

**INORGANIC, ORGANIC AND
PHYSICAL CHEMISTRY- IV**

Subject Code: 18K4CH06

UNIT I

HALOGEN FAMILY AND ZERO GROUP ELEMENTS

TWO MARKS

1. What are halogens? Give an oxidation states of halogens.
2. What are interhalogens?
3. How chlorine monofluoride is prepared?
4. What are pseudohalogens? Give an example.
5. How thiocyanogen is prepared? What are its properties?
6. Write the characteristics of interhalogens.
7. What are noble gases?
8. Write the uses of xenon compound.
9. How XeOF_4 is prepared?
10. How XeF_6 is prepared in laboratory?

FIVE MARKS

1. Explain the AX_3 type of interhalogen compounds.
2. Explain the preparation and properties of IF_7 .
3. Explain the characteristics of interhalogen compounds.
4. Explain the preparation and properties of XeF_4 .
5. Explain the preparation and properties of cyanogens.
6. Explain the position of noble gases in the periodic table.

TEN MARKS

1. Discuss the structures and uses of interhalogen compounds.
2. Describe the AX type of interhalogen compound.
3. Explain the comparative study of halogen compounds.
4. Describe the methods of preparation and properties of XeF_6 and XeF_2 .

HALOGEN FAMILY AND ZERO GROUP ELEMENTS

The **halogens** are a group in the periodic table consisting of five chemically related elements: fluorine (F), chlorine (Cl), bromine (Br), iodine (I), and astatine (At). The artificially created element 117, tennessine (Ts), may also be a halogen. In the modern IUPAC nomenclature, this group is known as group 17. The name "halogen" means "salt-producing". When halogens react with metals, they produce a wide range of salts, including calcium fluoride, sodium chloride (common table salt), silver bromide and potassium iodide.

The group of halogens is the only periodic table group that contains elements in three of the main states of matter at standard temperature and pressure. All of the halogens form acids when bonded to hydrogen. Most halogens are typically produced from minerals or salts. The middle halogens—chlorine, bromine, and iodine—are often used as disinfectants.

Organobromides are the most important class of flame retardants, while elemental halogens are dangerous and can be lethally toxic

Properties of the Halogens

These reactive nonmetals have seven valence electrons. As a group, halogens exhibit highly variable physical properties. Halogens range from solid (I₂) to liquid (Br₂) to gaseous (F₂ and Cl₂) at room temperature. As pure elements, they form diatomic molecules with atoms joined by nonpolar covalent bonds.

The chemical properties are more uniform. The halogens have very high electronegativities. Fluorine has the highest electronegativity of all elements. The halogens are particularly reactive with the alkali metals and alkaline earths, forming stable ionic crystals.

Electronic configuration, also called electronic structure, the arrangement of electrons in energy levels around an atomic nucleus. According to the older shell atomic model, electrons occupy several levels from the first shell nearest the nucleus, *K*, through the seventh shell, *Q*, farthest from the nucleus. In terms of a more refined, quantum-mechanical model, the *K–Q* shells are subdivided into a set of orbitals (*see* orbital), each of which can be occupied by no more than a pair of electrons. The table below lists the number of orbitals. The electronic configuration of an atom in the shell atomic model may be expressed by indicating the number of electrons in each shell beginning with the first. For example, sodium (atomic number 11) has its 11 electrons distributed in the first three shells as follows: the *K* and *L* shells are completely filled, with 2 and 8 electrons respectively, while the *M* shell is only partially filled with one electron. In each electronic configuration of an atom in the quantum-mechanical model is stated by listing the occupied orbitals, in order of filling, with the number of electrons in each orbital indicated by superscript. In this notation, the electronic configuration of sodium would be 1s²2s²2p⁶3s¹, distributed in the orbitals as 2-8-1. Often, a shorthand method is used that lists only those electrons in excess of the noble gas configuration immediately preceding the atom in the periodic table. For example, sodium has one 3s electron in excess of the noble gas neon (chemical symbol Ne, atomic number 10), and so its shorthand notation is [Ne]3s¹. An interhalogen compound is a molecule which

contains two or more different halogen atoms (fluorine, chlorine, bromine, iodine, or astatine) and no atoms of elements from any other group.

Most interhalogen compounds known are binary (composed of only two distinct elements). Their formulae are generally XY_{*n*}, where *n* = 1, 3, 5 or 7, and X is the less electronegative of the two halogens. The value of *n* in interhalogens is always odd, because of the odd valence of halogens. They are all prone to hydrolysis, and ionize to give rise to polyhalogen ions. Those formed with astatine have a very short half-life due to astatine being intensely radioactive.

No interhalogen compounds containing three or more different halogens are definitely known, although a few books claim that IFCl₂ and IF₂Cl. Typically, interhalogen bonds are more reactive than diatomic halogen bonds—because interhalogen bonds are weaker than diatomic halogen bonds, except for F₂. If interhalogens are exposed to water, they convert to halide and oxyhalide ions. With BrF₅, this reaction can be explosive. If interhalogens are exposed to silicon dioxide, or metal oxides, then silicon or metal respectively bond with one of the types of halogen, leaving free diatomic halogens and diatomic oxygen. Most interhalogens are halogen fluorides, and all but three (IBr, AtBr, and AtI) of the remainder are halogen chlorides. Chlorine and bromine can each bond to five fluorine atoms, and iodine can bond to seven. AX and AX₃ interhalogens can form between two halogens whose electronegativities are relatively close to one another. When interhalogens are exposed to metals, they react to form metal halides of the constituent halogens. The oxidation power of an interhalogen increases with the number of halogens attached to the central atom of the interhalogen, as well as with the decreasing size of the central atom of the compound. Interhalogens containing fluorine are more likely to be volatile than interhalogens containing heavier halogens.

Interhalogens with one or three halogens bonded to a central atom are formed by two elements whose electronegativities are not far apart. Interhalogens with five or seven halogens bonded to a central atom are formed by two elements whose sizes are very different. The number of smaller halogens that can bond to a large central halogen is guided by the ratio of the atomic radius of the larger halogen over the atomic radius of the smaller halogen. A number of interhalogens, such as IF₇, react with all metals except for those in the platinum group. IF₇, unlike interhalogens in the XY₅ series, does not react with the fluorides of the alkali metals.

ClF₃ is the most reactive of the XY₃ interhalogens. ICl₃ is the least reactive. BrF₃ has the highest thermal stability of the interhalogens with four atoms. ICl₃ has the lowest. Chlorine trifluoride has a boiling point of −12 °C. Bromine trifluoride has a boiling point of 127 °C and is a liquid at room temperature. Iodine trichloride melts at 101 °C.

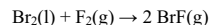
Most interhalogens are covalent gases. Some interhalogens, especially those containing bromine, are liquids, and most iodine-containing interhalogens are solids. Most of the interhalogens composed of lighter halogens are fairly colorless, but the interhalogens containing heavier halogens are deeper in color due to their higher molecular weight. In this respect, the interhalogens are similar to the halogens. The greater the difference between the electronegativities of the two halogens in an interhalogen, the higher the boiling point of the interhalogen. All interhalogens are diamagnetic. The bond length of interhalogens in the XY

series increases with the size of the constituent halogens. For instance, ClF has a bond length of 1.628 Å, and IBr has a bond length of 2.47 Å.

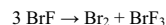
The interhalogens of form XY have physical properties intermediate between those of the two parent halogens. The covalent bond between the two atoms has some ionic character, the less electronegative halogen, X, being oxidised and having a partial positive charge. All combinations of fluorine, chlorine, bromine, and iodine that have the above-mentioned general formula are known, but not all are stable. Some combinations of astatine with other halogens are not even known, and those that are known are highly unstable.

Chlorine monofluoride (ClF) is the lightest interhalogen compound. ClF is a colorless gas with a normal boiling point of -100 °C.

Bromine monofluoride (BrF) has not been obtained as a pure compound — it dissociates into the trifluoride and free bromine. It is created according to the following equation:



Bromine monofluoride dissociate like this:

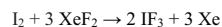


CHLORINE TRIFLUORIDE

Chlorine trifluoride (ClF₃) is a colourless gas that condenses to a green liquid, and freezes to a white solid. It is made by reacting chlorine with an excess of fluorine at 250 °C in a nickel tube. It reacts more violently than fluorine, often explosively. The molecule is planar and T-shaped. It is used in the manufacture of uranium hexafluoride.

Bromine trifluoride (BrF₃) is a yellow-green liquid that conducts electricity — it self-ionises to form [BrF₂]⁺ and [BrF₄]⁻. It reacts with many metals and metal oxides to form similar ionised entities; with some others it forms the metal fluoride plus free bromine and oxygen. It is used in organic chemistry as a fluorinating agent. It has the same molecular shape as chlorine trifluoride.

Iodine trifluoride (IF₃) is a yellow solid that decomposes above -28 °C. It can be synthesised from the elements, but care must be taken to avoid the formation of IF₅. F₂ attacks I₂ to yield IF₃ at -45 °C in CCl₃F. Alternatively, at low temperatures, the fluorination reaction



can be used. Not much is known about iodine trifluoride as it is so unstable.

Iodine trichloride (ICl₃) forms lemon yellow crystals that melt under pressure to a brown liquid. It can be made from the elements at low temperature, or from iodine pentoxide and hydrogen chloride. It reacts with many metal chlorides to form tetrachloroiodides (ICl₄), and hydrolyses in water. The molecule is a planar dimer (ICl₃)₂, with each iodine atom surrounded by four chlorine atoms.

Iodine tribromide (IBr₃) is a dark brown liquid.

All stable hexatomic and octatomic interhalogens involve a heavier halogen combined with five or seven fluorine atoms. Unlike the other halogens, fluorine atoms have high electronegativity and small size which is able to stabilize them.

Chlorine pentafluoride (ClF₅) is a colourless gas, made by reacting chlorine trifluoride with fluorine at high temperatures and high pressures. It reacts violently with water and most metals and nonmetals.

Bromine pentafluoride (BrF₅) is a colourless fuming liquid, made by reacting bromine trifluoride with fluorine at 200 °C. It is physically stable, but reacts violently with water and most metals and nonmetals.

Iodine pentafluoride (IF₅) is a colourless liquid, made by reacting iodine pentoxide with fluorine, or iodine with silver(II) fluoride. It is highly reactive, even slowly with glass. It reacts with water to form hydrofluoric acid and with fluorine gas to form iodine heptafluoride. The molecule has the form of a tetragonal pyramid.

Iodine heptafluoride (IF₇) is a colourless gas and a strong fluorinating agent. It is made by reacting iodine pentafluoride with fluorine gas. The molecule is a pentagonal bipyramid. This compound is the only known interhalogen compound where the larger atom is carrying seven of the smaller atoms.

All attempts to synthesize bromine or chlorine heptafluoride have met with failure; instead, bromine pentafluoride or chlorine pentafluoride is produced, along with fluorine gas

PSEUDOHALOGENS

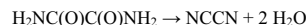
Pseudohalogens are polyatomic analogues of halogens, whose chemistry, resembling that of the true halogens, allows them to substitute for halogens in several classes of chemical compounds. Pseudohalogens occur in pseudohalogen molecules, inorganic molecules of the general forms *Ps-Ps* or *Ps-X* (where *Ps* is a pseudohalogen group), such as cyanogen; pseudohalide anions, such as cyanide ion; inorganic acids, such as hydrogen cyanide; as ligands in coordination complexes, such as ferricyanide; and as functional groups in organic molecules, such as the nitrile group. Well-known pseudohalogen functional groups include cyanide, cyanate, thiocyanate, and azide. Examples of symmetrical pseudohalogens (*Ps-Ps*) include cyanogen (CN)₂, thiocyanogen (SCN)₂, hydrogen peroxide H₂O₂. Another complex symmetrical pseudohalogen is dicobaltoctacarbonyl, Co₂(CO)₈. This substance can be considered as a dimer of the hypothetical cobalt tetracarbonyl, Co(CO)₄.

Examples of non-symmetrical pseudohalogens (*Ps-X*), analogous to the binary interhalogen compounds, are cyanogen halides like ClCN or BrCN; nitril fluoride, and other compounds. Sometimes nitrosyl chloride NOCl also is considered as pseudohalogen.

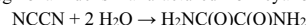
Not all combinations are known to be stable.

CYANOGEN

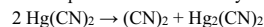
Cyanogen is the chemical compound with the formula (CN)₂. It is a colorless, toxic gas with a pungent odor. The molecule is a pseudohalogen. Cyanogen molecules consist of two CN groups – analogous to diatomic halogen molecules, such as Cl₂, but far less oxidizing. The two cyano groups are bonded together at their carbon atoms: N=C–C≡N, although other isomers have been detected. The name is also used for the CN radical and hence is used for compounds such as cyogebmideNCBr. It can be best prepared by heating mercuric cyanide. Cyanogen is the anhydride of oxamide:



although oxamide is manufactured from cyanogen by hydrolysis



Cyanogen is typically generated from cyanide compounds. One laboratory method entails thermal decomposition of mercuric cyanide:



Alternatively, one can combine solutions of copper(II) salts (such as copper(II) sulfate) with cyanides; an unstable copper(II) cyanide is formed which rapidly decomposes into copper(I) cyanide and cyanogen.

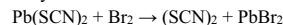


Industrially, it is created by the oxidation of hydrogen cyanide, usually using chlorine over an activated silicon dioxide catalyst or nitrogen dioxide over a copper salt. It is also formed when nitrogen and acetylene are reacted by an electrical spark or discharge.

Thiocyanogen, (SCN)₂, is a pseudohalogen derived from the pseudohalide thiocyanate, [SCN]⁻. This hexatomic compound exhibits C₂ point group symmetry and has the connectivity NCS-SCN. The oxidation ability is greater than



Thiocyanogen was originally prepared by the reaction of iodine with a suspension of silver thiocyanate in diethyl ether but this reaction suffers from competing equilibria attributed to the weak oxidizing power of iodine. An improved method for generating thiocyanogen entails oxidation of plumbousthiocyanate, which precipitates when aqueous solutions of lead(II) nitrate and sodium thiocyanate are combined. A suspension of anhydrous Pb(SCN)₂ is treated with bromine in glacial acetic acid to afford a 0.1M solution of thiocyanogen that is stable for days. Alternatively, a solution of bromine in methylene chloride is added dropwise to a suspension of Pb(SCN)₂ in methylene chloride at 0 °C followed by filtration under argon to give a solution of thiocyanogen that should be used immediately.



Thiocyanogen adds to alkenes to give 1,2-bis(thiocyanato) compounds and reacts with titanacyclopentadienes giving (Z,Z)-1,4-bis(thiocyanato)-1,3-butadienes, which in turn can be converted to 1,2-dithiins. Selenocyanogen, (SeCN)₂, prepared from reaction of silver

selenocyanate with iodine in tetrahydrofuran at 0 °C reacts in a similar manner to thiocyanogen.

NOBLE GAS

The noble gases (historically also the inert gases; sometimes referred to as aerogens make up a class of chemical elements with similar properties; under standard conditions, they are all odorless, colorless, monatomic gases with very low chemical reactivity. The six naturally occurring noble gases are helium (He), neon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr), xenon (Xe), and the radioactive radon (Rn). Oganesson (Og) is variously predicted to be a noble gas as well or to break the trend due to relativistic effects; its chemistry has not yet been investigated. For the first six periods of the periodic table, the noble gases are exactly the members of group 18. Noble gases are typically highly unreactive except when under particular extreme conditions. The inertness of noble gases makes them very suitable in applications where reactions are not wanted. For example, argon is used in incandescent lamps to prevent the hot tungsten filament from oxidizing; also, helium is used in breathing gas by deep-sea divers to prevent oxygen, nitrogen and carbon dioxide (hypercapnia) toxicity.

The properties of the noble gases can be well explained by modern theories of atomic structure: their outer shell of valence electrons is considered to be "full", giving them little tendency to participate in chemical reactions, and it has been possible to prepare only a few hundred noble gas compounds. The melting and boiling points for a given noble gas are close together, differing by less than 10 °C (18 °F); that is, they are liquids over only a small temperature range.

Neon, argon, krypton, and xenon are obtained from air in an air separation unit using the methods of liquefaction of gases and fractional distillation. Helium is sourced from natural gas fields that have high concentrations of helium in the natural gas, using cryogenic gas separation techniques, and radon is usually isolated from the radioactive decay of dissolved radium, thorium, or uranium compounds. Noble gases have several important applications in industries such as lighting, welding, and space exploration. A helium-oxygen breathing gas is often used by deep-sea divers at depths of seawater over 55 m (180 ft). After the risks caused by the flammability of hydrogen became apparent in the Hindenburg disaster, it was replaced with helium in blimps and balloons.

PHYSICAL AND ATOMIC PROPERTIES

Property	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon	Oganesson
Density (g/dm ³)	0.1786	0.9002	1.7818	3.708	5.851	9.97	7200 (predicted)
Boiling point (K)	4.4	27.3	87.4	121.5	166.6	211.5	450±10 (predicted)
Melting point (K)	–[25]	24.7	83.6	115.8	161.7	202.2	325±15 (predicted)
Enthalpy of	0.08	1.74	6.52	9.05	12.65	18.1	–

vaporization(kJ/mol)

Solubility in water at 20 °C (cm ³ /kg)	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230	–
Atomic number	2	10	18	36	54	86	118
Atomic radius(calculated) (pm)	31	38	71	88	108	120	–
Ionization energy(kJ/mol)	2372	2080	1520	1351	1170	1037	839 (predicted)
Allen electronegativity	4.16	4.79	3.24	2.97	2.58	2.60	–

The noble gases have weak interatomic force, and consequently have very low melting and boiling points. They are all monatomic gases under standard conditions, including the elements with larger atomic masses than many normally solid elements. Helium has several unique qualities when compared with other elements: its boiling point at 1 atm is lower than those of any other known substance; it is the only element known to exhibit superfluidity; and, it is the only element that cannot be solidified by cooling at atmospheric pressure (an effect explained by quantum mechanics as its zero point energy is too high to permit freezing) – a pressure of 25 standard atmospheres (2,500 kPa; 370 psi) must be applied at a temperature of 0.95 K (–272.200 °C; –457.960 °F) to convert it to a solid while a pressure of about 115 kbar is required at room temperature. The noble gases up to xenon have multiple stable isotopes. Radon has no stable isotopes; its longest-lived isotope, ²²²Rn, has a half-life of 3.8 days and decays to form helium and polonium, which ultimately decays to lead. Melting and boiling points increase going down the group.

