INORGANIC, ORGANIC & PHYSICAL CHEMISTRY

(DSCHE31)

(BSC CHEMISTRY-III)

ACHARYA NAGARJUNA UNIVERSITY

CENTRE FOR DISTANCE EDUCATION

NAGARJUNA NAGAR,

GUNTUR

ANDHRA PRADESH

యూనిట్ - I **మూలక రసాయన శాస్త్రము - III**

పాఠము - 1

సమన్వయ సమ్మేళనాలు

(COORDINATION COMPOUNDS)

1.1.1. పరిచయం :

అకార్బనిక అణువుల, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల నామకరణం - (A) సరళ అకార్బనిక అణువులు - వృద్ధి ఉపసర్గలు, నిర్మాణాత్మక ఉపసర్గలు (i) ఏక పరమాణుక, బహుపరమాణుక, సజాతీయ కాటయాన్‌లు (ii) ఏక పరమాణుక, సజాతీయ, విజాతీయ బహుపరమాణుక ఆనయాన్‌లు (iii) ప్రాతి పదికలు (iv) ఐసోపాలీ ఆనయాన్‌లు (v) విజాతీయ పాలీ ఆనయాన్‌లు (vi) లవణాలు - లవణ సదృశ సమ్మేళనాలు (vii) సంకలన సమ్మేళనాలు (B) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు.

(Nomenclature of inorganic molecules and complex compounds - A. Simple inorganic molecules - multiplying affixes, structural affixes (i) cations - mono atomic, homopoly atomic (ii) anions - mono atomic, homopoly atomic, hetero polyatomic (iii) radicals (iv) isopolyanions (v) heteropolyanions (vi) salts and salt like compounds (vii) addition compounds. B. Complex compounds).

1.1.2. :

అకార్బనిక సమ్మేళనాలను, సరళ అకార్బనిక సమ్మేళనాలు, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు లేదా సమన్వయ సమ్మేళనాలుగా వర్గీకరించబడినవి.

సరళ అకార్బనిక అణువులు లేదా సామాన్య లవణాలలో. ఒక లోహ అయాన్ లేదా కాటయాన్ మరియు ఒక అలోహ అయాన్ లేదా ఆనయాన్ లేదా ప్రాతిపదిక (radical) ఉంటాయి.

రెండు లేక అంతకన్న ఎక్కువ స్వతంత్ర ఉనికి కలిగిన లవణాలు స్టాయికియోమెట్రిక్‌గా కలిసియున్న ద్రావణాన్ని పరిశోషణ (evaporate) చెందించుట వలన ఏర్పడిన క్రొత్త సమ్మేళనాలను అణు లేదా సంకలన సమ్మేళనాలు అంటారు. ఇవి రెండు రకాలు (i) యుగ్మలవణములు (ii) సంశిష్ట సమ్మేళనములు.

యుగ్మ లవణములు స్ఫటిక స్థితిలో సమ్మేళనములుగా వ్యవహరించి, ద్రావణస్థితిలో వాటి ఉనికిని పొగొట్టుకుని,అనుఘటక సమ్మేళన మిశ్రమముగా ప్రవర్తిస్తాయి. రెండు లవణాల సంతృప్త ద్రావణాలను, కలిపి, ఇగర్చిన, యుగ్మ లవణములు ఏర్పడును.

ఉదాహరణలు :

కార్నలైట్	$KCl. Mg Cl_2. 6H_2O$
మోర్ లవణము (Mohr's salt)	$FeSO_4. (NH_4)_2 SO_4.6H_2O$
పొటాష్ ఆలం	$K_2SO_4. Al_2(SO_4)_3. 24 H_2O$

యుగ్మలవణాల ఆకారము, సైజు అనుఘటక లవణాలతో పోలిస్తే, భిన్నంగా ఉంటాయి.

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, స్ఫటిక స్థితిలోనూ, ద్రావణ స్థితిలోనూ, ఒకే సమ్మేళనముగా ప్రవర్తిస్తాయి. సంశ్లిష్ట అయాన్‌ని కలిగి యున్న సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల ధర్మాలు, అను ఘటక లవణాల ధర్మాలకు భిన్నంగా ఉంటాయి.

ఉదాహరణకు -

పొటాషియం ఫెర్రోసయనైడ్, $K_4[Fe(CN)_6]$ జల ద్రావణములో ఫెర్రస్ (Fe^{2+}) కు, సయనైడ్ ($\bar{C}N$) కు రసాయన పరీక్షలను ఇవ్వదు దీనికి, కారణము, అయాన్‌లు ఫెర్రోసయనైడ్ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ సంశ్లిష్ట అయాన్ రూపంలో ఉండును.

K^+ అయాన్‌కు, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ అయాన్‌కు రసాయన పరీక్షలను ఇచ్చును.

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}.$$

1.1.3. సరళ అకార్బనిక అణువుల నాయకరణ విధానం (Nomenclature of simple inorganic molecules) :

పదార్థాల సంఘటనాన్ని, తెలుసుకొనడానికి, అణునిర్మాణ ఫార్ములాలను, సంకేతాల సహాయంతో వ్రాస్తారు. గుర్తింపు పొందిన మూలకపు పేరు నుంచి ఒకటి లేదా రెండు అక్షరాలను తీసుకుని ప్రతి మూలకానికి సంకేతాన్ని రూపొదించారు. ఈ సంకేతాలను పయోగించి, సమ్మేళనము యొక్క ఫార్ములా వ్రాశారు. ఒక అణువులో ఉన్న మూలక పరమాణువుల సంఖ్యను, ఫార్ములాలో సంకేతానికి పాదాంకముగా సూచిస్తారు. ఉదా - H_2O, H_2SO_4, NaOH మొదలైనవి. ఫార్ములా సమ్మేళనము యొక్క నిర్దిష్టమైన భారాన్ని సూచిస్తుంది. మూలకాల సంకేతాలు, సమ్మేళనాల ఫార్ములాల ఆధారంగా, అవి చర్యకులోనైనపుడు జరిగే రసాయన మార్పులను తెలుసుకోవచ్చు.

ప్రారంభంలో, అకార్బనిక సమ్మేళనాల సంఖ్య తక్కువగా ఉన్నపుడు, శాస్త్రవేత్తలు, వాటికి, నామకరణం చేయడంలో ఇబ్బంది పడలేదు. 19వ శతాబ్దం చివరి భాగం వచ్చే సరికి, సమ్మేళనాలు అసంఖ్యా కంగా పెరగడం వలన, అకార్బనిక సమ్మేళనాలకు, ఒక క్రమ పద్ధతిని అనుసరించి నామకరణం చేయవలసిన ఆవశ్యకత ఏర్పడినది. ఇంటర్నేషనల్ యూనియన్ ఆఫ్ ప్యూర్ అండ్ అప్లైడ్ కెమిస్ట్రీ (International union of pure and applied chemistry, IUPAC system) వారు, అకార్బనిక అణువుల నామకరణానికి, కొన్ని నియమాలను రూపొందించారు. నియమాలను ఈ క్రింది విధంగా సూచించారు.

సరళ అకార్బనిక అణువులు - వృద్ధి ఉపసర్గలు, నిర్మాణాత్మక ఉపసర్గలు.

వృద్ధి ఉపసర్గలు -

మోనో (1) , డై (2) , ట్రై (3) , టెట్రా (4) , పెంటా (5) , హెక్సా (6) , హెప్టా (7), ఆక్టా (8), నోనా (9), డెకా (10), యున్‌డెకా (11), డోడెకా (12) మొదలైనవి.

అణువులో ఒకేరకానిక చెందిన కర్బన ప్రాతి పదికలుగాని, సంఖ్య కలిగి యున్న సమూహాలుగాని ఒకటి కంటె ఎక్కువ ఉన్నప్పుడు, వాటి పేర్లకు ముందు బిస్ (2), ట్రిస్ (3), టెట్రాకిస్ (4), పెంటాకిస్ (5) మొదలైన ఉపసర్గలు చేర్చి వ్రాస్తారు. ఈ ప్రాతి పదికలను లేదా సమూహాలను కుండలీ కరణాలలో ఉంచుతారు.

ఉదా -

$Tl(I_3)_3$ థాలియమ్ ట్రిస్ (ట్రైఅయొడైడ్)

నిర్మాణాత్మక ఉపసర్గలు (Structural affixes)

అకార్బనిక సమ్మేళనాల వివిధరకాల నిర్మాణాలను, ఈ ఉపసర్గలు సూచిస్తాయి. నిర్మాణాత్మక ఉపసర్గలను ' ఇటాలిక్స్'లో వ్రాసి, మిగిలిన సమ్మేళనం పేరు నుంచి వీటిని, హైఫన్ ద్వారా వేరుగా చూపిస్తారు.

నిర్మాణము	నిర్మాణాత్మక ఉపసర్గ
sym	సౌష్ఠవ
asym	అసౌష్ఠవ
Closo లేదా Cyclo	వలయనిర్మాణం
Nido	గూడువంటి నిర్మాణం
Cis (సిస్)	రెండు సమానమైన సమూహాలు ఆసన్నస్థానాలలో ఉన్నప్పుడు
Trans (ట్రాన్స్)	రెండు సమానమైన సమూహాలు ఎదురెదురు స్థానాలలో ఉన్నప్పుడు. బ్రిడ్జ్ ప్రమేయం

సరళ అకార్బనిక అణువులో ఒక ' కాటయన్ ' , ఒక ' ఆనయాన్ ' ఉంటాయి. కాటయాన్‌లు ఏక పరమాణుకంగా గాని, బహు పరమాణుకంగా గాని ఉండవచ్చు.

ఆనయాన్‌లు ఏక పరమాణుక, సజాతీయ బహుపరమాణుక, విజాతీయ బహుపరమాణుక ఆనయాన్‌లగాగాని, ప్రాతిపదిక, ఐసో పాలీ ఆనయాన్లు , విజాతీయ పాలి ఆనయానలుగా ఉంటాయి. అయానిక సమ్మేళనాల నామకరణంలో ముందుగా కాటయాన్ పేరును తరువాత ఆనయాన్ పేరును వ్రాస్తారు. ఆనయాన్ పేరు ' ఐడ్ ' తో అంతమవుతుంది.

I) ఏక పరమాణుక కాటయాన్‌లు :

కాటయాన్‌లు ఏక సంయోజకత లేక వేర్వేరు సంయోజకత లేదా ఆక్సీ కరణస్థితులను ప్రదర్శించ వచ్చును. ఏక పరమాణుక కాటయాన్ నామకరణంలో మూలకం పేరును వ్రాసి, దాని ఆక్సీకరణ స్థితిని కుండలీ కరణంలో సూచిస్తారు.

ఉదా -

సిల్వర్ (I) అయాన్	Ag^+
సోడియం (I) అయాన్	Na^+
కాల్షియం (II) అయాన్	Ca^{2+}
అల్యూమినియం (III) అయాన్	Al^{3+}

II) సజాతీయ బహుపరమాణుక అయాన్‌లు :

మూలకాల పేర్లకు ముందు తగిన వృద్ధి ఉపసర్గను చేర్చి, కాటయాన్ ఆక్సీకరణ స్థితిని అరబిక్ అంకెలలో మూలకం పేరు తరువాత కుండలీ కరణాలలో వ్రాయాలి.

ఉదా -

డైఆక్సిజన్ (II)అయాన్ $[O_2]^+$

డైమెర్క్యురి (II)అయాన్ $[Hg_2]^{2+}$

III) విజాతీయ బహుపరమాణుక కాటయాన్‌లు :

అమ్మోనియం (I) అయాన్ NH_4^+

ఒకటి కంటె ఎక్కువ వేలన్సీ లేక సంయోజకతను ప్రదర్శించే కాటయాన్‌లకు, తక్కువ వేలన్సీ ఉన్న కాటయాన్ పేరుకు చివర " అస్ " అనీ, ఎక్కువ వేలన్సీ ఉన్న కాటయాన్ పేరుకు చివర ' ఇక్ ' అనీ చేర్చబడుతుంది.

ఉదా -

మెర్క్యురస్ క్లోరైడ్ - Hg_2Cl_2.

మెర్క్యురిక్ క్లోరైడ్ - $HgCl_2$.

ఫెర్రస్ క్లోరైడ్ - $FeCl_2$.

ఫెర్రిక్ క్లోరైడ్ - $FeCl_3$.

అయాన్ :

I) ఏక పరమాణుక ఆనయాన్‌లు :

మూలకం పేరు ఐడ్‌తో అంతమవుతుంది.

క్లోరైడ్ (I)అయాన్ Cl^-

హైడ్రైడ్ (I)అయాన్ $\bar{H}$

సల్ఫైడ్ (II)అయాన్ $\bar{S}^{-}$

II) సజాతీయ బహుపరమాణుక ఆనయాన్‌లు :

అవసరమైన వృద్ధి ఉపసర్గలను, మూలకం పేరు ముందర చేర్చి, ఆనయాన్ ఆక్సీకరణ స్థితిని అరబిక్ అంకెలలో సూచిస్తారు. మూలకం పేరు ' ఐడ్ ' తో అంతరమవుతుంది.

ట్రైఅయొడైడ్ (I-) అయాన్ I_3^-

ట్రైనైట్రైడ్ (I-) అయాన్ N_3^-

III) విజాతీయ బహుపరమాణుక ఆనయాన్‌లు :

ఆనయాన్‌ల పేరు ' ఏట్ ' తో అంతమవుతుంది. కొన్ని ఆనయాన్‌లకు సామాన్యపేర్లు వాడుకలో ఉన్నవి.

హైడ్రాక్సైడ్ OH^-

ఎమైడ్ NH^-_2

ఆక్సిజన్ పరమాణువుల సంఖ్య తక్కువగా ఉన్న ఆనయాన్ పేరు ' ఐట్ ' తో అంతమవుతుంది. హైడ్రొజన్‌లు కూడా ప్రాతిపదిక ముందు " బై " అని వ్రాయాలి.

సల్ఫైట్ (2-) అయాన్ SO^{2-}_3

నైట్రైట్ (1-) అయాన్ NO^-_2

నైట్రేట్ (1-) అయాన్ NO^-_3

క్లోరేట్ (1-) అయాన్ ClO^-_3

క్లోరైట్ (1-) అయాన్ ClO^-_2

బైకార్బొనేట్ (1-) అయాన్ HCO^-_3

కార్బొనేట్ (2-) అయాన్ $CO^{-}_{3}{}^{-}$

ఆనయాన్‌లో ఆక్సిజన్‌ని సల్ఫర్ పరమాణువు స్థానభ్రంశం చెందిస్తే, మూలకం పేరుకుముందు "థయో" చేర్చాలి.

సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లము H_2SO_4

థయోసల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లము $H_2S_2O_3$

సోడియం సల్ఫేట్ Na_2SO_4

సోడియం థయోసల్ఫేట్ $Na_2S_2O_3$

IV) ఐసోపాలీ ఆనయాన్‌లు :

ఆనయాన్‌లోని పరమాణువుల స్థానాన్ని మార్చడం వలన ఐసోపాలీ ఆనయాన్‌లు ఏర్పడును.

సయనైడ్ CN^-

ఐసోసయనైడ్ NC^-

1) లవణాలు :

లవణము పేరు వ్రాసేటప్పుడు, కాటయాన్ పేరు ముందుగా వ్రాసి, తరువాత ఆనయాన్ పేరు వ్రాయాలి.

ఉదా -

పొటాషియం నైట్రేట్	$K^+ NO_3^-$
సోడియం క్లోరైడ్	$Na^+ Cl^-$
పొటాషియం సల్ఫేట్	$K_2^+ SO_4^{2-}$
సోడియం ఫాస్ఫేట్	$Na^+_3 PO_4^{3-}$
మెగ్నీషియం సల్ఫేట్	$Mg^{2+} SO_4^{2-}$
ఫెర్రిక్ సల్ఫేట్	$Fe^{3+}_2 (SO_4^{2-})_3$
మాంగనీస్ సల్ఫేట్	$Mn^{2+} SO_4^{2-}$

2) లవణస దృశ సమ్మేళనాలు :

ఆనయాన్ పేరుకు ముందు " హైడ్రొజన్ " పదాన్ని చేర్చి, సమ్మేళనం పేరు వ్రాయాలి.

పొటాషియం హైడ్రొజన్ సల్ఫేట్	$KHSO_4$
సోడియం హైడ్రొజన్ కార్బొనేట్	$NaHCO_3$

3) సంకలన సమ్మేళనాలు :

సామాన్య లవణాలు, యుగ్మలవణాలు, H_2O, NH_3 వంటి అణువులతో కలిసి స్ఫటికీకరణం చెందును. లవణాల పేర్లను హైఫన్ ద్వారా కలపాలి.

$FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$	అమ్మోనియం సల్ఫేట్ - ఫెర్రస్ సల్ఫేట్ - నీరు
$Mg SO_4 . 7 H_2O$	మెగ్నీషియం సల్ఫేట్ - నీరు.
$AlCl_3 . 4C_2H_5OH$	అల్యూమినియం క్లోరైడ్ - ఇథనాల్
$CuSO_4 . 5H_2O$	కాపర్ సల్ఫేట్ - నీరు

1.1.4. సమన్వయ లేదా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు :

ద్రావణస్థితిలో గుర్తింపు (identities) ని పోగొట్టుకొనే అణుసమ్మేళనాలను సమన్వయ లేదా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు అంటారు. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల ధర్మాలు అనుఘటక సమ్మేళనాల ధర్మాలకు భిన్నంగా ఉంటాయి.

ఉదా - పోటాషియం సైనైడ్ ద్రావణాన్ని ఫెర్రొసైనైడ్ సంతృప్త ద్రావణానికి కలిపిన, పొటాషియం ఫెర్రొసైనైడ్ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనము ఏర్పడును. కాని పొటాషియం ఫెర్రొసైనైడ్‌ను, నీటిలో కరిగించిన, Fe^{2+} మరియు CN^-అయాన్‌ల రసాయన పరీక్షల నివ్వకుండా K^+ అయాన్‌కు ఫెర్రొసైనైడ్ $[Fe(CN)_6]$ సంశ్లిష్ట అయాన్‌కు రసాయన పరీక్షలనిచ్చును. ఈ సంశ్లిష్ట అయాన్ అనుఘటక అయాన్‌లుగా విడిపోదు.

