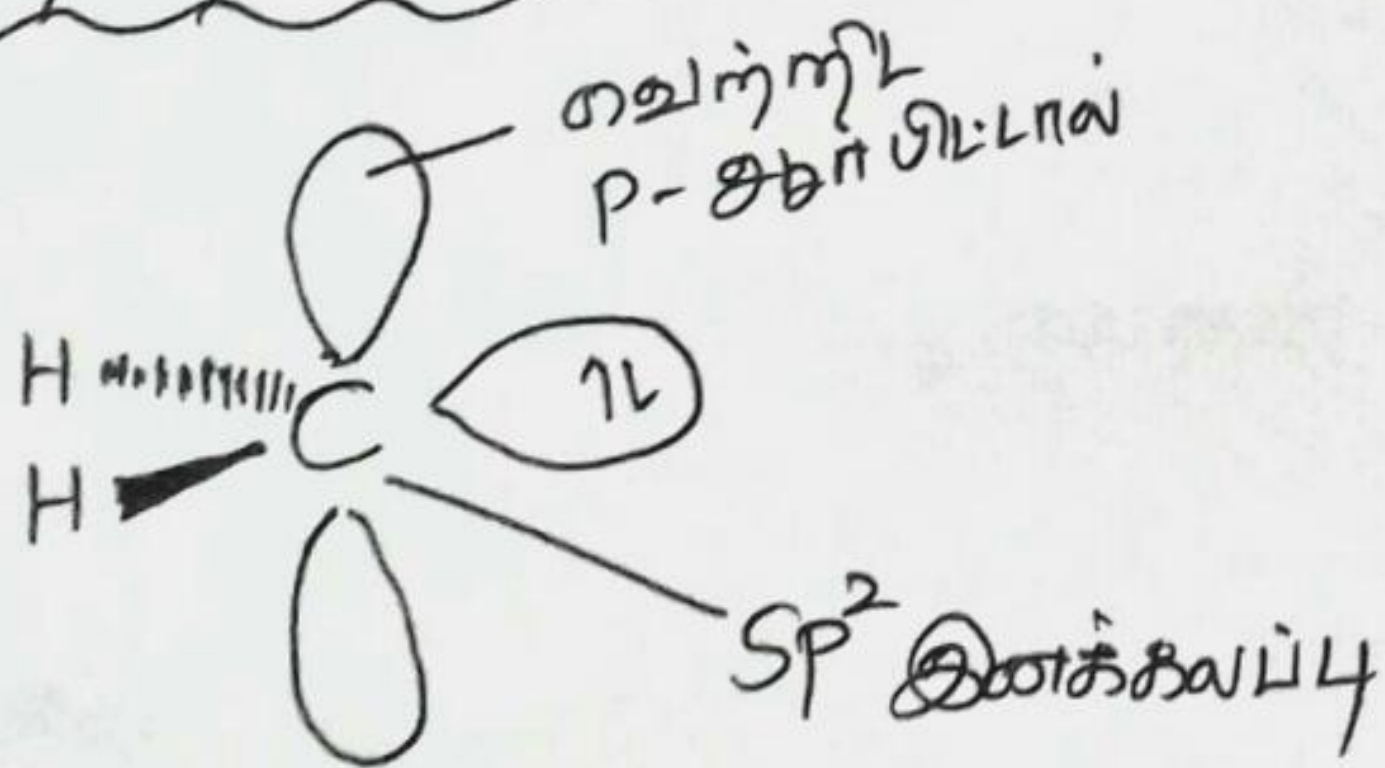
SP^2 இனக்கலப்பு கார்பன்.
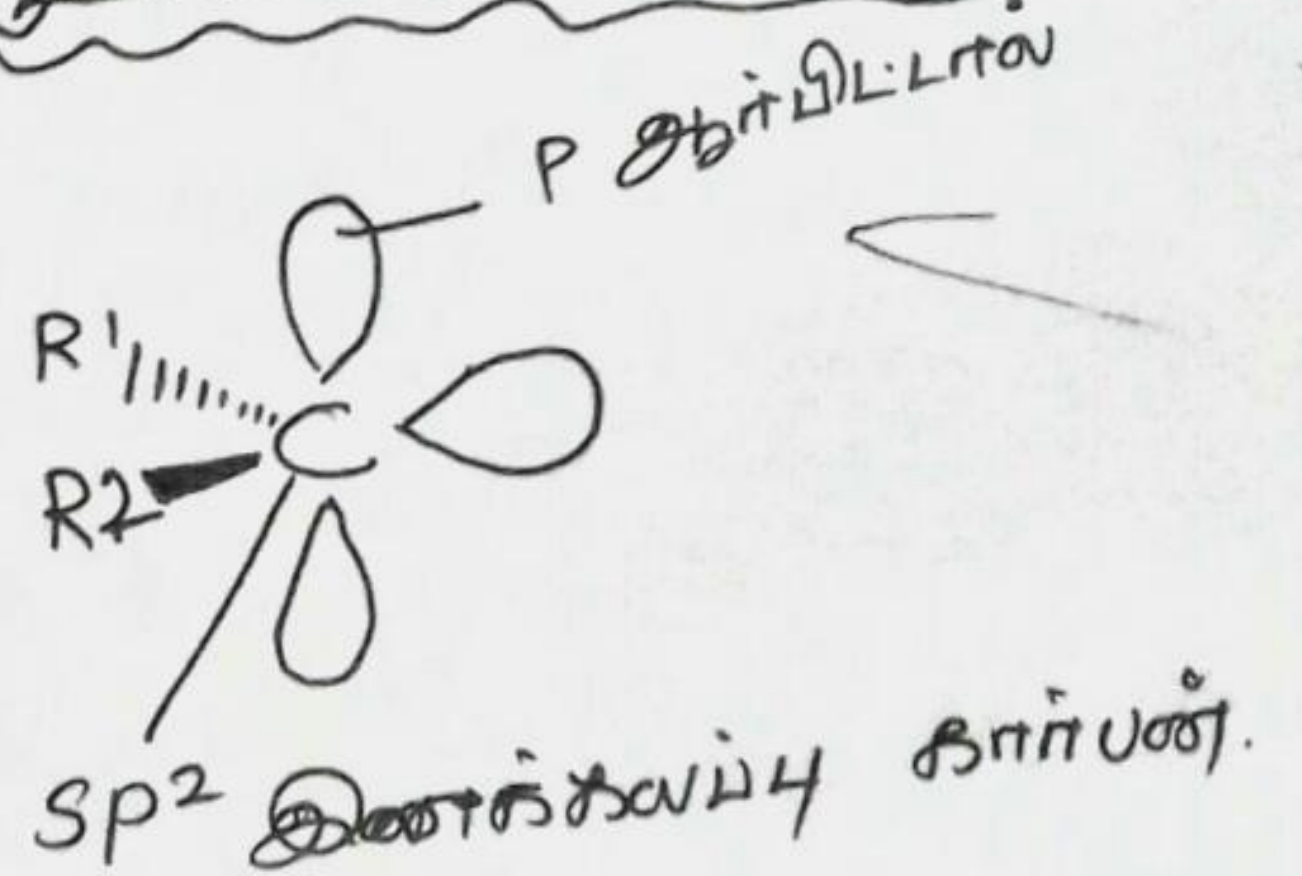
கார்பின்களின் நிலைப்புத்தன்மை

உடனிசைவு காரணமாக கார்பனில் இணைந்துள்ள இரண்டு அணுக்களும் தனி இரட்டை சோடி எலக்ட்ரானை பெற்றிருக்கும்.
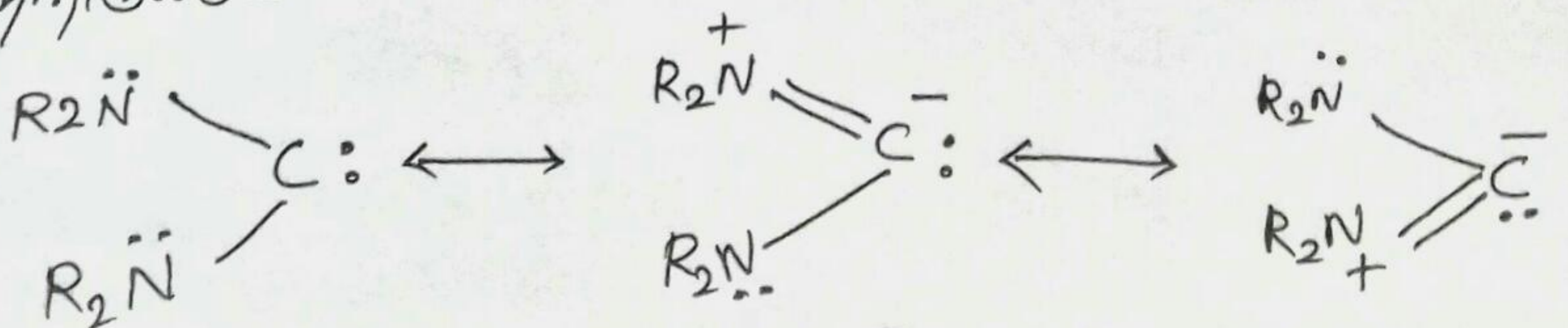
இரட்டங்கு கார்பின்கள் அதிக நிலைப்புத்தன்மை வாய்ந்தவை.

பயன்பாடுகள்

i) கார்பைல் அமின் வினை

$$RNH_2 + CHCl_3 + KOH \text{ (alc)} \longrightarrow RNC + 3KCl + 3H_2O$$

ii) விட்டிக் வினை

$$Ph_3P + :CCl_2 \longrightarrow (Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}Cl_2) \longleftrightarrow Ph_3P = CCl_2 \longleftrightarrow Ph_3\overset{+}{P}-O^- +$$

iii) அல்லீன்கள் தயாரித்தல். $R_2C = CCl_2$.

$$>C=C< \quad + :CR_2 \rightarrow \quad >\underset{\underset{R_2}{\overset{.}{C}}}{C} - C < \longleftrightarrow \left[>\overset{.}{C} - \overset{.}{C} < \right] \rightarrow >C = C = C <$$
அல்லீன்.
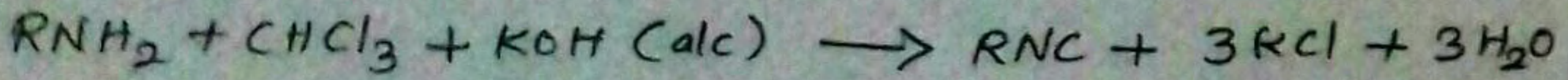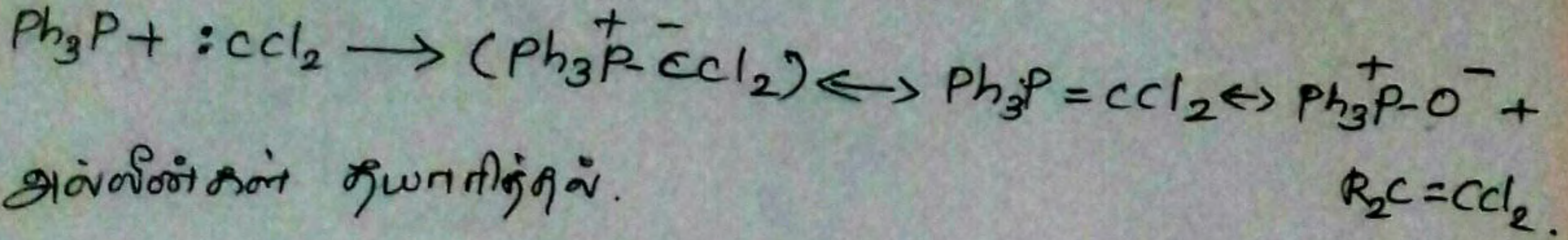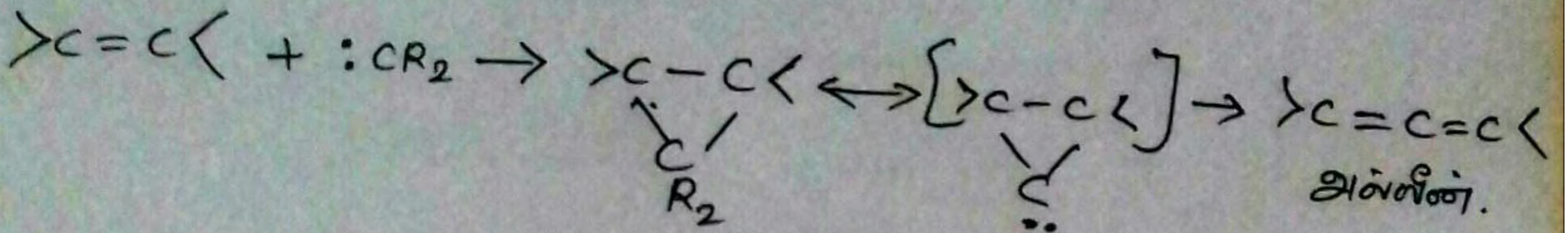
ஆல்கைல் ஹாலைடுகள்

ஹாலஜன் அணு ஆல்கைல் தொகுதியுடன் இணைந்திருந்தால் அவை ஆல்கைல் ஹாலைடுகள் என அழைக்கப்படுகின்றன. (எ.கா) CH_3I, C_2H_5Cl.

தயாரிப்பு முறைகள்

(i) ஆல்கேன்களின் ஹாலஜன் ஏற்றம்

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl$$

(ii) ஆல்கஹால்களிலிருந்து

$$CH_3CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl + POCl_3$$

$$3CH_3CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2Br + H_3PO_3$$

$$CH_3CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl + SOCl_2.$$

(iii) ஆல்கீன்களிலிருந்து

$$CH_3 - CH = CH_2 + HBr \xrightarrow{H_2O_2} CH_3CH_2CH_2Br$$

$$CH_3 - CH = CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3 - \underset{\underset{Br}{|}}{CH} - CH_3$$

ஆல்கைல் ஹாலைடுகளின் வினைகள்

CH_3CH_2I +

Zn /HCl →
CH_3CH_3 + HI
ஈத்தேன்

ஆல்க KOH →
$CH_2=CH_2 + KI + H_2O$
எத்தீன்

ஆல்க KCN →
$CH_3CH_2CN + KI$
எத்தில் சயனைடு

ஆல்க. NH_3 →
$C_2H_5NH_2$,
எத்தில் அமீன்

நீரியுள்ள KOH →
$CH_3CH_2OH + KI$
எத்தனால்

C_2H_5ONa →
$C_2H_5OC_2H_5 + NaI$
டைஎத்தில் ஈதர்

ஆல்க. NaSH →
$C_2H_5SH + NaI$
ஈத்தேன் தயால்

CH_3COOAg →
$CH_3COOC_2H_5 + AgI$
எத்தில் அசிடேட்

C_6H_6, $AlCl_3$ →
$C_6H_5C_2H_5 + HI$
எத்தில் பென்சீன்

Mg, ஈ·தர் →
C_2H_5MgI
எத்தில் மெக்னீசியம் அயோடை

Na, ஈ·தர் →
$C_2H_5C_2H_5 + 2NaI$
ப்யூட்டேன்

அரைல் ஹாலைடுகள்

அரோமேட்டிக் உட்கருவுடன் ஹாலஜன் அணு இணைந்திருந்தால் அரைல் ஹாலைடுகள் எனப்படுகின்றன. (எ.கா) பென்சைல் குளோரைடு. (C_6H_5Cl)

தயாரித்தல்

i) நேரடி ஹாலஜனேற்ற முறை

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

(ii) டையஸோனியம் உப்பைச் சிதைத்தல்

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[HCl]{Cu_2Cl_2} C_6H_5Cl + N_2$$

வினைகள்

C_6H_5Cl +

623 k, 300 atm.Press, NaOH	$\longrightarrow C_6H_5OH + NaI$
NH_3, 523k, 500 atm.press	$\longrightarrow C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$
CuCN, 523k, பிரிடீன்	$C_6H_5CN + CuCl$
Na, C_2H_5Br, ஈ.தர்	$\longrightarrow C_6H_5C_2H_5$ எத்தில் பென்சீன்
Na, ஈ.தர்	$\longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5$ பை பினைல்
Na/Al, NaOH 2H	$\longrightarrow C_6H_6 + HCl$

$$C_6H_5Cl \quad +$$

$$\xrightarrow{\text{Mg, THF}} \quad C_6H_5 \, MgCl$$

$$\xrightarrow{Cl_2, \, FeCl_3} \quad O-\& \, P- \text{டை குளோரோபென்சீன்}$$

$$\xrightarrow{HNO_3 / H_2SO_4} \quad O \, \& \, P- \text{நைட்ரோகுளோரோ பென்சீன்}$$

$$\xrightarrow{\text{அடர் } H_2SO_4} \quad O \, \& \, P- \text{குளோரோபென்சீன் சல்போனிக் அமிலம்}$$

$$\xrightarrow{CH_3Cl + AlCl_3} \quad O \, \& \, P- \text{குளோரோடாலுவீன்}$$

$$\xrightarrow{CCl_3 CHO + H_2SO_4} \quad DDT \, (Dichloro \, diphenyl \, trichloro \, ethane)$$

கிரிக்னார்டு கரணி

<u>பொது வாய்பாடு</u> : $R - Mg - X$

$R -$ ஆல்கைல் /அரைல் உறுப்பு

$X -$ ஹாலஜன்

(எ.கா) $CH_3 \, Mg \, I$, $C_2H_5 \, Mg \, Br$, $C_6H_5 \, Mg \, Br$.