This is a plot of ionization potential versus atomic number. The noble gases, which are labeled, have the largest ionization potential for each period.

The noble gas atoms, like atoms in most groups, increase steadily in atomic radius from one period to the next due to the increasing number of electrons. The size of the atom is related to several properties. For example, the ionization potential decreases with an increasing radius because the valence electrons in the larger noble gases are farther away from the nucleus and are therefore not held as tightly together by the atom. Noble gases have the largest ionization potential among the elements of each period, which reflects the stability of their electron configuration and is related to their relative lack of chemical reactivity. Some of the heavier noble gases, however, have ionization potentials small enough to be comparable to those of other elements and molecules. It was the insight that xenon has an ionization potential similar to that of the oxygen molecule that led Bartlett to attempt oxidizing xenon using platinum hexafluoride, an oxidizing agent known to be strong enough to react with oxygen. Noble gases cannot accept an electron to form stable anions; that is, they have a negative electron affinity.

The macroscopic physical properties of the noble gases are dominated by the weak van der Waals forces between the atoms. The attractive force increases with the size of the atom as a result of the increase in polarizability and the decrease in ionization potential. This results in systematic group trends: as one goes down group 18, the atomic radius, and with it the interatomic forces, increases, resulting in an increasing melting point, boiling point, enthalpy of vaporization, and solubility. The increase in density is due to the increase in atomic mass. The noble gases are nearly ideal gases under standard conditions, but their deviations from the ideal gas law provided important clues for the study of intermolecular interactions. The Lennard-Jones potential, often used to model intermolecular interactions, was deduced in 1924 by John Lennard-Jones from experimental data on argon before the development of quantum mechanics provided the tools for understanding intermolecular forces from first principles. The theoretical analysis of these interactions became tractable because the noble gases are monatomic and the atoms spherical, which means that the interaction between the atoms is independent of direction, or isotropic.

CHEMICAL PROPERTIES

Neon, like all noble gases, has a full valence shell. Noble gases have eight electrons in their outermost shell, except in the case of helium, which has two.

The noble gases are colorless, odorless, tasteless, and nonflammable under standard conditions. They were once labeled group 0 in the periodic table because it was believed they had a valence of zero, meaning their atoms cannot combine with those of other elements to form compounds. However, it was later discovered some do indeed form compounds, causing this label to fall into disuse.

ELECTRON CONFIGURATION

The noble gases have full valence electron shells. Valence electrons are the outermost electrons of an atom and are normally the only electrons that participate in chemical bonding. Atoms with full valence electron shells are extremely stable and therefore do not tend to form chemical bonds and have little tendency to gain or lose electrons. However, heavier noble gases such as radon are held less firmly together by electromagnetic force than lighter noble gases such as helium, making it easier to remove outer electrons from heavy noble gases.

As a result of a full shell, the noble gases can be used in conjunction with the electron configuration notation to form the noble gas notation. To do this, the nearest noble gas that precedes the element in question is written first, and then the electron configuration is continued from that point forward. For example, the electron notation of phosphorus is 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³, while the noble gas notation is [Ne] 3s² 3p³. This more compact notation makes it easier to identify elements, and is shorter than writing out the full notation of atomic orbitals.

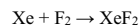
The noble gases cross the boundary between blocks—helium is an s-element whereas the rest of members are p-elements—which is unusual among the IUPAC groups. Most, if not all other IUPAC groups contain elements from one block each.

NOBLE GAS COMPOUND

Structure of XeF₄, one of the first noble gas compounds to be discovered. The noble gases show extremely low chemical reactivity; consequently, only a few hundred noble gas compounds have been formed. Neutral compounds in which helium and neon are involved in chemical bonds have not been formed (although some helium-containing ions exist and there is some theoretical evidence for a few neutral helium-containing ones), while xenon, krypton, and argon have shown only minor reactivity. The reactivity follows the order Ne < He < Ar < Kr < Xe < Rn < Og.

In 1933, Linus Pauling predicted that the heavier noble gases could form compounds with fluorine and oxygen. He predicted the existence of krypton hexafluoride (KrF₆) and xenon hexafluoride (XeF₆), speculated that XeF₈ might exist as an unstable compound, and suggested that xenic acid could form perxenate salts. These predictions were shown to be generally accurate, except that XeF₈ is now thought to be both thermodynamically and kinetically unstable.

Xenon compounds are the most numerous of the noble gas compounds that have been formed. Most of them have the xenon atom in the oxidation state of +2, +4, +6, or +8 bonded to highly electronegative atoms such as fluorine or oxygen, as in xenon difluoride (XeF₂), xenon tetrafluoride (XeF₄), xenon hexafluoride (XeF₆), xenon tetroxide (XeO₄), and sodium perxenate (Na₄XeO₆). Xenon reacts with fluorine to form numerous xenon fluorides according to the following equations:



XENON

Xenon is a chemical element with the symbol Xe and atomic number 54. It is a colorless, dense, odorless noble gas found in Earth's atmosphere in trace amounts. Although generally unreactive, xenon can undergo a few chemical reactions such as the formation of xenon flash lamps and arc lamps, and as a general anesthetic. The first laser design used a xenon dimer molecule (Xe₂) as the lasing medium, and the earliest laser designs used xenon flash lamps as pumps. Xenon is used to search for hypothetical weakly interacting massive particles and as the propellant for ion thrusters in spacecraft.

Naturally occurring xenon consists of seven stable isotopes and two long-lived radioactive isotopes. More than 40 unstable xenon isotopes undergo radioactive decay, and the isotope ratios of xenon are an important tool for studying the early history of the Earth. Radioactive xenon-135 is produced by beta decay from iodine-135 (a product of nuclear fission), and is the most significant.

XENON DIFLUORIDE

Xenon difluoride is a powerful fluorinating agent with the chemical formula XeF₂, and one of the most stable xenon compounds. Like most covalent inorganic fluorides it is moisture-sensitive. It decomposes on contact.

Xenon difluoride is a linear molecule with an Xe–F bond length of 197.73 ± 0.15 pm in the vapor stage, and 200 pm in the solid phase. The packing arrangement in solid XeF₂ shows that the fluorine atoms of neighbouring molecules avoid the equatorial region of

each XeF₂ molecule. This agrees with the prediction of VSEPR theory, which predicts that there are 3 pairs of non-bonding electrons around the equatorial region of the xenon atom.

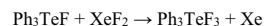
At high pressures, novel, non-molecular forms of xenon difluoride can be obtained. Under a pressure of ~50 GPa, XeF₂ transforms into a semiconductor consisting of XeF₄ units linked in a two-dimensional structure, like graphite. At even higher pressures, above 70 GPa, it becomes metallic, forming a three-dimensional structure containing XeF₈ units. However, a recent theoretical study has cast doubt on these experimental results.

Xenon difluoride is a strong fluorinating and oxidizing agent. With fluoride ion acceptors, it forms XeF⁺

and Xe₂F₃⁺ species which are even more powerful fluorinators.

Among the fluorination reactions that xenon difluoride undergoes are

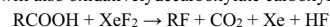
Oxidative fluorination



Reductive fluorination

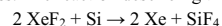


XeF₂ will also oxidatively decarboxylate carboxylic acids to the corresponding fluoroalkanes



Silicon tetrafluoride has been found to act as a catalyst in fluorination by XeF₂.

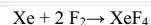
The mechanism of the etch is as follows. First, the XeF₂ adsorbs and dissociates to xenon and fluorine atoms on the surface of silicon. Fluorine is the main etchant in the silicon etching process. The reaction describing the silicon with XeF₂ is



XeF₂ has a relatively high etch rate and does not require ion bombardment or external energy sources in order to etch silicon with light or water vapor but is otherwise stable in storage.

XENON TETRAFLUORIDE

Xenon tetrafluoride is a chemical compound with chemical formula XeF₄. It was the first discovered binary compound of a noble gas. It is produced by the chemical reaction of xenon with fluorine, F₂, according to the chemical equation

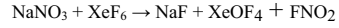


This reaction is exothermic, releasing an energy of 251 kJ/mol.

Xenon tetrafluoride is a colorless crystalline substance. Its structure was determined by both NMR spectroscopy and X-ray crystallography in 1963. The structure is square planar, as has been confirmed by neutron diffraction studies. According to VSEPR theory, in addition to four fluoride ligands, the xenon center has two lone pairs of electrons. These lone pairs are mutually trans.

Xenon oxytetrafluoride

Xenon oxytetrafluoride (XeOF₄) is an inorganic chemical compound. It is a colorless stable liquid with a melting point of -46.2°C that can be synthesized by partial hydrolysis of XeF₆, or the reaction of XeF₆ with silica or NaNO₃



A high-yield synthesis proceeds by the reaction of XeF₆ with POF₃ at -196 °C. As are most xenon oxides, it is extremely reactive and unstable, and hydrolyses in water to give dangerously hazardous and corrosive products, including hydrogen fluoride

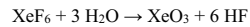
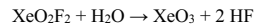
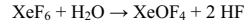
$$2 \text{XeOF}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Xe} + 8 \text{HF} + 3 \text{O}_2$$

In addition, some ozone and fluorine are also formed. This reaction is extremely dangerous, and xenon oxytetrafluoride should therefore be kept away from any trace of water or water vapour under all conditions.

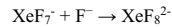
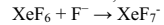
XENON HEXAFLUORIDE

Formula :XeF₆. It is one of the three binary fluorides of xenon, the other two being XeF₂ and XeF₄. All known are exergonic and stable at normal temperatures. XeF₆ is the strongest fluorinating agent of the series. It is a colorless solid that readily sublimates into intensely yellow vapours. Xenon hexafluoride can be prepared by heating of XeF₂ at about 300 °C under 6 MPa (60 atmospheres) of fluorine. With NiF₂ as catalyst, however, this reaction can proceed at 120 °C even in xenon-fluorine molar ratios as low as 1:5.

Xenon hexafluoride hydrolyzes, ultimately affording xenon trioxide



XeF₆ is a Lewis acid, binding one and two fluoride anions:



பரஸ்தி-I

சேறலஊன் குறும்பம் டீஹும் மூலீய சூதாஊத் தனிமஊகன்.

சூடு டீஹிதபணை ஊதாஊகன் :

1. சேறலஊகன் எஊதாஊத எஊன்? சூதன் அஊகன் சேறலஊதன் ஊதா?
2. சேறலஊதன் ஊதாஊ சேரீஊதகன் எஊதாஊத எஊன்?
3. ClF எஊதாஊ துயாஊகீகபடுகஊது.
4. சேரலஊதன் எஊதாஊத எஊன்?
5. சேரலஊதன் எஊதாஊதன் எஊதாஊ துயாஊகீகபடுகஊது.
6. சேறலஊதன் சேரீஊதகன் டீஹிதபணை எஊது.
7. XeOF₄ எஊதாஊ துயாஊகீகபடுகஊது.
8. ஊதாஊத வாயுஊகன் எஊதாஊத எஊன்?
9. சேரலஊதன் சேரீஊதகன் டீஹிதபணை எஊது?
10. XeF₆ எஊதாஊ துயாஊகீகபடுகஊது.

சேரலஊதன் ஊதாஊதன்

1. சேறலஊதன் சேரீஊதகன் AX₃ அஊகன் சேரலஊதன்.
2. IF₇ ஊ துயாஊத, டீஹிதபணை அஊதாஊத ஊதாஊ.
3. சேறலஊதன் சேரீஊதகன் டீஹிதபணை ஊதாஊ.
4. சேரலஊதன் துயாஊத, டீஹிதபணை அஊதாஊத.
5. XeF₄ ஊ துயாஊத, டீஹிதபணை அஊதாஊத.
6. சேரலஊதன் அஊதாஊத அஊதாஊதன் ஊதாஊத வாயுஊத ஊதாஊத.

10 ஊதாஊதன்

1. சேறலஊதன் சேரீஊதகன் AX₃ அஊகன் சேரலஊதன்.
2. சேறலஊதன் சேரீஊதகன் டீஹிதபணை அஊதாஊத ஊதாஊ.
3. சேறலஊதன் சேரீஊதகன் வாயுஊத அஊதாஊத.
4. XeF₆ & XeF₂ ஊ துயாஊத ஊதாஊத டீஹிதபணை ஊதாஊ.

ഘോഷജ്വലനം :-

ഭൂമിശാസ്ത്ര അപഗ്രഥനത്തിൽ VII A ഗ്രൂപ്പിലുള്ള ക്രിപ്റ്റോജന ഘടകങ്ങളുടെ ഭൗതികഗുണങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ഘടകങ്ങളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനും ഘടകങ്ങളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. $-1, +1, +3, +5$ ന് $+7$ ചക്രവർത്തികൾ ഉണ്ടാകുന്നു. $-1, +1, +3, +5$ ന് $+7$ ചക്രവർത്തികൾ ഉണ്ടാകുന്നു. $-1, +1, +3, +5$ ന് $+7$ ചക്രവർത്തികൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം ഘടകങ്ങൾ :-

ഘോഷജ്വലനം ഘടകങ്ങൾ തിരിച്ചറിയുന്നതിനും ഘടകങ്ങളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. $-1, +1, +3, +5$ ന് $+7$ ചക്രവർത്തികൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു :-



ഘോഷജ്വലനം, ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം :-

ഘോഷജ്വലനം -1 ഉണ്ടാകുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു :-



ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. Br_2 ഉപയോഗിച്ച് $(SCN)_2$ തയ്യാറാക്കുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. Br_2 ഉപയോഗിച്ച് $(SCN)_2$ തയ്യാറാക്കുന്നു.

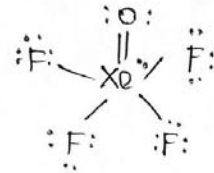
1. ഘോഷജ്വലനം ഘടകങ്ങൾ :-

* ഘോഷജ്വലനം ഘടകങ്ങൾ ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

* ഘോഷജ്വലനം ഘടകങ്ങൾ ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

* ഘോഷജ്വലനം ഘടകങ്ങൾ ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

$XeOF_4$ തയ്യാറാക്കുന്നു :-



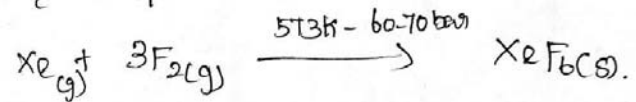
ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

XeF_6 ന് തയ്യാറാക്കുന്നു :-



mark

AX_3 - തയ്യാറാക്കുന്നു :- $Br-F_3$



ഘോഷജ്വലനം തയ്യാറാക്കുന്നു. ClF ന് തയ്യാറാക്കുന്നു.

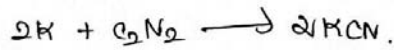
* கிது காற்றில் உள்ள நிறச் சுவாசவாயுடன் சேர்ந்து O_2 டீயூக்ஸ் N_2 உதையவற்றைத் தடுக்கிறது.



* கிது பிணைகொலாவும் நீர்வும் தரையும்.



* கிது கார உலோகங்களைத் தோலடியாக கிணைந்து சயனைடுகளைத் தடுக்கிறது.

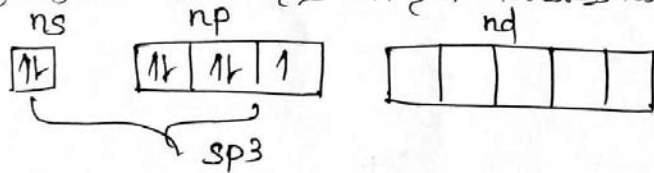


வேலலிடைச் சேர்மான்களின் அமைவு டீயூக்ஸ் பயன்கள்.

(i) AX உணக:

[$BF_3, BCl_3, BBr_3, ICl_3, IBr_3$] கிணை உலோகங்களை

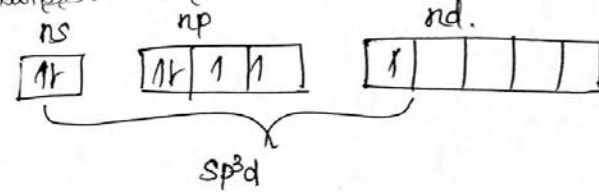
அடிவகுதியை உலோகங்களை உலோகங்களைச் சேர்மத்தின் மைய அணுகுதியை கிணைந்து சேர்மம் அலகீயரான அமைவு



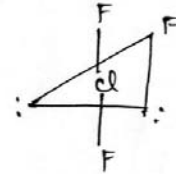
மைய அணுகு sp^3 கிணைவு நிகழவு அமைவு. அணுகுவிடையை கிணை அடிவகுதியாக கிணைக்க வேண்டும். அணுகு கிணை உலோகங்களை அமைவை அடிவகுதியாக.

AX3 உணக :- BF_3, ICl_3

கிணை கொணலான T அடிவகுதியை அகாண்கள், கிணைகளை வேலலிடைச் சேர்மான்களின் மைய அணுகுதியை (A) கிணைந்து சேர்மம் அலகீயரான அமைவு

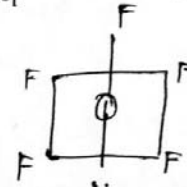
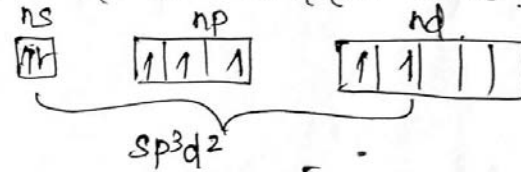


மைய அணுகு sp^2d கிணைவு நிகழவு அமைவு. அணுகுவிடையை கிணை அடிவகுதியாக கிணைக்க வேண்டும். அணுகு கிணை அடிவகுதியைத் தடுக்க வேண்டும். அணுகு கிணை அடிவகுதியைத் தடுக்க வேண்டும். அணுகு கிணை அடிவகுதியைத் தடுக்க வேண்டும்.