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}.$$

సంశ్లిష్ట అయాన్‌లు గల సమ్మేళనాలను సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు అంటారు. సమన్వయ బంధం ఉండుట వలన, వీటిని సమన్వయ సమ్మేళనాలు అనికూడా అంటారు. ఒకటి కన్న ఎక్కువ తటస్థ అణువులు లేదా ఆనయాన్‌లతో కలిసి ఏర్పడిన తటస్థలేక విద్యుదావేశ పూరిత (కాటయాన్ లేదా ఆనయాన్) అయాన్‌ని, సంశ్లిష్ట అయాన్ అంటారు.

1.1.5. పదాల వివరణ (Definition of the terms) :

1) కేంద్రక అయాన్ లేక కేంద్రక లోహము :

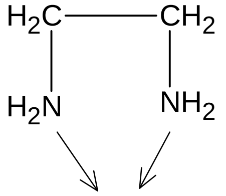
ఋణ అయాన్‌లు గాని తటస్థ సమూహములతో గాని సమన్వయం చెందిన పరమాణువు లేదా కాటయాన్‌ని కేంద్రక అయాన్ అంటారు. కేంద్రక అయాన్ లేదా కేంద్రక లోహము లైగాండ్‌ల నుండి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను స్వీకరించుటకు, ఖాళీ d- ఆర్బిటాల్‌లను కలిగి ఉంటుంది.

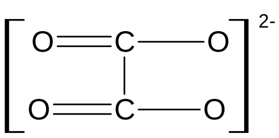
సంశ్లిష్టము	కేంద్రక అయాన్
$K[Ag(CN)_2]^-$	Ag^+
$K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$	Fe^{2+}
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	Ni^{2+}

2) లైగాండ్ :

కేంద్రక లోహ అయాన్‌కు ఎలక్ట్రాన్ జంటను దానము చేయగల, పరమాణువు లేదా అయాన్ లేదా అణువుని లైగాండ్ అని అంటారు. సామాన్యంగా దాతలుగా వ్యవహరించే పరిమాణువులు C,N, S మరియు హాలోజన్‌లు. ఒకటి లేదా రెండులేదా రెండు కన్న ఎక్కువ ఎలక్ట్రాన్ జంటలను దానము చేయు వాటిని వరుసగా మోనోడెంటేట్, బైడెంటేట్, మరియు పాలిడెంటేట్ లైగాండ్లు అంటారు. లైగాండ్‌లు, ఆనయాన్‌లు లేక కాటయాన్‌లు లేక తటస్థ అణువులు కావచ్చు. సాధారణంగా మోనోడెంటేట్ లైగాండ్, లోహ పరమాణువుతో ఒక సమన్వయ బంధాన్ని ఏర్పరచ్చును. కొన్ని సందర్భాలలో మోనోడెంటేట్ లైగాండ్ రెండు అంతకన్న ఎక్కువ లోహ పరమాణువులతో సమన్వయ బంధాన్ని ఏర్పరచును. లోహ పరమాణువుల మధ్య వారధిలాగ ఉండటం వలన వారధిలైగాండ్ (bridge ligands) లు అంటారు. రెండు దాతలుగా వ్యవహరించు పరమాణువులు గల బైడెంటేట్ లైగాండ్‌లు, లోహ పరమాణువుతో సమన్వయబంధాన్ని ఏర్పరచుకుంటాయి.

ఉదా - ఇథిలీన్‌డై ఎమీన్ ఆగ్జలేట్ అయాన్





3) సమన్వయ సంఖ్య (Coordination number) :

కేంద్రలోహ అయాన్‌తో సమన్వయం చెందిన లైగాండ్‌ల సంఖ్యను సమన్వయ సంఖ్య అంటారు.

సంశ్లిష్ట అయాన్	సమన్వయ సంఖ్య
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	6
$[Ag(CN)_2]^-$	2
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	4

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు 2 నుంచి 9 వరకు సమన్వయ సంఖ్యలను ప్రదర్శించును. సాధారణంగా 4 లేదా 6 సమన్వయ సంఖ్యను ప్రదర్శిస్తాయి. తేలిక పరివర్తన మూలకాలు 4 లేదా 6 సమన్వయ సంఖ్యను, భార పరివర్తన మూలకాలు 7,8,9 సమన్వయ సంఖ్యలను ప్రదర్శించును.

4) సమన్వయ మండలము (Coordination sphere) :

కేంద్రక లోహము, దానితో నేరుగా బంధించ బడిన లైగాండ్‌లను కలిపి సమన్వయ మండలము అంటారు. సమన్వయ మండలమును కుండలీ కరణములో సూచిస్తారు.

5) ఆక్సీకరణ సంఖ్య (Oxidation number) :

సంశ్లిష్ట అయాన్‌లోని కేంద్రక లోహము యొక్క విద్యుదావేశము ఆక్సీకరణ సంఖ్యకు సమానము.

ఉదా -

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ అయాన్‌లోని Co ఆక్సీకరణ సంఖ్య (+3), $Ni(CO)_4$ లోని Ni ఆక్సీకరణ సంఖ్య (0)కు సమానము.

సంశ్లిష్ట అయాన్ విద్యుదావేశము, కేంద్ర లోహ అయాన్ విద్యుదావేశము మరియులోహ పరమాణువుతో సమన్వయం చెందిన లైగాండ్‌ల విద్యుదావేశాల బీజీయ మొత్తానికి సమానము. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ సంశ్లిష్ట ఆయాన్ విద్యుదావేశము (+2) కాపర్ విద్యుదావేశం(+2) అమ్మోనియా తటస్థ అణువు.

1.1.6. సమన్వయ సమ్మేళనాల లేక సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల నామకరణం (Nomenclature of coordination compounds or complex compounds) :

ఈ క్రిందినియమాలు 1957లో IUPAC చేరూపొందించబడినవి.

1) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనానికి అయానిక స్వభావం ఉంటే కాటయాన్ పేరుని ముందుగా వ్రాసి, తరువాత ఆనయాన్ పేరుని వ్రాయాలి.

$[Ni(NH_3)_6]Cl_3$ హెక్సామిన్ నికెల్ (II) క్లోరైడ్

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ హెక్సామిన్ క్రోమియం (III) నైట్రేట్

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనము తటస్థమైనప్పుడు పేరును ఒకే పదంగా వ్రాయాలి.

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ట్రైనైట్రైటో ట్రై ఎమీన్ కోబాల్ట్ (III)

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ టెట్రాక్లోరో డై ఎమీన్ ప్లాటినం (IV)

2) సమన్వయ మండలము (Coordination sphere) :

సమన్వయ మండలం పేరుని వ్రాసేటప్పుడు, లైగాండ్‌ల పేర్లను ఆంగ్ల అక్షరమాల క్రమంలో వ్రాసి, తరువాత లోహం పేరు వ్రాయాలి. తటస్థలైగాండ్‌లను, అణువులు గానే వ్రాయాలి. నీటిని ‘ ఆక్వా ’ అనీ, అమ్మోనియా అణువుని ‘ఎమీన్’ అని వ్రాయాలి.

C_6H_5N	- పిరిడీన్
$NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$	- ఇథిలీన్ డైఎమీన్
H_2O	- ఆక్వా
NH_3	- ఎమీన్
NO	- నైట్రొసిల్
CO	- కార్బొనైల్

3) లైగాండ్‌ల పేర్లు ‘ ఓ ’ (O) అనే పదాను బంధంతో పూర్తవుతుంది.

Cl^-	- క్లోరో
Br^-	- బ్రోమో
NO_2^-	- నైట్రో
SO_4^{2-}	- సల్ఫేటో
CH_3COO^-	- ఎసిటేటో
CN^-	- సయనో
$C_2O_4^{2-}$	- ఆగ్జలేటో
CO_3^{2-}	- కార్బొనేటో
ONO^-	- నైట్రైటో
OH^-	- హైడ్రాక్సో
NH_2^-	- ఎమిడో
NH^{2-}	- ఇమిడో

ధన లైగాండ్‌ల పేర్లు ' ఇయమ్ ' అనే పదాను బంధంతో పూర్తి అవుతాయి.

NO_2^+ - నైట్రోనియమ్

NO^+ - నైట్రొసోనియమ్

$NH_2.NH_3^+$ - హైడ్రొజీనియమ్

వివిధ లైగాండ్‌లను ఈ క్రింది క్రమంలో వ్రాయాలి.

i) ఋణ లైగాండ్‌లు

ii) తటస్థ లైగాండ్‌లు

iii) ధన లైగాండ్‌లు

4) క్లోరో, బ్రోమో, ఆక్వా, ఎమీన్ మొదలైన లైగాండ్‌లు, ఒకటి కన్న ఎక్కువ సార్లు పునరావృతమైనప్పుడు, ఆ సంఖ్యను సూచించడానికి డై, ట్రై, టెట్రా మొదలైన గ్రీకు అంకెలను ఉపసర్గలుగా ఉంచి, లైగాండ్ పేరుకు ముందు వ్రాస్తారు. ఒక వేళ లైగాండ్ పేరులోనే సంఖ్య ఇమిడి ఉంటే అలాంటి లైగాండ్‌ల సంఖ్యను సూచించడానికి లైగాండ్ పేరుకు ముందు బిస్ (bis) , ట్రిస్ (tris) , టెట్రాకిస్ (tetrakis) మొదలైన ఉపసర్గలు చేర్చి లైగాండ్ పేరును కుండలీ కరణములో వ్రాయాలి.

$[Cr(en)_3]Cl_3$ - ట్రిస్ (ఇథిలీన్ డైఎమీన్) క్రోమియం (III) క్లోరైడ్.

5) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనములోని సమన్వయ మండలము ఋణావేశ పూరితమైనదైతే అందు ఉన్న లోహం పేరు ' ఏట్ ' తో పూర్తవుతుంది. ఆక్సీకరణ స్థితిని రోమన్ అంకెలో, చివర వ్రాయాలి.

$Ca_2[Fe(CN)_6]$ - కాల్షియమ్ హెక్సా సయనో ఫెర్రేట్ (II)

$K_3[Co(NO_2)_6]$ - పొటాషియమ్ హెక్సా నైట్రోకోబాల్టేట్ (III)

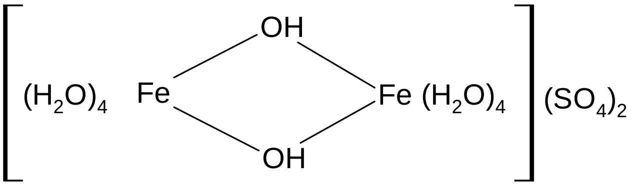
6) సమన్వయమండలము ధన అయాన్ లేదా తటస్థ అణువుగాని, అయితే కేంద్ర పరమాణువు పేరు యథావిధిగా వ్రాయాలి. లోహము యొక్క ఆక్సీకరణ సంఖ్యను రోమన్ అంకెలతో లోహ పరమాణువు పేరు, తరువాత సూచించాలి.

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$ - హెక్సా - ఆక్వా ఐరన్ (II) సల్ఫేట్

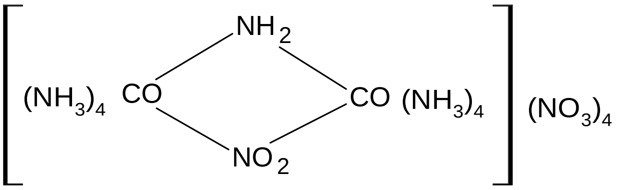
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ - టెట్రా - అక్వా డైక్లోరో క్రోమియం (III) క్లోరైడ్

7) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనంలో ఒకటి కంటె ఎక్కువ లోహ పరమాణువులు ఉన్నప్పుడు, దానిని బహుకేంద్రక సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం అంటారు. ఇటు వంటి, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలలో కేంద్రకాలను కలిపే, లైగాండ్‌ల పేర్లకు ముందు μ (మ్యూ) అనుగ్రీకు అక్షరాన్ని వ్రాయాలి. అలాగే, ఒకటి కంటె ఎక్కువ ఒకే రకం బ్రిడ్జింగ్ లైగాండ్‌లు ఉంటే లైగాండ్ పేరు ముందు, సంఖ్యను బట్టి డై - μ, ట్రై - μ వంటి వాటిని ఉపసర్గలుగా చేర్చాలి.

ఉదాహరణలు :

i) 

ఆక్వా - ఆక్వా - μ - డైహైడ్రాక్సో డై ఐరన్ (III) సల్ఫేట్

ii) 

ఆక్వా ఎమిన్ - μ - ఎమిడొ - μ - నైట్రొ కోబాల్ట్ (III) నైట్రేట్

8) ఒక మోనోడెంటేట్ లైగాండ్‌లో, ఒకటి కన్న ఎక్కువ దానం చేసే శక్తి ఉన్న పరమాణువులు ఉంటే, లోహ పరమాణువుతో బంధాన్ని ప్రత్యక్షంగా ఏర్పరచే అంటే దాతగా వ్యవహరించే పరమాణువు సంకేతాన్ని, ఆ లైగాండ్ పేరు తరువాత వ్రాయాలి.

K_3 [$Co(NCS)_6$] - పొటాషియం హెక్సా సయనేటొ - N - కోబాల్టేట్ (III)

9) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలలో క్లిష్టమైన లైగాండ్‌లు ఉన్నట్లైతే, వాటిని సంక్షిప్తంగా(abbreviations) వ్రాయాలి

ఉదా - ఇథిలీన్ డైఎమిన్ ని ఈన్ ' en' అని వ్రాయాలి.

10) క్షేత్రాసాదృశ్యాలను, సిస్ మరియు ట్రాన్స్ రూపాలుగా సూచించాలి. రెండు సర్వసమానమైన ప్రమేయ సమూహాలు ఆసన్న స్థానాలలో ఉన్నప్పుడు సిస్ రూపం లేక వ్యతిరేక స్థానాలలో ఉన్నప్పుడు ట్రాన్స్ రూపం అనీ అంటారు. ఆలాగే ధృవణ సదృశాలను d - రూపం (+రూపం లేదా dextro form) అనీ, l - రూపం (– రూపం లేదా laevo form) అని వ్రాయాలి.

ఉదాహరణలు :

K_3 [Fe $(CN)_5$ CO]	- పొటాషియం కార్బొనైల్ పెంటాసయనో ఫెర్రేట్ (II)
[Pt $Cl_2(NH_3)_2$]	- డై ఎమిన్ డైక్లోరో ప్లాటినం (II)
[$Ag(NH_3)_2$] Cl	- డై ఎమిన్ సిల్వర్ క్లోరైడ్ (I)
[Co $(NH_3)_6$]Cl_3	- హెక్సామిన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్
[Cr $(en)_3$]Cl_3	- ట్రిస్ (ఇథిలీన్ డై ఎమిన్) క్రోమియం (III) క్లోరైడ్
[Co $(NH_3)_2$ $(H_2O)_2$ $(Br)_2$]Cl	- డై ఆక్వాడై బ్రోమో డై ఎమిన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్

1.1.7. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. ఈ క్రింది సమ్మేళనాలకు IUPAC పేర్లను వ్రాయండి.

   i) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

   ii) $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$

   iii) $[Co(en)_2Cl_2]Br$

   iv) $K_3[Fe(CN)_6]$

   v) $K_2[NiCl_4]$

   vi) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br$

2. ఈ క్రింది సమ్మేళనాలకు పేర్లను వ్రాయండి.

   i) అమ్మోనియం టెట్రాథయోసయనో ఫెర్రేట్ (II)

   ii) నైట్రొపెంటమిన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్

   iii) కాల్షియం హెక్సా సయనో ఫెర్రేట్ (II)

   iv) పొటాషియం డైసయనో ఆర్జెంటేట్ (I)

   v) ట్రిస్ (ఇథిలీన్ డై ఎమీన్) క్రోమియం (III) క్లోరైడ్.

వి.మంగతాయారు
రిటైర్డ్, రసాయనశాఖాధిపతి,
జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,
తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 2

సమన్వయ సమ్మేళనాలు

(COORDINATION COMPOUNDS)

1.2.1. :

సంశ్లిష్ట, సమ్మేళనాలు, వెర్నర్ సిద్ధాంతము - ప్రతిపాదనలు, ప్రయోగాత్మక నిదర్శనాలు, సిడ్జివిక్ సిద్ధాంతం, ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య గణనం, లోపాలు, పరివర్తనలోహ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలలో, లోహ - లైగాండ్ బంధం, సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం ప్రతిపాదనలు, సమన్వయ సంఖ్య 4,6ల ఆకృతులు, 4- టెట్రాహెడ్రల్, సమతల చతురస్రాకారం, సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం లోపాలు, స్ఫటిక క్షేత్రసిద్ధాంతం, ఆక్టాహెడ్రల్, టెట్రాహెడ్రల్, సమతల చతురస్రాకార సంశ్లిష్టాలలో d- ఆర్బిటాళ్ళ విభజన, స్ఫటికక్షేత్ర స్థిరీకరణశక్తి, పరివర్తన లోహసంశ్లిష్టాల అయస్కాంత ధర్మాలు - d అయస్కాంత ప్రవర్తన రకాలు, భ్రమణ భ్రామక సూత్రం, భ్రమణ భ్రామక గణనాలు, లోహసంశ్లిష్టాల ఎలక్ట్రానిక్ శోషణ వర్ణపటాలు - d- dఎలక్ట్రాన్ పరివర్తనలు, వర్ణపట రసాయన శ్రేణి, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల సంఘటన నిర్ధారణ - జాబ్స్ పద్ధతి, మోల్ నిష్పత్తిపద్ధతి, స్థైర్య స్థిరాంకాలు, సంశ్లిష్టపదార్థాల స్థిరత్వాన్ని, ప్రభావితం చేసే అంశాలు.