<u>தயாரித்தல்</u>

$$R - x + Mg \longrightarrow R - Mg - X$$

$$CH_3 - I + Mg \longrightarrow CH_3 - Mg - I.$$

கிரிக்னார்டு காரணியின் பயன்கள்

(1) ஹைட்ரோகார்பன் தயாரிப்பு

(i) ஆல்கேன்

$$CH_3MgI + H_2O \longrightarrow CH_4 + Mg(OH)I$$

(ii) ஆல்க்கீன்

$$CH_3-MgBr + Br-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow MgBr_2 + CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

அல்லைல் புரோமைடு   1-பியூட்டீன்

(iii) ஆல்கைன்

$$CH_3-C\equiv CH + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3-C\equiv CMgBr + CH_4$$

பெரும்றி

$$\downarrow CH_3Br$$

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + MgBr_2$$

2 - பியூமடைன்

(2) ஆல்கஹால்கள்

$$HCHO + CH_3MgBr \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-OMgBr$$

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + Mg(OH)Br.$$

(3) ஈதர்

$$CH_3OCH_2Cl + BrMgCH_3 \longrightarrow CH_3OCH_2CH_3 + Mg\overset{\displaystyle Br}{\underset{\displaystyle Cl}{\diagup\!\!\!\!\diagdown}}$$

மீதாக்சி ஈத்தேன்

4) ஆஸ்டைலறடுகள்

$$HC(OC_2H_5)_3 + CH_3MgI \longrightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + Mg(OC_2H_5)I$$

அசிட்டால்

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3CHO + 2C_2H_5OH$$

அசிட்டால்டிஹைடு.

(5) கீட்டோன்கள்

$$CH_3C \equiv N + CH_3MgBr \longrightarrow \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{>}}C = NMgBr$$

மீத்தைல் சயனைடு

$$\downarrow 2H_2O$$

$$Mg(OH)Br + NH_3 + CH_3COCH_3$$

புரோப்பனோன்

(6) கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள்

$$O=C=O + CH_3MgI \longrightarrow CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - OMgI$$

திண்ம கார்பன்
டை ஆக்ஸைடு

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3COOH + Mg(OH)I$$

அசிட்டிக் அமிலம்

7. எஸ்டர்கள்

$$C_2H_5MgI + ClCOOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5COOC_2H_5 + Mg(Cl)I$$

ஈத்தைல்
புரோப்பனோயேட்

8. ஆல்கைல் சயனைடுகள்

$$CH_3MgI + ClCN \longrightarrow CH_3CN + Mg(Cl)I$$

ஆல்கைல்
சயனைடு

9. தயோ ஆல் கஹால்கள்

$$S + CH_3MgI \longrightarrow CH_3SMgI \xrightarrow{HOH} CH_3SH + Mg(OH)I$$

மீத்தேன்
தயால்

10. ஆல்கைல் அயோடைடுகள் :

$$C_2H_5MgCl + I_2 \longrightarrow C_2H_5I + Mg(Cl)I$$

ஆல்கைல்
அயோடைடு ⓖ

11. அமீன்கள்

$$C_2H_5MgI + ClNH_2 \longrightarrow C_2H_5NH_2 + Mg(Cl)I$$

குளோரமீன்   எத்தைல்
அமீன்

12. கரிம உலோகச் சேர்மங்கள்

$$2pbcl_2 + 4C_2H_5-MgI \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + Pb +$$

டெட்ரா $4Mg(Cl)I$
எத்தைல்
லெட்
(TEL)

— x —

UNIT IV

PHYSICAL CHEMISTRY

TWO MARKS

1.What is wave character of matter?

2.Define Heisenberg uncertainity principle.

3.Write the schrodinger wave function of wave particle.

4.What is meant by operators?

5.What is eigen function?

6.Define eigen value.

7.Define dipole moment.

8.What is meant by curie temperature?

9.Give some examples for diamagnetism.

10.Write any two differences between ferro and antiferromagnetism.

FIVE MARKS

1.Write short notes on Heisenberg uncertainity principle.

2.Write briefly about schrodinger wave equation.

3.Give any five postulates of quantum mechanics.

4.Write any one determination method of dipole moment.

5.Distinguish between diamagnetism and paramagnetism.

TEN MARKS

1.Describe the Davission and Germer experiment.

2.Particle in one dimension box –Explain.

3.Give an detailed account of shapes of simple molecules.

The Wave Character of Matter

Einstein initially assumed that photons had zero mass, which made them a peculiar sort of particle indeed. In 1905, however, he published his special theory of relativity, which related energy and mass according to the famous equation:

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} = mc^2$$

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} = mc^2$$

According to this theory, a photon of wavelength λ and frequency υ has a nonzero mass, which is given as follows:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\upsilon}{c^2} = \frac{h}{\lambda c}$$

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\upsilon}{c^2} = \frac{h}{\lambda c}$$

That is, light, which had always been regarded as a wave, also has properties typical of particles, a condition known as wave–particle duality (a principle that matter and energy have properties typical of both waves and particles). Depending on conditions, light could be viewed as either a wave or a particle.

In 1922, the American physicist Arthur Compton (1892–1962) reported the results of experiments involving the collision of x-rays and electrons that supported the particle nature of light. At about the same time, a young French physics student, Louis de Broglie (1892–1972), began to wonder whether the converse was true: Could particles exhibit the properties of waves? In his PhD dissertation submitted to the Sorbonne in 1924, de Broglie proposed that a particle such as an electron could be described by a wave whose wavelength is given by

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

where

- h is Planck's constant,
- m is the mass of the particle, and
- v is the velocity of the particle.

This revolutionary idea was quickly confirmed by American physicists Clinton Davisson (1881–1958) and Lester Germer (1896–1971), who showed that beams of electrons, regarded as particles, were diffracted by a sodium chloride crystal in the same manner as x-rays, which were regarded as waves. It was proven experimentally that electrons do exhibit the properties of waves. For his work, de Broglie received the Nobel Prize in Physics in 1929.

If particles exhibit the properties of waves, why had no one observed them before? The answer lies in the numerator of de Broglie's equation, which is an extremely small number. As you will calculate in Example 7.3.17.3.1, Planck's constant (6.63×10^{-34} J•s) is so small

that the wavelength of a particle with a large mass is too short (less than the diameter of an atomic nucleus) to be noticeable.

The Heisenberg Uncertainty Principle

Because a wave is a disturbance that travels in space, it has no fixed position. One might therefore expect that it would also be hard to specify the exact position of a *particle* that exhibits wavelike behavior. A characteristic of light is that is can be bent or spread out by passing through a narrow slit. You can literally see this by half closing your eyes and looking through your eye lashes. This reduces the brightness of what you are seeing and somewhat fuzzes out the image, but the light bends around your lashes to provide a complete image rather than a bunch of bars across the image. This is called diffraction.

This behavior of waves is captured in Maxwell's equations (1870 or so) for electromagnetic waves and was and is well understood. An "uncertainty principle" for light is, if you will, merely a conclusion about the nature of electromagnetic waves and nothing new. De Broglie's idea of wave-particle duality means that particles such as electrons which exhibit wavelike characteristics will also undergo diffraction from slits whose size is on the order of the electron wavelength.

This situation was described mathematically by the German physicist Werner Heisenberg (1901–1976; Nobel Prize in Physics, 1932), who related the position of a particle to its momentum. Referring to the electron, Heisenberg stated that "at every moment the electron has only an inaccurate position and an inaccurate velocity, and between these two inaccuracies there is this uncertainty relation." Mathematically, the **Heisenberg uncertainty principle** states that the uncertainty in the position of a particle (Δx) multiplied by the uncertainty in its momentum [$\Delta(mv)$] is greater than or equal to Planck's constant divided by 4π:

$$(\Delta x)(\Delta[mv]) \geq h4\pi (7.3.8)(7.3.8)(\Delta x)(\Delta[mv]) \geq h4\pi$$

Because Planck's constant is a very small number, the Heisenberg uncertainty principle is important only for particles such as electrons that have very low masses. These are the same particles predicted by de Broglie's equation to have measurable wavelengths.

If the precise position xx of a particle is known absolutely ($\Delta x = 0$), then the uncertainty in its momentum must be infinite:

$$(\Delta[mv]) = h4\pi(\Delta x) = h4\pi(0) = \infty (7.3.9)(7.3.9)(\Delta[mv]) = h4\pi(\Delta x) = h4\pi(0) = \infty$$

Because the mass of the electron at rest (mm) is both constant and accurately known, the uncertainty in $\Delta(mv)\Delta(mv)$ must be due to the $\Delta v\Delta v$ term, which would have to be infinitely large for $\Delta(mv)\Delta(mv)$ to equal infinity. That is, according to Equation 7.3.97.3.9, the more accurately we know the exact position of the electron (as $\Delta x \rightarrow 0\Delta x \rightarrow 0$), the less accurately we know the speed and the kinetic energy of the electron ($1/2\ mv^2$) because $\Delta(mv) \rightarrow \infty \Delta(mv) \rightarrow \infty$. Conversely, the more accurately we know the precise momentum (and the energy) of the electron [as $\Delta(mv) \rightarrow 0\Delta(mv) \rightarrow 0$], then $\Delta x \rightarrow \infty \Delta x \rightarrow \infty$ and we have no idea where the electron is.

Bohr's model of the hydrogen atom violated the Heisenberg uncertainty principle by trying to specify *simultaneously* both the position (an orbit of a particular radius) and the energy (a quantity related to the momentum) of the electron. Moreover, given its mass and wavelike nature, the electron in the hydrogen atom could not possibly orbit the nucleus in a well-efined circular path as predicted by Bohr. You will see, however, that the *most probable radius* of the electron in the hydrogen atom is exactly the one predicted by Bohr's model.

Davisson and Germer Experiment
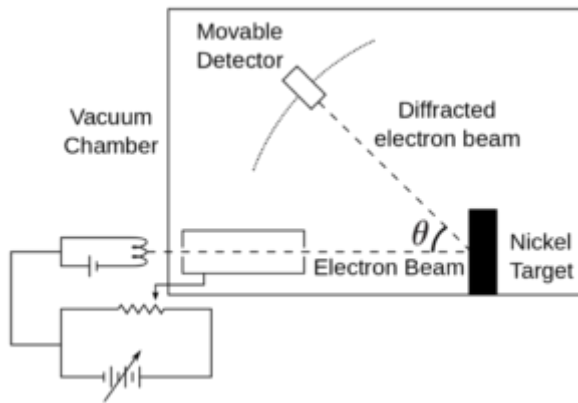
The experimental setup for the Davisson and Germer experiment is enclosed within a vacuum chamber. Thus the deflection and scattering of electrons by the medium are prevented. The main parts of the experimental setup are as follows:

- Electron gun: An electron gun is a Tungsten filament that emits electrons via thermionic emission i.e. it emits electrons when heated to a particular temperature.

- Electrostatic particle accelerator: Two opposite charged plates (positive and negative plate) are used to accelerate the electrons at a known potential.

- Collimator: The accelerator is enclosed within a cylinder that has a narrow passage for the electrons along its axis. Its function is to render a narrow and straight (collimated) beam of electrons ready for acceleration.

- Target: The target is a Nickel crystal. The electron beam is fired normally on the Nickel crystal. The crystal is placed such that it can be rotated about a fixed axis.

- Detector: A detector is used to capture the scattered electrons from the Ni crystal. The detector can be moved in a semicircular arc as shown in the diagram above.

The basic thought behind the Davisson and Germer experiment was that the waves reflected from two different atomic layers of a Ni crystal will have a fixed phase difference. After reflection, these waves will interfere either constructively or destructively. Hence producing a diffraction pattern.

In the Davisson and Germer experiment waves were used in place of electrons. These electrons formed a diffraction pattern. The dual nature of matter was thus verified. We can relate the de Broglie equation and the Bragg's law as shown below:

From the de Broglie equation, we have:

$\lambda = h/p$

$= h/\sqrt{2mE}\ 2mE$
$= h/\sqrt{2meV}\ 2meV$ … (1)

where, m is the mass of an electron, e is the charge on an electron and h is the Plank's constant.

Therefore for a given V, an electron will have a wavelength given by equation (1).

The following equation gives Bragg's Law:

$n\lambda = 2d\ \sin\theta$ …(2)

Since the value of d was already known from the X-ray diffraction experiments. Hence for various values of θ, we can find the wavelength of the waves producing a diffraction pattern from equation (2).

Results of the Davisson and Germer Experiment

From the Davisson and Germer experiment, we get a value for the scattering angle θ and a corresponding value of the potential difference V at which the scattering of electrons is maximum. Thus these two values from the data collected by Davisson and Germer, when used in equation (1) and (2) give the same values for λ. Therefore, this establishes the de Broglie's wave-particle duality and verifies his equation as shown below:

From (1), we have:

$\lambda = h/\sqrt{2meV}\ 2meV$

For V = 54 V, we have

$\lambda = 12.27/\sqrt{54}\ 54 = 0.167$ nm …. (3)

Now the value of 'd' from X-ray scattering is 0.092 nm. Therefore for V = 54 V, the angle of scattering is 500500, using this in equation (2), we have:
$n\lambda = 2\ (0.092\ \text{nm})\sin(\ 900-500/2)900-500/2)$

For n = 1, we have:

$\lambda = 0.165$ nm ….. (4)Therefore the experimental results are in a close agreement with the theoretical values got from the de Broglie equation. The equations (3) and (4) verify the de Broglie equation.

 Wave function is used to describe 'matter waves'. Matter waves are very small particles in motion having a wave nature – dual nature of particle and wave. Any variable property that makes up the matter waves is a wave function of the matter-wave. Wave function is denoted by a symbol 'Ψ'.

Amplitude, a property of a wave, is measured by following the movement of the particle with its Cartesian coordinates with respect of time. The amplitude of a wave is a wave function. The wave nature and the amplitudes are a function of coordinates and time, such that,
Wave function Amplitude = Ψ = $\Psi(r,t)$; where, 'r' is the position of the particle in terms of x, y, z directions.

Schrodinger wave equation or just Schrodinger equation is one of the most fundamental equations of quantum physics and an important topic for JEE. The equation also called the Schrodinger equation is basically a differential equation and widely used in Chemistry and Physics to solve problems based on the atomic structure of matter.

Schrodinger wave equation describes the behaviour of a particle in a field of force or the change of a physical quantity over time. Erwin Schrödinger who developed the equation was even awarded the Nobel Prize in 1933.