AX5 உணக:- கிணை சதுர அடிவகுதியை அகாண்கள்.

கிணைகளை வேலலிடைச் சேர்மான்களின் மைய அணுகுதியை அமைவு

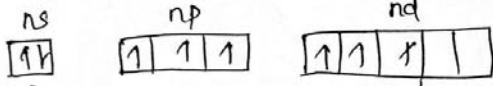


கிணை IF_5 அமைவு அகாண்கள்.

AX₇ உதக:- IF₇

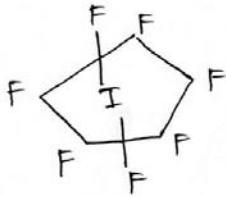
கிணவகை ஐவிகொண க்குலரமடு அழுவம் சகாண்பது.

கிணவகை அகலபபு டுண்புறமறு.



sp³d³

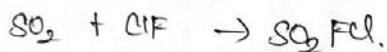
கைய அணு sp³d³ கிணகலபபு டுண்புறமறு.



டயன்கள் :-

* அடியொடும் டுணக க்குணாணு டுர்ம அம்லொணியாஊல கையதது அகீகையகைய மின்னா஡்பகீகீம்லொது அடியொடும் எதர்மீலிவாபல அகீகீகபபகையது.

* க்குணாணு-மலுலொ டுண்புறமறு சபபபும் க்குணியாக.



* எண்பகையகை டுண்புறமறு க்குணபபுகள் அகீகையகைய அடியொடும் எண்பகையகை டுண்புறமறு க்குணபபுகை |Cl| டயன்புறமறு பபகையது.

* UF₆ டுயாபபல ClF₃ டயன்புறமறுபபகையகைய.

* ICl₃ மலுந்தாகப டயன்புறமறுபபகையகைய.

* ClF₃ டுண்புறமறு BrF₃ அகீகையகைய டுண்புறமறுபபகையகைய எதர்மீலிவாபல அகீகையகைய டுண்புறமறுபபகையகைய டயன்புறமறுபபகையகைய பபகையகைய.

ஊலகையகைய சபர்மலகை எண்புறமறு அபபகையகைய.

* க்குணாரிணையும், மலுலாமிணையும் அப அடியொடும் அகீகையகைய எண்பகையகையகைய ஊலகையகைய சபர்மலகைய க்குணபபுகையது.

* ஊலகையகையகைய Fபபபு டுண்புறமறுபபகையகைய க்குண்பொகீகீகீ க்குணபபுகையகைய, |ஊலகையகையகைய| அணு மலுந்தாகப அணுபபுகைய க்குணபபுகையது.

* மலுலாரிணை கீகீகைய அபபகையகைய அபபுகையகைய அகீகையகைய டயன்புறமறுபபகையகைய ஊலகையகையகைய, அது டுண்புறமறு ஊலகையகைய மலுலாரிணை க்குணபபுகையது.

	ns	np	nd	
a)	[↑↓]	[↑↓ ↑↓ ↑]	[] [] []	AX
	[↑↓]	[↑↓ ↑ ↑]	[↑] [] [] []	AX ₃
	[↑↓]	[↑ ↑ ↑]	[↑] [↑] [] []	AX ₅
	[↑↓]	[↑ ↑ ↑]	[↑] [↑] [↑] []	AX ₇

அலோபாசுனைக் காரத்தனிமை:

* வேலையளக்கனில எதிர்தனித்தனிமை அலோபாசுனைக்கு ஏற்படும்போது கண்டுபிடிக்க. என்னவு அலோபாசுனை கண்டுபிடிப்பது எதிர்தனித் தனிமை அளக்கிறது.

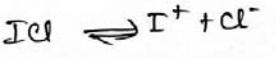
* வேலையளக்கனில அலோபாசுனை ஏற்படும்போது அலோபாசுனைக்கு ஏற்படும்போது அளக்கிறது. கீழ் அலோபாசுனைத் தனிமை தனிமை↑

* அலோபாசுனை $F \rightarrow I$ ஏற்படும்போது அளக்கிறது.

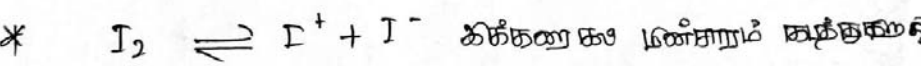
நேர்மணி அலோபாசுனை:

* அலோபாசுனை நேர்மணி அயனியாக ஏற்படும்போது அலோபாசுனை ஏற்படும்போது அலோபாசுனை அளக்கிறது.

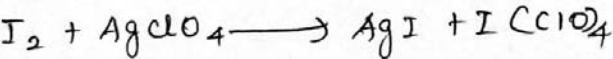
* அலோபாசுனை மோனாக் குணத்தால் அயனியாக அலோபாசுனை நேர்மணி அயனியை தருகிறது.



* கிடைக்கும்போது, மிளிர்ச்சி கண்டுபிடிக்கப்பட அலோபாசுனை அலோபாசுனை கண்டுபிடிக்க மிளிர்ச்சித்தனிமை அலோபாசுனை எதிர்தனித் தனிமை அளக்கிறது.



* எதிர்தனித் (O) CCl_4 அளக்க அலோபாசுனை ஏற்படும்போது கண்டுபிடிக்க அளக்கிறது.



சூப்பாசுனை அலோபாசுனை:

நேர்மணித்தனிமை அலோபாசுனை மிளிர்ச்சித்தனிமை அலோபாசுனை கண்டுபிடிக்க அளக்கிறது. என்னவு அலோபாசுனை கண்டுபிடிக்க அளக்கிறது. எதிர்தனித் தனிமை அளக்கிறது.

சூப்பாசுனை அலோபாசுனை:

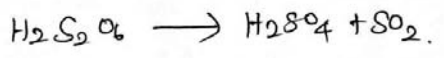


மொனாக் குணத்தால், எதிர்தனித் தனிமை அலோபாசுனை அளக்கிறது. என்னவு அலோபாசுனை கண்டுபிடிக்க அளக்கிறது.



பயன்கள்:

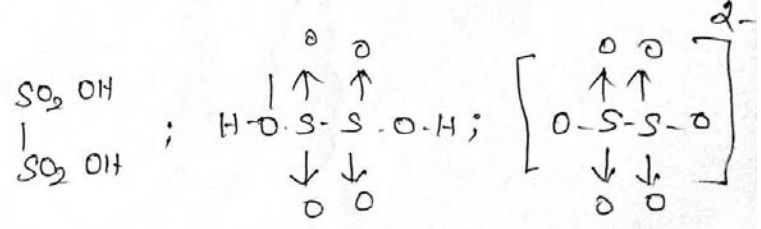
கிடைக்கும்போது மிளிர்ச்சித்தனிமை அளக்கிறது. கிடைக்கும்போது மிளிர்ச்சித்தனிமை அளக்கிறது.



பயன்கள்:

கிடைக்கும்போது மிளிர்ச்சித்தனிமை அளக்கிறது. கிடைக்கும்போது மிளிர்ச்சித்தனிமை அளக்கிறது.

அலோபாசுனை:



ORGANIC CHEMISTRY
UNIT III
AROMATIC HYDROCARBONS

TWO MARKS

1. What is aromaticity?
2. Which is aromatic in character? How?
3. Write any two characteristics of aromaticity.
4. Define Huckel's rule.
5. Ferrocene is aromatic. why?
6. What is electrophile? Give an example
7. Naphthalene is more easily oxidised than benzene. why?
8. State the properties of Naphthalene
9. What happens when naphthalene undergoes reduction?
10. Give the structure of Anthracene

FIVE MARKS

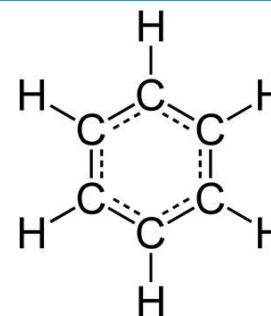
1. Write short notes on Huckel's rule of aromaticity.
2. How can Huckel's rule be used to justify the aromatic nature of benzene, naphthalene and anthracene.
3. Explain with examples: Electrophilic substitution.
4. Write the mechanism of Friedel-Crafts alkylation and acylation.
5. Write briefly about Haworth's synthesis.

TEN MARKS

1. Explain Huckel's rule to predict aromaticity.
2. Explain the mechanism of electrophilic substitution in benzene with an example.
3. Explain why ortho and para substitution reactions are faster than meta substitution reaction.
4. Give an account of the theory of orientation in mono substituted benzene derivatives.

ARENES AND AROMATICITY

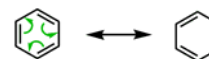
STRUCTURE OF BENZENE



Aromatic Compounds

Benzene – Aromatic Structure and Stability

In the previous post, we talked about the lack of reactivity of benzene toward bromination and the Kekulé structure that was suggested to explain these unique features:

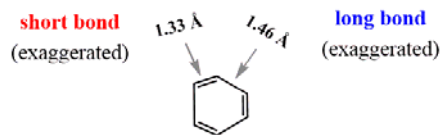


Resonance structures of benzene

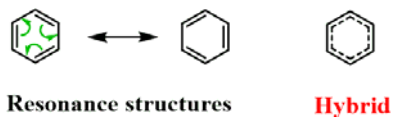
Kekulé structure satisfies the characteristics of benzene except for one and that is the bond lengths in the ring.

Let's elaborate on this. It is now known that all the bonds in benzene are identical – 1.395 Å. However, if benzene existed in two resonance forms with alternating double bonds, we'd have two types of bonds; sp²-sp² single bonds (1.46 Å) and double bonds (1.33 Å).

This would result in a distorted structure:



The perfectly symmetrical structure of benzene, however, indicates that it exists as a resonance hybrid:

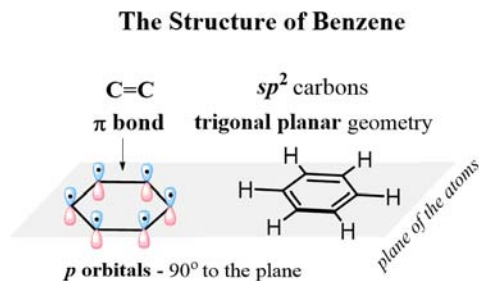


The actual bond length (1.395 Å) is the intermediate between the sp^2 - sp^2 single bonds (1.46 Å) and double bonds (1.33 Å).

The common practice of using only one of the Lewis structures is only to make keeping track of the π electrons easy.

The Structure and Geometry of Benzene

All the carbon atoms in benzene are sp^2 hybridized connected by sp^2 - sp^2 single bonds and each has a p orbital perpendicular to the plane of the atoms. These p orbitals overlap, delocalizing the six electrons and making benzene a fully conjugated system. The geometry of each carbon is trigonal planar:



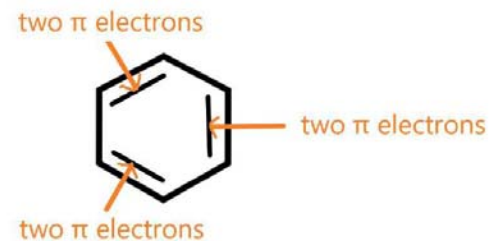
Molecular Orbital Theory of Benzene

The structure and chemical behavior of benzene (as well as of other aromatic compounds) can be explained by either the resonance theory or the molecular orbital theory.

The linear combination of benzene's six 2p orbitals, which are perpendicular to the ring plane, yields three bonding and three antibonding π molecular orbitals.

Hückel's Rule

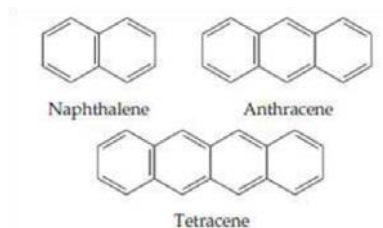
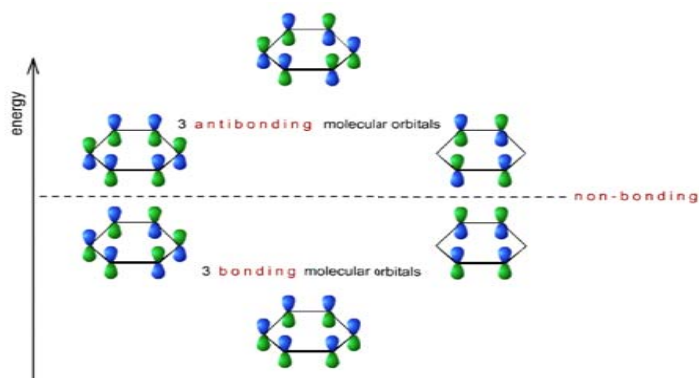
- Once the aromatic criteria is met, Huckel's rule applies.
- If the number of pi electrons is $(4N + 2)$ the compound is aromatic (where N is an integer)
- If the number of pi electrons is $(4N)$ the compound is antiaromatic.



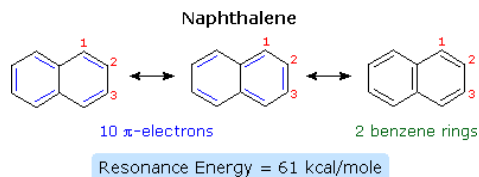
$$\text{Total no. of } \pi \text{ electrons in benzene} = 2+2+2 = 6$$

Benzene satisfies the $4n+2\pi$ electrons condition -
 $4(1)+2 = 6\pi$ electrons.

Thus, Benzene is aromatic.



Compounds in which two or more benzene rings are fused together were described in an earlier section, and they present interesting insights into aromaticity and reactivity. The smallest such hydrocarbon is naphthalene. Naphthalene is stabilized by resonance. Three canonical resonance contributors may be drawn, and are displayed in the following diagram.



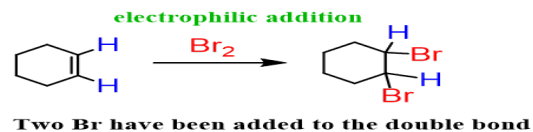
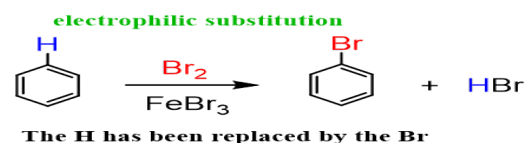
The two structures on the left have one discrete benzene ring each, but may also be viewed as 10- π -electron annulenes having a bridging single bond. The structure on the right has two benzene rings which share a common double bond. From heats of hydrogenation or combustion, the resonance energy of naphthalene is calculated to be 61 kcal/mole, 11 kcal/mole less than that of two benzene rings (2×36). As expected from an average of the three resonance contributors, the carbon-carbon bonds in naphthalene show variation in length, suggesting some localization of the double bonds. The C1–C2 bond is 1.36 Å long, whereas the C2–C3 bond length is 1.42 Å. This contrasts with the structure of benzene, in which all the C–C bonds have a common length, 1.39 Å.

Naphthalene is more reactive than benzene, both in substitution and addition reactions, and these reactions tend to proceed in a manner that maintains one intact benzene ring. The following diagram shows three oxidation and reduction reactions that illustrate this feature. In the last example, catalytic hydrogenation of one ring takes place under milder conditions than those required for complete saturation (the decalin product exists as *cis/trans* isomers). Electrophilic substitution reactions take place more rapidly at C1, although the C2 product is more stable and predominates at equilibrium. Examples of these reactions will be displayed by clicking on the diagram. The kinetically favored C1 orientation reflects a preference for generating a cationic intermediate that maintains one intact benzene ring. By clicking on the diagram a second time, the two naphthenonium intermediates created by attack at C1 and C2 will be displayed.

AROMATIC ELECTROPHILIC SUBSTITUTION

Benzene has 3 π bonds and as expected shows some similarities to alkenes in being reactive towards electrophilic species. However, there are two key differences between their reactions with electrophiles.

First, benzene is very stable and thus less reactive. Second, unlike the alkenes, it undergoes an electrophilic substitution and not an electrophilic addition reaction:



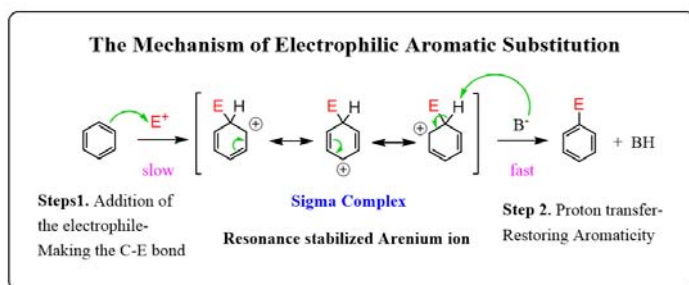
The first difference of benzene being less reactive brings the need for using a Lewis acid FeBr₃ which turns the Br₂ into a stronger electrophile and makes the reaction possible. We will see how that works next.

The second difference is that the Br in the electrophilic aromatic substitution reaction replaces the hydrogen while both hydrogens are still there when they are on the alkene. And in fact, this is still related to the stability of the aromatic ring. Even though the reaction goes through an intermediate where the aromaticity is broken, it still ends up restored because that brings a lot of stability and energetically is very favorable.

The Mechanism of Electrophilic Aromatic Substitution

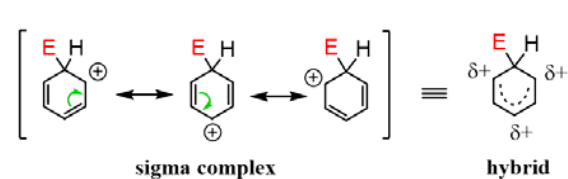
Regardless of what electrophile is used, the electrophilic aromatic substitution mechanism can be divided into two main steps.