(Complex compounds, werner's theory - postulates, experimental evidences. Sidwick's theory - calculation of E.A.N.; limitations. Metal complexes - valence bond theory - postulates, gemotries of coordition number 4 - tetrahedral and square planar and 6 - octahedral. Limitations ; crystal field theory - splitting of d - orbitals in octahedral, tetrahedral and square planar complexes. Crystal field stabilization energy (elementary treatment - diagrams only). Magnetic properties of transition metal complexes - Types of magnetic behavior, spin only formula, calculation of magnetic moments, Electronic spectra of metal complexes - d- d transitions, spectro chemical series. Determination of composition of complexes, Job's method and mole ratio method, stability constants, factors affecting stability of complexes).

1.2.2. వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతం (Werner's Coordination Theory) :

సమన్వయ సమ్మేళనాలు ఏర్పాటు గురించి, అనేక సిద్ధాంతాలు ప్రవేశ పెట్టారు. వీటిలో వెర్నర్ ప్రతిపాదించిన సమన్వయ సిద్ధాంతం ముఖ్యమైనది. వెర్నర్ 1893లో వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతాన్ని ప్రవేశపెట్టారు. ఈ సిద్ధాంతంలోని ప్రతిపాదనలు, ముఖ్యంగా లోహ పరమాణువులకు ద్వితీయ సంయోజకత గురించిన వివరాలు, సమన్వయ సమ్మేళనాల రసాయన పరిజ్ఞానాన్ని క్రమ బద్ధీకరించటంలో ఎంతో దోహదపడ్డాయి. సమన్వయ సమ్మేళనాలకు సంబంధించి, వెర్నర్ (Werner) చేసిన కృషికి చిహ్నంగా, 1913లో నోబెల్ బహుమతి ఇవ్వడం జరిగింది.

వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతం ప్రతిపాదనలు (Postulates of werner's theory) :

వెర్నర్ ప్రతిపాదనలు, నిజమని, తరువాత కాలంలో ప్రయోగాత్మకంగా ఋజువైనది.

1) లోహాలు, రెండురకాల సంయోజకతలను ప్రదర్శిస్తాయి. అవి, ప్రధాన సంయోజకత (primary valency) మరియు ద్వితీయ సంయోజకత (secondary valency). ప్రధాన సంయోజకత లేదా అయనీ కరణ సంయోజకత, లోహమూలకం అయనీకరణ సామర్థ్యాన్ని సూచిస్తుంది. ప్రధాన సంయోజకతను, లోహము, సాధారణ లవణాలు

ఏర్పడేటప్పుడు ప్రదర్శించే సంయోజకత. $PtCl_4$; $CoCl_3$; $CuSO_4$, AgCl, లవణాలలో Pt, Co, Cu, Ag లోహాల ప్రధాన సంయోజకతలు వరుసగా 4,3,2,1. ప్రధాన సంయోజకత, ప్రాదేశికంగా నిర్దిష్టస్థానాలలో ఉద్దిష్టమై ఉండవు. ప్రధాన సంయోజకతలు, ఋణఅయాన్‌ల వలన మాత్రమే సంతృప్తి చెందుతాయి. ప్రధాన సంయోజకతలను చుక్కలతో సూచిస్తారు.

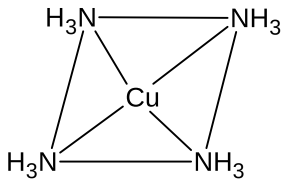
ఆధునిక పరిజ్ఞానం ప్రకారం, ప్రధాన సంయోజకత, లోహ ఆక్సీకరణ సంఖ్యను లేదా ఆక్సీకరణ స్థితిని సూచిస్తుంది. లోహ కాటయాన్ యొక్క ద్వితీయ సంయోజకత అయనీకరణం చెందనిదిగా ఉంటుంది. ద్వితీయ సంయోజకతలు ఋణ లేదా తటస్థ అణువుల వలనగానీ, అరుదుగా, ధనఅయాన్‌ల వలనగాని సంతృప్తి చెందుతాయి. ద్వితీయ సంయోజకతలను గీతలతో సూచిస్తారు. ద్వితీయ సంయోజకతలు ప్రాదేశికంగా నిర్దిష్ట స్థానాలలో ఉద్దిష్టమై ఉంటాయి.

ఆధునిక పారిభాషికంలో, ద్వితీయ సంయోజకతల సంఖ్య మూలకం, సమన్వయ సంఖ్యను సూచిస్తుంది.

2) ప్రతి లోహ అయాన్‌కు, ఒక నిర్దిష్టమైన ద్వితీయ సంయోజకతలు ఉంటాయి. అంటే, ప్రతి లోహమూలకమునకు ఒక స్థిరమైన సమన్వయ సంఖ్య ఉంటుంది. ప్లాటినమ్ (IV) ; కోబాల్ట్ (III) ల సమన్వయ సంఖ్య - 6. కాపర్ (II) సమన్వయ సంఖ్య - 4 గా ఉంటుంది.

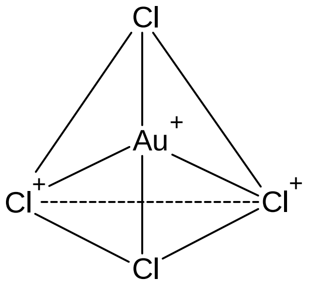
3) లోహ పరమాణువు, సంయోగం చెందే శక్తి, రెండు రకాల ఆకర్షణ మండలాలుగా సూచించారు. అవి, అంతర్ లేదా సమన్వయ మండలము, బాహ్యలేదా అయనీకరణ మండలము. చదరపు కుండలీకరణము, [ ] లోపల సూచించిన భాగాన్ని, సమన్వయ మండలము అంటారు. దీనిని ఒకే అయాన్ (సంశ్లిష్ట అయాన్)గా గుర్తించాలి. ఇది అయనీకరణం చెందదు. సమన్వయ మండలములో నేరుగా కేంద్రలోహంతో సమన్వయ బంధాన్ని ఏర్పరచుకున్న ఆనయాన్‌లు లేదా తటస్థ అణువులను లైగాండ్‌లు అంటారు. ఇవిలోహ సమన్వయ సంఖ్యకు సమానము.

4) ద్వితీయ సంయోజకతలు ప్రాదేశికంగా నిర్దిష్టస్థానాలలో లోహ అయాన్ చుట్టూ ఉద్దిష్టమై (directed towards fixed positions in space) ఉంటాయి. లైగాండ్‌ల సంఖ్య, కేంద్ర అయాన్ చుట్టూ వాటి అమరిక, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల లోని త్రిమితీయ సాదృశ్యాన్ని విశదపరుస్తాయి.



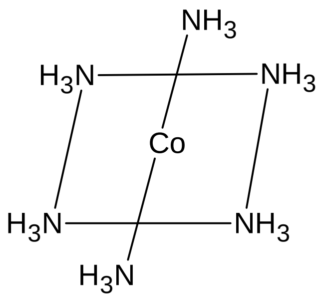
సమతల చతురస్ర అమరిక

6 -సమన్వయ సంఖ్య కలిగిన, ఆక్టాహెడ్రల్ నిర్మాణమును కలిగి ఉంటుంది. ద్వితీయ సంయోకత 6- అయినప్పుడు, అవి అష్టముఖి (octahedron) ఆరు శీర్షాల వైపుకు అభిముఖంగా ఉంటాయి. సమన్వయ సంఖ్య - 4 అయితే టెట్రాహెడ్రల్ లేక సమతల చతురస్ర నిర్మాణములు కలిగి ఉంటాయి.



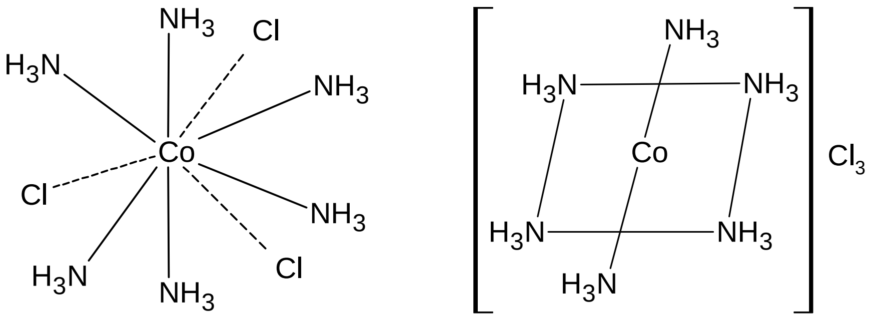
టెట్రాహెడ్రల్ అమరిక

వెర్నర్ ప్రతి పాదనలకు ప్రయోగాత్మక నిదర్శనలు (Experimental evedence for Werner's theory): వెర్నర్ సిద్ధాంతం ప్రకారం, క్లోరోఎమీన్ కోబాల్ట్ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలకు అన్వయించడం జరిగింది. ఈ శ్రేణిలో మొదటి దైన $CoCl_3 . 6NH_3$ ని $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - హెక్సామీన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్‌గా వ్రాయాలి.



ఆక్టాహెడ్రల్ అమరిక

కోబాల్ట్ ప్రధాన సంయోజక లేదా ఆక్సీకరణ స్థితి 3. దీన్ని మూడు క్లోరైడ్ అయాన్‌లు సంతృప్త పరుస్తున్నాయి. ఇవి సమన్వయ మండలానికి వెలుపల ఉంటాయి. ఇవి Ag NO_3 ద్రావణంతో అవక్షేపాన్నిస్తాయి. ఆరు, తటస్థ అమ్మోనియా అణువులు, కోబాల్ట్ (III) ద్వితీయ సంయోజకతలను సంతృప్త పరుస్తున్నాయి. వీటిని గీతలతో సూచిస్తారు. సమన్వయ సంఖ్యను సూచించే, ఈ ఆరు లైగాండ్‌లు ($6\ NH_3$) సమన్వయ మండలంలో ఉంటాయి.



$[Co(NH_3)_6]Cl_3$

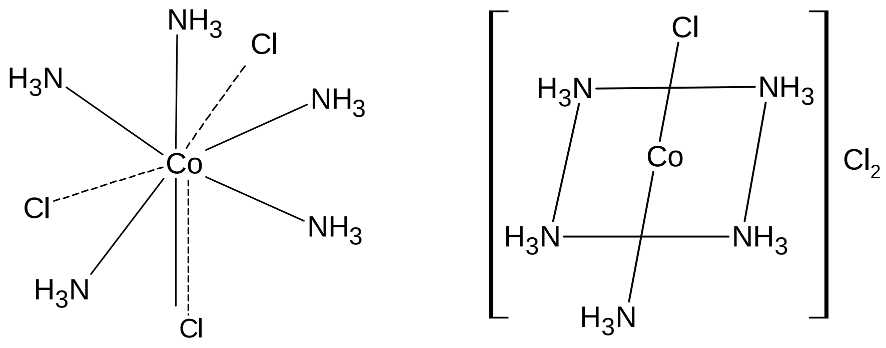
హెక్సామీన్ కోబాల్ట్ (III) క్లోరైడ్

సమ్మేళనం, ఈ క్రింది విధంగా ద్రావణంలో అయనీ కరణం చెందుతుంది.

$$[Co\ (NH_3)_6]\ Cl_3 \rightarrow [Co\ (NH_3)_6]^{3+} + 3\bar{Cl}$$

$CoCl_3$. 5 NH_3 సంశ్లిష్టం నిర్మాణం :

ఈ సమ్మేళనంలో ద్వితీయ సంయోజకతను సంతృప్త పరచడానికి, ఐదు అమ్మోనియా అణువులతో పాటు, ఒక క్లోరైడ్ అయాన్ కూడా పాల్గొంటుంది.



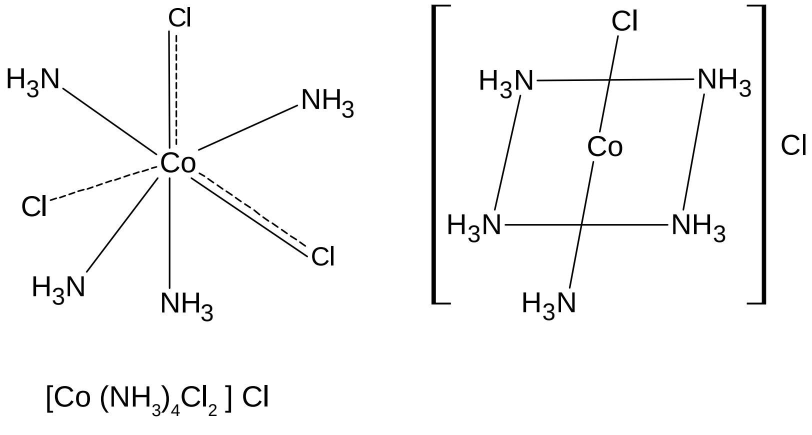
$[Co\ (NH_3)_5Cl\ ]\ Cl_2$

అంటే, ఒక క్లోరైడ్ అయాన్ ద్వంద్వ స్వభావాన్ని ప్రదర్శించి, ప్రధాన, ద్వితీయ సంయోజకతలను రెండింటినీ, సంతృప్త పరుస్తుందన్నమాట. ఇటు వంటి సందర్భాలలో కేంద్రలోహ పరమాణువు, లైగాండ్‌ల మధ్య బంధాన్ని ═══ లాంటి సంయుక్త గీతలతో వెర్నర్ సూచించారు. ఇటు వంటి క్లోరైడ్,Ag NO_3 ద్రావణంలో అవక్షేపాన్ని ఏర్పరచదు.

$$[Co\ (NH_3)_5Cl\ ]\ Cl_2 \rightarrow [Co\ (NH_3)_5Cl\ ]^{2+} + 2\bar{Cl}$$

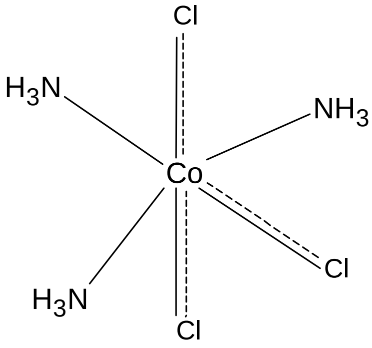
జలద్రావణంలో, మూడు అయాన్‌లను ఏర్పరుస్తుంది. అందులో ఒకటి $[Co\ (NH_3)_5Cl\ ]^{2+}$ అయాన్, రెండు క్లోరైడ్ అయాన్‌లు.

అదే విధంగా $CoCl_3$. $4NH_3$. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం, జలద్రావణంలో ఒక క్లోరైడ్ అయాన్‌ని మాత్రమే ఏర్పరచును. ఈ సమ్మేళనంలో రెండు



$[Co\ (NH_3)_4Cl_2\ ]\ Cl$

క్లోరైడ్ అయాన్‌లు, ప్రధాన, ద్వితీయ సంయోజకతల్ని రెండింటిని సంతృప్త పరుస్తున్నాయి. వెర్నర్ సిద్ధాంతం ప్రకారం $CoCl_3$. $3NH_3$. ని $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ గా వ్రాయాలి. ఈ సంశ్లిష్టం ద్రావణంలో అయాన్‌లను ఏర్పరచదు.



$[Co(NH_3)_3Cl_3]$

Pt Cl_4 సమ్మేళనం, అమ్మోనియాతో, ఏర్పరచిన, ఈ క్రింది సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలలో, ప్లాటినమ్ ప్రధాన సంయోజకత 4ని,ద్వితీయ సంయోకత 6ని ప్రదర్శిస్తుంది.

పట్టిక 2.1 NH_3 తో $PtCl_4$, ఏర్పరచే సమన్వయ సమ్మేళనాలు.

సంశ్లిష్టము	ఆధునిక ఫార్ములా	అవక్షేపించబడే క్లోరైడ్ అయాన్‌ల సంఖ్య	మొత్తం అయాన్‌లు
$PtCl_4.6NH_3$	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	4	5
$PtCl_4.5NH_3$	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	3	4
$PtCl_4.4NH_3$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{+}Cl_2$	2	3
$PtCl_4.3NH_3$	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	1	2
$PtCl_4.2NH_3$	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	0	0 (అవిద్యు ద్వాకము)

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను అధ్యయనం చేయడానికి హిమాంకమాపక (Cryoscopic), విద్యుత్ వాహకత (electrical conductance) పద్ధతులను ఉపయోగిస్తారు.

హిమాంక మాపక పద్ధతి (జలద్రావణం యొక్క ఘనీ భవన నిమ్నతను కొలవడం ద్వారా) నుపయోగించి, సమ్మేళనం యొక్క ఒక అణువు నుండి ఏర్పడు అయాన్‌లను కనుగొన వచ్చును. అతివి లీన ద్రావణం యొక్క మోలార్ వాహకత (molar conductance), విద్యుదావేశాల సంఖ్యను తెలియచేస్తుంది. జల ద్రావణంలో సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం, ఒక అణువు ఏర్పరచిన ధన, ఋణ అయాన్‌ల మొత్తం విద్యుదావేశాన్ని తెలియచేస్తుంది.

పట్టిక 2.2 - కోబాల్ ఎమీన్ సంశ్లిష్టాల హిమాంకమాపక మరియు వాహకత విలువలు.

సంశ్లిష్టము	25°c వద్ద మోలార్ వాహకత, ohm^{-1} cm^{-1}	మోలార్ వాహకత ప్రకారం, ఆవేశాల సంఖ్య	హిమాంక మాపక పద్ధతి ప్రకారం, అయాన్ల సంఖ్య	వెర్నర్ ప్రకారం సంశ్లిష్టం నిర్మాణం
$CoCl_3.6NH_3$	432	6	4	$[Co(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$
$CoCl_3.5NH_3$	246	4	3	$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}2Cl^-$
$CoCl_3.4NH_3$	98	2	2	$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+Cl^-$
$CoCl_3.3NH_3$	0	0	1	$[Co(NH_3)_3Cl_3]$

పట్టిక 2.3 - ప్లాటినం ఎమీన్ సంశ్లిష్టాలహిమాంకమాపక మరియు వాహకత విలువలు.