Schrodinger wave equation is a mathematical expression describing the energy and position of the electron in space and time, taking into account the matter wave nature of the electron inside an atom.

It is based on three considerations. They are;.

Schrodinger equation gives us a detailed account of the form of the wave functions or probability waves that control the motion of some smaller particles. The equation also describes how these waves are influenced by external factors. Moreover, the equation makes use of the energy conservation concept that offers details about the behaviour of an electron that is attached to the nucleus.

Besides, by calculating the Schrödinger equation we obtain Ψ and Ψ2 which helps us determine the quantum numbers as well as the orientations and the shape of orbitals where electrons are found in a molecule or an atom.

There are two equations which are time-dependent Schrödinger equation and a time-independent Schrödinger equation.

Schrödinger Wave Equation Derivation (Time-Dependent)

Considering a complex plane wave:

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}.$$

Now the Hamiltonian of a system is

$$H = T + V$$

Where 'V' is the potential energy and 'T' is the kinetic energy. As we already know that 'H' is the total energy, we can rewrite the equation as:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x).$$

Now taking the derivatives,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega A e^{i(kx-\omega t)} = -i\omega \Psi(x,t)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k^2 A e^{i(kx-\omega t)} = -k^2 \Psi(x,t)$$

We know that,

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \text{ and } k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

where 'λ' is the wavelength and 'k' is the wavenumber.

We have

$$k = \frac{p}{\hbar}.$$

Therefore,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(x,t).$$

Now multiplying Ψ (x, t) to the Hamiltonian we get,

$$E\Psi(x,t) = \frac{p^2}{2m} \Psi(x,t) + V(x)\Psi(x,t).$$

The above expression can be written as:

$$E\Psi(x,t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t).$$

We already know that the energy wave of a matter wave is written as

$$E = \hbar\omega,$$

So we can say that

$$E\Psi(x,t) = \frac{\hbar\omega}{-i\omega} \Psi(x,t).$$

Now combining the right parts, we can get the Schrodinger Wave Equation.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t).$$

This is the derivation of Schrödinger Wave Equation (time-dependent).

OPERATORS

The bracketed object in the time-independent Schrödinger Equation (in 1D)

$$[-\hbar 22m\nabla 2+V(\vec{r})]\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})(3.2.1)(3.2.1)[-\hbar 22m\nabla 2+V(r\rightarrow)]\psi(r\rightarrow)=E\psi(r\rightarrow)$$

is called an *operator*. An operator is a generalization of the concept of a function applied to a function. Whereas a function is a rule for turning one number into another, an operator is a rule for turning one function into another.

Hamiltonian operator operates on the wavefunction to produce the energy, which is a scalar (i.e., a number, a quantity and observable) times the wavefunction. Such an equation, where the operator, operating on a function, produces a constant times the function, is called an **eigenvalue equation**. The function is called an eigenfunction, and the resulting numerical value is called the eigenvalue.

POSTULATES OF QUANTUM MECHANICS:

In this section, we will present six postulates of quantum mechanics. Again, we follow the presentation of McQuarrie, with the exception of postulate 6, which McQuarrie does not include. A few of the postulates have already been discussed in section 3.

Postulate 1. The state of a quantum mechanical system is completely specified by a function $\Psi(\mathbf{r}, t)$ that depends on the coordinates of the particle(s) and on time. This function, called the wave function or state function, has the important property that $\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\tau$ is the probability that the particle lies in the volume element $d\tau$ located at $\mathbf{r}$ at time t.

The wavefunction must satisfy certain mathematical conditions because of this probabilistic interpretation. For the case of a single particle, the probability of finding it *somewhere* is 1, so that we have the normalization condition

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\tau = 1 \qquad (110)$$

It is customary to also normalize many-particle wavefunctions to 1. The wavefunction must also be single-valued, continuous, and finite.

Postulate 2. To every observable in classical mechanics there corresponds a linear, Hermitian operator in quantum mechanics.

This postulate comes about because of the considerations raised in section if we require that the expectation value of an operator $\hat{A}$ is real, then $\hat{A}$ must be a Hermitian operator. Some common operators occuring in quantum mechanics are collected in Table 1.

Table 1: Physical observables and their corresponding quantum operators (single particle)			
Observable	Observable	Operator	Operator
Name	Symbol	Symbol	Operation
Position	$\underline{\mathbf{r}}$	$\hat{\mathbf{r}}$	Multiply by $\underline{\mathbf{r}}$
Momentum	$\mathbf{P}$	$\hat{\mathbf{P}}$	$-i\hbar \left(\hat{i}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{k}\frac{\partial}{\partial z} \right)$
Kinetic energy	T	$\hat{T}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
Potential energy	$V(\mathbf{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r})$	Multiply by $V(\mathbf{r})$
Total energy	E	$\hat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(\mathbf{r})$
Angular momentum	l_x	$\hat{l}_x$	$-i\hbar \left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right)$
	l_y	$\hat{l}_y$	$-i\hbar \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right)$
	l_z	$\hat{l}_z$	$-i\hbar \left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)$

Postulate 3. In any measurement of the observable associated with operator $\hat{A}$, the only values that will ever be observed are the eigenvalues a, which satisfy the eigenvalue equation

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \tag{111}$$

This postulate captures the central point of quantum mechanics--the values of dynamical variables can be quantized (although it is still possible to have a continuum of eigenvalues in the case of unbound states). If the system is in an eigenstate of $\hat{A}$ with eigenvalue a, then any measurement of the quantity A will yield a.

Although measurements must always yield an eigenvalue, the state does not have to be an eigenstate of $\hat{A}$ *initially*. An arbitrary state can be expanded in the complete set of eigenvectors of $\hat{A}$ ($\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i)$ as

$$\Psi = \sum_i^n c_i\Psi_i \tag{112}$$

where n may go to infinity. In this case we only know that the measurement of A will yield *one* of the values a_i, but we don't know which one. However, we do know the *probability* that eigenvalue a_i will occur--it is the absolute value squared of the coefficient, $|c_i|^2$ (cf. section 3.1.4), leading to the fourth postulate below.

An important second half of the third postulate is that, after measurement of Ψ yields some eigenvalue a_i, the wavefunction immediately ``collapses'' into the corresponding eigenstate Ψ_i (in the case that a_i is degenerate, then Ψ becomes the projection of Ψ onto the degenerate subspace). Thus, measurement affects the state of the system. This fact is used in many elaborate experimental tests of quantum mechanics.

Postulate 4. If a system is in a state described by a normalized wave function Ψ, then the average value of the observable corresponding to $\hat{A}$ is given by

$$< A >= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau \tag{113}$$

Postulate 5. The wavefunction or state function of a system evolves in time according to the time-dependent Schrödinger equation

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{114}$$

The central equation of quantum mechanics must be accepted as a postulate, as discussed in section 2.2.

Postulate 6. The total wavefunction must be antisymmetric with respect to the interchange of all coordinates of one fermion with those of another. Electronic spin must be included in this set of coordinates.

The Pauli exclusion principle is a direct result of this *antisymmetry principle*. We will later see that Slater determinants provide a convenient means of enforcing this property on electronic wavefunctions.

ELEMENTARY TREATMENT OF ELECTRICAL PROPERTIES

The combination of atoms or ions is no longer a pair of ions, but rather a polar molecule which has a measureable dipole moment. The dipole moment (D) is defined as if there were a positive (+q) and a negative (-q) charge separated by a distance (r):

D=qr

If there is no difference in electronegativity between the atoms (as in a diatomic molecule such as O2 or F2) there is no difference in charge and no dipole moment. The bond is called a covalent bond, the molecule has no dipole moment, and the molecule is said to be non-polar. Bonds between different atoms have different degrees of ionicity depending on the difference in the electronegativities of the atoms. The degree of ionicity may range from zero (for a covalent bond between two atoms with the same electronegativity) to one (for an ionic bond in which one atom has the full charge of an electron and the other atom has the opposite charge).

APPLICATIONS OF DIPOLE MOMENT

Dipole moment application in chemistry, used for calculation of ionic character of covalent bonds, bond angle, electric polarization, and polarity of bond in the molecule. For example, the homonuclear non-polar diatomic molecules like molecular hydrogen, oxygen, and nitrogen define zero dipole moment but for carbon monoxide, water, methane, ammonia, we use group moment to calculate the net dipole moment and polarity of the molecule in chemistry.

When a chemical bond is formed between two identical atoms, the bonding electron balances by two atoms. Therefore, the centers of gravity of the two-electron and nucleus coincide and calculated dipole moment equal to zero. But dipole moment arises for two dissimilar units like hydrochloric acid, two electrons are not symmetrically balanced, because the electron attraction force of the hydrogen atom and the chlorine atom is different.
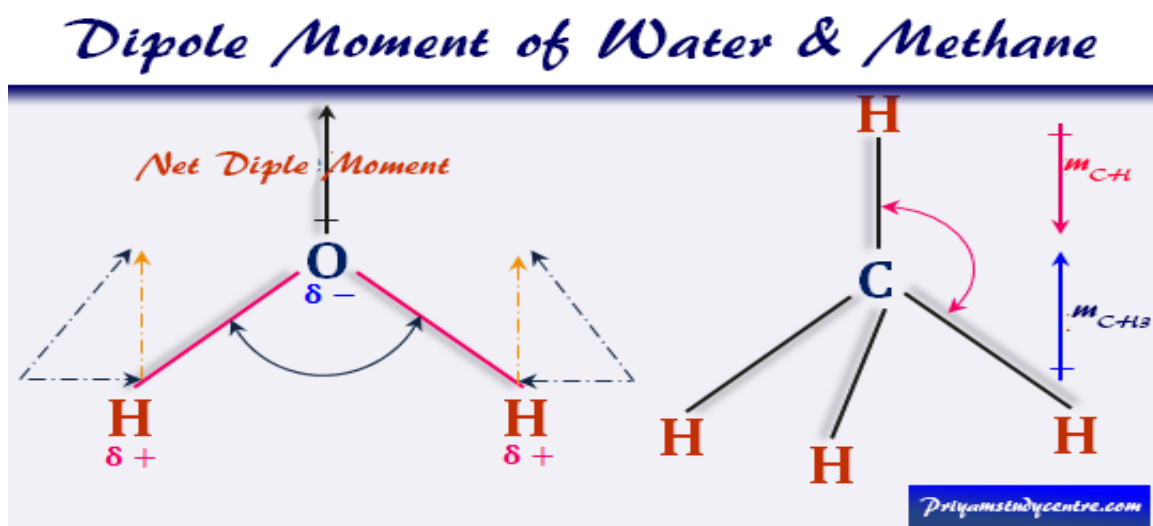
Dipole moment shows when chlorine and bromine combine to form covalent HBr, the electron forming the covalent bond displaced towards the bromine atom without any separation of the nucleus.

Calculation of Dipole Moment

The dipole moment application uses to define the structure, bond angle, bond energy, and polarity of different molecules in chemistry. For mono-atomic noble gases and benzene are non-polar because the charge of the constituent atom is distributed symmetrically.

Polarity of the Diatomic Molecules

Polarity homonuclear diatomic molecules like nitrogen, oxygen, and chlorine have zero due to the symmetrical charge distributions and similar electronegativity and ionization energy. Hydrogen bromide and hydrogen iodide have non zero dipole moment indicates the unsymmetrical charge distribution between two bonding chemical elements.

Due to the difference in electronegativity of the constituent atoms in heteronuclear diatomic molecules always polar. Hence the electron pair is not equally shared in hydridized orbital and shifted to the more electronegative atom. Therefore, $\mu HCl = 1.03$ Debye, $\mu HBr = 0.79$ Debye, $\mu HI = 0.38$ Debye, $\mu HF = 2.00$ Debye..

Dipole Moment of the Water Molecule

Due to the non-linear structure of the water molecule, we can calculate the net electric dipole moment from the bond moment of water, which $\neq 0$. If the dipole moment of the water molecule, $\mu = 1.84$ D and bond moment $= 1.60$ D. Therefore, $(1.84)2 = 2 (1.60)2 (1+ \cos\theta)$; or $\theta = 105°$. The contribution of non-bonding electron toward the total dipole moment is included within the bond moment of water.

Polarity of boron trifluoride

Boron trichloride, boron trifluoride are the tetratomic compound having dipole moment zero, indicating that they have a regular planar structure.
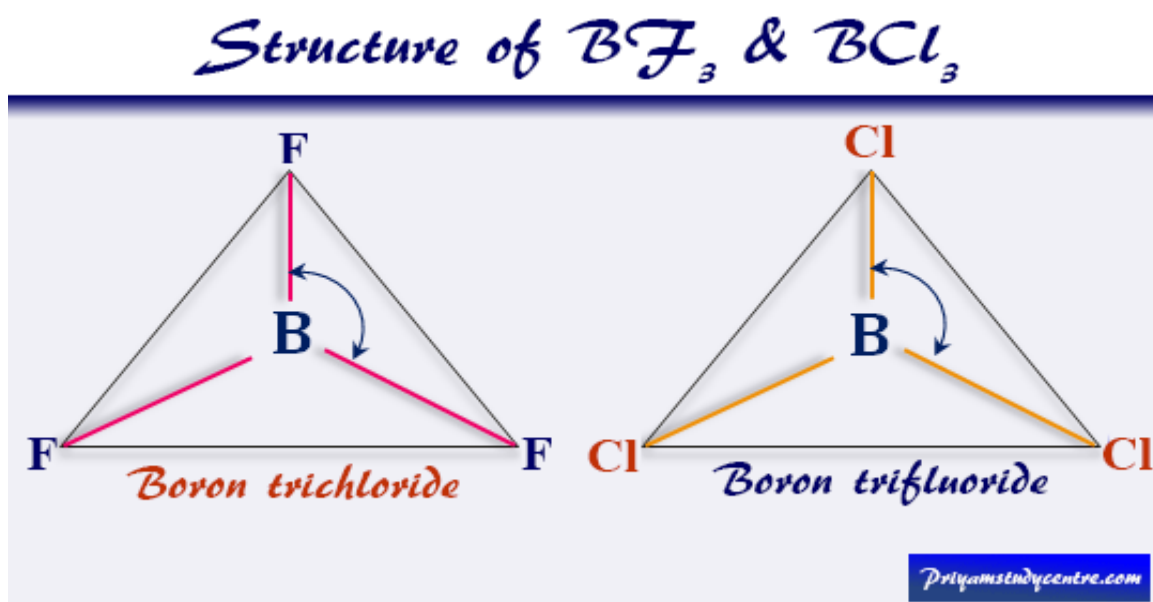
Halogen atoms are on a plane at the corner of the equilateral triangle and boron atom at the intersection of the molecules. Thus the μ of the above molecules is zero.

Polarity of Ammonia

Other types of the molecule such as ammonia and phosphine are polar, where $\mu \neq 0$ indicated that the molecule has a pyramidal structure. Hence three hydrogen atoms on a plane and nitrogen atom at the apex of the pyramid in ammonia and phosphine. But NF3 shows a very small bond moment although there is a great difference of electronegativity and electron affinity between nitrogen and fluorine atoms and a similar structure of NH3.

This low value of μ in NF3 is explained by the fact that the resultant bond moment of the three nitrogen – fluorine bonds are acting in the opposite direction to that of the lone pair

placed at the nitrogen-atom. But in NH3, the resultant bond moment is acting in the same direction as that of the lone pair electrons.

MAGNETIC PROPERTIES OF MATTER

Magnetic properties of matter. All matter exhibits magnetic properties when placed in an external magnetic field. Even substances like copper and aluminum that are not normally thought of as having magnetic properties are affected by the presence of a magnetic field such as that produced by either pole of a bar magnet .