In step 1 the π electrons of benzene attack the electrophile which takes two electrons of the six-electron aromatic system. This forms a σ bond between one carbon atom of the benzene ring and the electrophile. Because of the new sigma bond formed, this intermediate is called a sigma complex.



Notice that this breaks the highly stable aromatic system since in the intermediate arenium ion, the carbon connected to the electrophile becomes sp³ hybridized and, therefore, cannot be part of the conjugated π bond system. This, energetically unfavorable process of interrupting aromaticity, is the slow-rate determining step of the reaction.

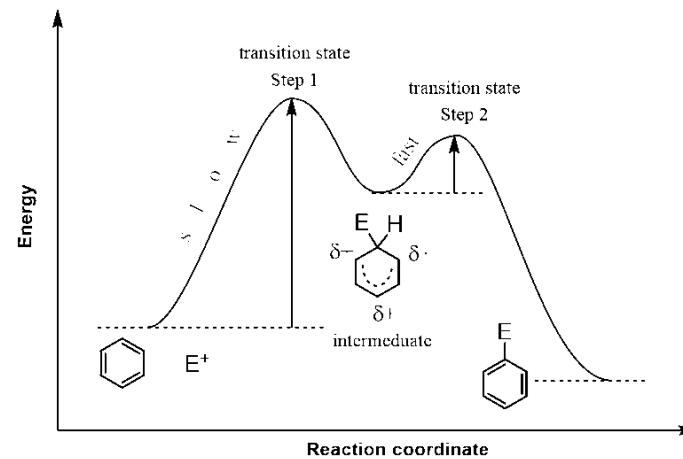
On the other hand, the arenium ion is not the worst carbocation you will ever see. It is secondary, there are two conjugated double bonds, which in turn are conjugated with the empty p orbital of the positively charged carbon. It has three resonance forms, where the positive charge appears on three carbons and the resonance hybrid can be shown with these carbons having a partial positive charge:



In the second step, the hydrogen on the sp³-hybridized carbon is removed by a counterion/conjugate base restoring the aromaticity to the ring:

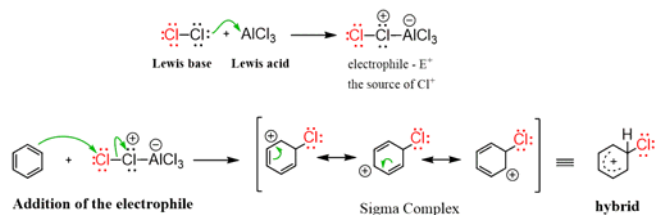


The deprotonation is the driving force of the reaction making it energetically possible to proceed. The activation energy of this step is a lot smaller and the reaction occurs very fast:



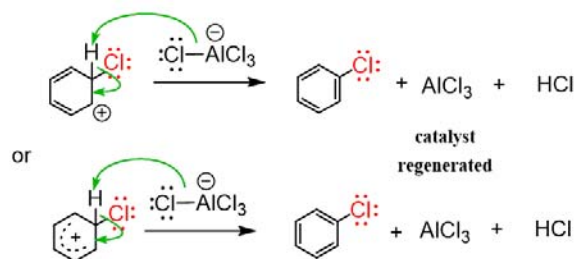
Halogenation of Benzene

Benzene only reacts with bromine and chlorine in the presence of Lewis acids as they coordinate to the halogens and generate strong electrophilic species. The Lewis acids are usually aluminum chloride (AlCl₃) or iron chloride (FeCl₃) used for the chlorination, and iron bromide (FeBr₃) for the bromination of the aromatic ring:

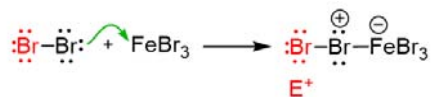


Once the electrophile is formed, it follows the same general mechanism as we have discussed earlier. First, the addition of the electrophile, forming the sigma complex which is then deprotonated by -AlCl₄.

Loss of a proton - restoring the aromaticity



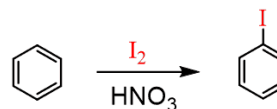
In the same way, FeBr₃ is used as the Lewis acid activator for generating the source of Br⁺. The rest of the mechanism is identical to what we saw for the chlorination of benzene.



Sometimes, Fe may be shown instead of FeBr₃, but don't worry, it is the same thing as Fe as it reacts with Br₂ to form the catalyst FeBr₃ in situ (in the reaction mixture).

Iodination of Benzene

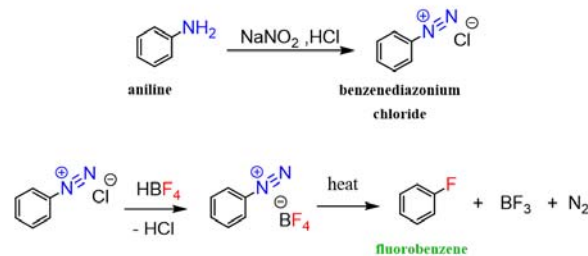
Iodine is unreactive under identical conditions and the iodination of benzene is achieved in the presence of an oxidizing agent such as nitric acid or a mixture of hydrogen peroxide and sulfuric acid. They oxidize the I₂ to I⁺ and after this, it follows the standard mechanism of the electrophilic aromatic substitution.



Fluorination of Benzene

Fluorination of benzene, on the other hand, is a violent reaction and cannot be achieved directly. Plus, handling F₂ is not really what you want to do unless you absolutely have to, and are trained to do so.

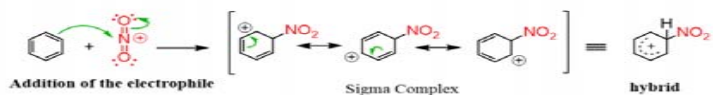
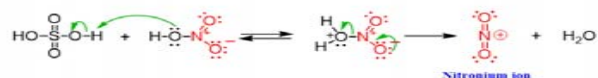
Instead, it is done by converting benzene into an arenediazonium salt which is then replaced by fluorine by reacting it with fluoroboric acid (HBF₄). This is the Schiemann reaction



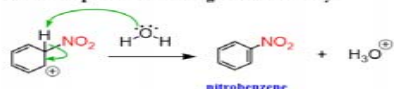
Nitration of Benzene

The electrophile in the nitration of benzene is the +NO₂ (the nitronium ion), which is formed by protonation of HNO₃ by H₂SO₄ (yep, sulfuric acid is powerful). The rest is according to the general mechanism of electrophilic aromatic substitution:

The stronger sulfuric acid protonates the nitric acid to form $^+NO_2$ electrophile



Loss of a proton - restoring the aromaticity

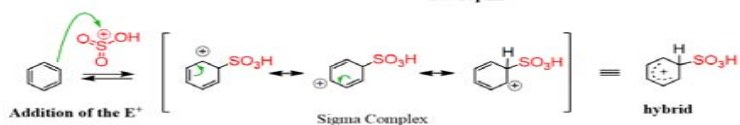
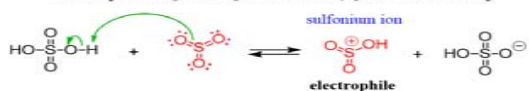


The nitration of benzene is an important reaction since nitrobenzene is an essential precursor for the synthesis of aniline which is used in many other reactions, including the one we have just seen for the synthesis of fluorobenzene.

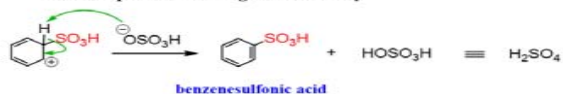
Sulfonation of Benzene

Benzene can be converted into benzenesulfonic by reacting it with fuming sulfuric acid which is prepared by adding sulfur trioxide (SO_3). The electrophile in this reaction is the sulfonium ion ($^+SO_3H$) that forms when concentrated sulfuric acid reacts with SO_3 .

The $^+SO_3H$ strong electrophile is formed by protonation of SO_3

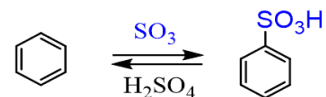


Loss of a proton - restoring the aromaticity



One interesting feature and advantage of the sulfonation is that it is a reversible reaction:

Sulfonation is a reversible reaction



Depending on your needs, you may shift the equilibrium to either side. If you need a sulfonation of the aromatic ring, then use a concentrated solution of H_2SO_4 .

If you need to remove the sulfonate group (and you may wonder, why you'd do that) then a dilute solution of H_2SO_4 should be used. This selective placing of the SO_3 group on the aromatic ring is used as a protecting group, to temporarily block its position from other electrophiles, or as a directing group which we will discuss in the following posts

ORTHO PARA RATIO

A molecule of dihydrogen contains two atoms, in which the nuclei of both the atoms are spinning. Depending upon the direction of the spin of the nuclei, the hydrogens are of two types:

Ortho hydrogen molecules are those in which the spins of both the nuclei are in the same direction. Molecules of hydrogen in which the spins of both the nuclei are in the opposite direction are called para hydrogen.

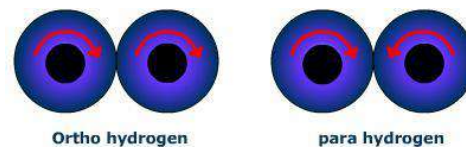


Figure 1: Ortho and para hydrogen

Ordinary dihydrogen is an equilibrium mixture of ortho and para hydrogen.

ortho hydrogen \longleftrightarrow para hydrogen ortho hydrogen \longleftrightarrow para hydrogen

The amount of ortho and para hydrogen varies with temperature as:

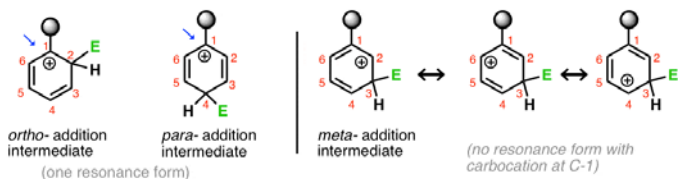
- At $0^\circ K$, hydrogen contains mainly para hydrogen which is more stable.
- At the temperature of liquefaction of air, the ratio of ortho and para hydrogen is 1 : 1.
- At the room temperature, the ratio of ortho to para hydrogen is 3 : 1.

- Even at very high temperatures, the ratio of ortho to para hydrogen can never be more than 3 : 1.

Thus, it has been possible to get pure para hydrogen by cooling ordinary hydrogen gas to a very low temperature (close to 20 K) but it is never possible to get a sample of hydrogen containing more than 75% of ortho hydrogen.

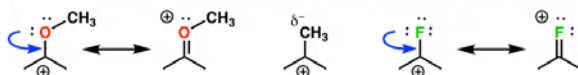
Understanding ortho-, para- and meta-directors: Quick Summary

Intermediates from *ortho*- and *para*-addition each have a resonance form with a carbocation adjacent to the substituent (at C-1)

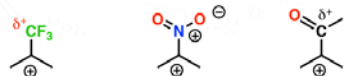


In *meta*-addition, the intermediate lacks an important resonance form with a carbocation at C-1.

Therefore if the substituent stabilizes adjacent carbocations, either through pi-donation or inductive effects, it will be an *ortho*-, *para*-, director:

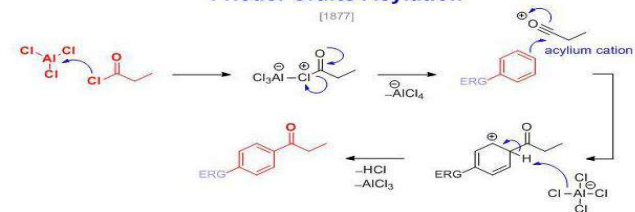


If the substituent *destabilizes* adjacent carbocations, it will be an *ortho*-, *para*-avoider (another way of saying *meta*-director)

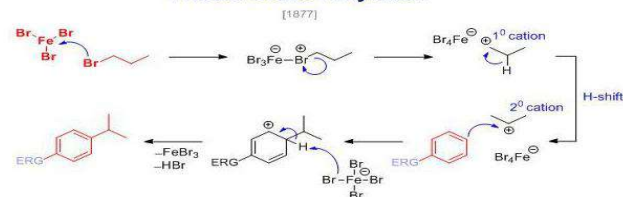


FRIEDEL CRAFTS ALKYLATION AND ACYLATION

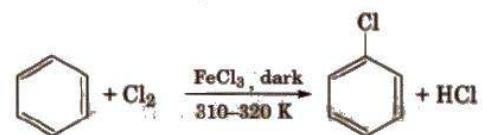
Friedel-Crafts Acylation



Friedel-Crafts Alkylation

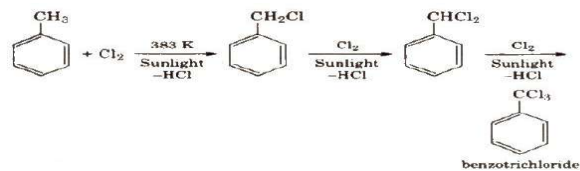


1. By Halogenation of Aromatic Hydrocarbons



It is an electrophilic substitution reaction.

2. By Side Chain Halogenation



பிரதி-III
அலோமட்டிக் கைரலீரோகார்பன்கள்

பிராணீ மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. அலோமட்டிக் தனிமை எந்தால் என்ன?
2. அலோமட்டிக் உள்ள மணிகள் எவை? எத்தனை?
3. அலோமட்டிக் தனிமைகளை மணிகள் தருக?
4. ஊர்க்கலன் அதிகை வரையறு.
5. மெலாசின் ஒரு அலோமட்டிக் வினாக்கிக?
6. எலக்டிரான் கவர் காரணிகள் எந்தால் என்ன?
7. மென்சீலினில் மட நாடிதலின் ஏன் ஊராறாக அக்கலிஜுலேட்டம் சிபைகூட?
8. நாடிதலின் மணிகளை எடுத்துக.
9. நாடிதலின் மூலக்கலிதையை எடுத்துக?
10. அலக்டீரீசின் மடவ அமைப்பை எடுத்துக?

ஊந்து மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. அலோமட்டிக் தனிமைகளை ஊர்க்கல ஊகியை தருக
2. மென்சீன், நாடிதலின், அலக்டீரீசின் அலோமட்டிக் தனிமையை வினாக்கிக
3. எலக்டிரான் கவர் பதிலீடு விதையை எடுத்துகாட்டுடன் வினாக்கிக
4. மென்சீன் - கிராமட்டின் அமைக்கல மூலம் அதை ஊட்டம் எடுத்துக
5. ஊராறாத் தொகுப்பு முறையை எடுத்துக

மந்து மதிப்பெண் வினாக்கள்

1. அலோமட்டிக் தனிமையை கண்டறியும் ஊர்க்கல விதையை வினாக்கிக.
2. மென்சீலினில் எலக்டிரான் கவர் பதிலீடு விதையை வினாக்கிக.
3. மென்சீன் பதிலீடு விதையை அட அலக்டீரீசை மூலம் பாரா மதிலீடு விதையை வினாக்கிக மடக்கூட ஏன்?
4. மென்சீலின் மூலம் பதிலீடு விதையை மறுக்கிகள் உள்ள அலக்டீரீசை மடுத்துறை தொகுக்கையை வினாக்கிக?

அலோமட்டிக் தனிமை :-

ஒரு ஊர்மம் தடையையான உடைய அமைப்பையும் (4n+2)π எலக்டிரான்களையும் π எலக்டிரான்களின் உள்ளடக்கியவைகள் காரணமாக அடக்கத்தக்கமான நிறமலக் தனிமையும், அதிர் மயாத வெதிவிதையையும் தொண்டிதருகிறது அது அலோமட்டிக் ஊர்மம் வகை.

அலோமட்டிக் உள்ள மணிகள்

அமை தடையையான உடைய அமைப்புக் தொண்டிதருகும். அமை (4n+2)π எலக்டிரான்களை தொண்டிதருகும் தினைக் தனிமையை மட்டிதருகும்.

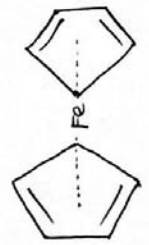
அலோமட்டிக் தனிமைக்கான மணிகள் :-

அதிர்மயாத வெதிப்பணிகள் மட்டிதருகும். π எலக்டிரான்கள் உள்ளடக்கிய தனிமையினால் அடக்கத்தக்கமான நிறமலக் தனிமை மட்டிதருகும். அமை (4n+2)π எலக்டிரான்களை தொண்டிதருகும்.

ஊர்க்கலன் விதி :-

ஒரு அமைப்பு (4n+2)π எலக்டிரான்களைக் தொண்டிதருகும் அனால் அது அலோமட்டிக் (n = 0, 1, 2...)

மெலாசின் :-



மெலாசின் (4n+2)π எலக்டிரான் அமைப்புக் தொண்டிதருகிறது. திவிவமைப்பில் 10 π எலக்டிரான்கள் உள்ளன. (n = 2) திற அமைப்பு அமைப்புகளைக் தொண்டிதருகிறது.

எலக்டிரான் கவர் காரணிகள் :-

எலக்டிரான் கவர் காரணிகள் என்பன எலக்டிரான்களை இணைப்பில் கொண்டுள்ளன. எனவே, அவை எலக்டிரான் கவர் ஊர்தர குழுவாகக் கொண்டிருக்கும். எனவே, அவை எலக்டிரான் கவர் ஊர்தர குழுவாகக் கொண்டிருக்கும். எனவே, அவை எலக்டிரான் கவர் ஊர்தர குழுவாகக் கொண்டிருக்கும்.