సంశ్లిష్టము	25°c వద్ద మోలార్ వాహకత, ohm^{-1} cm^{-1}	మోలార్ వాహకత ప్రకారం, ఆవేశాల సంఖ్య	హిమాంక మాపక పద్ధతి ప్రకారం, అయాన్ల సంఖ్య	వెర్నర్ ప్రకారం సంశ్లిష్టం నిర్మాణం
$PtCl_4$ $6NH_3$	523	8	5	$[Pt(NH_3)_6]^{4+}4Cl^-$
$PtCl_4$ $5NH_3$	404	6	4	$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}3Cl^-$
$PtCl_4$ $4NH_3$	228	4	3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}2Cl^-$
$PtCl_4$ $3NH_3$	97	2	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+Cl^-$
$PtCl_4$ $2NH_3$	0	0	1	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
$KPtCl_5$ NH_3	98	2	2	$K^+[Pt(NH_3)Cl_5]^-$
K_2PtCl_6	256	4	3	$K_2^+[PtCl_6]^{2-}$

కోబాల్ట్ ఎమీన్ సంశ్లిష్టాలు, ప్లాటినమ్ - ఎమీన్ సంశ్లిష్టాల నిర్మాణాల్ని తెలుసుకోవడానికి, రెండు పద్ధతులు వెర్నర్‌కు ఎంతో సహాయ పడినవి. క్రోమియం, కాపర్, సిల్వర్ వంటి లోహ సంశ్లిష్టాలను కూడా వెర్నర్ ప్రయోగాత్మకంగా పరిశీలించారు. వెర్నర్ ప్రతి పాదన ప్రకారం, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం అణువు ఏర్పరచే అయాన్ల సంఖ్య, మోలార్ వాహకత పద్ధతి ద్వారా, నిర్ధారించ బడిన సంఖ్యకు అనుగుణంగా ఉన్నవి. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, ప్రదర్శించే క్షేత్ర, దృక్ సాదృశ్యాలకు వెర్నర్ ఇచ్చిన వివరణ కూడా సంతృప్తికరంగా ఉన్నది. వెర్నర్ సిద్ధాంతము, త్రిమితీయ రసాయన శాస్త్రాన్ని వివరించడానికి సహాయపడినది.

వెర్నర్ సిద్ధాంతం - అనువర్తనాలు -

1) ద్వితీయ సంయోజకత భావాన్ని వివరించింది.

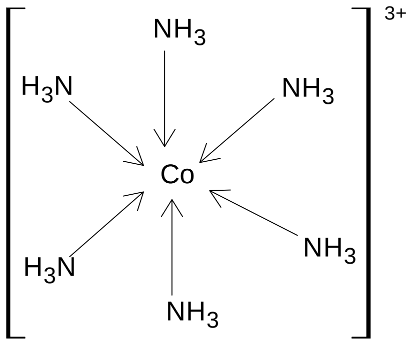
2) ప్రతి సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం నిర్మాణం చాలా వరకు ముందుగానే చెప్పబడినది.

1.2.3. సిడ్జివిక్ సిద్ధాంతం - ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య గణనం, లోపాలు(Sidwick's theory - calculation of EAN, limitations) :

వెర్నర్, సమన్వయ సిద్ధాంతాన్ని ప్రవేశ పెట్టిన కాలంనాటికి. ఆధునిక ఎలక్ట్రాన్ వేలన్సీ సిద్ధాంతం గురించి తెలియదు. లూయిస్ ప్రవేశ పెట్టిన ఎలక్ట్రానిక్ సిద్ధాంత పరంగా, సంయోజకతను ఆధారంగా చేసుకుని 1923లో సిడ్జివిక్, వెర్నర్ సిద్ధాంతాన్ని ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం, సంయోజకతల పరంగా వివరించారు. సిడ్జివిక్ సిద్ధాంతం ప్రకారం, ప్రధాన సంయోజకతలు ఎలక్ట్రాన్ స్థానాంతర గమనం (అయానిక బంధాలు) వలన, ద్వితీయ సంయోజకతలు ఎలక్ట్రాన్ జంట దానము చేయుట వలన ఏర్పడినవి. లైగాండ్‌లు కేంద్రలోహ అయాన్‌కు ఎలక్ట్రాన్ జంటలను దానము చేసి రెండింటి మధ్య సమన్వయ సమయోజ నీయ బంధాన్ని ఏర్పరచుకొనును. బంధాన్ని దాత నుంచి స్వీకర్త వైపుబాణం గుర్తు ద్వారా సూచిస్తారు. లూయిస్ ఆమ్ల క్షార సిద్ధాంతం ప్రకారం, లోహ అయాన్ ఎలక్ట్రాన్ జంట స్వీకర్త గాను, లైగాండ్ ఎలక్ట్రాన్ జంట దాత గాను ప్రవర్తించును. లోహ పరమాణువు యొక్క సమన్వయ సంఖ్యను, దాని పరమాణు సంఖ్యతో అన్వయింపచేయడానికి ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్యను సిడ్జివిక్ ప్రవేశపెట్టారు.

ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య (Effective atomic number) దాని గణనం :

కేంద్ర లోహ పరమాణువు సమీప జడ వాయువు, ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం పొందు వరకు లైగాండ్‌ల నుండి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను స్వీకరించును. దీనినే ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య అంటారు. (EAN) అనే సంకేతంతో సూచిస్తారు. ఈ ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య, సాధారణంగా కేంద్రలోహ పరమాణువు ఉన్న పీరియడ్‌లోని జడవాయువు పరమాణు సంఖ్యకు సమానంగా ఉంటుంది. సమన్వయ సమ్మేళనంలోని కేంద్రలోహ పరమాణువు, పరమాణు సంఖ్యలో నుంచి, అది, ధన అయాన్‌గా మారునప్పుడు కోల్పోయిన ఎలక్ట్రాన్‌లను తీసేసి వచ్చిన ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యకు, లైగాండ్‌లు దానం చేసిన ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యను కలుపగా ఏర్పడు, మొత్తం సంఖ్యను ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య (EAN) అంటారు.



Hexammine cobalt (III) ion ; $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

ఉదాహరణ :

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ అయాన్‌లో కోబాల్ట్ ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య

కోబాల్ట్ (Co) పరమాణు సంఖ్య = 27

Co^{3+} అయాన్‌లో ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 27-3 = 24

ఒక అమ్మోనియా అణువు, లైగాండ్ దానం చేసిన ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 2

6 NH_3 అమ్మోనియా లైగాండ్‌లు దానం చేసిన ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 2 x 6 = 12

సంశ్లిష్ట అయాన్‌లో Co^{3+} ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య = 24 + 12 = 36

36 ఇది క్రిప్టాన్ (Krypton) పరమాణు సంఖ్యకు సమానము.

వివిధ సమన్వయ సమ్మేళనాలలో కేంద్ర లోహ పరమాణువుల ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్యలను ఈ క్రింది పట్టికలో పొందు పరచబడినవి.

పట్టిక 2.3 - EAN నియమమునకు ఉదాహరణలు

పరమాణువు, పరమాణు సంఖ్య	సంశ్లిష్టము	అయాన్ ఏర్పడటంలో కోల్పోయిన ఎలక్ట్రాన్ల సంఖ్య	లైగాండ్లు దానం చేసిన ఎలక్ట్రాన్ల సంఖ్య	ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య
Fe, 26	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2	12	26−2+12=36 [Kr]
Co, 27	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	3	12	27−3+12=36 [Kr]
Ni, 28	$[Ni(CO)_4]$	0	8	28−0+8=36 [Kr]
Cu, 29	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	1	8	29−1+8=36 [Kr]
Pd, 46	$[Pd(NH_3)_6]^{4+}$	4	12	46−4+12=54 [Xe]
Pt, 78	$[PtCl_6]^{2-}$	4	12	78−4+12=86 [Xn]
Cr, 24	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	3	12	24−3+12=33
Fe, 26	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	3	12	26−3+12=35
Ni, 28	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	2	12	28−2+12=38
Pd, 46	$[PdCl_4]^{2-}$	2	8	46−2+8=52
Pt, 78	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	2	8	78−2+8=84

సిడ్జివిక్ సిద్ధాంతములోని లోపాలు (Limitations of sidwick theory) :

1) లైగాండ్‌లు, ఎలక్ట్రాన్ జంటలు దానము చేయడం వలన, కేంద్ర లోహపరమాణువు మీద అధిక పరిమాణంలో ఋణావేశం పోగుబడుతుంది. లోహం మీద ఋణావేశం పోగుబడటం సమర్థనీయం కాదు.

2) H_2O ; NH_3 వంటి తటస్థ లైగాండ్‌లు దానం చేసే 2 S^2 ఎలక్ట్రాన్ జంటలకు బంధం ఏర్పరచే లక్షణాలు లేవు. అవి ఉద్రిక్తస్థాయికి చేరిన వని భావించడానికి కూడ అవకాశము లేదు. ఉద్రిక్తస్థాయికి వెళ్ళడానికి అవసరమైన శక్తి, వానికి లభ్యం కాదు.

3) కొన్ని సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య నియమమును పాటించుట లేదు.

4) లోహ పరమాణువు, బంధ మేర్పరచడానికి ఉపయోగించే. ఆర్బిటాళ్ళ గురించి వివరణలేదు.

5) కొన్ని లోహ అయాన్‌లు ఒకటి కన్న ఎక్కువ సమన్వయ సంఖ్యలను ప్రదర్శించడానికి, కారణం వివరించలేదు.

6) లోహాలు ధన్మాత్మక తను ప్రదర్శిస్తాయి. లైగాండ్‌ల నుండి ఎలక్ట్రాన్‌లను ఎలాగ్రహిస్తాయి అనే విషయాన్ని సిద్ధాంతంలో వివరించలేదు.

1.2.4. ఆధునిక సిద్ధాంతాలు (Modern theories) :

సిడ్జివిక్ సిద్ధాంతంలో, లోపాలు ఉండుట వలన, మూడు ఆధునిక సిద్ధాంతాలను ఉపయోగించి, సమన్వయ సమ్మేళనాల ధర్మాలను, బంధరీతిని, నిర్మాణాన్ని వివరించారు. అవి (1) సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతము, (2) స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం, (3) అణు ఆర్బిటాల్ సిద్ధాంతం.

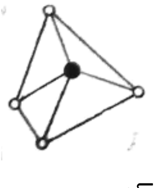
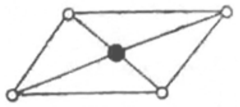
సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం : 1931వ సంవత్సరంలో లైనస్ పౌలింగ్ (Linus Pauling) సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతాన్ని ప్రవేశ పెట్టారు. ఈ సిద్ధాంత పరంగా సమన్వయ సమ్మేళనాల నిర్మాణాన్ని, అయస్కాంత లక్షణాలను వివరించడానికి వీలుకలిగినది.

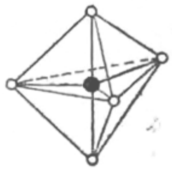
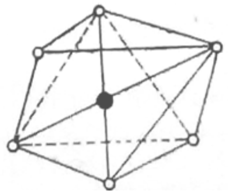
ప్రతి పాదనలు (**Postulates**) :

1) లోహ అయాన్, లైగాండ్ నుండి దానం చేయబడిన ఎలక్ట్రాన్ జంటల సంఖ్యకు సమానంగా ఖాళీ d - ఆర్బిటాల్‌లను. కలిగి ఉంటుంది. ప్రతి ఒక్కలైగాండ్ సిగ్మా ఆర్బిటాల్‌లో కనీసం ఒక ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ జంటను కలిగి ఉంటుంది. లోహ అయాన్ యొక్క ఖాళీ d - ఆర్బిటాళ్ళ సంఖ్య దాని సమన్వయ సంఖ్యకు సమానము.

2) లోహ ఆర్బిటాల్‌లు " నిండి ఉన్న " లైగాండ్ ఆర్బిటాల్‌లతో అతి పాతం చెంది బలమైన బంధాలను ఏర్పరచును. అతిపాతం ఎక్కువ అయిన కొద్దీ బంధ బలం కూడా పెరుగుతుంది. అందుకు లోహంలోని s, p ,d పరమాణు ఆర్బిటాళ్ళు సంకరీకరణము చెంది, నిర్దిష్టమైన దిశాత్మకత ఉన్న సమానమైన క్రొత్త సంకర లేదా హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాళ్ళు ఏర్పడతాయి. సంకర ఆర్బిటాళ్ళు, లైగాండ్‌ల ఆర్బిటాల్‌లతో అతిపాతం చెంది. బలమైన సమన్వయ సమయోజనీయ బంధాలను ఏర్పరచును.

పట్టిక 2.4 వివిధ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల, సమన్వయ సంఖ్యలు, సంకరీకరణం, అణునిర్మాణం.

సమన్వయ సంఖ్య	సంకరీకరణం	అణునిర్మాణం	ఉదాహరణలు
2	sp	రేఖీయం	$[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	సమతలము త్రికోణీయం	$[Hg I_3]^-$
4	sp^3	 టెట్రాహెడ్రల్	$Ni (Co)_4$
4	dsp^2 or $sp^2 d$	 సమతల చతురము	$[Pt (NH_3)_4]^{2+}$

4	dsp^3 or $sp^3 d$	 ట్రైగొనల్ బైపిరమిడ్	$Fe(Co)_5$
4	d^2sp^3 or $sp^3 d^2$	 అష్టఫలకము (ఆక్టాహెడ్రల్)	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

3) సంకరీ కరణములో అంతర్ (n-1)d ఆర్బిటాల్‌లు లేదా బాహ్య nd ఆర్బిటాల్‌లు పాల్గొనవచ్చు. సంకరీ కరణములో (n-1) d ఆర్బిటాల్‌లు పాల్గొనుట వలన ఏర్పడిన సంశ్లిష్టాలను తక్కువ భ్రమణ లేదా భ్రమణ జంట లేదా అంతర ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టాలు " అంటారు. nd ఆర్బిటాల్ పాల్గొనుట వలన ఏర్పడిన సంశ్లిష్టాలను అధిక భ్రమణ లేదా బాహ్య ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టాలు అంటారు.

4) బంధ మేర్పరచని లోహ ఎలక్ట్రాన్‌లు అంతర d ఆర్బిటాల్‌లను ఆక్రమించి సంకరీ కరణం లోపాల్గొనవు.

5) సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు, కలిగి ఉండక పోతే, అది ప్రత్యయస్కాంత (diamagnetic) ధర్మాన్ని చూపిస్తుంది. అలా కాకుండా ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లను కలిగి ఉన్నట్లయితే, పరాయస్కాంత (paramagnetic) ధర్మాన్ని సూచిస్తుంది.

6) సంకర కరణంలోని రకాన్ని బట్టిజ్యామితీయ ఆకృతులను తెలుపుతుంది.

7) బలమైన లైగాండ్‌ల సమక్షంలో హూండ్స్ నియమము (Hund's rule) నకు వ్యతిరేకముగా ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు, జంటలుగా మారుతాయి.

ఉదాహరణలు :

ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలు :

అంతర ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టాలు :

ఈ సంశ్లిష్టాలలో (n-1)d, ns మరియు np ఆర్బిటాల్‌లు సంకరీకరణంలో పాల్గొనును. ఇవి, ప్రత్యయస్కాంత ధర్మాన్ని లేదా క్షయీకృత పారాయస్కాంత ధర్మాన్ని (reduced paramagnetism) సూచిస్తాయి. వీటిని తక్కవ భ్రమణ (low spin) లేదా జంట భ్రమణం (spin paired) సంశ్లిష్టాలు అంటారు.

1) $[Cr\ (NH_3)_6]^{3+}$ అయాన్ నిర్మాణము :

క్రోమియం ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము = [Ar] $3d^5\ 4s^1$.

సంశ్లిష్ట అయాన్‌లో క్రోమియమ్ ఆక్సీకరణ స్థితి = +3

Cr^{3+} అయాన్ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము = [Ar] $3d^3$

	3d					4s	4p		
క్రోమియం భూస్థాయిలో	↑	↑	↑	↑	↑	↑			
Cr^{3+} అయాన్	↑	↑	↑						

రెండు 3d, ఒక 4s మరియు మూడు 4p ఆర్బిటాల్‌లు సంకరీ కరణం చెంది, ఆరు d^2sp^3 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లు ఏర్పడి, ఆరు NH_3 లైగాండ్‌ల నుండి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను గ్రహించును.

	3d					4s	4p		
$[Cr\ (NH_3)_6]^{3+}$	↑	↑	↑	xx	xx	xx	xx	xx	xx

సంకరీ కరణము = d^2sp^3

నిర్మాణం = అష్టముఖి(Octahedral) (అంతర d ఆర్బిటాల్‌లు)

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 3

అయస్కాంత ధర్మం = పారాయస్కాంతత్వము.

ఇటు వంటి ఆకృతి కలిగిన, ఇతర క్రోమియం సంశ్లిష్టాలు, $[Cr\ (CN)_6]^{3-}$ మరియు $[Cr\ (H_2O)_6]^{3+}$

2) $[Co\ (NH_3)_6]^{3+}$ అయాన్ ఏర్పడుట :

కోబాల్ట్ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము(పరమాణు సంఖ్య 27)

	3d					4s	4p		
భూస్థాయి	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓			
Co^{3+}	↑↓	↑	↑	↑	↑				
$[Co\ (NH_3)_6]^{3+}$	↑↓	↑↓	↑↓	xx	xx	xx	xx	xx	xx

Co^{3+} అయాన్‌లో ఖాళీ d- ఆర్బిటాల్‌లు లేనందు వలన, హూండ్ నియమానికి వ్యతిరేకముగా,d ఆర్బిటాల్‌లలోని ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు జత కూడును.

సంకరీకరణం = d^2sp^3

నిర్మాణము = ఆక్టాహెడ్రల్ నిర్మాణం

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 0

అయస్కాంత ధర్మం = డయా అయస్కాంత లేదా ప్రత్యయస్కాంత ధర్మం.

3) ఫెర్రోసయనైడ్ అయాన్ [Fe (CN)$_6$]^4 ఏర్పడుట :

	3d					4s	4p		
Fe (పరమాణు సంఖ్య 26)	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓			
ఫెర్రస్ అయాన్, Fe^{2+}	↑↓	↑	↑	↑	↑				

ఫెర్రస్ అయాన్ నందు ఖాళీ d ఆర్బిటాల్‌లు లేనందున, లైగాండ్ సమక్షంలో హూండ్ నియమమునకు వ్యతిరేకముగా 3d ఆర్బిటాళ్ళలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు జతగూడును.