Magnetic properties

These magnetic moments come from two types of motion of electrons:

1. The orbital movement around the nucleus of an atom.
2. When the electron spins around its own axis.

On the basis of the magnetic properties solids can be classified as follows:

Properties	Description	Alignment of magnetic dipoles	Examples	Application
Diamagnetic	They are weakly repelled by the magnetic fields	All the electrons in the orbitals are paired and are completely filled.	NaCl, Benzene	Behaves like an insulator.
Paramagnetic	They are weakly attracted by the magnetic fields.	Contains at least one unpaired electron in the orbital.	O_2, Cu^{2+} etc.	Electronic appliances
Ferromagnetic	Strongly attracted by the magnetic field. It can be magnetized permanently	Consists of unpaired electrons, all having the same direction	Cobalt, nickel, CrO_2 etc.	CrO_2 is commonly used in making cassette recorder.
Antiferromagnetic	Net magnetic moment	Dipole	NiO, MnO,	–

	is zero.	moments are arranged in a compensatory way	V_2O_3 etc.	
Ferrimagnetic	Possess small net magnetic moments	Unequal number of parallel and antiparallel arrangement of magnetic moments	Fe_3O_4	–

அலகு - 4

பௌதிக வேதியியல்

இரண்டு மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. பொருளின் அலைப் பண்பு என்றால் என்ன ?

2. ஹைசன்பர்க் கட்டிலா கொள்கையை வரையறு.

3. அலைத் திறனின் ஸ்க்ராடிஞ்சர் அலை செயல்பாட்டை எழுதுக

4. ஆபரேட்டர்கள் என்றால் என்ன ?

5. ஜகன் சார்புகள் என்றால் என்ன?

6. வரையறு — ஜகன் மதிப்பு.

7. வரையறு — இருமுனை திருப்புதிறன்.

8. தூய்தர் வைப்பந்தை என்றால் என்ன ?

9. குறுக்கிக்காந்த ஆற்றலுக்கு சில உதாரணங்களை தருக.

10. பொர்ரோ மற்றும் ஆன்டிபொர்ரோ காந்தத்திற்கு இரண்டு வேறுபாடுகளை எழுதுக.

ஐந்து மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. ஹைசன்பர்க் கட்டிலா கொள்கையைப் பற்றி சிறுகுறிப்பு

2. ஸ்க்ராடிஞ்சர் அலைச்சார்பு சமண்பாட்டை திருக்கி எழு

3. குவாண்டம் இயக்கவியலின் ஐந்து தோட்பாடுகளை தரு

4. இருமுனை திருப்பத்திறனை கண்டறியும் ஏதேனும் ஒரு முறையை எழுதுக.

5. டையாகாந்தம் மற்றும் பாராகாந்தம் இவைகளை வேறுபடுத்திக் காண்க.

பத்து மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. டேவிசன் மற்றும் ஜெர்மர் சோதனையை விவரி.

2. ஒரு பரிமாண வட்டியில் துகள் — விளக்குக.

3. எளிய அலைச்சுருள்களின் வடிவங்களை விரிவாக விவரி

குவாண்டம் எந்திரவியல்

டி பிராக்ளி சமன்பாடும் பொருண்மை அலையும்

டி பிராக்ளியின் கூற்றுப்படி ஒவ்வொரு பொருண்மைத் துகளும் ஒரு அலையுடன் இணைத்து எண்ணப்படல் வேண்டும். நகர்ந்து கொண்டிருக்கும் ஒரு துகளின் முடுக்கச்சிற்கும் அதன் அலை நீளத்திற்கும் இடையேயான தொடர்பை அவர் முன்வாழித்தார்.

அருவித்தல்

$$E = h\nu$$

ஆனால் $\nu = \dfrac{c}{\lambda}$ எனவே $E = h\dfrac{c}{\lambda}$

ஜின்ஸ்டினின் பொருண்மை – ஆற்றல் தொடர்பின்படி

$$E = mc^2$$

$$mc^2 = \frac{ch}{\lambda} \; ; \; mc = \frac{h}{\lambda}$$

அல்லது முடுக்கம் $P = \dfrac{h}{\lambda}$ (அ) $\lambda = \dfrac{h}{P}$ $\left[\because mc = P \right]$

இதுவே டி பிராக்ளியின் அடிப்படைச் சமன்பாடாகும். பொருண்மை துகளுடன் இணைத்து எண்ணப்பட வேண்டிய பொருண்மை – அலையின் அலை நீளமாகிய λ – வை இது தருகிறது. பொருண்மைத் துகள்கள் அலைப்பண்புகளைப் பெற்றிருந்தமையால் அவை பொருண்மை அலைகள் எனக் குறிப்பிடப்பட்டன.

மேற்கூறிய சமன்பாடு பொருண்மை m உடைய, ν என்ற திசை வேகத்துடன் நகர்ந்து கொண்டிருக்கும் எந்தத் துகைக்கும் பொருந்தக்கூடியது. இப்போது சமன்பாடு

$$\lambda = \frac{h}{m\nu}$$ என்றாகிறது.

டேவிசன் – ஜெர்மர் சோதனை :
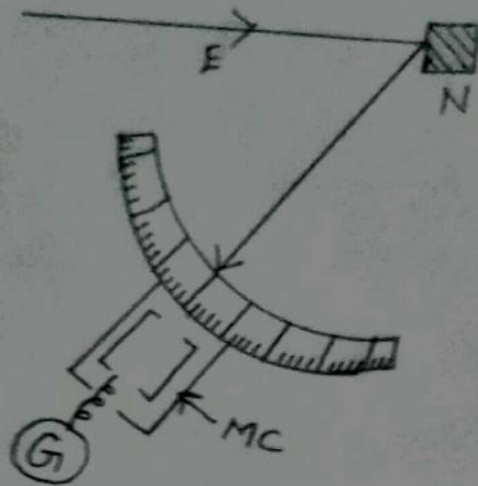
E – எலக்ட்ரான் சற்றை
N – நிக்கல் படிகம்
MC – நகரும் ஏற்பி
G – கால்வனா மீட்டர்

* இழான இணடி ஒன்றிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் உமிழ்ப்படின்றன. இவை சுடுக்கப்படடு ஒரு நிக்கல் படிகத்தின்மீது போதுமாறு செய்யப்படுகின்றன. X – கதிர்கள் போன்று சிளிம்பு வளையப் பக்கல்கள் கிடைக்கின்றன. இச்சோதனை எலக்ட்ரான்களின் அலைப்பண்பிற்கு, அதாவது பொருண்மை அலை என்ற கருத்திற்கு நேரடிச் சான்றாக அமைந்தது.

1. போரின் கொள்கையும், அதன் விரிவுபடுத்தப்பட்ட அடிவமான சாமர்பெல்டி கொள்கையும் வைஹ்ரஜன் திரைவயும் அதிலுள்ள நுண் வரிகளையும் விளக்கியபோதும் இவை ஒரு எலக்ட்ரானை இடம் கூடுதலான எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட தனிமங்களின் நிறல்கணையும் மூலக்கூறு நிறக்கணையும் கணிதத்துல்லியத்துடன் விளக்கவதாக இல்லை.

2. ஒளிக்கு ஈ·ரியல்பு பண்பு உள்ளது என ஜூன்ஸ்ட்டன் சுட்டிக்காட்டினார். ஒளியைப் போன்றே எலக்ட்ரானும் ஒரு அலையைப் போலவும் ஒரு துகளைப் போலவும் செயல்படுகிறது

3. எலக்ட்ரான் போன்ற ஒரு சிறிய நகர்ந்து கொண்டிருக்கும் துகளின் உந்தம் மற்றும் அது இருக்கும் இடம் ஆகிய இரண்டையும் ஒரே சமயத்தில் துல்லியமாக அளவிட அடியாது என்று ஹைசன்பெர்க் என்ற புற்றொரு விஞ்ஞானி கருத்துச் தெரிவித்தார் இக்கருத்தை நிண்ணமின்மைக்கொள்கை என அழைக்கப்படுகிறது.

திண்ணமின்மைக் கொள்கை (uncertainity principle)

பொருண்மையின் ஈரியல்புத் தன்மையின் மிக முக்கியமான விளைவு திண்ணமின்மைக் கொள்கை ஆகும். இக்கொள்கையின் படி ஒரு சிறிய நகரும்பொருளின் உந்தம் மற்றும் அது இருக்கும் இடம் ஆகிய இரண்டையும் ஒரே சமயத்தில் துல்லியமாகக் கணக்கிட முடியாது. உந்தத்தை துல்லியமாக அளவிட முற்படும் போது துகள் இருக்குமிடத்தை நிர்ணயித்தல் அவ்வளவு துல்லியமாக இருப்பதில்லை. மாறாக துகள் உள்ள இடத்தை மிகத் துல்லியத்துடனோ திண்ணமில்லாமலோ ஆகிவிடுகிறது. இவ்வாறாக ஒரு பண்பைத் திண்ணமாக நிர்ணயித்தால் மற்றொரு பண்பை நிர்ணயித்தலில் திண்ண புதுச்சப்படுகிறது. இருக்குமிடத்தை நிர்ணயித்தலில் உள்ள திண்ணமின்மை Δx மற்றும் உந்தகத்தை அல்லது திசைவேகத்தை நிர்ணயித்தலில் உள்ள திண்ணமின்மை ($\Delta P / \Delta mv$) ஆகியவை ஹைசன்பர்க் சமன்பாட்டால் பின்வருமாறு தொடர்புபடுத்தப் படுகின்றன.

$$\Delta x \times \Delta P > \frac{h}{2\pi} \; ; \; or \; \Delta x \times \Delta mv > \frac{h}{2\pi} \; .$$

பந்து போன்ற ஒரு பெரிய பொருளுக்கும், எலக்ட்ரான் போன்றதொரு சிறிய துகளுக்கும், அவற்றில் ஒருக்கொலாற்றில் உள்ள ஒரு துல்லியமான வேறுபாடடைச் சுட்டிக்காடடுதல் இங்கு அவசியமாகிறது. பெரிய பொருள்களைப் பொருத்த வரையில் மேலே கூறப்பட்ட Δx மற்றும் ΔP தல்வது Δmv ஆகியவற்றின் பெருக்குத்தொகை துள்ளாந் தக்க அளவிலேதான் இருக்கும்.

ஓமாண்டம் எந்திரவியலின் கருதுகோள்கள்

சில கருதுகோள்களின் அடிப்படையில் ஓமாண்டம் எந்திரவியல் தன்று அமைய்யியற்றலில் உருவாக்கப்பட்டது.

1. t என்னும் நேரத்தில் ஒரு துகையின் வாழ்ந்த நிலை $\psi(x,t)$ என்னும் அலைச்சார்பினால் வரைக்கப்படிகிறது இச்சார்பு x-ன் அனைத்து மதிப்புகளுக்கும் தொடர்ச்சியான முடிவான மற்றும் தனிப்பெருமான மதிப்புடையதாகவே வேண்டும் அது இயல்பாக்கப்பட்ட தாகும்.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t)\,\psi(x,t)\,dx = 1 \quad - \text{①}$$

ψ^*- ψ ன் இணைச்சிக்கல் மதிப்பாகும் ψ என்ற சார்பில் எங்கெல்லாம் i என்று வருகிறதோ அங்கெல்லாம் $-i$ என்று மாற்றி ψ^* வரப்படுகிறது.

$$(i = \sqrt{1})$$

2. $\psi(x,t)$ ன் முதல் வகைக்கனு $\partial\psi(x,t)\,dx$ ஆகும். அதன் $\partial^2\psi(x,t)/dx^2$ ஆகும். இவையும் x-ன் அனைத்து மதிப்புகளுக்கும் தொடர்ச்சியான, முடிவான, மற்றும் தனிப்பெருமான மதிப்புடையவைகளாகும்.

3. வாழ்ந்த நோக்கில் புலனாகு பண்பு ஒன்றினை வராமில்ட்டன் செயலி ஒன்றின் வாயிலாக் குறிப்பிலாம். A என்னும் செயலி, பின்வரும் நிபந்தனையை நிறைவு செய்யுமாயின், அது வராமில்ட்டன் செயலி எனப்படுகிறது.

$$\int \psi_i \times A\psi_j\,dx = \int \psi_j\,(A\psi_i)^*\,dx \quad - \text{②}$$

4. செயலிச் சமன்பாடாகிய $A\psi_i = a_i\psi_i$ —③ என்ற சமன்பாட்டில் A என்னும் புலனாகு பண்பின் அனுமதிக்கப்பட்ட மதிப்புகள் இகன் மதிப்புகள் a_i ஆகும். சமன்பாடு (3) என்பது இகன் மதிப்புச் சமன்பாடு எனப்படும். இங்கு A என்பது புலனாகு பண்பிற்கான செயலியாகும். மற்றும் ψ_i என்பது a_i இகன் மதிப்புடைய A யின் ஒரு இகன் சார்பாகும். வேறுவகையில் கூறின் A என்னும் புலனாகு பண்பினை அளந்தறிந்தால் இகன் மதிப்பு a_i கிடைக்கும்.

5. A என்னும் செயலிக்கு ஈடான ஒரு புலனாகு பண்பு A யின் சராசரி மதிப்பு <A> பின்வரும் தொடர்பின் மூலம் பெறப்படுகிறது

$$\overline{A} \equiv \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{A}\, \psi \, dx$$

$$x \equiv \langle x \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{x}\, \psi \, dx .$$

மாறிலிகளின் வாயிலாக மரபுவழித் தொடர்களை எழுதிப் பின்னர் தரப்பட்டுள்ளவாறு அந்தொடர்களை செயலிகளாக மாற்றி புலனாகு பண்புகளுக்கு ஈடான குவாண்டம் எந்திரவியல் செயலிகள் கட்டமைக்கப்படுகின்றன.

அலைச்சார்பு என்பது (x, t)

$$\hat{H}\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{dt}$$ என்ற

சமன்பாட்டின் ஒரு தீர்வு ஆகும். இங்கு $\hat{H}$ என்பது அமைப்பின் ஹரா மில்ட்டன் செயலியாகும்.

ஸ்ராடிங்கர் அலைச் சமன்பாடு (Schrodinger's Wave Equation)

நிகழ்தகவு அணுகுமுறையை அறிவுப் பூர்வமானதாக்கவும் பொருளுடையதாக்கவும் ஸ்ராடிங்கர் ஒரு சமன்பாடலை வருவித்தார். இச்சமன்பாடு அவர் பெயரிலேயே ஸ்ராடிங்கர் அலைச்சமன்பாடு எனப்படுகிறது. அலையியக்கவியலின் உயிர்நாடி இச்சமன்பாடாகும். அணுக்கருவைச் சுழ்ந்து நின்று கொண்டிருக்கும் அலையாக எலக்ட்ரான் கருதப்பட்டு, அந்த அடிப்படையில் இச்சமன்பாடு தரப்பட்டுள்ளது.

ஒரு பரிமாணந்திற்கான ஸ்ராடிங்கர் சமன்பாடு பின்வருமாறு

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

முப்பரிமாணப் புறவெளியில் பயன்படுத்தப்படும் ஸ்ராடிங்கர் சமன்பாட்டின் பொது வடிவம் பின்வருமாறு

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

இதுவே ஸ்ராடிங்கர் அலைச்சமன்பாடாகும். இடதுபுறம் உள்ள மூன்று உறுப்புகளையும் சேர்த்து $\Delta^2\psi$ என எழுதுவது வழக்கே.

$$\nabla^2\psi \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

பல்வேறு உறுப்புகளுக்கான விளக்கம் : ∇^2 என்பது

லாப்லேஷியன் செயலி (Laplacian operator) ஆகும்.

$$\nabla^2 \psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2}$$

இங்கு x, y மற்றும் z ஆகியவை மூன்று திசைகளிலும் ஏற்படும் இடப்பெயர்ச்சி ஆகும். ψ = ஒரு கணிதச் சார்பு, அலையின் வீச்சைக் குறிக்கிறது. m = துகளின்பின் நிறையும்ம h = பிளாங்க் மாறிலி; E = துகளின் மொத்த ஆற்றல். U = துகளின் நிலையாற்றல்.