நாப்தலீன் அல்கைலேஷன் :-

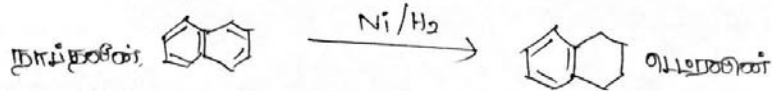
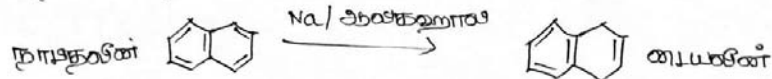
வெள்ளிப் பரிசுப்பகுதியை உருவாக்க எளிதானது நாப்தலீன் ஈற்று வானைப் பரிசுப்பகுதியை. கிளைடுபால அல்கைலேஷன் மூலம் வெள்ளிப்பகுதி எளிதான பரிசுப்பகுதி. திது என்னால் நாப்தலீன் வெள்ளிப்பகுதி இணைப்பான அல்கைலேஷன் தன்மை கொண்டது. ஈற்று மூலம் வெள்ளிப்பகுதி கருணான நினைவுகளைத் தன்மை பெற்றுள்ளது.

நாப்தலீன் பண்புகள் :-

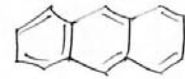
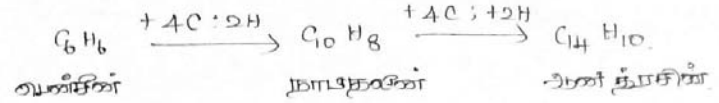
நாப்தலீன் நிலமற்ற தகடுகளாக உருவாகின்றன. உருகுநிலை 80°C , கொதிநிலை 218°C அடிப்படையில், நிரல கரைந்து திரவம். ஈடு கரைபொருளில் அடிப்படையில் கரைந்து.

நாப்தலீன் ஒருங்கம் :-

வெள்ளிப்பகுதி எளிதான நாப்தலீன் ஒருங்கமைப்புக்கு சோடியம் ஈற்று மூலம் அல்கைலேஷன் கொண்டிருப்பதும் அது பெரும்பாலான நாப்தலீன் தருகிறது.



அல்கைலேஷன் அடிப்படையில் :-



அல்கைலேஷன்

அல்கைலேஷன் தன்மைகளை அளக்க உதவி :-

ஒரு அமைப்பு $(4n+2)\pi$ எலக்டிரான்களைக் கொண்டிருக்கும் அது அல்கைலேஷன் தன்மை அகலம். ($n = 0, 1, 2, \dots$)

எள்கம் :- MO கணக்கீடுகள் மூலம் அல்கைலேஷன் தன்மையை உயர்ந்த உள்நடவீகத்தை அடிப்படையில் அல்கைலேஷன் காரணமாக முடிய உருவம் நினைவுகளை மூலம் கவனிக்கி $(4n+2)\pi$ எலக்டிரான்கள் கிடைப்பதன் அளக்கல் தொடர்புபடுத்தினால் கிடைக்க n என்பது $4n+2$ எனும்

வெள்ளி :

(i)



திது வண்ண அமைப்பைக் கொண்டிருக்கிறது திது $(4n+2)\pi$ அமைப்பு கொண்டிருக்கிறது. கிடைக்க $n=1 \Rightarrow$

$$(4(1)+2)\pi = 4+2 = 6\pi$$

(ii)



திது நாப்தலீன் கிடைக்கவல்ல அமைப்பு

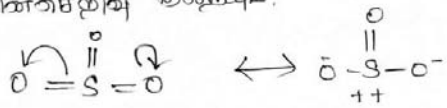
சல்போனேற்றம் :-

பென்சீன் மற்றும் தணைய அலோலெப்டிக் சேர்மங்கள் கடினமாக அமிலம் தொண்டா ஆலையம் தொண்டா சல்போனேற்றம் செயல்படக்கூடிய அலோலெப்டிக் சேர்மங்களைச் சல்போனேற்ற முடிந்ததாக ஒன்றுக் தொண்டாபிபட்ட திணை உட்கூற்ற மீனிவகியது

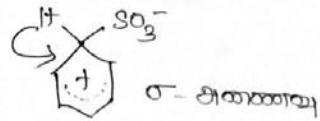
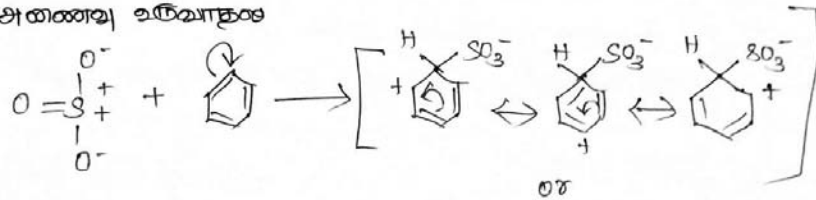
(i) எலக்ட்ரான் கவர் காணி உருவாதல் :-



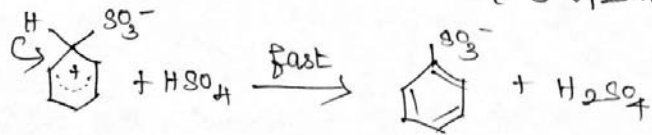
கிழிபடியில் எலக்ட்ரான் கவர் காணியாகிய SO_3 உருவாகிறது கிழிபடியில் உருவான SO_3 டி தொங்கும் திணைமாதம். திணைமாதங்கி திர் தொங்கும்பொது எழுகலை கிது மூலம் தொங்குதா SO_3 மகிந்தகலிவு திணையும்.



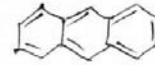
(ii) σ^- அணைவு உருவாதல்



(iii) சல்போனிக் - அமில σ^- அணைவிலிருந்து மூலமாதம் மாற்றம்



(iii) ஆற்றங்கள் :-



கிது திணைவு உருவைய அமைபதமக் தொண்டாத்தக்தக்து கிது $n=3 \Rightarrow (4n+2)\pi \Rightarrow [4(3)+2]\pi = 14\pi$ எலக்ட்ரான்களை தொண்டாத்தக்தக்து

உட்கூறிய அணைத்து சேர்மங்களை அலோலெப்டிக் தொண்டாத்தக்து அணைத்து மணிகளையும் தொண்டாத்தக்தக்து.

எலக்ட்ரான் கவர் பதிவிட்டு திணை :-

(i) தொண்டா ஆற்றம் (ii) சல்போனேற்றம் (iii) மீனிக் திணைவு அமைபதமம்.

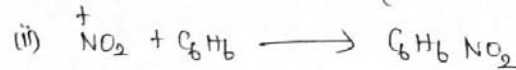
தொண்டா ஆற்றம் :-

தொண்டா ஆற்றக் கலையை எண்பிபட்டம் அபர் தொண்டிக் அமிலம் மற்றும் அபர் சல்பியூரிக் அமிலம் உருவாகின்றித் கலையையை தொண்டா பென்சீனை தொண்டா ஆற்றம் அமைத்து தொண்டா பென்சீன் தருகிறது.

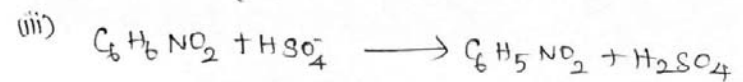
திணைவகி :-



தொண்டாணியம் அயனை உருவாதல்



σ^- அணைவு உருவாதல்



மூலமாதனை கிதுத்தல்

• பிரிவு - கிராபிளன் அலகை டீல்டாமல் அதை உருளம்.

ஆபா அமிலம் வுன்றை அணைகவக மாற்றியாக பயன்படுத்தி அலகைகல குளோரைடு (RCl) கதாணர், உணர்சுன் உணையதீதே வுந் அலகைகல குதாநுதிபய (CR) புததீதும் அணையாகும்.

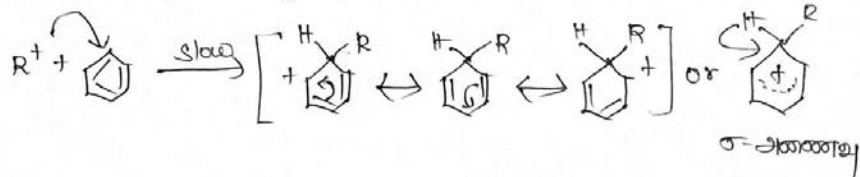
கிதூங்கான உபுககமான அணைகவகளாற்றி தீதூறல அபுமிதியம் குளோரைடு அகும்.

(i) எலகீபான கவர் கரணி உருவாகல.

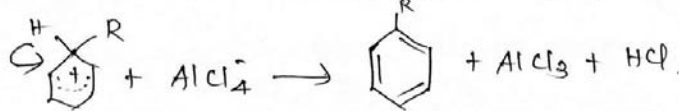


அலகைகல உதாலயகடுகன், CH, எலகீபர், வுமி:பீசர், அலகைகல டீல்டாமல் கீடபாண்கள் திணை அலகைகல உருள கரணிகளாகும்.

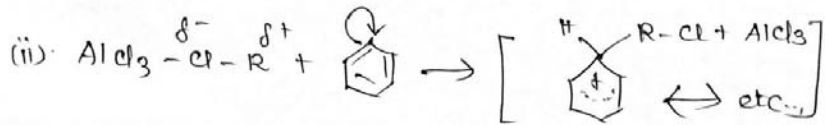
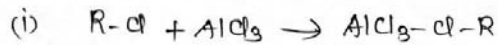
(ii) σ- அணைய உருவாகல.



(iii) புரோடபாண் மாற்றியாக கிதூவகுதியாய் கடுகல.

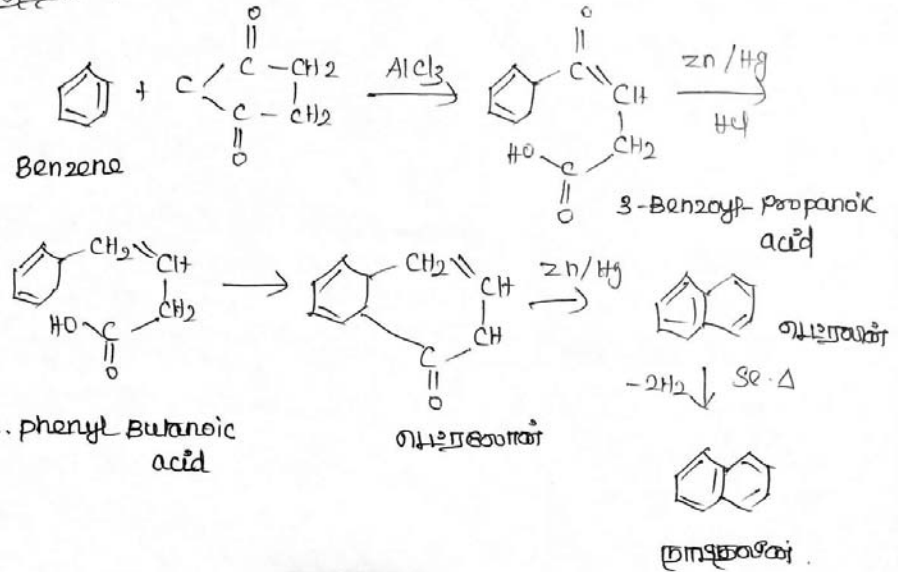


மாற்றி அணையகு குறை:



உதாவதீ குதாநுதி குறை:-

சுக்கினிக் திரிஸயப பயன்படுத்தி பிரிவு-கிராபு அகல உருளம் குறை:



பென்சினிக் எலகீபரான கவர்புதிபு அணையகர்:-

(i) துநலகுரா உருளம் (ii) கடுபாண்குறும் (iii) அணையகுறும்.

புதாநுவான உபுககுறைகள்:- குன்றி படுகன்

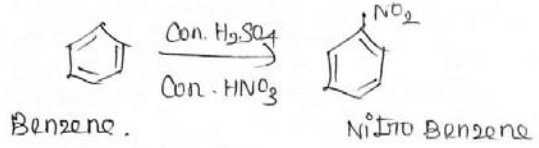
(i) எலகீபான கவர் கரணி உருவாகல.

(ii) காட்பாணியம் அபணி உருவாகல டீல்டாமல்

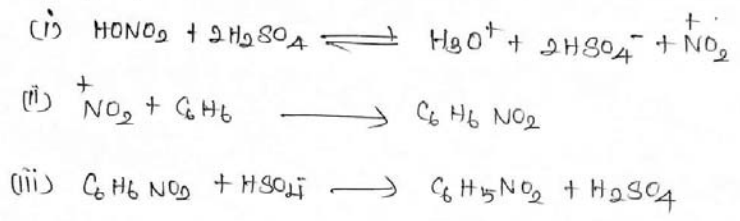
(iii) புரோடபாண் மாற்றம் திகழ்ந்து கிதூவகுதியாக கிணயுதீதல.

തന്മാലൂറാ ഉല്പന്നം:

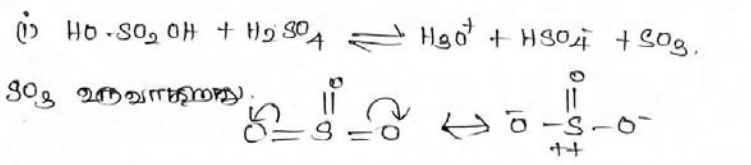
തന്മാലൂറാ ഉല്പന്നം കലക്കുന്ന സമയത്ത് അല്പം അമ്ലം ചേർത്ത് അല്പം Conc. H2SO4 ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ കലക്കുന്നതിൽ തടയാത്ത തന്മാലൂറാ ഉല്പന്നം ലഭിക്കുന്നു.



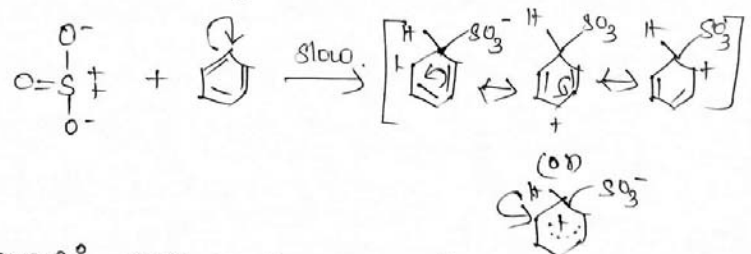
മുഖ്യ ഘട്ടങ്ങൾ:



സംഭവങ്ങൾ:



(ii) σ -അറ്റാക്ക് - ഉറപ്പാക്കൽ:



(iii) സംഭവങ്ങൾ - അല്പ σ -അറ്റാക്കിനെപ്പറ്റി മറ്റൊന്നും പറയാതെ:



ഔദ്യോഗിക പരീക്ഷണ വിധി:

ഗ്ലൂട്ടാരിക് അമ്ലം p അമ്ലപരിഷ്കരണം തൊഴുതുക. O/P വിധി o/p അമ്ലം അംഗം നൽകുന്ന സിസ്റ്റത്തിൽ, അമ്ലങ്ങളിലെ തിരിച്ചറിയലും തിരിച്ചറിയലും ഉറപ്പാക്കുക. ഉറപ്പാക്കൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ.

Me (1.57) > Et (0.98) > Me2CH (0.48) > Me3C (0.22)

വിവിധ സാഹചര്യങ്ങളിൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ.

Me (1.86) > Et (1.8) > Me2CH (1.12) > Me3C (0).

വിവിധ സാഹചര്യങ്ങളിൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ o/p വിധി o/p അമ്ലം ഉറപ്പാക്കൽ.

0- கிழந்தல் செயல்தரம் மொரீசிய ஊழலாய்ச்சர் தலலா சிங்கீதோ
 பதிலிற் றொகுகிக்கும் எலகீபரான கவர் திரந்திந்தலெவடெ வேதி
 திவையிடுகள் திரங்ககலகம், அந்தநகைய டொர்யுகொரிற் 0 பதிலிற்,
 கியலபுக்கி புலம்பான சிவாணில ககலலாக திரங்கலாம், அலாவது 0/P,
 ஹிகிதம் 2/1 ஹகீ ககலலாக திரங்கீதல் சிவியோலல ($C_6H_5COCH_3$)
 சிவியலல லுலபுலலா றொகார்த (HNO_3-AC_2O) லுலபுலலா லுலபுலலா
 அலயிலும்பலாது 0 = 71 % லுலபுலலா P = 28 % (0/P = 2.5) கிவியலலலலல

0பல்கீகரினீ லுலபுலலா பதிலிற் றிணணர் ஹொ அல்குலபுலலாதுக?