	3d					4s	4p		
ఎలక్ట్రాన్‌ల పునర్విభజన తరువాత Fe^{2+}అయాన్ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము	↑↓	↑↓	↑↓						
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	↑↓	↑↓	↑↓	xx	xx	xx	xx	xx	xx

సంకరీ కరణము = d^2sp^3

నిర్మాణం = ఆక్టాహెడ్రల్ (అంతర ఆర్బిటాల్)

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 0

అయస్కాంత ధర్మం = డయా అయస్కాంత ధర్మం

ఇతర ఉదాహరణలు $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$; $[Co(CN)_6]^{3-}$; $[Co(NO_3)_6]^{3-}$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ మొదలైనవి.

బాహ్య ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టాలు (Outer orbital complexes) :

సంకరీ కరణంలో పాల్గొనే s,p,d ఆర్బిటాల్‌లు, బాహ్య శక్తిస్థాయి (n) కి చెందినవి. ఈ సంశ్లిష్టాలు పారాయస్కాంత ధర్మాన్ని సూచిస్తాయి. వీటిని అధిక భ్రమణం లేదా స్వేచ్ఛాభ్రమణం గల సంశ్లిష్టాలు అంటారు.

ఉదాహరణలు :

[Co F_6]$^{3-}$ అయాన్ ఏర్పడుట :

	3d					4s	4p			4d				
Co పరమాణువు (పరమాణు సంఖ్య 27)	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓								
Co^{3+} అయాన్	↑↓	↑	↑	↑	↑									

ఒక 4s, మూడు 4p మరియు రెండు 4d ఆర్బిటాల్‌లు కలిసి, సంకరీకరణంలో పాల్గొని, ఏర్పడిన ఆరు SP^3d^2 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లు ఆరు ఫ్లోరైడ్ (F^-) అయాన్‌ల నుండి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను గ్రహించి [Co F_6]$^{3-}$ అయాన్‌ను ఏర్పరచును.

	3d					4s	4p			4d				
[Co F_6]$^{3-}$	↑↓	↑	↑	↑	↑	xx	xx	xx	xx	xx	xx			

సంకరీకరణం = sp^3d^2

నిర్మాణం = ఆక్టాహైడ్రల్ (బాహ్య d ఆర్బిటాల్)

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 4

అయస్కాంత ధర్మం = పారాయస్కాంత ధర్మం

ఇతర ఉదాహరణలు [$Fe(NH_3)_6$]$^{2+}$; [Fe $(H_2O)_6$]$^{3+}$; [Fe F_6]$^{3-}$; [Zn $(NH_3)_6$]$^{2+}$ etc.

టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలు (Tetrahedral complexes) :

sp^3 సంకరీ కరణం చెంది, టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలు ఏర్పడును.

[Zn $(NH_3)_4$]$^{2+}$ అయాన్ ఏర్పడుట :

	3d					4s	4p		
Zn పరమాణువు (పరమాణు సంఖ్య 30)	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			
Zn^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				

ఒక 4s మూడు 4p కలిసి ఏర్పడిన నాలుగు sp^3 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లు, నాలుగు NH_3 అణువుల నుంచి, ఎలక్ట్రాన్ జంటలను స్వీకరించి [Zn $(NH_3)_4$]$^{2+}$ అయాన్ ఏర్పడును.

	3d					4s	4p		
[Zn $(NH_3)_4$]$^{2+}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	xx	xx	xx	xx

సంకరీకరణం = sp^3

నిర్మాణం = టెట్రాహెడ్రల్

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 0

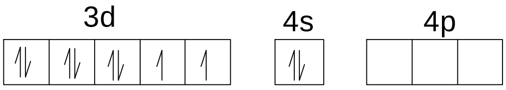
అయస్కాంత ధర్మం = డయా అయస్కాంత ధర్మం.

[Ni (Co)$_4$] ఏర్పడుట :

[Ni (Co)$_4$] సంశ్లిష్టంలో నికెల్ సున్న (0) ఆక్సీకరణ స్థితిని ప్రదర్శించును. ఈ సంశ్లిష్టములో, నికెల్ లోహం రూపంలోనే ఉంటుంది.

Ni పరమాణువు

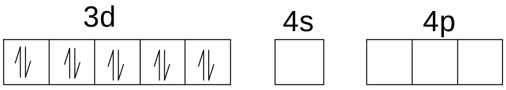
(పరమాణు సంఖ్య 28)



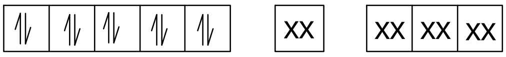
కార్బన్ మోనాక్సైడ్ (co) లైగాండ్ సమక్షంలో, హూండ్‌నియమమునకు వ్యతిరేకంగా 4s ఆర్బిటాల్ నందలి రెండు ఎలక్ట్రాన్‌లు 3d ఆర్బిటాల్‌లోనికి చేరి, 4s ఆర్బిటాల్‌ని ఖాళీగా చేస్తుంది. ఒక 4s మూడు, 4p ఆర్బిటాల్‌లు కలిసి ఏర్పడిన, నాలుగు sp^3 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లు, నాలుగు Co అణువుల నుండి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను స్వీకరించి [Ni (Co)$_4$] ని ఏర్పరచును.

Ni పరమాణువు

పునర్వ్యతరణ తరువాత



[Ni (Co)$_4$]



సంకరీకరణం = sp^3

నిర్మాణం = టెట్రాహెడ్రల్

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 0

అయస్కాంత ధర్మం = డయా అయస్కాంత ధర్మం

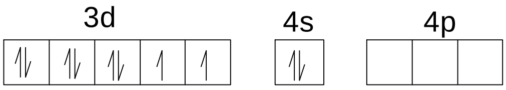
ఇతర ఉదాహరణలు [Zn Cl$_4$]$^{2-}$; [Cu Cl$_4$]$^{3-}$; [Mn Cl$_4$]$^{2-}$; [Fe Cl$_4$]$^{-}$; [Ni Cl$_4$]$^{2-}$etc.

సమతల చతురస్ర సంశ్లిష్టాలు (Square planar complexes) :

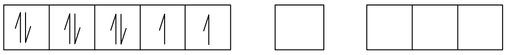
[Ni (CN)$_4$]$^{2-}$ అయాన్ ఏర్పడుట :

Ni అయాన్ ఏర్పడుట

(పరమాణు సంఖ్య 28)



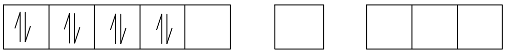
Ni^{2+} అయాన్



Ni^{2+} అయాన్ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసము ప్రకారం sp^3 సంకరీ కరణం చెంది ఉండాలి. d ఆర్బిటాల్‌లలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల కారణంగా పారాయస్కాంత ధర్మాన్ని ప్రదర్శించాలి. కాని సంశ్లిష్టంలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు లేవనీ, డయా అయస్కాంత ధర్మాన్ని ప్రదర్శిస్తుందనీ ప్రయోగాత్మకంగా తెలిసింది. కనుక హూండ్ నియమము ప్రకారం సైనైడ్ (CN^-) లైగాండ్ సమక్షంలో 3d ఎలక్ట్రాన్ పునరమరిక చెందుతాయి.

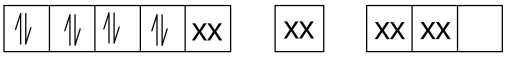
Ni^{2+} అయాన్

(పునర్వితరణ తరువాత)



ఒక, 3d, ఒక 4s మరియు రెండు 4p ఆర్బిటాల్‌లు కలిసి, ఏర్పడిన నాలుగు dsp^2 హైబ్రిడ్ ఆర్బిటాల్‌లు, నాలుగు సయనైడ్ (CN^-) లైగాండ్‌ల నుంచి ఎలక్ట్రాన్ జంటలను స్వీకరించి $[Ni(CN)_4]^{2-}$ అయాన్ ఏర్పరచును.

$[Ni(CN)_4]^{2-}$



సంకర కరణం = d sp^2

నిర్మాణం = సమతల చతురస్ర నిర్మాణం

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 0

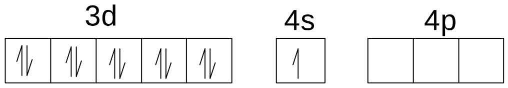
అయాస్కాంత దర్మం= డయా అయస్కాంత ధర్మం

$[Cu(NH_3)_4]^{2-}$ అయాన్ ఏర్పడుట :

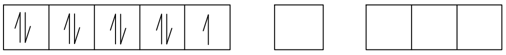
కాపర్, టెట్రాహెడ్రల్ మరియు సమతల చతురస్ర నిర్మాణంగల రెండు సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరచును. రెండింటిలోనూ 3d లేదా 4p లో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ కలిగి ఉండటం వలన అయస్కాంత లక్షణాల ఆధారంగా అయాన్‌ని వివరించడం సాధ్యంకాదు.

కాపర్ పరమాణువు

(పరమాణు సంఖ్య 29)

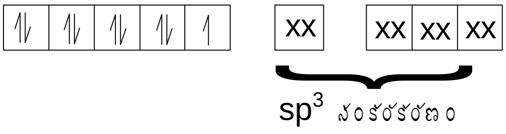


Cu^{2+} అయాన్



Cu^{2+} అయాన్

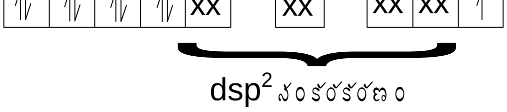
(sp^3 సంకరీకరణం)



దీనిలో, ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ 3 d ఆర్బిటాల్ నందుగలదు.

Cu^{2+} అయాన్

(dsp^2 సంకరీకరణం)



దీనిలో, ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ 4p ఆర్బిటాల్ నందుగలదు.

కాని Cu (II) సంశ్లిష్టంలో dsp^2 సంకరీకరణం గా X కిరణ ప్రయోగం వలన నిర్ధారణ అయినది.

సంకరీకరణం = dsp^2

నిర్మాణం = సమతల చతురస్ర నిర్మాణం

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య = 1

అయస్కాంత ధర్మం = పారా అయస్కాంత ధర్మం

ఇతర ఉదాహరణలు $[PtCl_4]^{2-}$

సంయోజకతా సిద్ధాంతంలోని లోపాలు :

1) పరిమాణాత్మకంగా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల స్థిరత్వాన్ని వివరించలేదు.

2) సంశ్లిష్ట పదార్థాల రంగులను వివరించలేదు.

3) పారా అయస్కాంత ధర్మం మీద ఉష్ణోగ్రత ప్రభావమును వివరించలేదు.

4) Cu (II) , Ti (II) వంటి కొన్ని లోహాలు వికృతి చెందిన నిర్మాణంతో సంశ్లిష్ట పదార్థాలను ఏర్పరుస్తాయి. తగిన కారణాలను సిద్ధాంతం ఇవ్వలేదు.

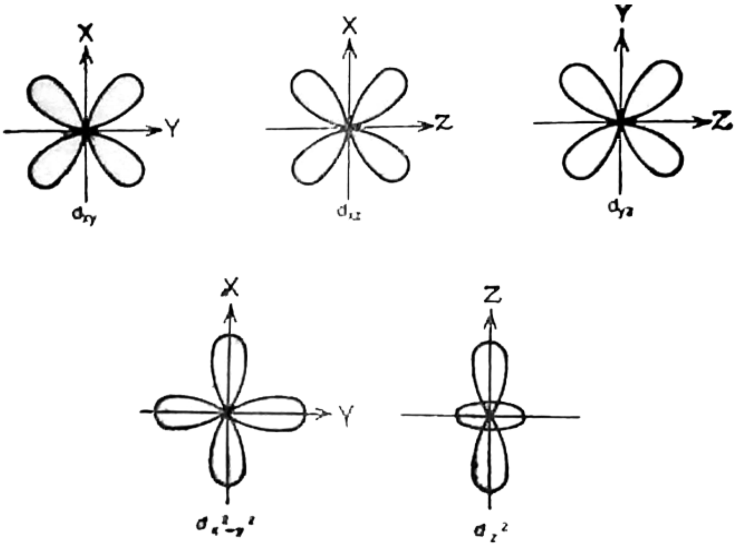
5) హుండ్ నియమమునకు వ్యతిరేకముగా ఎలక్ట్రాన్‌ల పునరమరిక ఎందుకు జరుగుచున్నదో వివరించలేదు.

6) కొన్ని లెబైల్ (అస్థిర) సంశ్లిష్టాలుగా ప్రవర్తించుటకు కారణం వివరించ లేదు. లెబైల్ (labile) సంశ్లిష్టాలలో లైగాండ్‌ల మార్పిడి తేలికగా జరుగును.

1.2.5. స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం (Crystal field theory) :

1929వ సం॥లో హెచ్. బెతే (H. Bethe) వాన్‌వ్లెక్ (Van vleck) అనే ఇద్దరు భౌతిక శాస్త్రవేత్తలు, స్ఫటిక పదార్థాల రంగు, అయస్కాంత ధర్మాలను వివరించటానికి స్ఫటికక్షేత్ర సిద్ధాంతాన్ని రూపొందించారు. కానీ, ఇది చాలా ఆలస్యముగా ప్రాచుర్యము పొందినది. సంయోజకతా బంధ సిద్ధాంతం ప్రకారం లోహము, లైగాండ్‌ల మధ్య ఏర్పడే బంధానికి సమయోజనీయతత్వం ఉంటుంది. కాని, స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం ప్రకారం లోహము, లైగాండ్‌ల మధ్య బంధానికి అయానిక స్వభావం ఉంటుంది. అంటే లోహ లైగాండ్‌ల స్థిర విద్యుత్ ఆకర్షణ బలాలు ఉంటాయి. ధన, ఋణ అయాన్‌ల మధ్య అయాన్ - అయాన్ ఆకర్షణగాను, లైగాండ్ తటస్థ అణువు అయితే అయాన్ - ధ్రువాణువు ఆకర్షణగాను ఉంటుంది. లోహ అయాన్, చుట్టూ ఉన్న లైగాండ్‌లు ఆవేశ బిందువులుగా ప్రవర్తిస్తాయి. వీటి మధ్య ఉన్న బంధం 100 % అయానిక బంధం అవుతుంది.

స్ఫటిక క్షేత్రసిద్ధాంతాన్ని అవగాహన చేసుకోవాలంటే లోహంలోని d - ఆర్బిటాళ్ళ ఆకృతులు, వాటి ప్రాదేశిక అమరికలను తెలుసుకోవడం ఎంతైనా, అవసరం. వాటి ప్రాదేశిక అమరిక ఆధారంగా, d ఆర్బిటాళ్ళు, రెండు సమూహాలుగా విభజన చెందుతాయి. dxy ; dxz , dyz ఆర్బిటాళ్ళ నాలుగు లోబ్‌లు వరుసగా xy ; xz, yz కార్టీసియన్ నిరూపక అక్షాల మధ్య కేంద్రీకృతమై ఉంటాయి. ఈ మూడు ఆర్బిటాళ్ళను t_2g లేదా $d_\in$ ఆర్బిటాళ్ళు అంటారు. $dx^2- y^2$ ఆర్బిటాల్ లోబ్‌లు వరుసగా x, y, z అక్షాల మీద, dz^2 ఆర్బిటాల్ z - అక్షం మీద కేంద్రీకృతమై ఉంటాయి. వీటిని రెండింటినీ eg ఆర్బిటాళ్ళు అంటారు.

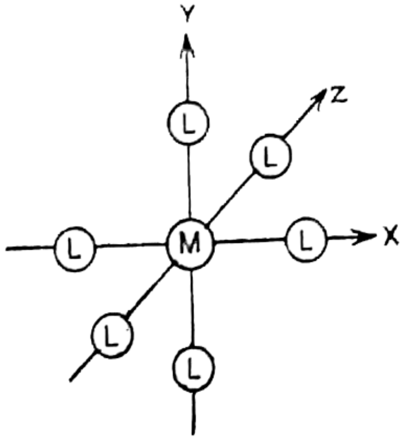


d - ఆర్బిటాల్ల ఆకృతులు

స్వేచ్ఛా లోహ అయాన్‌లో ఐదు (5) d - ఆర్బిటాళ్ళ శక్తి సమానంగా ఉంటుంది. వీనిని లైగాండ్‌లు సమీపించినపుడు, దీనిలోని ఎలక్ట్రాన్‌లకు, లైగాండ్‌ల ఎలక్ట్రాన్‌లకు మధ్య వికర్షణ వలన ఐదు d ఆర్బిటాళ్ళ శక్తి ఒకే మేరకు పెరుగుతుంది. లోహ d - ఆర్బిటాళ్ళు, లైగాండ్‌ల సమక్షంలో అధిక సమశక్తితో ఉండటమనేది ఊహాత్మక స్థితి అనే చెప్పవచ్చును. d - ఆర్బిటాళ్ళ ప్రాగ్దేశిక అమరికలోని తేడావలన, లైగాండ్‌ల సమక్షంలో, లోహ d- ఆర్బిటాళ్ళు సమశక్తితో ఉండటానికి వీలుపడదు. ఈ కారణంగా లోహ d - ఆర్బిటాళ్ళు, వాటిని సమీపించే లైగాండ్‌ల నుంచి ఒకే రకమైన క్షేత్ర ప్రభావానికి గురికావడానికి వీలు లేకుండా శక్తి పరంగా విభజనకు లోనవుతాయి. లైగాండ్‌లను సమీపించు దిశలో ఉన్న d ఆర్బిటాళ్ళ శక్తి అధిక వికర్షణ వలన ఎక్కువగా పెరుగుతుంది. అదే విధంగా లైగాండ్‌లకు దూరంగా ఉన్న ఆర్బిటాళ్ళ శక్తి, తక్కువ వికర్షణ కారణంగా స్వల్పంగా పెరుగుతుంది. ఈ విభజనను స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన అంటారు. లోహ ఆర్బిటాళ్ళ విభజన, సమన్వయ సంఖ్య 4,6 గా గల సంశ్లిష్టాలలో ఈ క్రింది విధంగా ఉంటుంది.