முக்கியத்துவம்

ஷ்ரோடிங்கர் அலைச்சமன்பாட்டிற்குப் பல தீர்வுகள் உண்டு. அவற்றில் ஒரு சில தீர்வுகள் மட்டுமே முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. இந்த முக்கியத்துவம் வாய்ந்த மதிப்புகள் ஐகன் மதிப்புகள் எனப்படுகின்றன. இந்த ஐகன் மதிப்புகள் சில, தனித்தனியாக உள்ள, ஆற்றல் மதிப்புகளின் வரிசைகளைக் குறிக்கும். இவை ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கான போர்ன் கொள்கையில் குறிப்பிடப்பட்ட ஆற்றல் மட்டங்களுக்கு ஈடானவையாகக் கருதப்படுகின்றன. போரினால் குறிப்பிடப்பட்ட ஆற்றல் மட்டங்கள் அல்லது ஆர்பிட்டுகளை இந்த ஐகன் சார்புகளின் விளைவுகளாகக் கொள்ளலாம்.

இருமுனைத் திருப்புத்திறம்

ஒரு மின்சுமையினுடைய எண் அளவை, இரண்டு மின்சுமைகளுக்கு இடையே உள்ள தூரத்தால் (பிணைப்பு நீளத்தால்) பெருக்கிக் கிடைக்கக் கூடிய மதிப்பே இருமுனை திருப்புத்திறமாகும். (μ)

$$\mu = z \times d$$

இருமுனைத் திருப்புத்திறம் = ஒரு முனையில் உள்ள மின்சுமை $\times$ தூரம்.

நிர்ணயித்தல்

வெப்பநிலை முறை (ஆவியடர்த்தி முறை) மூலம்

முனைவு கொண்ட மூலக்கூறுகளுக்கு

$$P = P_1 + P_0$$

$$P = \frac{4}{3}\pi N\alpha + \frac{4}{3}\pi N\left[\frac{\mu^2}{3kT}\right] \quad - (1)$$

$$P = A + \frac{B}{T}$$

$$A = \frac{4}{3}\pi N\alpha \quad \& \quad B = \frac{4}{3}\pi N\left[\frac{\mu^2}{3kT}\right]$$

எனவே நிலையான இரு முனை கொண்ட முனைவுள்ள மூலக்கூறுகளைப் பொருத்தவரை மொத்த மோலார் முனைவு கொள்ளால் P-க்கும் $\frac{1}{T}$ க்கும் எதிரே போடப்படும் வரைபடம் ஒரு நேர்கோட்டைக் கொடுக்க வேண்டும்.

$$B = \frac{4}{3}\pi N\left[\frac{\mu^2}{3kT}\right]$$

இதிலிருந்து μ வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

நமக்கு மேலும் ஒரு தொடர்பு தெரியும். அதாவது

$$P = \left[\frac{(D-1)}{(D+2)}\right] \frac{M}{P}$$

CCl_4, CH_4 போன்ற முனைவற்ற மூலக்கூறால் $\mu=0$ ஆகையால் $B=0$ எனவே P க்கும் $1/T$ க்கும் போடப்படும்வரை $1/T$ அச்சுக்கு இணையான ஒரு நேர் கோட்டைக் கொடுக்கிறது.

மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள்

சகபிணைப்பு மூலக்கூறுகளின் வடிவங்களை இருமுனை திருப்புத்திற அளவீடுகளிலிருந்து அறியலாம்.

(a) CO_2 - வின் இருமுனை திருப்புத்திறம் பூஜ்யம். மூலக்கூறு நேர் கோட்டமைப்பு ($O=C=O$) கொண்டிருந்தால் மட்டுமே இது இயலும். இரு ($C=O$) பிணைப்புகளினுடைய இருமுனை திருப்புத் திற மதிப்புகள் சமமாகவும் எதிர் எதிர்திசையிலும் இருப்பதனால் ஒன்றை ஒன்று நீக்கி விடுகின்றன. நமக்கு $P = P_0 + P_D$ என்று தெரியும். CO_2 - அக்கு $\mu=0$. எனவே $P_0 = 0$ ஆகவே $P = P_D$. உருகுலைவு முனைவு கொள்ளல் P_D - ன் அளவு $(A/3)\pi N\alpha$ ஆகும். இது வெப்ப நிலையைப் பொருத்ததல்ல. ஆகவே CO_2 வின் மோலார் முனைவு கொள்ளல் வெப்பநிலையை பொருத்ததல்ல.

b) நிச்சயமான இருமுனை திருப்புச்திறம் கொண்டுள்ள வேறு மூலக்கூறுகளாவன HCN, H_2O_2, RCl, RBr, RI, ROH, ROR, $RCOR$, RCN, RNO_2 RNH_2, போன்றவை.

பொருளின் காந்தப் பண்புகள்

பாராகாந்தத் தன்மையையும் டயாகாந்தத் தன்மையையும் ஒப்பிடுதல்

பண்பு	பாரா காந்தத் தன்மை / பொருள்	டயா காந்தத் தன்மை / பொருள்
ஒற்றுமை காந்தப் புலச்சுழற்சி சார்ந்திருத்தல்	சார்ந்திருப்பதில்லை	சார்ந்திருப்பதில்லை
வேற்றுமை		
1. காந்த உட்புகு திறன் μ	>1	<1
2. காந்த ஏற்புத் திறனின் மதிப்பு 'x'	கூடுதலாக இருக்கும் நேர் மதிப்பு	குறைவாக இருக்கும் எதிர்மதிப்பு
3. மூலம்	கோண உந்தம்	மின் சுழற்சி
4. வெப்பநிலையைச் சார்ந்திருத்தல்	வெப்பநிலை உயரும் போது குறைகிறது.	சார்ந்திருப்பதில்லை

காந்தப்பாயம்

ஒரு பொருளின் வழியே செல்லும் காந்த விசையின் மொத்த வரிகள் அல்லது மொத்த காந்தப்புலம் காந்தப்பாயம் எனப்படுகிறது.

பெர்ரோ காந்தத்தன்மை.

பாராகாந்தப் பொருள்களைப் போன்று ஆயிரம் மடங்கு அதிகமான காந்த உட்புகு திறனைக் கொண்ட பொருள்கள் பெர்ரோ காந்தப்பொருள்கள் எனப்படும். இந்தப் பொருள்கள் ஒரு காந்தப்புலத்தில் வைக்கப்படுமானால் பொருள்களினுள் செல்லும் விசைக் கோடுகளின் செறிவு பாராகாந்தப் பொருள்களில் உள்ளதைவிட ஆயிரம் மடங்கு அதிகமாக இருக்கும். (எ.கா) Fe, Co, Ni & உலோகக் கலவைகள்

இவற்றின் காந்த ஏற்புத்திறன், வெப்பநிலை உயரும்போது குறைகிறது. க்யூரி புள்ளி (curie point) அல்லது க்யூரி வெப்பநிலை (curie temperature) என்ற நிலைமாறு வெப்பநிலைக்கு மேல் அவை பாராகாந்தத் தன்மை பெற்றவகையாகி திடுகின்றன.

எதிர் பெர்ரோ காந்தத்தன்மை

எதிர்-பெர்ரோ காந்தத் தன்மை கொண்ட பொருள்கள் சில உள்ளன. இவற்றின் X குறைந்த மற்றும் நேர்மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன. நீல் புள்ளி (Neel point) நீல் வெப்பநிலை (Neel temperature) என்னும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் அவை நிலைமாற்றமடைந்து பெர்ரோ காந்தப் பொருள்களாக மாற்றமடைகின்றன.

இது காந்தப்புலத்தின் செறிவை பெருத்திருக்கலாம். எதிர் பெர்ரோ காந்தத்தன்மைக்கான மூல காரணம் இருமுனை பரிமாற்றம் ஆகும் (↑↓)

UNIT V

DILUTE SOLUTIONS

TWO MARKS.

1.Define dilute solution.

2.What are colligative properties?

3.State Raoult's law.

4.What are the limitations of Raoult's law?

5. Why solutions of electrolyte do not obey Rauolt's law? Give the reason.

6.What is Osmotic Pressure?

7.State the law of osmosis .

8.What is meant by Isotonic solutions?

9.Define Vant hoff factor.

10.What are degree of dissociation of solutes?

11.What are degree of association of solutes?

12. How do you obtain abnormal molar masses?

FIVE MARKS

 1. Derive an expression that is useful for calculating the molecular weight of solute.

2. Derive an expression for relative lowering of vapour pressure.

3. Explain the analogy between osmotic pressure and gas pressure.

4. Derive an expression for relation between relative lowering of vapour pressure and elevation of boiling point.

5. Describe one method to determine the depression of freezing point.

6. Write a short notes on Vant's Hoff factor.

TEN MARKS

1. Derive the relationship between osmotic pressure and lowering of vapour pressure for a solution.

2. Derive an expression connecting the elevation boiling point and molality of a solution.

3. Derive the expression for the cryoscopic constant of a volatile solvent in terms of its molar heat of fusion and freezing point.

4. Show how from osmotic pressure measurements the molecular weight of a substance can be determined.

5. Describe the cottrell's method.

DILUTE SOUUTIONS

A Dilute solution is one in which a relatively small amount of the solute is dissolved in the solvent.Colligative properties of a dilute solution are those properties which depend entirely upon the number of particles of the solute present in a given volume of a solvent and not upon the nature of the solute.

The relative lowering of vapour pressure of a solution is equal to the mole fraction of the solute present in the solution.

$$P1=x1p01$$

Raoult's law is not applicable to solutions of electrolytes because they dissociate into ions when they are dissolved in water.

The pressure exerted by sugar solution in the capillary tube above the level of water in the beaker is called the osmotic pressure of the solution.i) Temperature remaing constant,the osmotic pressure of a solution is directly proportional to the concentration of the solute,that is at constant T.

ii) The osmotic pressure of a solution of a given concentraton is directly proportional to its temperature on Kelvin scale that is at constant C.

iii) At a given temperature solutions having equal molar concentrations of different soluteshave the same osmotic pressure.

Two solutions with same osmotic pressure are called isotonic solutions.

The ratio between the experimental value of a colligative property and the theoretical value is known as the vant hoff factor,i.

Degree of dissociation of a is the ratio between the number of molecules dissociated and total number of molecules taken.

By degree of association is meant the fraction of the total number of molecules which combine to form bigger molecules.

RELATIVE LOWERING OF VAPOUR PRESSURE

Let us assume a binary solution in which the mole fraction of the solvent be x_1 and that of the solute be x_2, p1 be the vapour pressure of the solvent and p_1^o be the vapour pressure of the solvent in pure state.

According to Raoult's Law:

$$p_1 = x_1 p_1^o \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots(1)$$

The decrease in vapour pressure of the solvent (Δp_1) is given by:

$\Rightarrow \Delta p_1 = p_1^o - p_1$

$\Rightarrow \Delta p_1 = p_1^o - p_1^o x_1$ **[using equation (1)]**

$\Rightarrow \Delta p_1 = p_1^o (1 - x_1)$

Since we have assumed the solution to be binary solution, $x_2 = 1 - x_1$

$\Rightarrow \Delta p_1 = p_1^o x_2$

$\Rightarrow x_2 = \Delta p_1 / p_1^o$

The above equation gives the relative lowering in vapour pressure which is equal to the mole fraction of the solute.

Colligative Properties and Determination of Molar Mass

When we a non-volatile solute in a volatile solvent we observe that there is a decrease in vapour pressure of the solution. This decrease of vapour pressure can be quantitatively used to measure several properties of liquid solutions.These properties depend more on solute particles of the solution and are called colligative properties. The word "**colligative**" is derived from the Latin word "**coligare**" which means "to bind together". The following properties come in the category of colligative properties.

- Relative Lowering of Vapour Pressure

- Elevation of Boiling Point

- Depression of Freezing Point

- OsmosisandOsmoticPressure

Relative   **Lowering**   **of**   **Vapour**   **Pressure**
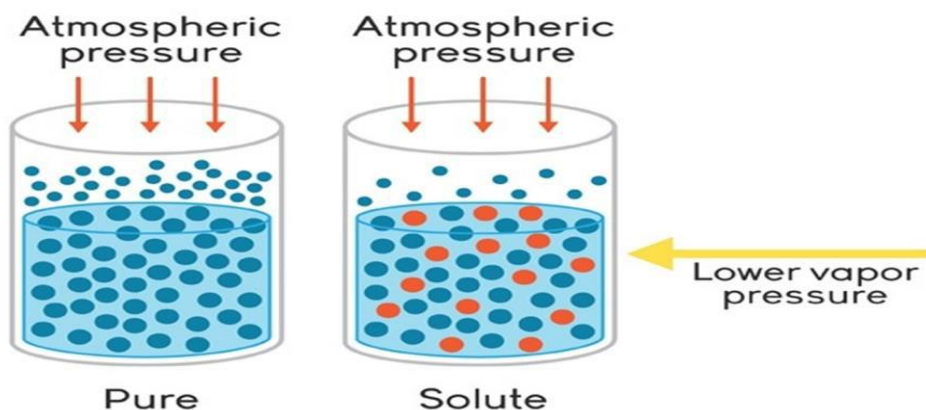
Image 1: There is a relative lowering of vapour pressure because less surface area is available for the solvent molecules to escape out.

The vapour pressure of a solvent is lowered when we add a non-volatile solute in it; this is called **Lowering of Vapour Pressure**. The French chemist François-Marie Raoult's observed that the concentration of solute particles is mainly responsible for the lowering of vapour pressure and also discovered a relation between vapour pressure of solution, vapour pressure of pure solvent and mole fraction of solute and solvent.
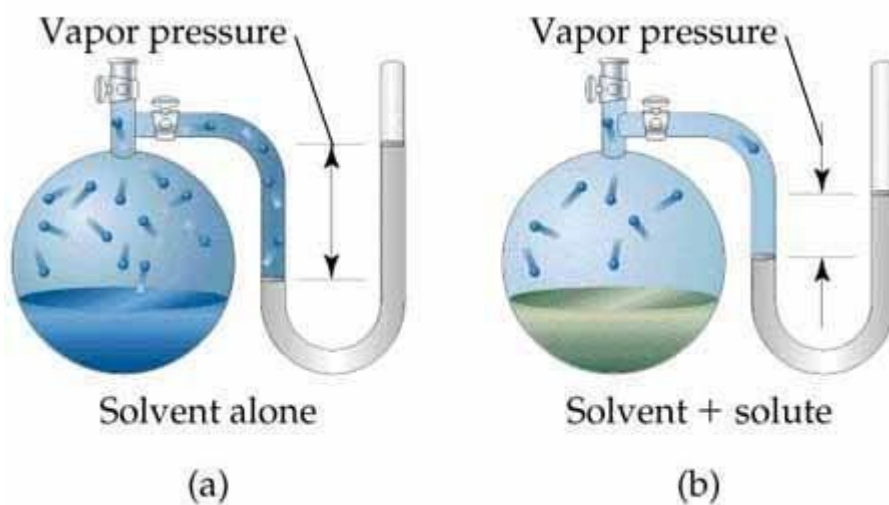
Image 2: The vapour pressure decreases as we add solute in pure solvent

If the vapour pressure of the solution is P_1, the vapour pressure of the pure solvent is P_1^0 and mole fraction of solvent is x_1, then according to Raoult's Law:

$P_1 = P_1^0 x_1$

The decrement in vapour pressure of solvent that is, ΔP_1 will be

Decrement in Vapour Pressure = Vapour Pressure of Pure Solvent – Vapour Pressure of Solvent

$\Delta P_1 = P_1^0 - P_1$

Substituting $P_1 = P_1^0 x_1$ in the above relation we get,

$\Delta P_1 = P_1^0 - P_1^0 x_1$

$\Delta P_1 = P_1{}^0 (1 - x_1)$

Since the sum of mole fraction of solute (x_2) and mole fraction of solvent (x_1) is 1, we can write

$1 - x_1 = x_2$

$\Delta P_1 = P_1{}^0 x_2$

It is obvious that decrease in vapour pressure depends on mole fraction of solute (x_2) as mentioned by Raoult's.