காணீல ஹிணலல, லீசொலலகீ ஹிணலல, எலகீபராலலகீ ஹிணலல
 டொகார்த றிணலல ஹார்த ஹிணலலலலலல றிலலலலலலலல அலலலல
 குலல ஹிணலல றிலலலலலலலல 0பல்கீகரினீ ஹிணலலலலலல கிளலலலலல
 அலலலல எலகீபரான அலலலலல அலலலலலலலலலலலல, கிழந்தநகைய
 றொகுகிதலலலல றொகார்த டொர்யுகொரினீ எலகீபரான கவர்
 பதிலிற் றலல, பதிலிற் சிவியலலலல 0பல்கீகரினீ றுலல பதிலிற்
 ஹிணலலலல ஹிணலலலல ஹகீ ககலலலல திரங்கீதல், கிழந்தநகைய
 றொகுகிதலலல, ஹிணலலலலலல றுலலலலலல எலகீபரான கவர் றொகுகீதலல,
 தலலலல சிங்கீதோ, றுலலலலலலலலலல சிங்கீதலலலலலலலல, றுலலலல
 0பல்கீகரினீ ஹிணலலலலலல லுலலலலலலல ஹொ றொகுகிதலல எலகீபரான
 றுலலலலலல றொகுகிதலலலலலல சிவியலலலல ஹிணலலலலலலலல கிளலலலலல
 றீகீகம் அலலலல, கிழந்தநகைய றொகுகிதலல ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலல

லெலல சிங்கீதோ லுலபுலலா றுலலலலலல ஹிணலலலலலல,
 லலலல பதிலிற் றிணலலலலலல ஹிணலலலலலல றிலலலலலலலல ஹிணலலலலலல
 கான்கிலலலல, கிவியலலலல ஹிணலலலலலல ஹிணலலலலலல றொகுகிதலல 0

லுலபுலலா P கிவியலலலலலல எலகீபரான றெலலலலலல ஹிணலலலலலலலல
 கிவியலலலல லுலபுலலா ஹிணலலலலலலலல லலலல று கிவியலலலலலலலல
 றெலலலலலல ஹிணலலலலலலலலலல, கிவியலலலலலல லுலபுலலா ஹிணலலலலலலலல
 பதிலிற் சிவியலலலலலல லுலபுலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல,
 சிவியலலலலலல றுலலலலலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல
 கிவியலலலலலல 0 லுலபுலலா P பதிலிற் றிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல
 ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல

கிவியலலலலலல, லுலபுலலலலலல லுலபுலலலலலல பதிலிற் றெலலலலலலலலலலலல
 றொகுகிதலலலலலலலலலலலல கவர் அலலலலலலலலலல பதிலிற் றிணலலலலலலலல
 ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல ஹிணலலலலலலலல
 கான்கிலலலல

UNIT V
PHYSICAL CHEMISTRY
IDEAL LIQUID MIXTURES

TWO MARKS

1. What are ideal and non ideal binary liquid mixtures?
2. State Raoult's law
3. What type of deviation from Raoult's law are shown by non ideal solutions?
4. Define Henry's law
5. What is meant by activity and fugacity?
6. Write the Duhem-Margules equation?
7. What are the applications of Gibbs-Duhem equation?
8. Mention one of the applications of Nernst distribution law.
9. State Knoplov law.
10. What is the partition coefficient of a mixture?

FIVE MARKS

1. Derive the relationship between relative lowering of vapour pressure and mole fraction of the solute.
2. Write a system which exhibits negative deviation from Raoult's law.
3. Write a short note on effect of impurities on CST.
4. Write the limitations and conditions of Nernst distribution law.
5. Write briefly about Distribution coefficient.

TEN MARKS

1. Derive and explain the Duhem-Margules equation and its applications.
2. Explain any one of the non ideal systems-azeotropes.
3. Discuss about phenol-water system.
4. Derive the thermodynamic equation of Nernst distribution law.

IDEAL MIXTURES

An ideal mixture is one which obeys Raoult's Law, but I want to look at the characteristics of an ideal mixture before actually stating Raoult's Law

Examples of ideal mixtures

There is actually no such thing as an ideal mixture! However, some liquid mixtures get fairly close to being ideal. These are mixtures of two very closely similar substances.

Example

hexane and heptane

benzene and methylbenzene

propan-1-ol and propan-2-ol

RAOULT'S LAW states that a solvent's partial vapour pressure in a solution (or mixture) is equal or identical to the vapour pressure of the pure solvent multiplied by its mole fraction in the solution. Mathematically, Raoult's law equation is written as; $P_{\text{solution}} = X_{\text{solvent}} P_0^{\text{solvent}}$

The solutions which obey Raoult's law at all compositions of solute in solvent at all temperature are called ideal solutions.

Raoult's Law only works for ideal mixtures.

In equation form, for a mixture of liquids A and B, this reads:

In this equation, P_A and P_B are the partial vapour pressures of the components A and B. In any mixture of gases, each gas exerts its own pressure. This is called its partial pressure and is independent of the other gases present. Even if you took all the other gases away, the remaining gas would still be exerting its own partial pressure.

The total vapour pressure of the mixture is equal to the sum of the individual partial pressures.

The P_0 values are the vapour pressures of A and B if they were on their own as pure liquids.

x_A and x_B are the mole fractions of A and B. That is exactly what it says it is - the fraction of the total number of moles present which is A or B.

You calculate mole fraction using, for example:

Henry's law is a gas law which states that the amount of gas that is dissolved in a liquid is directly proportional to the partial pressure of that gas above the liquid when the temperature is kept constant. The constant of proportionality for this relationship is called Henry's law constant (usually denoted by ' k_H '). The mathematical formula of Henry's law is given by:

$$P \propto C \text{ (or) } P = kH.C$$

Where,

'P' denotes the partial pressure of the gas in the atmosphere above the liquid.

'C' denotes the concentration of the dissolved gas.

'kH' is the Henry's law constant of the gas.

i) Positive Deviation from Raoult's Law

Positive Deviation from Raoult's Law occurs when the vapour pressure of the component is greater than what is expected in Raoult's Law. For Example, consider two components A and B to form non-ideal solutions. Let the vapour pressure, pure vapour pressure and mole fraction of component A be P_A , P_{A0} and x_A respectively and that of component B be P_B , P_{B0} and x_B respectively. These liquids will show positive deviation when Raoult's Law when:

$P_A > P_{A0} x_A$ and $P_B > P_{B0} x_B$, as the total vapour pressure ($P_{A0} x_A + P_{B0} x_B$) is greater than what it should be according to Raoult's Law.

The solute-solvent forces of attraction is weaker than solute-solute and solvent-solvent interaction that is, $A - B < A - A$ or $B - B$

The enthalpy of mixing is positive that is, $\Delta_{mix} H > 0$ because the heat absorbed to form new molecular interaction is less than the heat released on breaking of original molecular interaction

The volume of mixing is positive that is, $\Delta_{mix} V > 0$ as the volume expands on the dissolution of components A and B

Examples of Positive Deviation

Following are examples of solutions showing positive deviation from Raoult's Law:

Acetone and Carbon disulphide

Acetone and Benzene

Carbon Tetrachloride and Toluene or Chloroform

Methyl Alcohol and Water

Acetone and Ethanol

Ethanol and Water

Negative Deviation from Raoult's Law

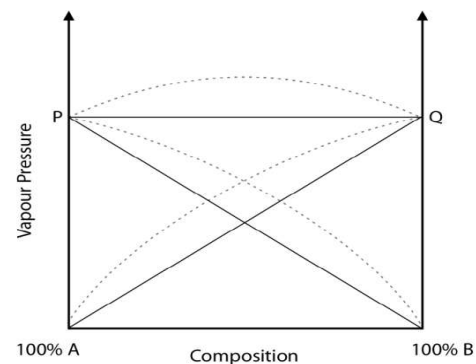
Negative Deviation occurs when the total vapour pressure is less than what it should be according to Raoult's Law. Considering the same A and B components to form a non-ideal solution, it will show negative deviation from Raoult's Law only when:

$P_A < P_{A0} x_A$ and $P_B < P_{B0} x_B$ as the total vapour pressure ($P_{A0} x_A + P_{B0} x_B$) is less than what it should be with respect to Raoult's Law

The solute-solvent interaction is stronger than solute-solute and solvent-solvent interaction that is, $A - B > A - A$ or $B - B$

The enthalpy of mixing is negative that is, $\Delta_{mix} H < 0$ because more heat is released when new molecular interactions are formed

The volume of mixing is negative that is, $\Delta_{mix} V < 0$ as the volume decreases on the dissolution of components A and B



Gibbs-Duhem Equation

The Gibbs free energy can be defined in two different ways once by subtracting off combinations of entropy S , enthalpy H and temperature T and other as a sum of chemical potentials and amounts of species. The fact that they are equal gives a new relation known as "Gibbs-Duhem Relation." The Gibbs-Duhem relation helps us to calculate relationships between quantities as a system which remains in equilibrium. One example is the Clausius-Clapeyron equation which states that two phases at equilibrium with each other having equal amount of a given substance must have exactly the same free energy i.e. it relates

equilibrium changes in pressure to changes in temperature as a function of material parameters.

Deriving the Gibbs-Duhem equation from thermodynamics state equations is very easy. The Gibbs free energy G in equilibrium can be expressed in terms of thermodynamics as:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$\mu_j dn_j + n_j d\mu_j = (\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_j dn_j) + (n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_j d\mu_j)$$

At constant temperature and pressure, the above equation can be written as:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots = 0$$

$$n_j d\mu_j = 0$$

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

Because at constant temperature and pressure, $(\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_j dn_j) = dG$

The equation (1) is known as the Gibbs-Duhem equation.

Applications of Gibbs-Duhem equation

- (i) Gibbs-duhem equation is helpful in calculating partial molar quantity of a binary mixture by measuring the composition of the mixture which depends on the total molar quantity.
- (ii) Gibbs-duhem equation is helpful in calculating the partial vapor pressures by calculating the total vapor pressure. All these calculations require a curve-fitting procedure. Using tabulated experimental data the accuracy of the calculated quantities was found to be comparable to the accuracy of the original experimental data.

FRACTIONAL DISTILLATION IS A TYPE OF DISTILLATION WHICH INVOLVES THE SEPARATION OF MISCIBLE LIQUIDS

Fractional distillation is a type of distillation which involves the separation of miscible liquids. The process involves repeated distillations and condensations and the mixture is usually separated into component parts. The separation happens when the mixture is heated at a certain temperature where fractions of the mixture start to vaporize.

A mixture of two miscible liquids can be separated by the process of fractional distillation. The separation of two liquids by fractional distillation depends on the difference in their boiling points. Fractional distillation is carried out by using a fractionating column.

NON-IDEAL MIXTURES OF LIQUIDS

A large positive deviation from Raoult's Law: ethanol and water mixtures

If you look back up the page, you will remember that a large positive deviation from Raoult's Law produces a vapour pressure curve with a maximum value at some composition other than pure A or B.

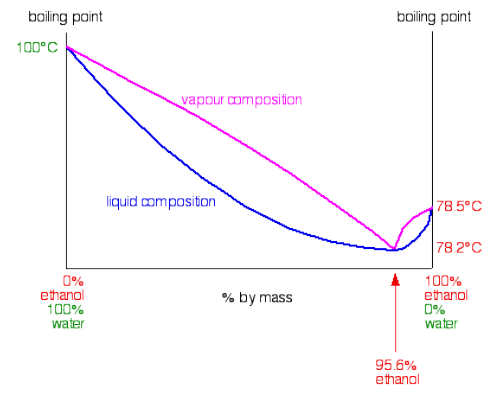
If a mixture has a high vapour pressure it means that it will have a low boiling point. The molecules are escaping easily and you won't have to heat the mixture much to overcome the intermolecular attractions completely.

The implication of this is that the boiling point / composition curve will have a minimum value lower than the boiling points of either A or B.

In the case of mixtures of ethanol and water, this minimum occurs with 95.6% by mass of ethanol in the mixture. The boiling point of this mixture is 78.2°C, compared with the boiling point of pure ethanol at 78.5°C, and water at 100°C.

You might think that this 0.3°C doesn't matter much, but it has huge implications for the separation of ethanol / water mixtures.

The next diagram shows the boiling point / composition curve for ethanol / water mixtures. I've also included on the same diagram a vapour composition curve in exactly the same way as we looked at on the previous pages about phase diagrams for ideal mixtures.



Definition of Partial Miscibility and Immiscibility:

The immiscible liquids are incapable of mixing entirely. The combination of two immiscible compounds generally outcomes in a heterogeneous mixture, having the compounds still distinguishable from one other. On the other hand, partial miscibility implies the inability of liquids or compounds to mix totally. Immiscible and partially miscible mixtures are frequently characterized by a meniscus line.

Examples of Partially Miscible and Immiscible Liquids:

Illustrations of immiscible liquids are cooking oil and water, milk and oil, gasoline and water, and liquid metals and water. There are as well partially miscible liquids such as honey and water, butanol and water, and potassium chloride and water.

Miscibility and chemical solubility are frequently interchanged by one other. Solubility is the capability of two compounds, one is liquid and the other solid, to join and make a homogeneous solution. Good illustrations of soluble compounds are coffee powder, sugar or salt dissolved in water. Miscibility comprises the combination of two immiscible, partially miscible and miscible liquids.

PARTIALLY MISCIBLE LIQUID SYSTEM

PHENOL- WATER SYSTEM

Some of the liquid pairs don't give homogeneous solutions at all compositions. These liquid pairs are stated to be partially miscible liquids. Though due to increased solubility by increase or decrease in temperature, these might become fully miscible. We can illustrate such a system of liquids phenol and water. Whenever a very small amount of phenol is added to water at room temperature, it dissolves fully to provide a single phase. Though, if the addition of phenol is continued, a point is reached when phenol doesn't dissolve anymore. At this point, two phases, that is, two liquid layers are made up-one comprising of water saturated with phenol and the other having phenol saturated by water. Moreover, addition of phenol causes water to shift from water-rich layer to phenol-rich layer. When addition of phenol is continued, a point is reached when phenol acts as the solvent for all the water present and the two phases merge with one other to form a single phase, that is, solution of water in phenol. Therefore, on shaking equivalent volumes of phenol and water, two layers are made up - one of phenol in water and the other of water in the phenol.

This has been experimentally found out that at constant temperature, the composition of the two layers, however different from one other, remains constant as long as the two phases are present. These solutions of various compositions co-existing with one other are known as conjugate solutions. The addition of small quantity of phenol or water changes the volume of the two layers and not via compositions. As the temperature is raised, the behavior remains the same apart from that the mutual solubility of the two phases raises. Whenever the temperature reaches 338.8 K, the composition of the two layers becomes similar and afterward the two liquids are completely miscible, that is, at and above 338.8 K, phenol and water dissolve in one other in all proportions and yield merely a single liquid layer on

mixing. The variation of mutual solubility of water and phenol by temperature is illustrated in the figure shown below.

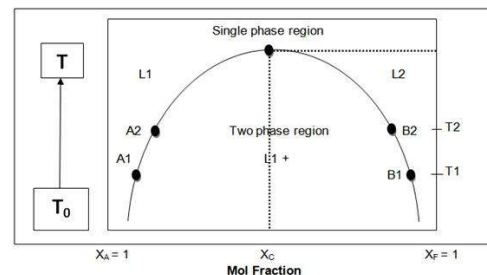
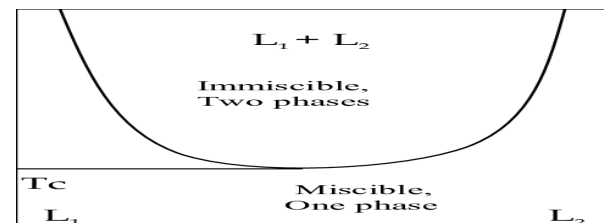


Fig: Mutual solubility of water and phenol with temperature

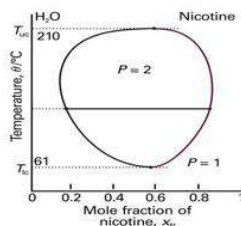
At a specific temperature state 325 K, point A1 symbolizes the composition of water-rich layer and point A2 symbolizes the composition of phenol-rich layer in equilibrium. Between such compositions, all the mixtures will yield two layers of compositions A1 and A2. Outside these compositions, the two liquids are soluble mutually at around 325 K. Similar behavior is seen at other temperatures beneath 338.8 K. We can conclude that the dome-shaped area symbolizes the range of existence of two liquid phases and the area outside the dome symbolizes a single liquid phase. The temperature corresponding to the point B, that is, the temperature at which the solubility becomes complete is termed as the critical solution temperature. As the mutual solubility of phenol and water rises with increase in temperature, the critical solution temperature (CST) lies well above the room temperature. Therefore, these liquid systems are stated to possess an upper critical solution temperature or upper consolute temperature. Therefore, the critical solution temperature for phenol-water system is 338.8 K. At and above 338.8 K phenol and water are fully miscible with one other in all proportions. At this temperature, the composition of the solution is 36.1% phenol and 63.9% water

Triethylamine Water System:



There are some partially miscible liquid pairs where the mutual solubility is found to raise with decrease in temperature. In the case of triethylamine-water system for illustration, at or below 291.5 K, the two liquids are completely miscible, whereas above this temperature, the two liquids are just partially miscible. The temperature beneath which the two liquids become completely miscible is termed as the lower critical solution temperature as the curve confining the area of partial miscibility shows a minimum. Some other illustrations of this kind are: diethylamine-water (416K) and 1-methyl piperidine-water (321K).

Nicotine Water System:



The temperature-composition diagram for the water and nicotine, which has both upper and lower critical temperatures.

Note the high temperatures for the liquid (especially the water); the diagram corresponds to a sample under pressure.

These systems show an upper and also lower critical solution temperature. In the enclosed area, the two liquids are merely partially miscible and a heterogeneous system exists whereas outside this area, there is only a single layer exists that is, a homogeneous phase is present. The upper or maximum CST is 481 K whereas the lower or minimum CST is 333.8 K.

The CST of this system is influenced by the pressure. On applying the external pressure to system, the upper and the lower CST approach one other until a pressure is reached whenever the two liquids become completely miscible. Other systems of this kind are:

Glycerol-w-toluidine (280K and 393K)

Methyl ethyl ketone-water (279K and 406K)

This is supposed that all partially miscible systems in general exhibit an upper and also a lower critical solution temperature. In most of the cases one of them might not be experimentally realized due to some physical conditions.

There are as well some liquid pairs such as diethyl ether-water which don't exhibit an upper or a lower CST. They are mere partially miscible in one other at all temperatures.

The critical solution temperature is influenced considerably through the presence of foreign substances. If the foreign substance is soluble in just one of the liquids, the mutual solubility is decreased resultant in an increase in the critical solution temperature. For illustration: 0.15M KCl increases the critical solution temperature of phenol-water system by around 12K. On the other hand, if the foreign substance dissolves in both the liquids equally, the mutual

solubility is increased and critical solution temperature is lowered. For illustration: 0.083M sodium oleate reduces the CST of phenol-water system to 329.7 K.