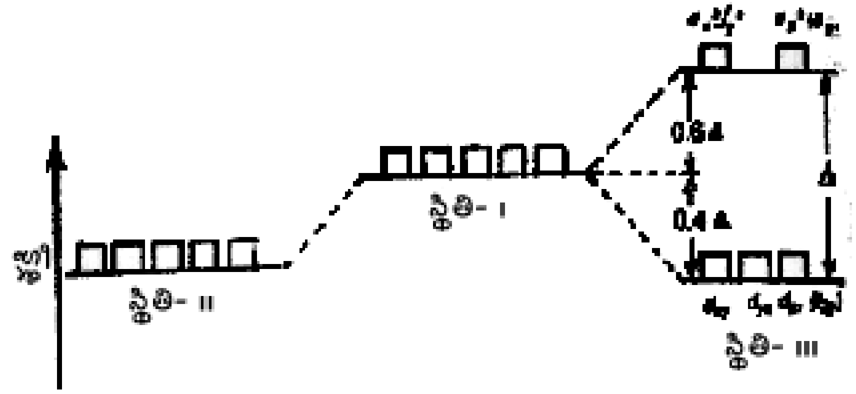
ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో d - ఆర్బిటాళ్ళ స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన (Crystal field splitting of d - orbitals in octahedral complexes) :

ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో లోహ అయాన్ సమన్వయ సంఖ్య 6. ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టములో లోహ అయాన్ అష్టముఖి కేంద్రంలోనూ, లైగాండ్‌లు ఆరు శీర్షాల మీదగాను ఉంటాయి. ఆరూ లైగాండ్‌లు ఆరు శీర్షాల మీదుగాను ఉంటాయి. ఆరు లైగాండ్‌లు x, y, z, కార్టీ సియన్ నిరూపక అక్షాల మీదుగా లోహ అయాన్‌ను సమీపిస్తాయి. లైగాండ్‌లు అక్షాల మీదుగా లోహాన్ని సమీపిస్తున్నాయి. నిరూపక అక్షాల మధ్య కేంద్రకృతమై ఉన్న dxy, dzx ,dyz ఆర్బిటాళ్ళు, లైగాండ్‌లతో తక్కువ వికర్షణకులోనై తక్కువ శక్తి స్థాయికి చేరతాయి. అక్షాల మీదుగా విస్తరించి ఉన్న dz^2 ; $dx^2 - y^2$ లోహ ఆర్బిటాళ్ళు లైగాండ్‌లతో ఎక్కువ వికర్షణకులోనై ఎక్కువ శక్తి స్థాయికి చేరతాయి. ఈ విధంగా, సమశక్తి గల d ఆర్బిటాళ్ళు, అధిక శక్తిగల eg తక్కువ శక్తి గల t_2g ఆర్బిటాళ్ళు గా విభజన చెందును.



ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టములో, మూడు అక్షాల వెంట ఆరు లైగాండ్‌ల స్థానాలు

మొదటిస్థితి (state I) లైగాండ్‌లు లేనపుడు, లోహఅయాన్ యొక్క ఐదు d - ఆర్బిటాళ్ళు, ఒకే శక్తితో అంటే సమశక్తి తో ఉంటాయి. సమశక్తితో ఉన్న, ఈ d ఆర్బిటాళ్ళను సమస్థితి ఆర్బిటాళ్ళు అంటారు. అదే లైగాండ్‌ల సమక్షంలో, అయితే లోహ అయాన్ d - ఆర్బిటాళ్ళ శక్తి పెరుగుతుంది. లోహ d - ఆర్బిటాళ్ళ అధిక సమశక్తితో ఉండటమనేది, ఊహాత్మక స్థితి (hypothetical degeneracy) అనే చెప్పాలి. d - ఆర్బిటాళ్ళ ప్రాగ్దేశిక అమరికలో తేడా ఉండటం వలన, d - ఆర్బిటాళ్ళు, లైగాండ్‌ల సమక్షంలో కూడా సమశక్తిని కలిగిఉండటం జరుగుతున్నది. ఇక మూడవస్థితి (III) ఆక్టాహెడ్రల్ స్ఫటిక క్షేత్రంలో, d - ఆర్బిటాళ్ళ విభజనను సూచిస్తుంది. లైగాండ్‌ల సమక్షంలో సమశక్తి ఉన్న లోహ అయాన్ d - ఆర్బిటాళ్ళు, అధిక శక్తిగల eg తక్కువ శక్తిగల $t_{2}g$ ఆర్బిటాళ్ళుగా విడిపోవడాన్ని, స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన" అంటారు.



ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టంలో d - ఆర్బిటాళ్ళ విభజన

eg మరియు t_2g ఆర్బిటాళ్ళ మధ్య ఉన్న శక్తిలోని భేదాన్ని స్ఫటిక క్షేత్ర విభజనశక్తి అంటారు. ఈ శక్తిని Δ (డెల్టా) లేదా 10D*v* తో సూచిస్తారు. ఆక్టాహెడ్రల్ నిర్మాణంలో ఈ శక్తి భేదాన్ని Δ_0 గా సూచిస్తారు. (0 ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాన్ని సూచిస్తుంది.) విభజన తరువాత eg ఆర్బిటాళ్ళు ఒక్కొక్కటి 0.6 Δ_0 మేరకు అధిక శక్తి స్థాయికి, t_2g ఆర్బిటాళ్ళు ఒక్కొక్కటి - 0.4 Δ_0 మేరకు తక్కువస్థాయికి మారతాయి.

వర్ణపట రసాయనశ్రేణి (Spectro chemical series)

స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన (Δ) పరిమాణం లోహ, లైగాండ్‌ల స్వభావము మీద, లైగాండల బలం మీద ఆధారపడుతుంది. లోహ అయాన్ ఆక్సీకరణ స్థితి, సమన్వయ సంఖ్య పెరిగే కొలదీ Δ పరిమాణం పెరుగుతుంది. లైగాండ్ సైజు తగ్గేకొలది, దాని ఋణావేశము పెరుగుతుంది. దానితో స్ఫటక క్షేత్ర విభజన పెరుగుతుంది. బలహీన లైగాండ్‌లు d - ఆర్బిటాళ్ళ విభజన స్వల్పంగానూ బలమైన లైగాండ్‌లు, విభజన అధికంగానూజరుపును. సాధారణ లైగాండ్‌ల, లోహ d- ఆర్బిటాళ్ళ విభజన సామర్థ్యాన్ని ప్రయోగ పూర్వకంగా తెలుసుకొని, వాటి విలువల ఆధారంగా స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన, పెరుగుదల క్రమంలో అమర్చబడినవి. దీనినే వర్ణపటరసాయన శ్రేణి (Spectro chemical series) అంటారు.

$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < Py = NH_3 < en < NO^-_2 << CN^- < Co$

పట్టిక 2.6 - M^{2+} , M^{3+} ల హైక్సా - అక్వా సంశ్లిష్టాల స్ఫటిక క్షేత్రవిభజన

ఆక్సీకరణి స్థితి	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
(+II) ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
Δ_0 విలువ సె.మీ$^{-1}$	–	12600	13900	7800	10400	9300	8500	12600
Δ_0 కి.జౌ.మోల్$^{-1}$లలో	–	151	(166)	93	124	111	102	(151)
(+III) ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8
Δ_0 విలువ సె.మీ$^{-1}$	20300	18900	17830	21000	13700	18600	–	–
Δ_0 కి.జౌ.మోల్$^{-1}$లలో	243	226	213	(251)	164	222	–	–

Co, CN^- వంటి అధిక Δ_0 విలువ కలిగిన లైగాండ్‌లు బలమైన లైగాండ్‌లు. $I^- < Br^- < H_2O$ వంటి, తక్కువ Δ_0 విలువ కలిగిన లైగాండ్‌లు బలహీనమైన లైగాండ్‌లు. ఎక్కువగా Δ విలువలు 7000 cm^{-1} నుండి 30000cm^{-1} మధ్యలో ఉంటాయి. స్థిరత్వం కోసం, సామాన్యంగా ఎలక్ట్రాన్‌లు తక్కువ శక్తిగల t_2g ఆర్బిటాళ్ళను ఆక్రమించడం జరుగుతుంది. t_2g ఆర్బిటాళ్ళ లోనికి ప్రవేశించే ఒక్కొక్క ఎలక్ట్రాన్ వలన సంశ్లిష్ట అయాన్ స్థిరత్వాన్ని 0.4 Δ_0 లేదా 4Dv యూనిట్లు పెరుగును అలాగే, eg ఆర్బిటాళ్ళలోనికి ఎలక్ట్రాన్ ప్రవేశించడం వలన, సంశ్లిష్ట అయాన్ 0.6 Δ_0 లేదా 6 Dv యూనిట్లు అస్థిరత్వంను పొందును. ఎలక్ట్రాన్‌లు తక్కువ శక్తిస్థాయి ఆర్బిటాళ్ళలోనికి వరణాత్మకంగా (preferential) ప్రవేశించడం వలన, సంశ్లిష్ట పదార్థము శక్తి తగ్గి, స్థిరత్వము చేకూరుతుంది. ఈ విధంగా సంభవించిన శక్తి లబ్ధిని (gain in energy) స్ఫటిక క్షేత్రస్థిరీకరణ శక్తి (crystal field

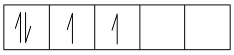
stabilisation energy) అని అంటారు. సంశ్లిష్ట పదార్థము స్థిరత్వము, స్ఫటిక క్షేత్రస్థిరీకరణ శక్తి పైన ఆధారపడుతుంది. అంటే స్ఫటిక క్షేత్ర స్థిరత్వము పెరుగుతుంది.

d- ఆర్బిటాళ్ళ లోనికి ఎలక్ట్రాన్లు ప్రవేశించడం : మొదటి మూడు ఎలక్ట్రాన్లు t_2g ఆర్బిటాళ్ళ లోనికి ప్రవేశించును.

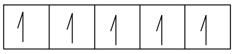
t_2g orbitals CFSE = 0.4 x 3 = 1.2 Δ_0

ఆ తరువాత నాల్గవ ఎలక్ట్రాన్ నుండి రెండు పథముల (paths) ద్వారా ఎలక్ట్రాన్లు d - ఆర్బిటాళ్ళలోనికి ప్రవేశించ వచ్చును :

i) హుండ్ నియమమునకు వ్యతిరేకముగా నాల్గవ ఎలక్ట్రాన్, ఆతరువాత వచ్చే ఎలక్ట్రాన్లు, t_2g ఆర్బిటాళ్ళ లోని ఎలక్ట్రాన్లతో జత కూడ వచ్చును.

4 వ ఎలక్ట్రాన్ t_2g ఆర్బిటాల్లోనికి ప్రవేశిస్తుంది.  CFSE = 0.4 x 4 = 1.6 Δ_0

ii) హుండ్ నియమము (Hund's rule) నకు, అను కూలముగా నాల్గవ ఎలక్ట్రాన్ **ఉదా** -ఆర్బిటాల్ లోనికి ప్రవేశించినట్లైతే, CFSE విలువ 0.6 Δ_0 కి సమానము.

4వ ఎలక్ట్రాన్ eg ఆర్బిటాల్లోనికి ప్రవేశిస్తుంది.  CFSE = (0.4 x 3) - 0.6 Δ_0 = 0.6 Δ_0

ఎలక్ట్రాన్లు ఆర్బిటాళ్ళలోనికి ప్రవేశించే పథము, లైగాండ్ బలముపై ఆధార పడుతుంది.

పట్టిక 2.7 ఆక్టాహెడ్రల్ మరియు టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలు C.F.S.E విలువలు

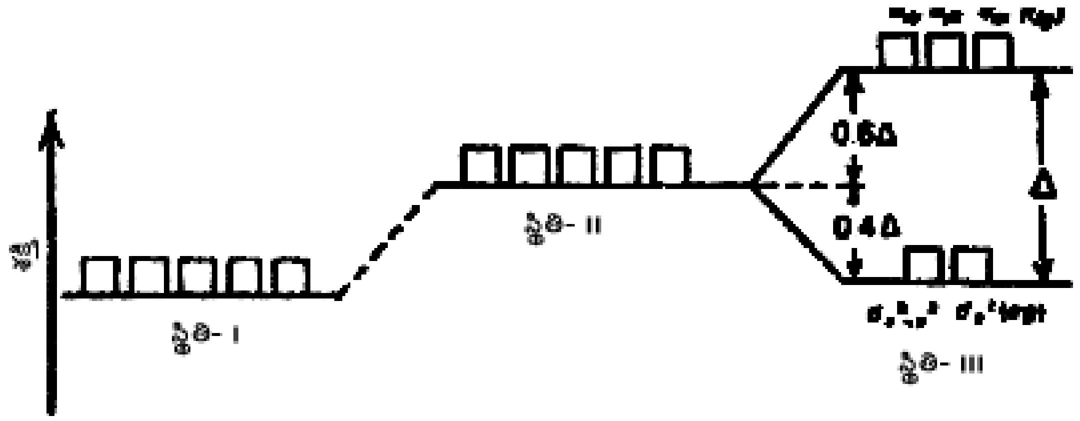
d ఆర్బిటాల్లోని ఎలక్ట్రాన్ల సంఖ్య	ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాల C.F.S.E విలువలు				టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాల C.F.S.E విలువలు	
	బలహీన క్షేత్రం		బలమైన క్షేత్రం			
	విన్యాసము	Δ_o	విన్యాసము	Δ_o	విన్యాసము	Δ
d^1	$t_{2g}^1\ e_g^0$	0.4	$t_{2g}^1\ e_g^0$	0.4	$e_g^1\ t_{2g}^0$	0.6
d^2	$t_{2g}^2\ e_g^0$	0.8	$t_{2g}^2\ e_g^0$	0.8	$e_g^2\ t_{2g}^0$	1.2
d^3	$t_{2g}^3\ e_g^0$	1.2	$t_{2g}^3\ e_g^0$	1.2	$e_g^2\ t_{2g}^1$	0.8
d^4	$t_{2g}^3\ e_g^1$	0.6	$t_{2g}^4\ e_g^0$	1.6	$e_g^2\ t_{2g}^2$	0.4
d^5	$t_{2g}^3\ e_g^2$	0	$t_{2g}^5\ e_g^0$	2.0	$e_g^2\ t_{2g}^3$	0
d^6	$t_{2g}^4\ e_g^2$	0.4	$t_{2g}^6\ e_g^0$	2.4	$e_g^3\ t_{2g}^3$	0.6
d^7	$t_{2g}^5\ e_g^2$	0.8	$t_{2g}^6\ e_g^1$	2.0	$e_g^4\ t_{2g}^3$	1.2
d^8	$t_{2g}^6\ e_g^2$	1.2	$t_{2g}^6\ e_g^2$	1.6	$e_g^4\ t_{2g}^4$	0.8
d^9	$t_{2g}^6\ e_g^3$	0.6	$t_{2g}^6\ e_g^3$	1.2	$e_g^4\ t_{2g}^5$	0.4
d^{10}	$t_{2g}^6\ e_g^4$	0	$t_{2g}^6\ e_g^4$	0	$e_g^4\ t_{2g}^6$	0

F^-, H_2O వంటి బలహీనమైన లైగాండ్ క్షేత్రంలో, Δ_0 విలువ తక్కువ కావడం వలన నాలుగవ మరియు ఐదవ ఎలక్ట్రాన్‌లు eg ఆర్బిటాళ్ళలోనికి ప్రవేశిస్తాయి. ఇటు వంటి సంశ్లిష్ట పదార్థాలను అధిక భ్రమణ (high spin) సంశ్లిష్టా అంటారు. పారా అయస్కాంత ధర్మాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. ఉదా : $[\ Fe(H_2O)_6]^{2+}$

CN^-, CO వంటి బలమైన లైగాండ్ క్షేత్రం సమక్షంలో Δ_0 విలువ తక్కువ కావడం వలన ఎలక్ట్రాన్‌లు జత కూడును. ఈ సంశ్లిష్టాలను తక్కువ భ్రమణ (high spin) సంశ్లిష్టాలు అంటారు. డయస్కాంత ధర్మాన్ని ప్రదర్శించును. ఉదా : $[Fe(CN)_6]^{4-}$

టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టములలో d- ఆర్బిటాళ్ళ విభజన (Splitting of d - orbitals in tetradhedral complexes):

టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో, సమన్వయ సంఖ్య - 4. ఈ సంశ్లిష్టాలు, ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టముల కన్న తక్కువ స్థిరత్వము గలవి. టెట్రాహెడ్రల్ ఘనాకారం కేంద్రములో లోహ పరమాణువు, నాలుగు శీర్షాలలో లైగాండ్‌లు ఉన్నట్లు భావించుకొని, స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన సులభంగా తెలుసుకోవచ్చు. లోహ అయాన్‌ను పటంలో చూపించిన విధంగా, లైగాండ్‌లు అక్షాల మధ్య సమీపించుట వలన d ఆర్బిటాళ్ళ విభజన, ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టములకు వ్యతిరేకముగా జరుగుతుంది.