The equation can be re-written as:

$$\frac{\Delta P_1}{P_1^0} = X_2$$

The term $\dfrac{\Delta P_1}{P_1^0}$ is called **Relative Lowering** in vapour pressure and equals to mole-fraction of the solute.

If n_1 and n_2 are the respective moles of solute and solvent, then we can re-write the equation as:

$$\frac{\Delta P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

If the solution is quite diluted, we can neglect moles of solute n_1 in front of moles of solvent n_2. So, in case of dilute solution, the equation becomes

$$\frac{\Delta P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1} \quad (n_1 \ggg n_2)$$

We know that moles of any substance can be calculated by dividing the given mass by its molecular mass. Then moles of solute (n_2) is equal to

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

where m_2 and M_2 are given mass and molecular mass of solute.

Similarly, a mole of solvent (n_1) equals

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1}$$

Substituting the value of n_1 and n_2 in the dilute solution vapour pressure relation, we get

$$\frac{\Delta P_1}{P_1^0} = \frac{m_2 \times M_1}{m_1 \times M_2}$$

So, we know the other quantities, we can easily determine the molar mass of solute M_2 with the above relation.

Elevation of Boiling Point

We know that on addition of non-volatile solute in a solvent, the vapour pressure of the solvent decreases. However the boiling point of the solution is greater than that of the pure solvent, this is because vapour pressure is directly proportional to temperature. And in order to boil a solution, we need to raise the boiling point of the solution to a certain temperature. This raising of temperature is called elevation of boiling point and just like the relative lowering of vapour pressure it also depends on solute particles in the solution.

Mathematically, if $T_b{}^0$ is the boiling point of pure solvent and T_b denotes boiling point of the solution, then elevation in boiling point (denoted by ΔT_b) is
$$\Delta T_b = T_b - T_b{}^0$$

Experimentally it has been found that elevation in boiling point in dilute solutions is directly proportional to molality 'm' of solute present in a solution.

$$\Delta T_b \propto m$$
$$\Delta T_b = K_b\, m$$

The term molality 'm' denotes the number of moles of solute present in 1000 g or 1 kg of solvent. In the relation K_b is the called molal elevation constant or ebullioscopic constant. The standard unit of molal elevation constant K_b is K kg mol^{-1}.

Let m_1 and m_2 be the given masses of solvent and solute respectively. And molar masses of solute be M_2 and that of solvent is M_1, then molality can be evaluated from the relation:

$$m = \frac{\dfrac{m_2}{M_2}}{\dfrac{m_1}{1000}} = \frac{1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}$$

Putting the value of molality in the boiling elevation relation, we get

$$\Delta T_b = \frac{k_b \times 1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}$$

Hence, if know the remaining quantities we can easily determine the molar mass of solute with the boiling elevation relation.

Depression of Freezing Point

When the vapour pressure of a solution is reduced, the freezing of the solution decreases. The freezing point of a solution is defined as the temperature at which vapour pressure of its substance become equal in liquid and vapour phase. If the vapour pressure of the solution equals to vapour pressure of the pure solvent, then the

solution will be frozen. According to Raoult's Law when we add a non-volatile solute in a solvent we find that the freezing point of the solution is slightly less than that of the pure solvent. This is called depression of freezing point.

The freezing point depression is denoted by ΔT_f and equals to

$\Delta T_f = T_f^0 - T_f$

The freezing point depression for dilute solutions is directly proportional to molality of the solute, just like the boiling elevation point. That is

$\Delta T_f \propto m$

$\Delta T_f = K_f\, m$

The proportionality constant K_f is called **Molal Depression Constant** and is also known as **Cryoscopic Constant**, which depends upon the nature of the solvent.

We know that molality 'm' equals to

$$m = \frac{1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}$$

where m_2 is a mass of solute, m_1 is a mass of solvent and M_2 is the molar mass of added non-volatile solute.

Putting the value of molality in above equation we get depression in freezing point as

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times 1000 \times m_2}{M_2 \times m_1}$$

Hence, we can use depression of freezing point to evaluate molar mass of solute.
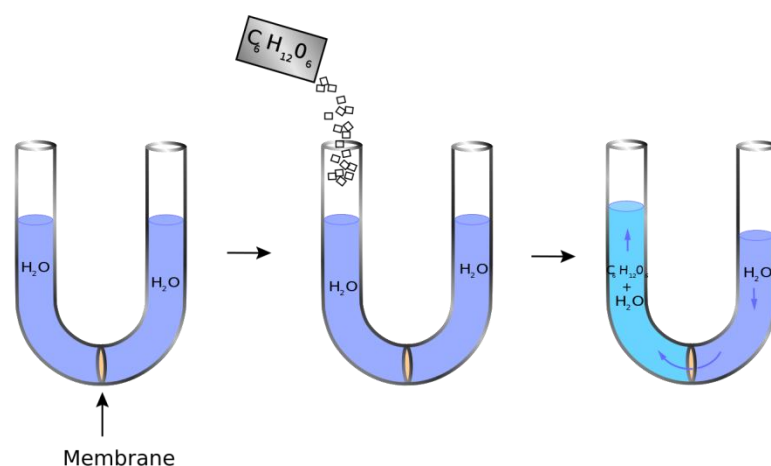
Osmosis and Osmotic Pressure

Image 4: Osmosis process

Osmosis is defined as the flow of liquid through a semi-permeable membrane which allows only solvent molecules to pass through it. The term membrane can be well-understood from real life examples like blood cells get destroyed when placed in a salt-water solution, raw mangoes get shrined when we prepare pickles with brine solution etc. A membrane is a continuous sheet or film with a pore network embedded in such way that it allows only desired substances to flow through it. It can be natural like a pig's bladder or it can be man-made as cellophane is.

The membrane which allows only small solvent molecules to pass through it and resist the flow of bigger solute molecules is called **Semipermeable Membrane** or **SPM**. Osmotic Pressure is the defined as the extra pressure one can add to stop the solvent molecules to flow. In other words, the pressure exerted on a solution to prevent osmosis with the help of semi-permeable membrane is called **Osmotic Pressure**. Osmotic pressure is a colligative property and depends on solute particles of the solution. Experimentally for dilute solutions, osmotic pressure is

$\pi = CRT$

where π is osmotic pressure, R is gas constant, T is constant and C denotes concentration or molarity of the solution.

Molarity (C) is defined as moles of solute divided by the volume of solution in liters. Mathematically

$C = n_2 / V$

where n_2 is moles of solute and V is the volume of the solution. Putting the value of c in osmotic pressure we get

$\pi = (n_2 / V) R T$

Since moles $n_2 = m_2 / M_2$, where m_2 is given mass and M_2 is molar mass, we can derive a new relation between osmotic pressure and molar mass of solute M_2 as

$$\pi = \frac{w_2 RT}{M_2 V}$$

Thus, if we know the remaining quantities we can easily determine the molecular masses of solute. In fact, this method is used to determine molecular masses of several biomolecules, proteins, and polymers. The advantage of using osmotic pressure is that we use molarity of the solution instead of molality at standard room temperature.

We can also determine density of the solution with the relation

$\pi = d\ g\ h$

where π is osmotic pressure, d is density of the solution, g is acceleration due to gravity and h is height of the liquid column.
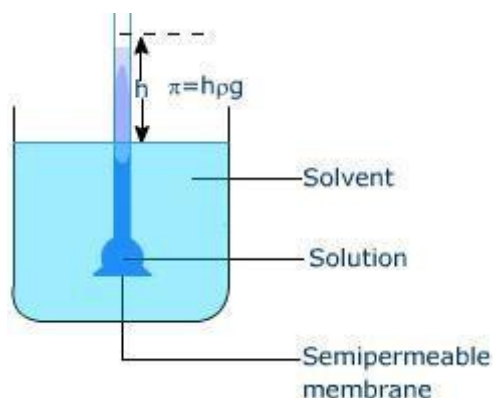

Image 5: Relation between osmotic pressure and density of the solution

Notes:

- Two solutions which have same osmotic pressure are said to be isotonic solutions and when we separate these solutions by an SPM, osmosis never occurs

- The solution with higher osmotic pressure as compared to other solution is called **Hypertonic Solution**
- The solution with lower osmotic pressure as compared to other solution is called **Hypotonic Solution**

Applications of Osmosis

Osmosis process is of great utility in commercial and daily life. It has following applications:

- Reverse Osmosis, (a process in which we reverse the direction of osmosis by applying larger pressure than osmotic pressure on the other side, which help in getting pure solvent out of the solution) is used to obtain fresh water from the sea water
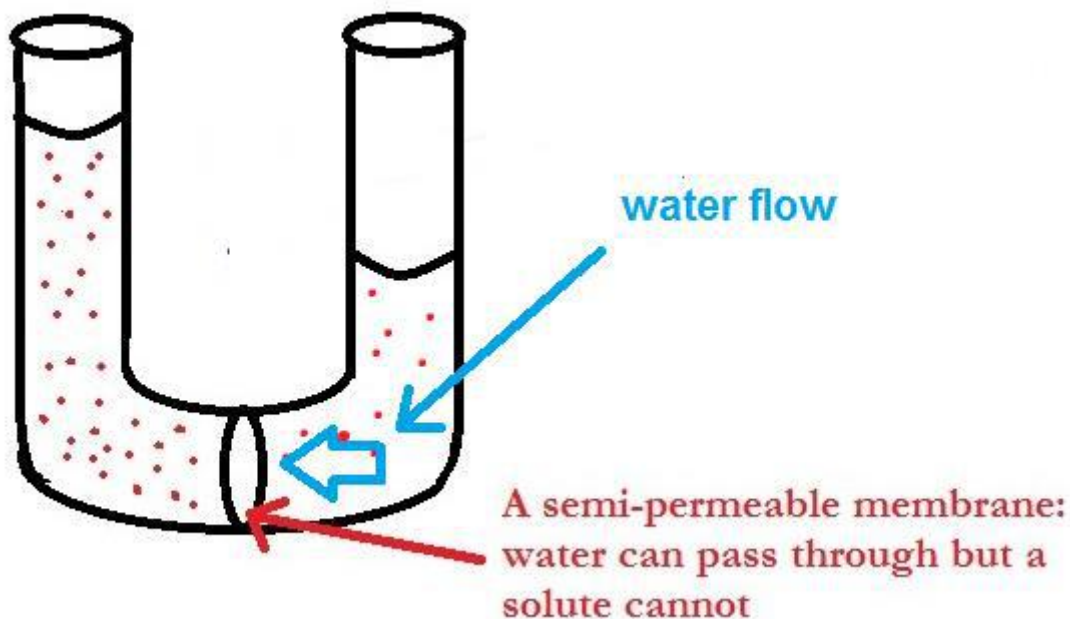
Image 6: We add cellulose acetate to act as semipermeable membrane

- Also, we use cellulose acetate membrane to obtain fresh water as it only allows pure water solvent molecules and is impermeable to impurities and ions present in contaminated water

Elevation of boiling point of dilute solutions

The boiling point of a pure liquid is the temperature at which its vapour pressure becomes equal to the atmospheric pressure. Since the vapour pressure of a solution is always lower than that of the pure solvent, it follows that the boiling point of a solution will always be higher than of the pure solvent.

In the Fig., the upper curve represents the vapour pressure - temperature dependance of the pure solvent. The lower curve represents the vapour pressure - temperature dependance of a dilute solution with known concentration. It is evident that the vapour pressure of the solution is lower than that of the pure solvent at every temperature. The temperature T^o gives the boiling point of the pure solvent and T the boiling point of the pure solution. This is because at these temperatures (T^o, T) the vapour pressures of pure solvent and solution becomes equal to the atmospheric pressure.
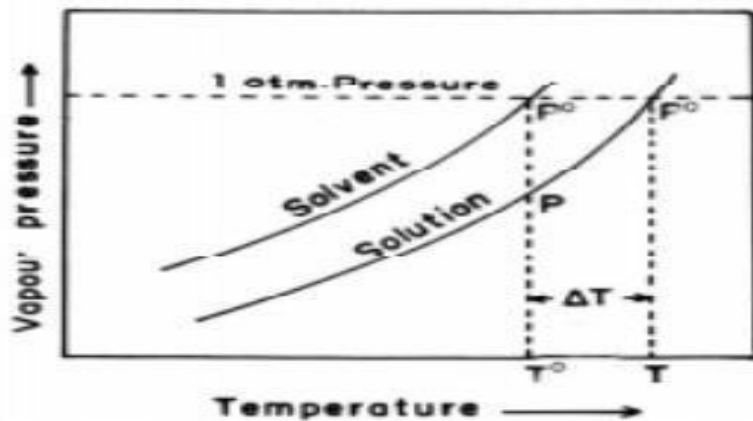
The elevation of boiling point = $\Delta T_b = T - T^0$

Elevation of boiling point is found directly proportional to the molality of the solution (or) inturn the number of molecules of solute. Also it is independent of the nature of the solute for a non-volatile solute. Hence, boiling point elevation is a colligative property.

Thus it may be written as

ΔT_b prop to m

Determination of molecular weight from boiling point elevation

By measuring the boiling point elevation of a solution of a known concentration, it is possible to calculate molecular weight of a non-volatile non-electrolyte solute.

ΔT_b prop to m

$\Delta T_b = K_b m$

The proportionality constant Kb is characteristic of the solvent and it is called the **molal boiling point elevation constant** or **ebullioscopic constant**. It is defined as the elevation of boiling point of one molal solution.

When n_2 moles of the solute is dissolved in W_1 kg of the solvent, the molality is given by n_2/W_1.
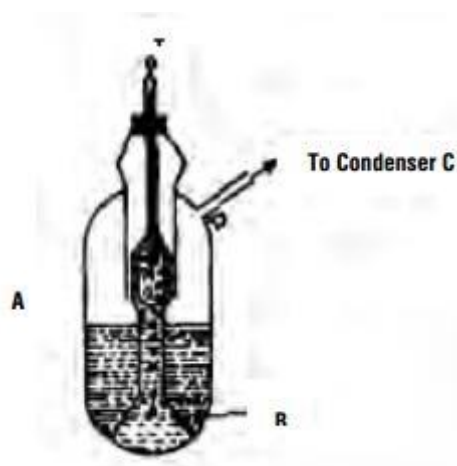
$\Delta T_b = K_b W2 \; / \; M2W1$

Since W_2, is the weight of the solute, we can calculate the molecular weight of the solution using the following expression.

$$M2 = K_b \cdot W2 / \Delta T_b W_1$$

Determination of elevation of boiling point by Cottrell's Method

The apparatus (Fig.) consists of a boiling tube (a) which is graduated and contains weighed amount of the liquid under examination. An inverted funnel tube (b) placed in the boiling tube collects the bubbles rising from a few fragments of a porous pot placed inside the liquid. When the liquid starts boiling, it pumps a stream of a liquid and vapour over the bulb of the Beckmann thermometer (f) held a little above the liquid surface. In this way, the bulb is covered with a thin layer of boiling liquid which is in equilibrium with the vapour. This ensures that the temperature reading is exactly that of the boiling liquid and that superheating is minimum. After determining the boiling point of the pure solvent, a weighed amount of the solute is added and procedure is repeated for another reading. The vapours of the boiling liquid is cooled in a condenser (C) which has circulation of water through (d) and (e). The cooled liquid drops into the liquid in (a).

அலகு-5

இரண்டு மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. நீர்த்த கரைசல் — வரையறு.
2. தொகைசார் பண்புகள் யாவை?
3. ரவுல்ட் விதியை கூறுக.
4. ரவுல்ட் விதியின் வரையறைகள் யாவை?
5. கரைசலில் மின்பகுளிகள் ரவுல்ட் விதியை பின்பற்றுவதில்லை — காரணம் தருக.
6. சவ்வூடு பரவல் என்றால் என்ன?
7. சவ்வூடு பரவல் விதியை கூறுக.
8. ஐசோடானிக் கரைசல் என்றால் என்ன?
9. வாண்ட் ஹாஃப் சமன்பாட்டை வரையறு.
10. கரைபொருள்களின் பிரித்தல் விதம் என்பன யாவை?
11. கரைபொருள்களின் இணைக்க விதம் என்பன யாவை?
12. முரண்பட்ட மோலார் நிறைவுகளை எவ்வாறு பெறுவாய்?