IMMISCIBLE LIQUID PAIRS

In case of completely immiscible or nearly completely immiscible liquid pairs, the addition of one liquid to the other does not influence the properties of either liquid. Therefore, each liquid behaves as if the other is not present. Accordingly, in the mixture of two immiscible liquids, each and every liquid applies its own vapor pressure corresponding to the pure liquid at specific temperature. The total vapor pressure 'P' above the mixture is thus, the sum of the vapor pressures of the two pure liquids at that temperature. Therefore,

$$P = P^{\circ}A + P^{\circ}B$$

Here $P^{\circ}A$ and $P^{\circ}B$ are the vapor pressures of the two pure liquids A and B at that temperature. The pressure applied by each layer and therefore the total pressure don't depend on the actual or relative amounts of the liquids present.

Any system, as we are familiar boils at a temperature if its total vapor pressure becomes equivalent to the external pressure. In this case, as the two liquids altogether can reach any given total pressure at a lower temperature than either liquid alone, it is evident that the mixture would boil at a temperature lower than the boiling point of either of the two liquids. Moreover, as at any given temperature there is no change in total vapor pressure having change in composition, the boiling point of all possible compositions of any two immiscible liquids remains constant, as long as the two liquids are present. The temperature increases to T_A or T_B based on whether A or B remains, only if one of the liquids is boiled away.

The relative proportions of two liquids in the distillate can be computed, as the number of moles of each and every component in the vapor phase is proportional to its vapor pressure. At boiling point T, if n_A and n_B are the number of moles of the two liquids A and B in the vapor phase, then

$$n_A \propto P^{\circ}A$$

$$n_B \propto P^{\circ}B$$

$$\text{Or, } n_A/n_B = P^{\circ}A/P^{\circ}B$$

The composition of vapor remains constant, as $P^{\circ}A$ and $P^{\circ}B$ are constants at a particular temperature 'T'. If W_A and W_B are the actual weights of the two liquids A and B in the distillate, and M_A and M_B the respective molecular weights, then

$$P^{\circ}A/P^{\circ}B = (W_A M_B)/(W_B M_A)$$

$$\text{Or } W_A/W_B = (P^{\circ}A M_A)/(P^{\circ}B M_B)$$

The above equation associates directly to the ratio of the weights of the two components present in the distillate of the mixture of two immiscible liquids to the molecular weights and vapor pressure of the two pure components.

Illustrations of such pairs comprise water-cyclohexane, water-nitro-benzene, water-bromobenzene and so forth. Distillation of immiscible liquids is used industrially and in the laboratory as it comprises lowering of boiling points of the components. The purification of organic liquids which either encompass very high boiling point or tend to decompose whenever heated to their boiling point can be properly taken out by using the above principle. The other liquid is usually water and the process is termed to as the Steam Distillation.

The immiscible mixture of the liquid and water is either heated directly or through passing the vapors of steam to the liquid and the vapors distilling over are condensed and separated. In this way it is possible to distil numerous organic liquids of high boiling point at temperatures beneath 373K that is the boiling point of water.

EFFECT OF IMPURITIES ON CST

If the impurities are added in a solution, then the critical solution heat (CST) of the liquid will be lowered.

Explanation:

CST is defined as a temperature in which the miscibility of a solution is reached when two substances are mixed together and they dissolve each other to attain a perfect solution.

When impurities are added, then the rate of the CST will be lowered which results in the lowering down of the solubility of a substance in another substance.

NERNST'S DISTRIBUTION LAW

The distribution law or law of distribution, is defined when a substance is distributed between two immiscible liquids with one another or slightly miscible, and the ratio of the concentrations of said substance in the two phases is constant regardless of the amount of solute to dissolve or the volume of liquid used. This law was raised by Walther Nernst in 1931.

According to the Nernst's Distribution law (in the year 1891) or Partition law, 'If a solute is taken up by two immiscible liquids, in both of which the solute is soluble, the solute distributes itself among the two liquids in such a manner that the ratio of its concentration in the two liquid phases is constant at a particular temperature given by the molecular state of the distributed solute is similar in both the phases'.

That is, $C_1/C_2 = KD$

Here, C_1 and C_2 are the concentrations of the solute in two phases. KD is termed as the distribution coefficient or partition coefficient.

I) If solute undergoes association in one of the solvents, we encompass:

$$KD = C_1/n\sqrt{C_2} \text{ or } KD = n\sqrt{C_1/C_2}$$

Here 'n' = order of association.

II) If solute undergoes dissociation, we encompass:

$$KD = C_1/C_2(1-\alpha) \text{ or } KD = C_1(1-\alpha)/C_2$$

Here α = on degree of dissociation

III) If solute is to be extracted from the solution by other appropriate solvent, we encompass:

$$\text{Amount left un-extracted} = W [KDV/(KDV + v_1)]^n$$

Here, W = Initial amount present in solution

V = volume of solution,

v_1 volume of extracting solvent

KD = Distribution coefficient

n = Number of extraction operations

LIMITATIONS OF THE DISTRIBUTION LAW

The law is strictly valid for dilute solutions.

If one of the solvents is saturated it is solute, it will undoubtedly not be able to dissolve more mass of said solute, so that if the other solvent is not saturated, the relationship between the concentrations will not be constant.

If the solute is associated or dissociated in one solvent and is not in the other, that is, it does not have the formula-mass corresponding to a simple structure in both solvents, the relationship between the concentrations will not be constant.

PARTITION COEFFICIENTS

Partition coefficients are described as the concentration ratio of a chemical amidst the two media at equilibrium. The media can be gases such as air, liquids such as water or olive oil, or complex mixtures such as blood or other tissues. However, the partition coefficients of an uncharged solute in two different two-phase systems of identical Δw_2 , in general, are unequal.

The formula for the partition coefficient is,

Where,

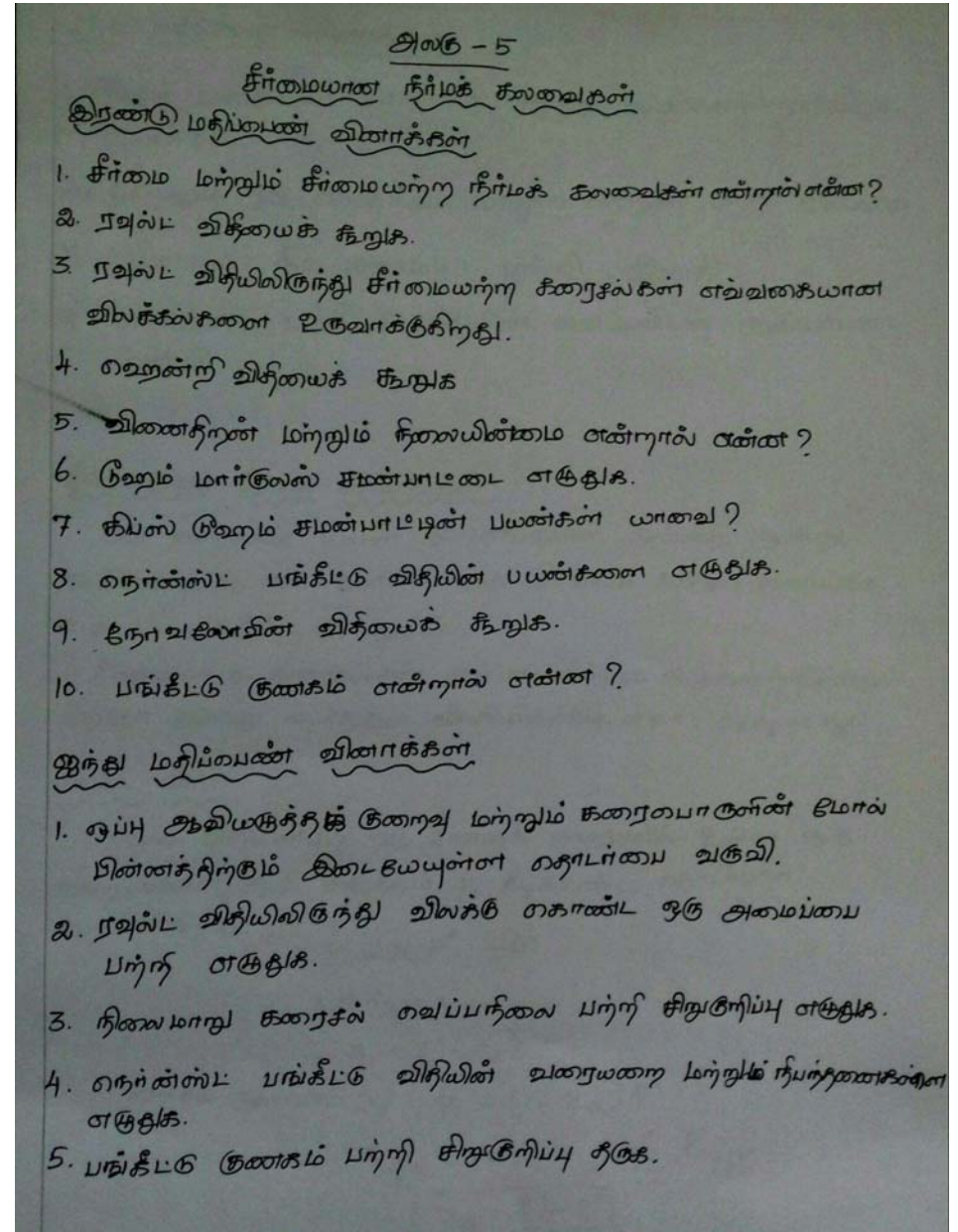
In the stationary phase, the concentration of the solute is C_s ,

In the mobile phase, the concentration of the solute is C

APPLICATIONS OF HENRY'S LAW

The important applications of Henry's law are as follows:

- 1) In the production of carbonated beverages-in order to increase the solubility of CO_2 in cold drinks, beer etc, the bottle are sealed under high pressure. When the bottle is opened under normal atmospheric pressure, the pressure inside the bottle falls to atmospheric pressure & the excess CO_2 bubbles out of the bottle causing effervescence.
- 2) At high altitudes-the partial pressure of oxygen at high altitudes is less than the ground level. this results in low concentration of oxygen in the blood & tissues of the peoples



பத்து மதிப்பை விளக்க

1. வேறு மாற்றால் சமன்பாடு மற்றும் பயன்களை அளவிட்டி விளக்க.
2. ஏதேனும் ஒரு கார்ப்டைல் மாற்றக் காரணம் பற்றி விளக்க.
3. பீனால - நீர் அமைப்பு பற்றி விவாதி.
4. நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதியின் அடிப்படையில் சமன்பாட்டை அளவி.

சீர்மைமான நீர்மக் கலவைகள்:

ஒரு கலவையில் உள்ள மூலக்கூறுகள் ஒன்றை ஒன்று சமவிகாசுடன் எங்குமேயும் அது சீர்மைக் கலவை எனப்படும்.

எ.கா: பென்சீன் - டொலுவின்

சீர்மையற்ற கலவைகள் என்பன சீர்மை ஆகியவற்றினின்றும் சிந்திர அல்லது பெர்சுலோ விவகியுக்கும். எ.கா: $C_2H_5 - CH_2Cl$.

ரஜல்ட் விதி

ரஜல்ட் விதியின்படி ஒரு சீர்மைக் கலவையில் உள்ள ஒரு கலவையின் ஆவி அழுத்தம் P_1 கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு வரையறுக்கிறது.

$$P_1 = X_1 P_1^{\circ} \quad (1)$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$\therefore X_1 = (1 - X_2)$$

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

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

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

$$\frac{P_1^{\circ} - P_1}{P_1^{\circ}} = X_2 \text{ ஆவி அழுத்தத்தால் } ; X_2 = \text{கலவையின் மொல் பின்னம்.}$$

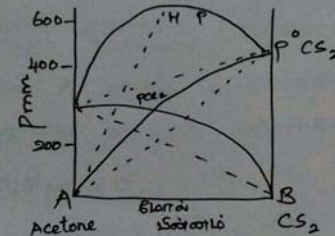
உறுதிப்படுத்தி

மாறாத அமைப்பில் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு நீர்மத்தில் கலவைக் கூடிய அளவுவின் அடை நீர்மத்தோடு சமநிலையில் இருக்கக்கூடிய அளவுவின் அழுத்தத்திற்கு நெர்ன்ஸ்ட் விதியும்.

$$W \propto P \quad (2) \quad W = KP$$

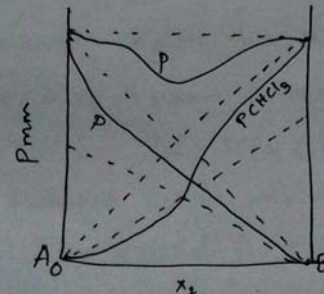
ரஜல்ட் விதியிலிருந்து விவகியம்

(i) நெர்ன்ஸ்ட் விதி - அசிடோன் - கார்பன் டைசல்பைடு அமைப்பு



ரஜல்ட் விதி காரணம் கலவையிலும் பகுதி அழுத்தங்களை விட பரிசோதனைப் பகுதி அழுத்தங்கள் அதிகமாக உள்ளன.

(ii) எதிர்விவகியம்: அசிடோன் - CH_2Cl_2



இந்த அமைப்பில் அழுத்த அளவைகளை ரஜல்ட் விதி காரணம் போடப்படும் கோட்பாட்டை விடக் கீழே உள்ளது. எனவே எதிர்விவகியம் காரணமாக உள்ளது.

விலைக்கீழ் மறையும் விலைக்கீழ் சூழல்கள்

ஒரு வேகிச் சமநிலையில் பங்கீடுபெற்ற ஒரு மொத்தத்தையே விலைக்கீழ் எண்பது சமநிலை அமைப்பில் அதன் படிபெற்ற வகையில் குறிப்பிடுக.

$$a \propto P \quad ; \quad a = \gamma P$$

a - விலைக்கீழ் ; P - அழுத்தம் ; γ - விலைக்கீழ் குணகம்.

நிலையின்மை

நிலையின்மை எண்பது ஒரு கரைசலியைக் கூறு ஒன்றையே படிப்பிச்சுவையும் போக்டின் அளவீடு ஆகும்.

$$a \propto c \quad ; \quad a = \gamma c$$

இறும் மார்த்துல் சமன்பாடு (Duhem mixture Equation)

n_1 மோல்கள் A மற்றும் n_2 மோல்கள் B கலந்துள்ள ஒரு மின்க கரைசலை எடுத்துக் கொள்ளோம். (கியஸ் இறும் சமன்பாடு $\sum n_i d\mu_i = 0$)

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

அல்லது $\frac{n_1}{n_1+n_2} d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2} d\mu_2 = 0$

அல்லது $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ — (1)

x_1 & x_2 - மோல் பின்னங்கள் ; $x_1 + x_2 = 1$

$$d\mu = RTd(\ln f) \quad \text{--- (2)}$$

சமன்பாடு (1) ல் பதிவிடு வசப்பதில்

$$x_1 RTd(\ln f_1) + x_2 RTd(\ln f_2) = 0$$

(அ) $x_1 d(\ln f_1) + x_2 d(\ln f_2) = 0$

$$\frac{x_1}{dx_1} d(\ln f_1) + \frac{x_2}{dx_2} d(\ln f_2) = 0$$

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} \quad \left[\because dx_1 + dx_2 = 0 \right]$$

$$\left[\because d \ln x = \frac{dx}{x} \right]$$

எனவே x_1, x_2, x_3, \dots எனும் மோல் பின்னங்களைக் கொண்டுள்ள பல மொல்களைக் கொண்டு ஒரு கரைசலுக்கு

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln f_2}{d \ln x_2} = \frac{d \ln f_3}{d \ln x_3} = \dots \quad \text{--- (3)}$$

$$\frac{x_1}{f_1} \left(\frac{df_1}{dx_1} \right) = \frac{x_2}{f_2} \left(\frac{df_2}{dx_2} \right) = \frac{x_3}{f_3} \left(\frac{df_3}{dx_3} \right) = \dots$$

ஆகவே நிலையக் சமன்பாட்டின் வசப்படுமோயின் $f_i = P_i$

$$\frac{x_1}{P_1} \left(\frac{dP_1}{dx_1} \right) = \frac{x_2}{P_2} \left(\frac{dP_2}{dx_2} \right) = \frac{x_3}{P_3} \left(\frac{dP_3}{dx_3} \right) = \dots$$

அமைப்பு இரண்டு சூறுகளை மட்டுமே கொண்டுள்ளோமோயின்

$$\frac{x_1}{P_1} \left(\frac{dP_1}{dx_1} \right) = \frac{x_2}{P_2} \left(\frac{dP_2}{dx_2} \right) \quad \text{--- (4)}$$

dx_1 அல்லது dP_1 ஆகிய காரணிகள் இல்லாதபடியானால் dP_1 அதிகரிக்கும்.

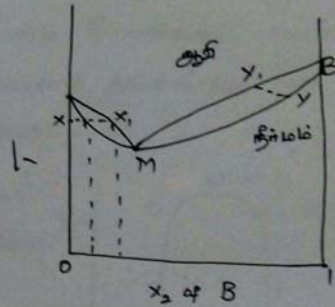
இறும்மோயின் விதி :-

ஒரு நீர்மக் கலவையில் உள்ள மின்கில் அடியாங்கும் நீர்மத்தையே ஆகவே ஆகவே ஆகவே நிலையநிலையில் சூடுவாக இருக்கும். இந்த நீர்மத்தை நீர்மக் கலவையில் சேர்ப்பதனால் மொத்த ஆகி அழுத்தம் கூடுகிறது.

சீர்மையற்ற அமைப்புகள் - தொகுதிவை மாற்றக் கலவைகள்
(HCl - நீர் அமைப்பு)

உண்மையான கரைசல்கள் அனைத்தும் சீர்மையற்ற கரைசல்களே. ஏனெனில் அவை அனைத்தும் சீர்மைப் பண்புகள்விட சூழ்ந்து குறைவாகவோ அல்லது அநீதமாகவோ விவக்கமடைகின்றன. பின்னாக்காய்ச்சி உட்கந்தல் முதலிய கிரண்டு கருவிகளையும் சூலியமாகப் பிரிப்பது என்பது சீர்மைக் கரைசல்களைப் பொருத்த உரைவு இயலும். அசிட்லான் - CS_2 அமைப்பு போன்ற சீர்மையற்ற அமைப்பாயின. அதன் நீர்ம - ஆவியை உரைவுக்கு ஒரு பெருமத்தைக் காண்கிறோம். தொகுதிவை - கிடைப்பு உரைவுக்கு ஒரு சிறுமப் புள்ளி M இல் காண்கின்றது.