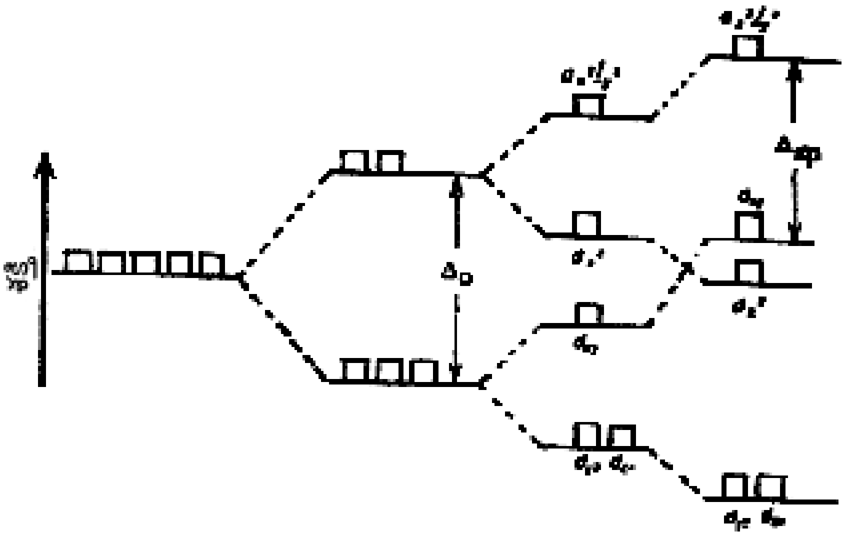
టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టములో d - ఆర్బిటాళ్ళ విభజన

t_2g ఆర్బిటాళ్ళు(dxy, dyz and dzx) లైగాండ్‌లకు సమీపంగా ఉండుట వలన, వీటి శక్తి పెరుగుతుంది. eg ఆర్బిటాళ్ళు లైగాండ్‌లకు దూరంగా ఉండటం వలన, ఇవి తక్కువగా వికర్షింపబడి, శక్తి తగ్గుతుంది. t_2g మరియు eg ఆర్బిటాళ్ళ మధ్య ఉన్న శక్తి వ్యత్యాసమును Δ_t తో సూచిస్తారు. ఈ విలువ Δ_0 కన్న తక్కువగా ఉండును. $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_0$. Δ_t విలువ తక్కువగా ఉండటానికి, తక్కువ లైగాండ్‌ల సంఖ్య మరియు d ఆర్బిటాళ్ళు, లైగాండ్‌ల మధ్య అంతర్ చర్య తక్కువగా ఉండుట కారణములుగా చెప్పవచ్చు. టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాల కన్న ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో రెండు బంధాలు ఎక్కువగా ఉన్నవి. C.F.S.E. కూడా ఎక్కువ కనుక, టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాల కంటె ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలు ఎక్కువ స్థిరత్వంతో ఉంటున్నాయి. టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో, ఎలక్ట్రాన్ t_2g ఆర్బిటాల్ లోనికి ప్రవేశించినపుడు 0.4 Δ_t మేరకు ఎక్కువ శక్తితోను, eg ఆర్బిటాల్ లోనికి ప్రవేశించి నపుడు 0.6 Δ_t మేరకు తక్కువ శక్తి తోను ఉంటాయి.

టెట్రాగోనల్ మరియు సమతల చతురస్ర సంశ్లిష్టములలో ఆర్బిటాళ్ళ విభజన (splitting of d orbitals in tetragonal and square planar complexes) :

ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టములోని Z - అక్షము మీద ఉన్న రెండు లైగాండ్‌లను తొలగించిన సమతల చతురస్రనిర్మాణము ఏర్పడుతుంది.

Z - అక్షము పై ఉన్న రెండు లైగాండ్‌లు లోహ అయాన్ నుండి దూరంగా వెళ్ళినపుడు (పూర్తిగా తొలగించబడవు) టెట్రాగోనల్ నిర్మాణము ఏర్పడుతుంది. అపుడు అధికవికర్షణము వలన XY తలములో ఉన్న d - ఆర్బిటాళ్ళు $dx^2 - y^2$, dxy ల శక్తి పెరుగుతుంది.



ఆక్టాహైడ్రల్, టెట్రాగోనల్ మరియు సమతల చతురస్ర సంశ్లిష్టాల స్ఫటిక క్షేత్ర విభజన

Z - అక్షము మరియు xz,yz తలములలోని ఆర్బిటాళ్ళు, లైగాండ్‌ల నుండి తక్కువ వికర్షణ ఉండుట వలన dz^2 , dzx మరియు dyz ల శక్తి తగ్గుతుంది. రెండవ దశలో Z - అక్షము పైన ఉన్న రెండు లైగాండ్‌లను పూర్తిగా తొలగించిన నట్లైయితే, సమతల చతుర స్రనిర్మాణము ఏర్పడుతుంది. ఈ స్థితిలో $dx^2 - y^2$,dxy ల శక్తి, ఇంకా ఎక్కువగా పెరుగుతుంది. అదే విధంగా dz^2, dzx , dyz ఆర్బిటాళ్ళ శక్తి మరింత తగ్గుతుంది. సమతల చతురస్ర సంశ్లిష్టములలో స్ఫటిక క్షేత్రవిభజనను Δ_{SP} తో సూచిస్తారు.

1.2.6. పరివర్తన లోహ సంశ్లిష్టాల అయస్కాంత ధర్మాలు (Magnetic properties of transition metal complexes) :

పరివర్తన లోహ సంశ్లిష్టముల అయస్కాంత ధర్మాలను అర్థం చేసుకోవడంలో స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం ఎంతో ఉపయోగపడినది. రసాయన పదార్థాలలో అయస్కాంత ధర్మము ఎలక్ట్రాన్‌ల వలన, న్యూక్లియాన్‌ల వలన కూడా కలుగుతుంది. కాని పదార్థాల అయస్కాంత ధర్మాలకు, ఎలక్ట్రాన్, దాని భ్రమణం వలన అయస్కాంతత్వాన్ని, కొంత అయస్కాంత భ్రామకాన్ని పొందుతుంది. ఎలక్ట్రాన్‌ల విద్యుదావేశం, వాటి చలనం వలన అయస్కాంతత్వం కలుగును. ఎలక్ట్రాన్‌లు, తమ చుట్టూ తాము తిరుగుతూ కేంద్రకం

చుట్టూ కక్ష్యలలో పరిభ్రమిస్తూ ఉంటాయి. ఎలక్ట్రాన్‌లు తమ చుట్టూ తిరగడం భ్రమణ గమనం అనీ, కేంద్రకం చుట్టూ తిరగడాన్ని కక్షీయ గమనం అని అంటారు. భ్రమణ గమనం, కక్షీయ గమనం వలన కలిగే అయస్కాంతత్వమే పదార్థము యొక్క అయస్కాంత ధర్మం అవుతుంది. ఎలక్ట్రాన్‌ల భ్రమణ గమనం వలన కలిగే అయస్కాంతత్వాన్ని భ్రమణ భ్రామకం, (spin moment) అనీ, కక్షీయ గమనం వలన కలిగే అయస్కాంతత్వాన్ని కక్షీయ భ్రామకం (orbital moment) అనీ అంటారు. అయస్కాంత భ్రామకాన్ని (magnetic moments) ఈ క్రింది సమీకరణం ద్వారా తెలుసు కోవచ్చు. దీనిని బోర్ మాగ్నటాన్ (BM) లు తెలియచేస్తాయి.

$$1BM = \frac{eh}{4\pi mc}$$

$$= 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$$

e = ఎలక్ట్రాన్ విద్యుదావేశము

h = ప్లాంక్ స్థిరాంకం

m = ఎలక్ట్రాన్ ద్రవ్యరాశి

c = కాంతి వేగం

ఒక పదార్థము యొక్క అయస్కాంత ధర్మము దానిలోని అణువులు, పరమాణువులు, లేదా అయాన్‌ల అమరికపైన, వాటిలో ఉండే ఒంటరి లేదా జంట ఎలక్ట్రాన్‌ల మీద ఆధారపడును.

పదార్థాలు చాలా వరకు పరాయస్కాంత ధర్మము (paramagnetic) ను, డయా అయస్కాంత ధర్మము (diamagnetic) ను కనబరుస్తాయి. పరాయ స్కాంత ధర్మాన్ని ప్రదర్శించే పదార్థం బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రంచే ఆకర్షింపబుడుతుంది. పదార్ధము పరాయస్కాంత ధర్మాన్ని కనబరుస్తుంది.

ఒక పరాయస్కాంత పదార్థాన్ని, బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రంలో ఉంచినపుడు ఎలక్ట్రాన్‌ల చలనం వలన ఆపదార్థంలో ఏర్పడే అయస్కాంత క్షేత్రం, బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రం కంటె ఎక్కువగా ఉంటుంది.

Guoy balance, ను ఉపయోగించి, పదార్ధము పరాయస్కాంతత్వాన్ని నిర్థారిస్తారు. ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు కలిగియుండుట వలన, పరాయస్కాంత సంశ్లిష్టాలను అధిక భ్రమణ (high spin) సంశ్లిషాలు అంటారు.

ఉదా - V^{3+}, Cu^{2+} మొదలైనవి

డయా అయస్కాంత ధర్మం

బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రంచే వికర్షింపబడిన పదార్థాన్ని డయా అయస్కాంత పదార్ధము అంటారు. డయా అయస్కాంత పదార్థములో ప్రేరితమయ్యే అయస్కాంత క్షేత్రం, బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రాన్ని వ్యతిరేకిస్తుంది. దాని వలన, బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రంలో వికర్షణకు లోనవుతుంది.

ఉదా - Li^{+} ; Cu^{+} మొదలైనవి.

ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు లేనందువలన, డయా అయస్కాంత సంశ్లిష్టాలను తక్కువ భ్రమణ(Low spin) సంశ్లిష్ట పదార్థాలని అంటారు. బలమైన లైగాండ్‌లలో కన్న బలహీనమైన లైగాండ్‌లలో ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌లు ఎక్కువగా ఉండుట వలన బలహీనమైన

లైగాండ్ అధిక భ్రమణ సంశ్లిష్టాలను, బలమైన లైగాండ్‌లు తక్కువ భ్రమణ సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరుస్తాయి. బలహీన మైన లైగాండ్‌ల సంశ్లిష్టాల కన్న ఎక్కువ పరాయస్కాంత ధర్మాన్ని ప్రదర్శించును.

Fe, Co, Ni మొదలైనవి, ఫెర్రో అయస్కాంత పదార్థాలు.

ఫెర్రో అయస్కాంత పదార్ధాలు 10^6 క్రమంలో అయస్కాంత ఆవశ్యకతను కనబరుస్తాయి.

Spin only formula ; Calculation of magnetic moments :

ప్రయోగ ఫలితాల ప్రకారం, అయస్కాంత భ్రామకాన్ని లెక్కించడంలో కక్షీయ గమనం వలన ఏర్పడే కక్షీయ భ్రామకాన్ని లెక్కలోనికి తీసుకోనవసరం లేదు. ప్రథమ పరివర్తన శ్రేణి అయాన్‌లలో, ముఖ్యంగా మొదటి సగం, లోహాల అయాన్‌లలో ప్రస్ఫుటంగా కనిపిస్తుంది. ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ భ్రమణం వలన అయస్కాంత భ్రామకం కలుగుతుంది. ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌కు భ్రమణ గమనం వల్ల కలిగే అయస్కాంత భ్రామకాన్ని, μ_S ఈ క్రింది విధంగా లెక్కకడతారు.

$$\mu_S = \sqrt{4s(s+1)}.BM$$

పై సమీకరణాన్ని spin only formula అంటారు.

$$S = \frac{n}{2}$$

n = ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్ ల సంఖ్య, అప్పుడు

$$\mu_S = \sqrt{n\,(n+2)}.BM$$

పట్టిక 2.8 - అయస్కాంత భ్రామిక విలువల ప్రకారం, ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య.

అయస్కాంత భ్రామకం (బోర్ మాగ్నటాన్)	ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య
0	**0**
1.73	**1**
2.83	**2**
3.87	**3**
4.90	**4**
5.92	**5**

అయస్కాంత భ్రామకం (magnetic moment) ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్యకు సమానము. ప్రథమశ్రేణి పరివర్తన లోహాల అధిక భ్రమణ సంశ్లిష్టాల spin only formula ప్రయోగాత్మక విలువలకు సరిపోయినవి.

పట్టిక 2.9 ప్రథమశ్రేణి కొన్ని సంశ్లిష్టాల అయస్కాంత భ్రామకములు

అయాన్	ఒంటరి ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య	అయస్కాంత భ్రామకం ప్రయోగాత్మక విలువ (BM)	నిర్ధారించిన అయస్కాంత భ్రామకం **spin only formula** μ_s **(BM)**
Ti^{3+}	1	1.7–1.8	1.73
V^{3+}	2	2.8–3.1	2.83
Cr^{3+}	3	3.7–3.9	3.87
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	4.8–4.9	4.90
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	5.7–6.0	5.92
Fe^{2+}	4	5.0–5.6	4.90
Co^{2+}	3	4.3–5.2	3.87
Ni^{2+}	2	2.9–3.9	2.83
Cu^{2+}	1	1.9–2.1	1.73

ద్వితీయ, తృతీయ పరివర్తన శ్రేణుల మూలకాలలో కక్షీయ భ్రామకానికి కూడ ప్రాధాన్యత ఉంటుంది. ఈ రెండు శ్రేణుల మూలకాలు ఉష్ణోగ్రత ఆధారిత పరాయస్కాంత ధర్మాన్ని కనబరుస్తాయి.

1.2.7. వర్ణ పటాల ధర్మాలు - d-d ఎలక్ట్రాన్ పరివర్తనలు (Spectral properties - d-d electron transitions) :

చాలా వరకు సంశ్లిష్ట పదార్థాలకు రంగు ఉంటుంది. వర్ణ పటంలోని దృశ్య ప్రాంతానికి (visible region) చెందిన వికిరణాన్ని శోషించు కుంటాయి. అంతేగాక అతి నీల లోహిత (ultraviolet region) మరియు పరారుణ (infrared region) ప్రాంతాలకు చెందిన వికిరణాలను కూడా శోషించు కుంటాయి. అణువు వికిరణాన్ని శోషించుకున్నప్పుడు, ఆ అణువులోని శక్తి స్థాయిల మధ్య పరివర్తన జరుగుతుంది. పరివర్తన మూలకాలు నాలుగు రకాల ఎలక్ట్రాన్ పరివర్తనలను కన బరుస్తాయి. ఇలా దృశ్య ప్రాంత వికిరణాన్ని శోషించు కొని, d-d ఆర్బిటాళ్ళ మధ్య ఎలక్ట్రాన్ పరివర్తన చెందుతుంది. ఈ పరివర్తనలే పరివర్తన మూలకాల సంశ్లిష్టాలు రంగులను ప్రదర్శించడానికి కారణం. విద్యుదయస్కాంత వర్ణ పటంలో, అణువు ఏ ప్రాంతం వికిరణాన్ని శోషించు కుంటుంది, అనే విషయం, ఆ అణువు రసాయన స్వభావం మీద, నిర్మాణం మీద ఆధారపడి ఉంటుంది.

పరివర్తన లోహ సంశ్లిష్టాలలో, t_2g మరియు eg – d ఆర్బిటాళ్ళ మధ్య నున్న శక్తి భేదం (Δ) చాలా తక్కువ కావడం వలన, కేవలం దృశ్య కాంతి ప్రాంతంలోని తక్కువ శక్తి వికిరణాల్ని శోషించుకునే ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో t_2g ఆర్బిటాళ్ళ నుండి eg ఆర్బిటాళ్ళకి, టెట్రాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టాలలో $dx^2 - y^2$, dz^2 ఆర్బిటాళ్ళ నుండి dxy, dzx మరియు dyz ఆర్బిటాళ్ళకు ఎలక్ట్రాన్‌ల పరివర్తన జరుగును. ఈ కారణంగా సంశ్లిష్ట పదార్థాలు రంగులను ప్రదర్శిస్తున్నాయి.

i) ఉదాహరణకు [Ti $(H_2O)_6$ $]^+$ సంశ్లిష్ట పదార్థాన్ని తీసుకుంటే, దానిలో ఒక ఒంటరి d ఎలక్ట్రాన్ d1 విన్యాసము భూస్థాయి (ground state) లో, తక్కువ శక్తిగల t_2g ఆర్బిటాల్‌లో ప్రవేశించి 5000 A° తరంగ దైర్ఘ్యం ప్రాంతంలో తెల్లని కాంతి నుండి ఆకుపచ్చ మరియు పసుపు రంగులను శోషించుకొని, ప్రేరితస్థాయి అయిన eg ఆర్బిటాల్ లోనికి చేరుతుంది. అవసరమైన అదనపు శక్తిని గ్రహించి t_2g నుండి eg కి పరివర్తన చెందుతుంది. దీనినే d – d పరివర్తన అంటారు. పసుపు ఆకు పచ్చ రంగులను శోషించుకొని, నీలము, ఎరుపు భాగాన్ని విడుదల చేయును. అంటే [Ti $(H_2O)_6$ $]^+$ సంశ్లిష్టానికి ఊదారంగు ఉంటుంది.

ii) కోబాల్ట్ (II) యొక్క ఆక్టాహెడ్రల్ ఆర్ద్ర సంశ్లిష్టము, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ నకు అధిక ప్రేరితశక్తి కావలసి యున్నందున, దృశ్య కాంతిలోని నీలం రంగు భాగాన్ని శోషించుకొని, ద్రావణము పింక్ రంగుని పొందుతుంది.

iii) కోబాల్ట్ (III) యొక్క ఆక్టాహెడ్రల్ సంశ్లిష్టము, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ నకు అధిక ప్రేరిత శక్తి కావలసి యుండుట వలన, నీలం రంగుని శోషించుకొని, సంశ్లిష్ట ద్రావణము పింక్ లేదా ఆరెంజ్ రంగును పొందుతుంది. శోషణ ప్రాంతము, సాధారణంగా 10000 నుండి $30000 cm^{-1}$ వరకు ఉంటుంది. ఒకటి కంటె ఎక్కువ ఎలక్ట్రాన్‌లు గల సంశ్లిష్ట పదార్థాలు, ఎక్కువ d ఎలక్ట్రాన్ పరివర్తనలకు లోనై సంక్లిష్ట వర్ణ పటాలను ఇచ్చును. పరివర్తనాల సంఖ్య, వాటి శక్తి విలువ, d ఎలక్ట్రాన్‌ల సంఖ్య మరియు లైగాండ్ క్షేత్రబలం, సౌష్ఠవం పై, స్థిరీకరించబడును. సంశ్లిష్ట పదార్థాల రంగులను d – d ఎలక్ట్రాన్ పరివర్తనల ద్వారా వివరించవచ్చుననే విషయాన్ని, స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతానికి సంబంధించిన అనువర్తనంగా చెప్పవచ్చు.