ஐந்து மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கணக்கிடுவதற்கான சூத்திரத்தை வருவிக்க.
2. ஒப்பு ஆவியழுத்தக் குறைவிற்கான சமன்பாட்டை வருவி.
3. சவ்வூடு பரவலின் அடுத்ததிற்கும் வாயு அடுத்ததிற்கும் உள்ள ஒப்புவமையை விளக்குக.
4. ஒப்பு ஆவியழுத்தக் குறைவிற்கும் கொதிநிலை உயர்வுக்குள்ள தொடர்பினை வருவி.
5. உறைநிலைத்தாழ்வைக் கண்டறியும் ஒரு சோதனையை விவரி.
6. வாண்ட் ஹாஃப் கணக்கத்தை பற்றி சிறுகுறிப்பு எழுதுக.

பத்து மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. சவ்வூடு பரவல் அழுத்தத்திற்கும், ஒப்பு ஆவி அழுத்தக் குறைவிற்கும் இடையேயான தொடர்பை வருவி.

2. கொதிநிலை உயர்விற்கும் கரைபொருளின் மெலலிட்டார்க்கும் இடையேயான தொடர்பை வருவி

3. உறைநிலைத் தாழ்விற்கும் மற்றும் மோலார் உருகுதல் வெப்பம் இவற்றிற்கு இடையேயான தொடர்பை வருவி.

4. சவ்வூடு பரவல் அழுத்த அளவீட்டின் மூலம் மூலக்கூறு எடை நிர்ணயிப்பதை எவ்வாறு காண்பாய்?

5. காட்டரல் முறையை விளரி.

நீர்த்த கரைசல்கள்

ஒரு கரைப்பானில் மிகக் குறைந்த அளவு கரைபொருள் கரைந்துள்ள கரைசலே நீர்த்த கரைசல் எனப்படும்.

தொகைசார் பண்புகள்: ஒரு நீர்த்த கரைசலின் தொகைசார் பண்புகள் என்பன குறிப்பிட்ட கன அளவு கரைப்பானில் கரைந்துள்ள கரைபொருள் துகள்களின் எண்ணிக்கையை மட்டும் பொருத்து அமையும். (எ.கா)

(i) ஆவியழுத்தக் குறைவு (ii) சவ்வூபெரவு அழுத்தம்

(iii) உறைநிலை தாழ்வு (iv) கொதிநிலை உயர்வு.

ரவுல்ட விதி: ஒரு கரைசலினுடைய ஒப்பு ஆவி அழுத்தத் தாழ்வு அக்கரைசலில் உள்ள கரைபொருளின் மோல் பின்னத்திற்குச் சமம்.

$$P_1 = X_1 P_1^o$$

ஒப்பு ஆவி அழுத்தத் தாழ்வு

ரவுல்ட் விதியின் படி $P_1 = X_1 P_1^\circ$ ——(1)

கரைப்பானின் ஆவிய அழுத்தம் – P_1 ; தூய கரைப்பானின்

ஆவி அழுத்தம் – P_1° X_1 – மோல்பின்னம் (கரைப்பான்)

X_2 – மோல்பின்னம் (கரைபொருள்)

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_1 = (1 - X_2)$$

எனவே சமன்பாடு (1) $P_1 = (1 - X_2) P_1^\circ$

(அ)

$$\frac{P_1}{P_1^\circ} = (1 - X_2) \;\; ; \;\; X_2 = 1 - \frac{P_1}{P_1^\circ}$$

$$X_2 = \frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} \quad ——(2)$$

$$\boxed{X_2 = \frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ}}$$ என்பது ஒப்பு ஆவி அழுத்தத் தாழ்வு எனப்படும்.

ரவுல்ட் விதியின் கிரைபாடு :
மின்பகுளிக் கரைசல்களுக்கு ரவுல்ட் விதி பொருந்தாது. இவ்விதி மோல் பின்னத்துடன் தொடர்பு படுத்துகிறது.

சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம்

சவ்வின் இரண்டு பக்கங்களிலும் உள்ள அழுத்தி வேறுபாட்டினால் வேதி அழுத்தச் சமநிலை பொறப்படுகிறது. இந்த நிலையை 'h' என்ற ஆழத்தில் கருதுவோம் இந்த ஆழத்தில் கரைப்பான் 'P' என்ற அழுத்தத்திலும் கரைசல் $P \cdot \overline{\pi}$ என்ற அழுத்தத்திலும் உள்ளன. $P + \pi$ என்ற அழுத்தத்தில் உள்ள கரைசலில் இருக்கக்கூடிய கரைப்பானின் வேதி அழுத்தம் $\mu(T, P + \pi, X)$ ஆக இருக்கிடும்

P என்ற அழுத்தத்தில் உள்ள கரைப்பானின் வேதி அழுத்தம் $\mu^\circ(T, P)$ ஆக இருக்கட்டும். இன் சமநிலை நிபந்தனையாவது.

$$\mu(T, P + \pi, x) = \mu^\circ(T, P)$$

$$\mu^\circ(T, P + \pi) + RT \ln x = \mu^\circ(T, P)$$

இந்த அழுத்த வேறுபாடு π என்பதே சவ்வூடு பரவு அழுத்தமாகும்.

சவ்வூடு பரவுதல் விதிகள்

1. வெப்பநிலை மாறாமலிருக்கும்போது ஒரு கரைசலினுடைய சவ்வூடு பரவு அழுத்தம் கரைபொருளினுடைய செறிவிற்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். Tல் $\pi \propto C$.

2. ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள கரைசலினுடைய சவ்வூடு பரவு அழுத்தம் கெல்வின் அலகின் அதன் வெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். Cல் $\pi \propto T$.

3. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், வெவ்வேறு கரை-பொருள்களைக் கொண்டுள்ள சமமோலார் செறிவுள்ள கரைசல்கள் ஒரே சவ்வூடு பரவு அழுத்தத்தைக் கொண்டுள்ளன.

$$\pi \propto cT \ ; \ \pi \propto \frac{nT}{V} \quad \left[\because c = \frac{n}{V} \right]$$

$$\pi = \frac{RnT}{V} \quad (அ) \quad \pi V = RnT$$

R – வாண்ட் ஹாஃப் மாறிலி எனப்படும்.

சவ்வூடு பரவு அழுத்தத்திற்கும் வாயு அழுத்தத்திற்கும் இடையேயான ஒற்றுமை : ஒரு கரைப்பானில் விரவியுள்ள கரைபொருள் மூலக்கூறுகள் வெற்றிடத்தில் விரவுள்ள வாயு மூலக்கூறுகளுக்கு ஒப்பானவை. கரைப்பான் வெற்றிடத்திற்கு

ஒப்பானது. சவ்வு, ஒரு வாயுவில் உள்ள இயங்கக்கூடிய பிஸ்டனுக்குச் சமானமானது. நிற்கும்போது சவ்வூடுபரவு அழுத்தம் இறைக்கிறது. சவ்வினுடைய இரு பக்கங்களிலும் உள்ள வேதி அழுத்தங்களின் சமமின்மையினாலேயே சவ்வூடுபரவல் நிகழ்கிறது. சவ்வினுடைய தன்மை மற்றும் கரைபொருளின் தன்மை. சவ்வூடு பரவல் இவற்றை பொருந்து அல்ல.

சம உடைபரவு அழுத்தக் கரைசல்கள்

சமமான சவ்வூடுபரவு அழுத்தங்களைக் கொண்ட இரு கரைசல்கள் சம ஊடுபரவு அழுத்தக் கரைசல்கள் எனப்படும்.

<u>சவ்வூடுபரவு அழுத்தத்திற்கும் ஒப்பு ஆவியழுத்தத் தாழ்வு இவற்றிற்கிடையேயான தொடர்பு.</u>

ரவுல்ட விதி, $X_2 = \dfrac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$ — ①

$$\Pi \bar{V} = RT X_2$$

கிரண்டையும் இணைத்து வருவித்தல் $\Pi \bar{V} = RT\left[\dfrac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}\right]$ — ②

$$\mu(T, P+\Pi, x) = \mu^0(T, P) \quad —③$$

ஆனால் $\mu_{திரவம்} = \mu^0_{திரவம்} + RT \ln x$

$$\therefore \mu(T, P+\Pi, x_1) = \mu^0(T, P+\Pi) + RT \ln x_1 \quad —④$$

H $\cancel{}$ 3-ல் பொருத்த

$$\mu^0(T, P+\Pi) + RT \ln x_1 = \mu^0(T, P)$$

$$\therefore \mu^0(T, P+\Pi) + \mu^0(T, P) = -RT \ln x_1 = -RT \ln(1-x_2)$$

$$\therefore (X_2 = 1 - X_1) = RTx_2 \quad —(5)$$

X_2-ன் மதிப்பு குறைவாக உள்ள போது

$$-\ln(1-x_2) = -(-x_2) = x_2$$

மாறாத அகத்த்தில் $dG = Vdp$ என்பது தெரியும்

$$\div n \quad \frac{dG}{n} = \frac{V}{n}dp$$

ஆனால் $\quad \dfrac{dG}{n} = d\mu$ மற்றும் $\dfrac{V}{n} = \overline{V}$; $\therefore d\mu = \overline{V}dp$

எல்லைகளுக்கிடையே தொகையிட

$$\int_{\mu^0(T,P)}^{\mu^0(T,P+\overline{\pi})} d\mu = \int_{P}^{P+\overline{\pi}} \overline{V}dp = \overline{V}\int_{P}^{P+\overline{\pi}} dp$$

$$\mu^0(T,P+\overline{\pi}) - \mu^0(T,P) = \overline{V}_{(P+\overline{\pi}-P)} = \overline{V}\,\overline{\pi} \quad —⑥$$

⑥ஐ⑤ல் பதிலிட $\quad \overline{\pi}\,\overline{V} = RTx_2$

$$X_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$$

$$\boxed{\overline{\pi}\,\overline{V} = RT\left[\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}\right]}$$

கொதிநிலை உயர்வு

வெப்ப இயக்கவியல் வழி வருவித்தல்
கிளோப்பிரான் கிளாசியல் சமன்பாடு

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

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{T-T_0}{TT_0}\right]$$

$$TT_0 = T_0^2$$

ஆகவே $\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{T-T_0}{T_0^2}\right]$

(ம்) $\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2}$ —(7)

$\Delta H_v \rightarrow$ மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம்

$\Delta T_b \rightarrow$ கொதிநிலை உயர்வு.

ரெளல்ட் விதி. $P/P_0 = X_1 = 1 - X_2$ —(8)

சமன்பாடு (7)-ஐ இவ்வாறு எழுதப்படலாம்

$$-\ln P/P_0 = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2}$$

$$-\ln(1-X_2) = \frac{\Delta H_v}{R} - \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad ⑨$$

$-\ln(1-X_2)$ விரிவு செய்யப்படுமாயின்

$$-\ln(1-X_2) = X_2 + \frac{X_2^2}{2} + \frac{X_2^3}{3} + \ldots$$

தொடரில் உள்ள உயர் அடுக்குகளைப் புறக்கணித்தல்

$$-\ln(1-X_2) = X_2 \quad ⑩$$

10 ஐ 9-ல் பொருத்த

$$X_2 = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \text{ (அ) } \Delta T_b = \frac{X_2 R T_0^2}{\Delta H_v} \quad ⑪$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{W_2 M_1}{M_1 W_2} \text{ எனத் தெரியும்}$$

(11)ல் பதிலீடு செய்ய

$$\Delta T_b = \frac{W_2}{M_2} \frac{M_1}{W_1} \frac{RT_0^2}{\Delta H_v} \quad —(12)$$

$$\frac{\Delta H_v}{M_1} = 1$$

$$\Delta T_b = \frac{W_2 \, RT_0^2}{M_2 W_1 1} \quad —(13)$$

சமன்பாடு (11) ஐ 1000 த்தால் பெருக்கி வகுக்க

$$\Delta T_b = \frac{W_2}{M_2} \frac{1000}{W_1} \frac{RT_0^2}{1000 \times 1} \quad —(14)$$

$$\Delta T_b = m k_b \quad —(15)$$

m – மோலாலிட்டி ; k_b – எதிர்கொதிநிலைக் கொதிக் மாறிலி.

$$M_2 = k_b \frac{W_2 1000}{\Delta T_b W_1} \quad —(16)$$

k_b க்கும் ΔH_v க்கிடையே உள்ள தொடர்பு.

$$\Delta T_b = \frac{X_2 RT_0^2}{\Delta H_v} \quad \text{என்று தெரியும். ஆனால்}$$

$$X_2 \approx \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \approx \frac{n_2 M_1}{W_1} \quad —(17)$$

$$m = \frac{n_2 1000}{W_1} \quad —(18)$$

(17) ÷ (18)

$$\frac{X_2}{m} = \frac{n_2 M_1}{W_1} \times \frac{W_1}{n_2 1000} = \frac{M_1}{1000}$$

$$\therefore X_2 = \frac{M_1}{1000} \times m \quad —(19)$$

(அ) 88(m) ல் பதிலிட

$$\Delta T_b = \frac{M_2}{1000} \times m \times \frac{RT_o^2}{\Delta H_v}$$

$$\Delta T_b = \frac{RT_o^2}{1000} \times \frac{M_1}{\Delta H_v} m$$

$$\Delta T_b = k_b \times m$$

$$\boxed{k_b = \frac{RT_o^2}{1000} \times \frac{M_1}{\Delta H_v}}$$

சோதனை முறை

இவ்வுபகரணத்தில் A என்ற கண்ணாடிக்குழாய் உள்ளது. இவ்வுபகரணத்தின் அடிப்பாகத்தில் பக்கக் குழாய்களுடன் கூடிய B என்ற புனல் கவிழ்த்து வைக்கப்பட்டுள்ளது.