நாம் X என்ற கிடைப்பில் காய்ச்சி உட்கந்தல் சூலங்குவிளக்கக் காண்கிறோம். கிடைக்கப்பெறும் முதல் பின்னம் (fraction) X' என்ற கிடைப்பைக் காண்கிறோம். மீண்டும் மீண்டும் காய்ச்சி உட்கந்தல் போது உட்கந்தலின் கிடைப்பு M இல் காண்க மாறுபடுகிறது.



தொடர்ந்த பின்னாக்காய்ச்சி உட்கந்தலினால் சூலவாக M என்ற கிடைப்பைக் காண்கின்ற சிறுமக் தொகுதிவைக்கலவை உட்கந்தலாகக் கிடைக்கிறது.

சூல A எச்சமாகக் தொகுதிவையில் சூல்கிறது. கிடைக்கையில் சூல B இல் பெறுவது கிடைப்பு. M என்ற கிடைப்பு காண்க மாற்ற தொகுதி வைவைக் காண்கின்ற கலவை, தொகுதிவை

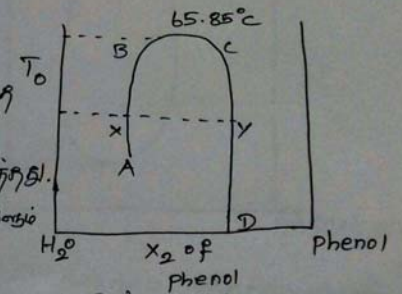
மாற்றக் கலவை எனப்படும். கிடைக்கையில் தொகுதிவை மாற்றக் கலவைக்கலவை தொகுதிவை A மற்றும் B ஆகியவற்றின் கலவைக்கு கிடைப்பை உடைய கலவைகளைக் தொகுதிவைவை உட்கந்தலாகக் காண்கின்றது. எச்சமாக உட்கந்தலில் A இல் தொகுதிவைக் காண்கின்றது.

மாற்றக் Y என்ற கிடைப்பையுடைய கலவை காய்ச்சி உட்கந்தல் - பெறுவது முதலாக M என்ற சிறுமக் தொகுதிவை காண்க தொகுதிவை மாற்றக் கலவை கிடைக்கிறது. கிடைக்கையில் சூல A வைப் பெறுவது கிடைப்பு (எ.கா : நீர் - எச்சமாக அமைப்பு).

பீனால - நீர் அமைப்பு :

நீருடன் சிறுசூல பீனால கலக்கப்படுமானால் அது முற்றிலும் கரைக்கிறது. பீனால தொகுதிவை கலக்கப்படுமானால் ஒரு நிலையில் கலக்கல் நிகழாமல் கிரண்டு நீர்மங்கலம் உட்கந்தலாக அடுக்கலாகப் பிரிக்கின்றது. உட்கந்தலாக அடுக்கலாக ஒரு நீர்மம் மாற்றில் தொகுதிவைகலவை கிடைக்கும் -

சமநிலையில் உள்ள உட்கந்தலாக அடுக்கலாக கிடைக்கலாக கலவைகள் எனப்படும். இந்நிலை அடுக்கலாக கிடைப்பு உட்கந்தலாக அடுக்கலாக மாறுகிறது. எச்ச ஒரு உட்கந்தலையில் உட்கந்தலாக முற்றிலும் கலக்கின்றனவோ அது



நிலைமாறு கரைசல் உட்கந்தலாக எனப்படும். ABCD என்ற பகுதி உட்கந்தலாக உள்ள பகுதி, அமைப்பு ஒரு அடுக்கில் உள்ளதைக் காட்டுகிறது பீனால - நீர் அமைப்புகலவை CST மதிப்பு 65.85°C.

புரை ஈ-த்தை அமின் - நீர் அமைப்பு :

இந்த அமைப்புகள் கீழ் நிலைமையு

கரைசல் உட்பயநிலையைக்

கொண்டுள்ளன. இவ்வமைப்பிற்கு

புரைஈ-த்தை-அமின் - நீர் ஒரு த.கா.

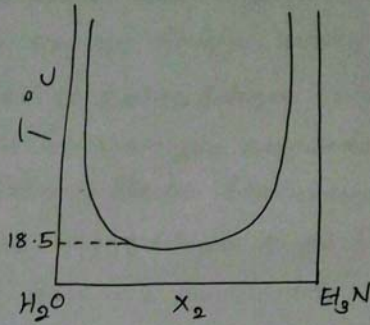
அகும். இவ்வமைப்பின் CST மதிப்பு

18.5°C உரைகோடு நடையாக

உள்ளமையால் CST-க்கு ஈ-லாச

கிணையகக் காண்பது கதனம்.

கிணைய - 30%. அகும்.



நிக்சோட்டின்-நீர் அமைப்பு

இவ்வமைப்பு மெல் CST மற்றும்

கீழ் CST ஆகிய கிரண்டையும்

கொடுக்கின்றன. பரஸ்பர கரைநிறன்

உரைகோடு உணையல் போன்று

உள்ளது. மெல் CST மதிப்பு - 210°C

கீழ் CST மதிப்பு - 61°C. கலவையின்

கிணைய அணைகமாக ஒன்றாகவே

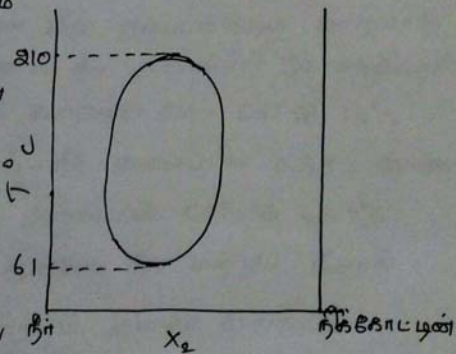
உள்ளது. மாசுகள் சேர்க்கப்படுவதால் நீர்

CST மதிப்புகள் மாறுகின்றன. உலர் அகற்றும் அதிகரிக்கப்படலால்

கீழ் CST உயருகிறது எனவும் மெல் CST குறைகிறது எனவும்

காணப்பட்டுள்ளது. அகற்றும் அதிகரிக்க பரப்பளவு மேலும்

குறைகிறது.



CST யின் மீது மாசுகளின் விளைவு :

உலர் ஒரு பொருள் ஒரு அல்லது இரு நிலைமைகளிலும் கரையுமாயின்

CST யின் மதிப்பை மாற்றக்கூடிய விளைவைக் காணக்கிறது. CST-ல்

நீர்ம நிலைமையில் இயையும் மாறுகிறது. ஒரு ஒரு நீர்மத்தில் மட்டுமே

கரையக் கூடிய பொருள்கள் மெல் CSTஐ உயர்த்துகின்றன. மெலும்

கீழ் CSTஐத் தாழ்த்துகின்றன. இரண்டு நீர்மங்களிலும் கரையக்கூடிய

பொருள்கள் மெல் CSTஐ தாழ்த்துகின்றன. இரண்டு நீர்மங்களிலும்

கரையக்கூடிய பொருள்கள் மெல் CSTஐ தாழ்த்துகின்றன. மெலும் கீழ்

CSTஐ உயர்த்துகின்றன. உண்மையில் இவ்வகைப் பொருள்கள்

போதுமான அளவு சேர்க்கப்பட்டு விலால், அமைவு ஒரு அளவு கலக்கக்கூடிய

நீர்மங்களை முற்றிலும் கலக்கக்கூடிய நீர்மங்களாக மாற்றி

விடுகின்றன.

மாசுவின் சேர்விற்கு CSTயின் மீது ஏற்படக்கூடிய மாறுபாடு

பிரதிபலிக்கும் காண்புகள். பீனால்-நீர் அமைப்பில் ஒரு சதவிகிதம்

NaCl சேர்க்கப்பட்டால் அது நீர்ம கரைநிலை மெல் CSTஐ 12°C

அளவிற்கு உயர்த்துகிறது. பீனால்-நீர் அமைப்பில் 0.98% சோடியம்

குலியைல் சேர்க்கப்பட்டால் அது அமைப்பின் CST-ஐ 43.7°C

தாழ்த்துகிறது. இங்கு சோடியம் குலியைல் நீர் மற்றும் பீனால்

ஆகிய இரு கூறுகளிலும் கரையும். இதைப் போன்றே

சோடியம் ஸ்டிரைல்டை (அ) சோடியம் சக்சுலேட்டை பீனால்

நீர் அமைப்பில் சேர்க்கால் அமைப்பின் CST தாழ்கிறது.

நெர்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதி (Nernst distribution Law)

விதி: கிரண்டு கலவர கரைப்பாண்களுக்கிடையே ஒரு சீரமை அல்லது ஒரு நீர்மம் பங்கீடு அடையும்போது, அந்த கிரண்டு கரைப்பாண்களிலும் உள்ள கரைபொருளின் செறிவுகளின் விகிதம் மாறாததாக இருக்கும். கிரண்டு கரைப்பாண்களிலும் உள்ள அக்கரைபொருளின் செறிவுகளின் விகிதம் பங்கீட்டுக் குணகம் எனப்படும்.

குறைபாடுகள்: (i) ஒரு கரைப்பாணிலோ (அ) கிரண்டிலுள்ளோ அந்தப் பொருள் பிரிக்கையடைந்தாலோ (அ) கிணக்கமடைந்தாலோ இவ்விதி பொருந்தாது. எ.கா: நீர் மற்றும் மென்சீன்

(ii) ஒரு கரைப்பாணிலுள்ள அல்லது கிரண்டிலுள்ள கரைபொருள் வேதிவினையில் ஈடுபடுகையாயின் இவ்விதி பொருந்தாது.

நியந்திரண்கள்: (i) வெப்பநிலை மாறாமலிருக்க வேண்டும்.

(ii) பொருள் கிரண்டு கரைப்பாண்களில் கரையும்போது கிணக்கமோ, பிரிக்கையோ அடையாமல் இருத்தல் வேண்டும்.

(iii) கரைபொருளின் செறிவு குறைவாக இருந்தல் வேண்டும்

(iv) கரைபொருள் எந்த ஒரு கரைப்பாணுடன் வேதிவினையில் ஈடுபடாமல் இருக்கவேண்டும்.

வருவித்தல் (வெப்ப இயக்கவியல் வழி)

நீரின் அடியோடி கரைக்கப்பட்ட நீர்ந்த கரைசல் காப்பன் மட்டரை குளோரைடுடன் சூழக்கப்படுமாயின், இரு கரைப்பாண் (நீர் - CCl_4) களுக்கிடையே அடியோடி பங்கீடு அடைகிறது.

நீர் மற்றும் CCl_4 ல் முற்றிய அடியோடி அடைய வேறு அடுத்தம் மற்றும் அடியின் சமநிலையில்

$$\mu_1 = \mu_2$$

கிரண்டு கரைசல்களும் சீரமையுள்ளதாகவும் மற்றும் நீர்ந்ததாகவும் இருக்குமாயின்

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1, \text{ மற்றும் } \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2$$

$$(அ) \mu_1^0 + RT \ln X_1 = \mu_2^0 + RT \ln X_2$$

$$(\mu_1^0 - \mu_2^0) = RT \ln \frac{X_2}{X_1} ; -(\mu_2^0 - \mu_1^0) = RT \ln \frac{X_2}{X_1}$$

μ_2^0 & $\mu_1^0 \rightarrow$ கிணையமைப் பொருத்தவையல்ல

$$\text{ஆகவே } -(\mu_2^0 - \mu_1^0) = C \quad (C \text{ எண்பது மாற்றி})$$

$$\therefore RT \ln \frac{X_2}{X_1} = C ; \log \frac{X_2}{X_1} = \frac{C}{2.303 RT}$$

$$\frac{X_2}{X_1} = \text{anti} \log \frac{C}{2.303 RT} = K \quad (K = \text{மாற்றி})$$

$$\text{ஆகவே } \frac{X_2}{X_1} = K$$

X_1 மற்றும் X_2 ஆகியவை முற்றிய நீர் மற்றும் CCl_4 ஆகியவற்றில் கரைபொருளின் மோல் பின்னமாகும். கரைசல் நீர்ந்ததாக இருக்குமாயின் மோல் பின்னத்திற்குப் பதிலாக மோலாலிட்டி (அ) மோலாரிட்டி பயன்படுத்தப்படலாம்.

$$\frac{n_2}{m_1} = K \quad (அ) \quad \frac{C_2}{C_1} = K$$

இந்த K என்பதை பங்கீட்டுக் குணகம் எனப்படும்.
இதுவே நொன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விகிதமாகும்.

பங்கீட்டு விகிதம் உறுண்ர் விகிதம்

பங்கீட்டு விகிதம் என்பது ஒரு மகப் பொதுப்படையான விகிதமாகும். உயு-நீர்மம் ; நீர்மம் - நீர்மம் மந்தும் நீர்மம் - நீர்மம் ஆகிய எந்த ஒரு நிலைமைகளுக்கும் இடையில் கரைந்தள்ள ஒரு பொருள் பங்கீட்டப்படாமலிருப்பதும் அதற்கு விகிதம் பொருந்தும்.

உறுண்ர் விகிதம் பங்கீட்டு விகிதம் அருவிக்ரம்

$$W \propto C_1 \quad \text{--- (1)}$$

உயு நிலையில் உள்ள உயுவின் தசந்வு C_2 வாக இருக்கட்டும்

$$P = CRT \quad \text{--- (2)}$$

$$C = C_2 ; \therefore P \propto C_2$$

(1) ஐ (2) ஆல் அகக்க

$$\frac{W}{P} = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{--- (3)}$$

ஆனால் உறுண்ர் விகிதம் $W = KP$

$$W = KP$$

$$K = W/P \quad \text{--- (4)}$$

(3) மந்தும் (4) ஆகியவற்றை ஒப்பு நோக்க

$$\boxed{\frac{C_1}{C_2} = K} \quad \dots \dots (5)$$

இதுவே பங்கீட்டு விகிதம் கண்க வடிவமாகும்.

பங்கீட்டுக் குணகம் : (partition co-efficient)

கவலாது இரு நீர்மங்கட்கிடைய பங்கிடப்படள்ள கரைபொருளின் தசந்வுகளுக்கிடையயான விகிதம் பங்கீட்டுக் குணகமாகும்.

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

$K =$ பங்கீட்டுக் குணகம் ; $C_2 =$ கரைப்பான் 2-ல் உள்ள கரைபொருளின் தசந்வு ; $C_1 =$ கரைப்பான் 1-ல் உள்ள கரைபொருளின் தசந்வு.

நிர்ணயிக்ரம்

கவலாது இரு கரைப்பான்களுடன் கரைபொருள் 1 மணி நேரம் குவக்கப்படுகிறது. இரு அடுக்குகளிலுள்ள கரைபொருளின் தசந்வு சூக்க முறைகள் காண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இரு அடுக்குகளிலும் உள்ள கரைபொருளின் தசந்வுகளின் விகிதம் கணக்கிடப்படுகிறது. இந்த விகிதம் பங்கீட்டுக் குணகம் ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டாக, நீருடனும் காற்பன் தட்டராக் குளோதரடுடனும் அலோதன் 1 மணி நேரம் குவக்கப்படுகிறது. ஆவ்வொரு அடுக்கிலிருந்தும் ஒரு குறியிட்ட கன அளவு அளந்தடுக்கப்படும் திட்ட தடியாக் கரைசலுடன், ஸ்டார்ச்சை நீவைக் காட்டியாகக் காண்டு தரம் பார்க்கப்படுகிறது. இதிலிருந்து இரு அடுக்குகளிலுள்ள அலோதனின் தசந்வு கணக்கிடப்படுகிறது.

$$K = \frac{\text{CCl}_4 \text{ அடுக்கில் அடியாடினின் செறிவு}}{\text{நீர் அடுக்கில் அடியாடினின் செறிவு}}$$

பயன்கள் :

1. அலிபு குறை அம்லங்கள் மற்றும் அலிபுகுறை காரங்கள் ஆகியவை தகாடுக்கக்கூடிய உப்புக்களின் நீராற்பகுப்பு வீதம் மற்றும் நீராற்பகுப்பு மாநிலி ஆகியவற்றை நிர்ணயிக்க நெர்ன்ஸ்ட் பங்கீட்டு விதி உதவுகிறது.
2. சேர்மங்களின் மூலக்கூறு எடைகள் மூலக்கூறுகளின் சிக்கல் தன்மைகள் ஆகியவற்றை நிர்ணயிக்க இவ்விதி உதவுகிறது. பங்கீட்டு குணகங்களை ஆய்ந்து பொருள்களின் பிரதிக வித்தையும் அவற்றின் சிக்கல் தன்மைகளைப் பற்றியும் நிர்ணயிக்கலாம். குறிப்பாக சில எடுத்துக்காட்டுகளைக் காண்போம்.

$$(a) \begin{array}{l} X \\ \rightleftharpoons \\ X \end{array} \begin{array}{l} \text{கரைப்பான் (1)} \\ \text{செறிவு} = C_1 \\ \\ \text{கரைப்பான் (2)} \\ \text{செறிவு} = C_2 \end{array}$$

$$C_2(1-\alpha)$$

$$\frac{C_1}{C_2(1-\alpha)} = K$$

$$(b) X \rightleftharpoons Y + Z$$

$$C_1(1-\alpha_1)$$

கரைப்பான் (1)

$$- \rightleftharpoons$$

கரைப்பான் (2)

$$X \rightleftharpoons Y + Z$$

$$C_2(1-\alpha_2)$$

$$K = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)}$$