<u>k_bஐ நிர்ணயித்தல்</u> : கண்ணாடிக்குழாயில் எடை தெரிந்த (W, கிராம்) கரைப்பான் முதலில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. சில பீங்கான் சில்லுகள் குழாயின் அடிப்பாகத்தில் இடப்பட்டு குழாய் குபெடுத்தப்படுகிறது. கரைப்பான் கொதிக்க ஆரம்பிக்கிறது இப்போது பீங்கான் சில்லுகளிலிருந்து எழும் கொப்புளங்களை கவிழ்ந்து வைக்கப்பட்டுள்ள புனல் சேகரித்து பக்கமான வெப்பமானி (C)யின் குமிழின் மேல் நீர்மமும் ஆவியுமாக உள்ள கலவையாகக் தெரிக்கிறது. இவ்வாறு கொதிக்கும் நீர்மத்தின் ஒரு மெல்லிய படலத்தால் வெப்பமானிக் குமிழ் குடப்படுகிறது. இப்போது கரைப்பானின் கொதிநிலை (T_o) குறிக்கப்படுகிறது. குழாய் அதனுள் உள்ள பொருள்களுடன் நிறுவிக்கப்படுகிறது. W_2 கிராம் எடையுள்ள மூலக்கூறு

<div align="right">Scanned by TapScanner</div>

எடை (M_2) தெரிந்த கரைபொருள் ஒன்று குடுவையினுள் சேர்க்கப்-
படுகிறது. முன்னர் விவரித்தவாறு கரைசலின் கொதிநிலை (T_1)
நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இப்போது கொதிநிலை உயர்வு.

$$\Delta T_b = T_1 - T_0 \quad \text{ஆகும்.}$$

A – கொதிகுடுவை

B – தலைகீழாக
   வைக்கப்பட்டுள்ள
   புனல்

C – பெக்மான்
   வெப்பமானி.
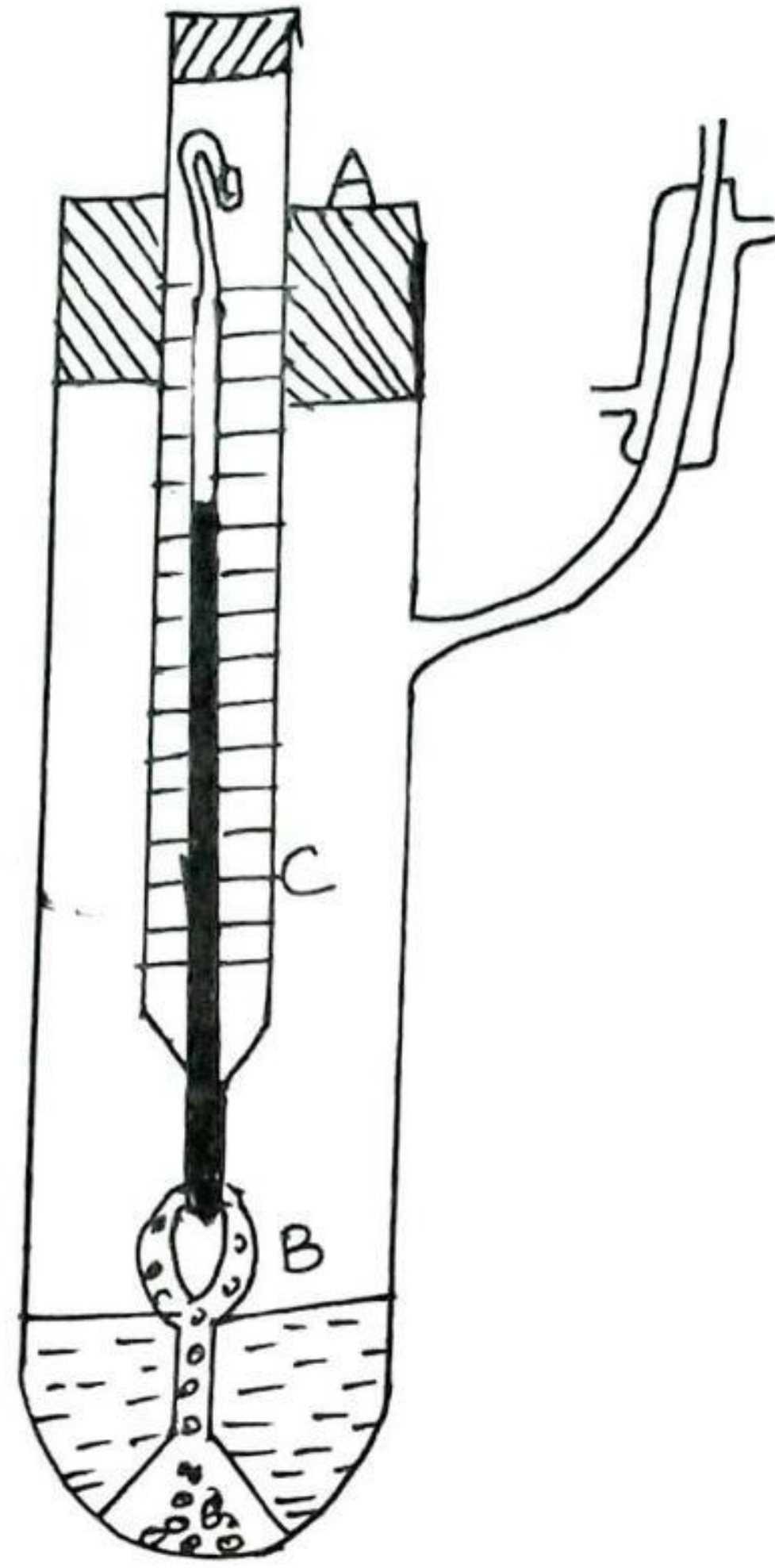
தாம்சன் உபகரணம்

$$K_b = \frac{M_2}{W_2} \times \frac{W_1}{1000} \times \Delta T_b \quad \text{என்ற வாய்பாட்டை}$$

பயன்படுத்தி K_b கணக்கிடப்படுகிறது.

$$M_2 = \frac{1000 \, K_b \, W_2}{\Delta T_b \, W_1} \quad \text{என்ற வாய்பாட்டை}$$

பயன்படுத்தி M_2 கணக்கிடப்படுகிறது.

உறைநிலைத் தாழ்வு :
தைப்ப இயக்கவியல் வழி வருவித்தல்.
கிளோாப்பிரான் – கிளாசியஸ் சமன்பாடு

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

$$\ln P_0/P = \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T T_0}\right] - (20)$$

ΔH_f – மோலார் உருகுதல் வைப்பம் T_0 & T – உறைநிலைகள்

கரைசல் மிக நீர்த்ததாயின்

$$T_0 \approx T \; ; \; T T_0 \approx T_0^2 \; ; \; \ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{T_0 - T}{T_0^2}\right] - \textcircled{21}$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{\Delta T_f}{T_0^2}\right] - (22) \quad \Delta T_f - \text{உறைநிலை தாழ்வு}.$$

ரவுல்ட் விதி. $\quad P/P_0 = x_1 = 1 - x_2 \quad - (23)$

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0^2} \quad -(24)$$

P/P_0 மதிப்பை (24) ல் பதிலீடு செய்தால்

$$-\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0^2}$$

$-\ln(1 - x_2)$ விரிவு செய்யப்படுமாயின்

$$-\ln(1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \cdots$$

$$x_2 = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_0^2} \quad (or) \quad \Delta T_f = \frac{x_2 R T_0^2}{\Delta H_f} \quad -(25)$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad \therefore \quad X_2 = \frac{W_2}{M_2} \frac{M_1}{W_1}$$

X_2 மதிப்பை 25-ல் பதிலீடு செய்ய

$$\Delta T_f = \frac{W_2 M_1}{M_2 W_1} \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} = \frac{W_2 RT_0^2}{M_2 W_1 1}$$

$\div 1000$

$$\Delta T_f = \frac{W_2 RT_0^2}{M_2 W_1 1} \times \frac{1000}{1000}$$

$$\Delta T_f = \frac{k_f W_2 1000}{M_2 W_1 1} = k_f \, m.$$

k_f – கிரியாஸ்கோபிக் மாறிலியாகும்.

$$M_2 = \frac{k_f W_2 1000}{\Delta T_f W_1}$$

k_f என்பது ΔH_f என்பவைகளை உள்ள தொடர்பு

$$\Delta T_f = \frac{X_2 RT_0^2}{\Delta H_f} \quad -(25)$$

$$X_2 = \frac{n_2 M_1}{W_1} \quad (26) \quad ; \quad m = \frac{n_2 1000}{W_1} \quad -(27)$$

$(26) \div (27) \quad X_2 = M_1 /1000 \times m$

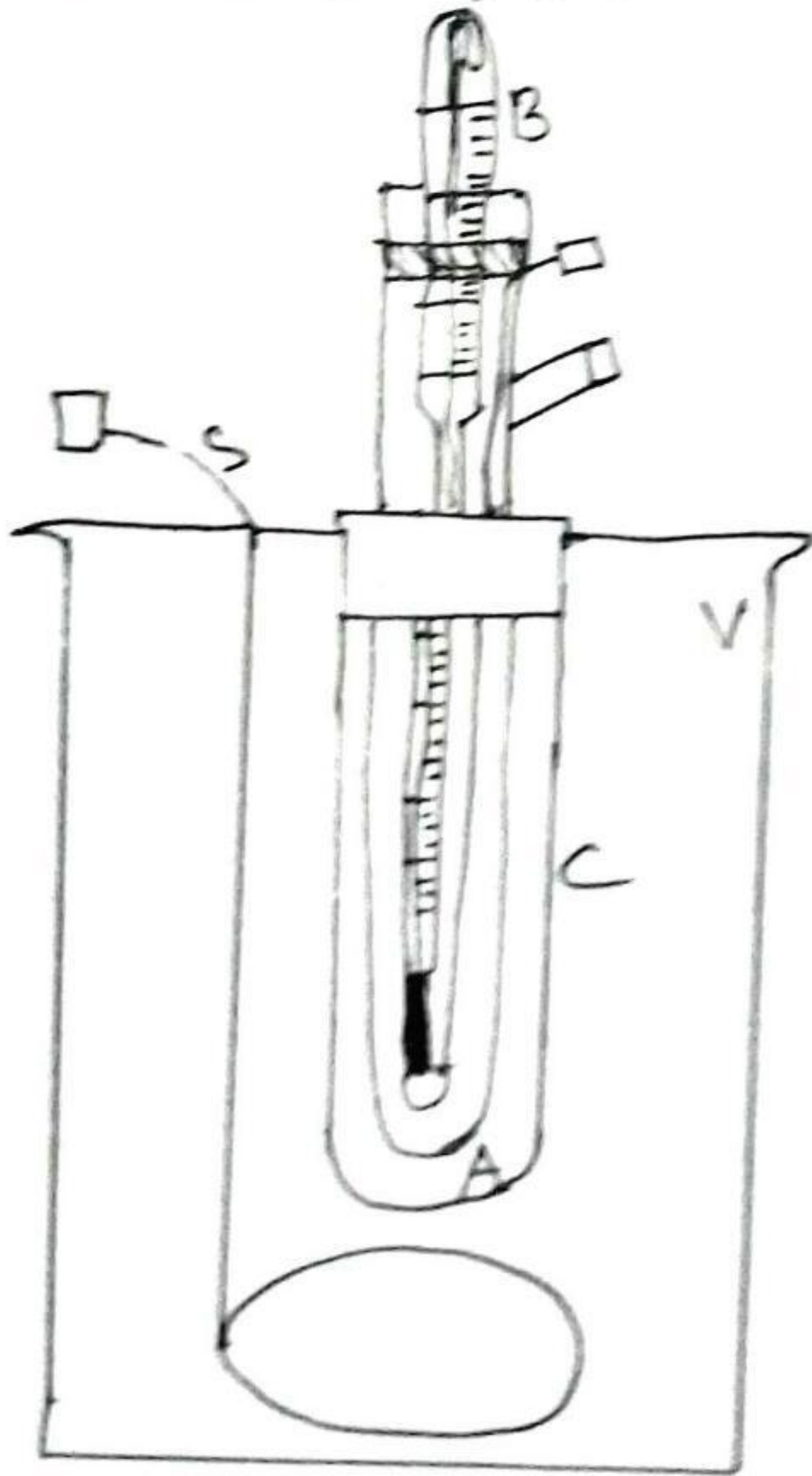$$\Delta T_f = \frac{M_1}{1000} \times m \times \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} \quad -(28)$$

$$\Delta T_f = \left(\frac{RT_0^2}{1000} \times \frac{M_1}{\Delta H_f} \right) m$$

$(24) \quad \Delta T_f = k_f \, m$

$$\boxed{k_f = \frac{RT_0^2}{1000} \times \frac{M_1}{\Delta H_f}}$$

K_f ஐ நிர்ணயித்தல் — பெக்மான் முறை

A என்ற உறைகுழாயில் எடை தெரிந்த (W_1 கிராம்) கரைப்பான் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அது வேதுவாக குளிர்விக்கப்படுகிறது. கரைப்பானின் உறைநிலை (T_o) குறிக்கப்படுகிறது. உறைந்த கரைப்பானை உருக்கி, A வெளியில் எடுக்கப்பட்டு துடி செய்யப்படுகிறது. முன்னரே எடை தெரிந்த கரைபொருளில் W_2 கிராம் எடை எடுத்து பக்கக்குழாயின் வழியாகக் கரைப்பானுடன் சேர்க்கப்படுகிறது கரைபொருள் கரைகிறது.

A — உறைகுழாய்
B — பெக்மான் வெப்பமானி
C — பாதுகாப்பு குழாய்
S — கலக்கிகள்
V — உறைகலவையைக் கொண்டுள்ள கலன்

A மீண்டும் அதனிடத்தில் வைக்கப்பட்டு கரைதலில் உறைநிலை நிலை (T_1) நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இப்போது உறைநிலைத்தாழ்வு

$$\Delta T_f = T_2 - T_1 \text{ ஆகும்}$$

W_1, W_2, ΔT_f மற்றும் M_2 ஆகியவை தெரிவிடமாதலால்

$$k_f = \frac{M_2 \times W_1 \times \Delta T_f}{W_2 \times 1000}$$ என்ற

வாய்பாட்டை பயன்படுத்தி k_f கணக்கிடப்படுகிறது.

$$M_2 = \frac{1000 \times k_f \times W_2}{\Delta T_f \times W_1}$$ என்ற வாய்ப்பாட்டை

பயன்படுத்தி M_2 கணக்கிடப்படுகிறது.

இயல்பற்ற (முரண்பட்ட) மோலார் நிறைகள் :

கொதிகைசார் பண்புகளை அளந்து நிர்ணயிக்கப்படும் மோலார் நிறைகள், சில பொருள்களை பொருத்தவரை, எதிர்பார்ப்புக்கு முரணாக இடைகளை தரக்கூடும் கரைசலில் உள்ள கரைபொருள் இணக்கமடையும் போதோ பிரிகையடையும் -போதோ இத்தகைய முரண்பட்ட முடிவுகள் பெறப்படுகின்றன. நீர் அல்லாத பிற கரைப்பான்களில், பல கரிம கரைபொருள்கள் இணக்கத்திற்கு உள்ளாகின்றன. எனவே சவ்வூடு பரவு அழுத்தம், கொதிநிலை உயர்வு, உறைநிலைத் தாழ்வு ஆகியவற்றின் அளவிடப்பட்ட மதிப்புகள் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகளைவிட இறைவாக உள்ளன. (எ.கா)

	கரைபொருள்	கரைப்பான்	அளவிடப்பட்ட மோலார் நிறை	கணக்கிடப்பட்ட மோலார் நிறை
1.	அசிட்டிக் அமிலம்	பென்சீன்	118	60
2.	பென்சாயிக் அமிலம்	பென்சீன்	242	122

வாண்ட் ஹாஃப் குணகம் : (i)

$$i = \frac{\text{அளவிடப்பட்ட தொகைசார் பண்பின் மதிப்பு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட தொகைசார் பண்பின் மதிப்பு}}$$

(அ)

$$i = \frac{\text{கணக்கிடப்பட்ட மோலார் நிறை}}{\text{அளவிடப்பட்ட மோலார் நிறை}}$$

i - ஐக் கணக்கிடல்

அயனியாதலுக்குப் பின் உள்ள மொத்த மோல்களின் எண்ணிக்கை.

$$1 - \alpha + n\alpha = 1 + (n-1)\alpha$$

பிரிகை அடைந்தபின் உள்ள மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் கரைசலில் இருக்கவேண்டியதென எதிர்பார்க்கப்படும் மோல்களின் எண்ணிக்கைக்கும் இடையேயான விதம்.

$$i = \frac{1 + (n-1)\alpha}{1}$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad \text{என்ற சமன்பாட்டை}$$

பயன்படுத்தி α - வின் மதிப்பை கண்டறியலாம்.

கரைபொருள்களின் பிரிகை விதம்

பிரிகையடைந்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கும் எடுத்துக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கைக்கும் இடையேயான விகிதமே ஒரு கரைபொருளின் பிரிகை விதம் எனப்படும்.

$$\alpha = \frac{\text{பிரிகையடைந்த மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{கரைக்கப்பட்ட மோல்களின் எண்ணிக்கை}}$$

கரைபொருள்களின் இணக்க விகிதம்

மொத்தம் உள்ள மூலக்கூறுகளில் எவ்வளவு பின்னம் இணைந்து பெரிய மூலக்கூறுகளாக கொடுக்கிறதோ அதுவே இணக்க விகிதம் எனப்படும்.

'X' என்ற ஒரு இணக்கமடைந்த மூலக்கூறை n என்ற எண்ணிக்கையுடைய சாதாரண மூலக்கூறுகள் இணைந்து கொடுக்கின்றன என்பதனைத் தெரிந்து இணக்க விகிதம் கணக்கிடப்படலாம்.