1.2.8. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనము యొక్క సంఘటనమును నిర్ణయించుట - జాబ్స్‌పద్ధతి (Determination of composition of complexes) – Job's Method :

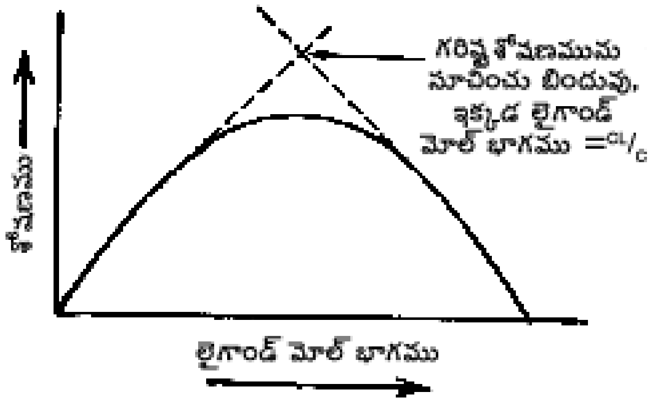
జాబ్స్ పద్ధతి, వర్ణపటకాంతి మాపక పద్ధతి (spectrophotometric method) . దీని నుపయోగించి, సంశ్లిష్ట పదార్థాల సంఘటనాన్ని మరియు స్థిరత్వాన్ని నిర్ణయిస్తారు.

ఒకే గాఢ తగల లోహ అయాన్ ద్రావణాన్ని లైగాండ్ ఉన్న ద్రావణాన్ని వేర్వేరుగా తయారు చేసుకోవాలి. ప్రతి శాంపిల్ సంశ్లిష్ట ద్రావణము మొత్తం ఘన పరిమాణము 10మి.లీ. ఉండేటట్లుగా కలపాలి. అలాంటివి 10 ద్రావణాలు తయారు చేయవలయును. ఈ క్రింది పట్టిక ప్రకారం, లోహ అయాన్, మరియు లైగాండ్‌ల పరిమాణాన్ని మార్చుకుంటూ, పది (10) ద్రావణాలను తయారు చేయాలి.

లోహ అయాన్ ఘన పరిమాణము (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
లైగాండ్ ద్రావణము (ml)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

పై విధంగా, తయారు చేసిన, లైగాండ్ గాఢత (C_L) మరియు లోహ అయాన్ గాఢత (C_M) ల మొత్తం $C_L + C_M$ స్థిరంగా ఉంటుంది. $C_L : C_M$ ల నిష్పత్తి మాత్రము మారుతుంటుంది.

$$C_L + C_M = C \qquad \text{----------- (1)}$$



జాబ్స్ పద్ధతి - సంశ్లిష్ట సమ్మేళనము సంఘటనమును నిర్ణయించుట

ప్రతి ద్రావణము యొక్క ధ్రువణ సాంద్రత (optical density) లేదా శోషణాంకమును (absorbance) వర్ణపట కాంతి మాపకం (spectrophotometer) సహాయంతో నిర్ణయిస్తారు.

లైగాండ్ మోల్ భాగమును $(x = \frac{C_L}{C})$ పది ద్రావణముల యొక్క ధ్రువణ సాంద్రతకు గ్రాఫ్‌గీసి, వాని శిఖరములను అవి ఖండించు వరకు పొడిగించ వలెను. ఖండన బిందువు గరిష్ఠశోషణమును తెలుపును. అంటే ఈ $\frac{C_L}{C}$ గాఢత వద్ద సంశ్లిష్ట సమ్మేళనము, పూర్తిగా ఏర్పడినదని అర్థము.

సంశ్లిష్ట పదార్థము ఫార్ములా MLn అయితే

$$n = \frac{C_L}{C_M} \qquad \text{---------- (2)}$$

సమీకరణము (1) ని c తో భాగిస్తే

$$\frac{C_L}{C} + \frac{C_M}{C} = \frac{C}{C} = 1 \qquad \text{---------- (3)}$$

$$x = \frac{C_L}{C} \qquad \text{---------- (4)}$$

సమీకరణలు (3), (4) ల నుండి

$$x + \frac{C_M}{C} = 1$$

$$\frac{C_M}{C} = 1 - x \qquad \text{---------- (5)}$$

సమీకరణము (4) ని (5) తో భాగిస్తే

$$\frac{C_L}{C} \times \frac{C}{C_M} = \frac{x}{1-x} \qquad \text{---------- (6)}$$

$$\frac{C_L}{C_M} = \frac{x}{1-x}$$

సమీకరణము (2) , (6) ల నుండి

$$n = \frac{x}{1-x}$$

సమీకరణము (7) నుండి n విలువ తెలుసుకొని, సంశ్లిష్ట పదార్థము, MLn, సంఘటనాన్ని, నిర్ణయించ వచ్చును.

జాబ్స్ పద్ధతిలోని లోపాలు (Limitations of Job's method) :

i) ఇచ్చిన ప్రయోగాత్మక పరిస్థితులలో ఒకే సంశ్లిష్ట పదార్థము ఏర్పడినపుడు జాబ్స్ పద్ధతి ఉపయోగపడుతుంది.

ii) లోహ అయాన్, లైగాండ్‌ల ద్రావణాలు కలిపినపుడు, ఘన పరిమాణంలో మార్పురాకూడదు.

iii) $n > 3$ అయిన ఫలితము అనిశ్చితము.

iv) లోహ అయాన్, లైగాండ్ కూడా ద్రావణితో చర్య జరుపకూడదు.

1.2.9. సంశ్లిష్ట పదార్థాల స్థిరత్వం - స్థైర్య స్థిరాంకాలు (Stability of complexes - stability constants) :

చాలా సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు స్థిరంగా ఉంటాయి. జల ద్రావణంలో, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, అయనీ కరణము ఈ క్రింది సమతాస్థితిని సూచిస్తాయి.

ఉదా -

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

ద్రవ్యరాశి క్రియానియమం ప్రకారం

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

K ని సమతాస్థిరాంకము అంటారు.

దీనినే వియోజన స్థిరాంకం (dissociation constant) లేదా అస్థిరత్వ స్థిరాంకం అంటారు. K విలువ చాలా తక్కువ అయినందు వలన, అయనీకరణము తక్కువగా జరుగును. అందుచేత, ఇది అధిక స్థిరత్వము గలది. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనమునకు Kవిలువ తగ్గిన కొలది, దాని స్థిరత్వం పెరుగుతుంది. వియోజన స్థిరాంకం, విలోమ విలువ (reciprocal) ను $\frac{1}{K}$ ని స్థిరత్వస్థిరాంకం (Stability constant) అంటారు.

$$\text{స్థిరత్వ స్థిరాంకము} = \frac{1}{\text{వియోజన స్థిరాంకం}}$$

సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల, స్థిరత్వము ప్రభావితము చేయు అంశములు (Factors affecting the stability of complexes):

1) కేంద్ర లోహ అయాన్ స్వభావము (Nature of the central metal ion) :

లోహ అయాన్ పరిమాణం తగ్గే కొద్దీ మరియు లోహం మీద ఆవేశం పెరిగిన కొద్దీ, అది ఏర్పరచే సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం స్థిరత్వం పెరుగుతుంది. లోహ అయాన్ ఆవేశం, పరిమాణాల నిష్పత్తి పెరిగే కొద్దీ సంశ్లిష్ట పదార్థము స్థిరత్వం పెరుగుతుంది. ఫెర్రస్

మరియు ఫెర్రిక్ అయాన్‌లకు పరిమాణం సుమారుగా సమానమైనప్పటికి, ఐరన్ (Fe^{3+}) కు, ఫెర్రస్ ఐరన్ (Fe^{2+}) కన్న ఆవేశం ఎక్కువ. 10^{31} స్థిరత్వ స్థిరాంకం (stability constant) కలిగిన ఫెర్రిక్ అయాన్‌ల సంశ్లిష్టాలు అధిక స్థిరత్వాన్ని కలిగి ఉంటాయి. ఒకే ఆవేశం, వేర్వేరు అయానిక వ్యాసార్థాలు కలిగిన కాటయాన్‌ల ఏర్పరచే సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వం అయానిక వ్యాసార్థం తగ్గేకొలది, పెరుగుతుంది.

అయాన్	:	Cu^{2+} >	Ni^{2+} >	CO^{2+} >	Fe^{2+} >	Mn^{2+}
అయానిక వ్యాసార్థము	:	0.69	0.79	0.82	0.83	0.91

2) కేంద్ర లోహ అయాన్ ఋణ విద్యుదాత్మకత (Electronegativity of the central ion) :

లోహ అయాన్ ఋణ విద్యుదాత్మకత పెరిగిన కొలది, సంశ్లిష్ట పదార్థము స్థిరత్వం పెరుగుతుంది. ఎలక్ట్రాన్ జంటలను దానం చేసి, లైగాండ్, కేంద్రలోహ అయాన్ తో బంధ మేర్పరచుకొనును.

3) లైగాండ్ యొక్క స్వభావము (Nature of the ligand) :

ఎలక్ట్రాన్ జంటను తేలికగా దానం చేయ గలిగిన లైగాండ్ అధిక క్షారత్వాన్ని కలిగి ఉంటుంది. లైగాండ్ క్షారత్వము పెరిగిన కొలది, సంశ్లిష్టము యొక్క స్థిరత్వము పెరుగుతుంది. CN^-, F^- అయాన్‌లు,NH_3 అణువులు, బలమైన క్షారాలు కనుక అధిక స్థిరత్వము గల సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరచును. హాలైడ్ అయాన్‌లు లైగాండ్‌లుగా గల సంశ్లిష్టాల స్థిరత్వము ఈ క్రింది క్రమంలో ఉంటుంది.

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

ఋణ లైగాండ్ సైజు పెరిగేకొలది, స్థిరత్వం తగ్గుతుంది.

4) కేంద్రలోహ అయాన్ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసం (Electronic configuration of the central metal ion) :

దానం చేసిన ఎలక్ట్రాన్ జంటలకు, వసతి కల్పించడానికి, పరివర్తన లోహ అయాన్‌లలో ఖాళీ (n-1) d ఆర్బిటాళ్ళు ఉండుట వలన, స్థిరత్వం కలిగిన సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరచును. సంశ్లిష్టాన్ని ఏర్పరచినప్పుడు లోహం ఏ ఎలక్ట్రాన్ విన్యాసంలో ఉంటే అధిక స్ఫటిక క్షేత్ర స్థిరీకరణ శక్తిని ఇస్తుందో, అది స్థిరమైన సంశ్లిష్టము.

5) లోహం యొక్క ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య (Effective atomic number of the metal) :

EAN rule, ప్రకారం, లోహం యొక్క ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య (EAN) అదే పీరియడ్ లోని జడవాయు మూలకం పరమాణు సంఖ్యతో సమానమైన, అటు వంటి లోహం స్థిరమైన సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరచును.

6) గాఢత (Concentration) :

సమన్వయం చెందు వాటి గాఢతతో పాటు స్థిరత్వము పెరుగుతుంది.

$$\underset{\text{Yellow}}{[Cu\,Cl_4]^{2-}} \underset{4Cl^-}{\overset{x\,H_2O}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Blue}}{[Cu\,(H_2O)_x]^{2+}}$$

7) ఉష్ణోగ్రత మరియు పీడనం (Temperature and pressure) :

సంశ్లిష్టము యొక్క స్థిరత్వం, ఉష్ణోగ్రతా పీడనములపై ఆధారపడును. ఉష్ణోగ్రత పెరిగేకొలదీ, నీరు, అమ్మోనియా, ఇథిలీన్ డై ఎమిన్ వంటి బాష్ప శీల లైగాండ్‌లను కలిగియున్న సంశ్లిష్టాలు తక్కువ స్థిరత్వాన్ని కలిగియుండి, వియోగం చెందుతాయి.

ఆర్ద్ర (hydrates) సంశ్లిష్టాలు, నీటిని కోల్పోతాయి.

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \xrightarrow{175-180^\circ} [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NH_3$$

కొన్ని సంశ్లిష్టాలు వేడి చేయడం వలన, ఒక రూపం నుండి వేరొక రూపంలోనికి మారును.

$$\underset{\text{Red}}{Ag\,Hg[Ag\,I_4]} \overset{45^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Yellow}}{Ag_2[Hg\,I_4]}$$

అదే విధంగా, పీడనాన్ని మార్పుచెందించినపుడు, H_2O , NH_3వంటి బాష్పశీల లైగాండ్‌లను కోల్పోవడం వలన, సంశ్లిష్టము యొక్క స్థిరత్వంలో మార్పువస్తుంది.

8) సమన్వయ మండలము వెలుపల ఉన్న అయాన్‌ల స్వభావము (Nature of the ion outside the coordination sphere) :

CN^-, SCN^-, Cl^-, Br^-, $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- వంటి అయాన్‌లు సంశ్లిష్టాన్ని వేడిచేయడం వలన అయానిక మండలం నుండి సమన్వయ మండలలోనికి మారడానికి ప్రయత్నించును. NO_3^-, ClO_4^- వంటి అయాన్‌లు, చాలా తక్కువగా, ఈ ప్రవృత్తిని సూచిస్తాయి.

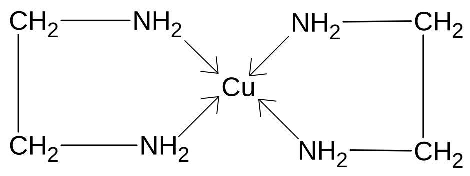
9) ప్రాదేశిక అంశాలు (Steric hindrance) :

ఆయత సమూహాలు (bulky group) గల లైగాండ్‌లు పరిమాణంలో పెద్దవిగా ఉండి, అవి లోహంతో కలిసినపుడు, ప్రాదేశిక అవరోధాన్ని కలిగించి, తక్కువ స్థిరత్వంగల సంశ్లిష్టాలను ఏర్పరుస్తుంది.

10) వలయాలు ఏర్పడటం (Ring formation) :

కీలేట్ (chelate) వలయాలు ఏర్పడుట వలన స్థిరత్వం పెరుగుతుంది. ఒక లైగాండ్, ఒకటి కన్న ఎక్కువ సమన్వయ స్థానాలను ఆక్రమించి, లోహంతో సంశ్లిష్టాన్ని ఏర్పరచిన వలయాలు ఏర్పడును. అటువంటి లైగాండ్‌లను కీలేట్ లైగాండ్‌లు అని, ఇలా వలయాలుగా ఏర్పడిన సంశ్లిష్టాలను కీలేట్‌లు అని పిలుస్తారు.

ఉదా - ఇథిలీన్ డైఎమిన్ $NH_2\,CH_2\,.\,CH_2\,NH_2$ లో ఉన్న, నైట్రోజన్ పరమాణువు, రెండు సమన్వయ స్థానాలను ఆక్రమించి five membered ring ను ఏర్పరచును.



కాపర్ కీలేట్

1.2.10. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. వెర్నర్ సమన్వయ సిద్ధాంతాన్ని సోదా హరణంగా వివరించండి.

2. సిడ్జివిక్ ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్యను వివరించి, దానిలోని లోపాలను వ్రాయండి. ఈ క్రింది సంశ్లిష్టాలలో, కేంద్ర లోహ అయాన్, ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్యను లెక్కించుము.

   i) $[Ni (Co)_4]$ నికెల్ పరమాణు సంఖ్య = 28

   ii) $K_4 [Fe (CN)_6]^{4-}$ ఐరన్ పరమాణు సంఖ్య = 26

   iii) $[Pd (NH_3)_6]4+$ పల్లాడియం పరమాణు సంఖ్య = 46

3. సిడ్జివిక్ సిద్ధాంతం గురించి వ్రాయండి.

4. స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతాన్ని వివరించి, ఆక్టాహెడ్రల్, టెట్రాహెడ్రల్ మరియు సమతల చతుర సంశ్లిష్టాలకు అనువర్తించండి.

5. సమన్వయ సమ్మేళనాలలోని లోహ లైగాండ్ బంధాన్ని, వేలన్సీ బంధ సిద్ధాంతముతో వివరించండి. ఉదాహరణ లివ్వండి.

6. $[Co F_6]^{3-}$ ని బలమైన పరాయస్కాంత పదార్థముగాను, $[Co (NH_3)_6]^{3+}$ ను డయస్కాంత పదార్థము గాను, ఎలా వివరిస్తావు ?

7. a) ప్రాభావిక పరమాణు సంఖ్య నియమమును వివరించుము. $K_4 [Fe (CN)_6]^{4+}$ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనము ఈ నియమాన్ని పాటిస్తుందా?

   b) అంతర్ ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టమునకు, బాహ్య ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టమునకు మధ్య గల భేదాన్ని, ఒకొక్క ఉదాహరణతో వివరించుము.

8. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం యొక్క స్థైర్య స్థిరాంకాన్ని కనుగొనుటకు, సమీకరణాన్ని వ్రాయుము. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల, స్థిరత్వాన్ని ప్రభావితం చేసే అంశాలను వ్రాయుము.

9. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల రంగులను స్ఫటిక క్షేత్ర సిద్ధాంతం ఎలా వివరించినది ?

10. i) సమతల చతుర సంశ్లిష్టములను ఏర్పరచే మూడు అయాన్‌లను వ్రాయండి ?

    ii) EAN నియమము అనగానేమి? ఈ నియమాన్ని పాటించని, రెండు సంశ్లిష్టాలను వ్రాయండి.

11. i) అంతర్ ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టము, బాహ్య ఆర్బిటాల్ సంశ్లిష్టము అను పదాలను నిర్వచించుము, ఒకొక్క ఉదాహరణ నివ్వండి.

    ii) లైగాండ్ స్వభావము, లోహ అయాన్ స్వభావము సంశ్లిష్ట సమ్మేళనం స్థిరత్వాన్ని, ఎలా ప్రభావితం చేస్తాయి ?

12. వేలన్సీ బంధ సిద్ధాంతము ప్రతిపాదనలు వ్రాయుము. ఈ సిద్ధాంతము యొక్క, ముఖ్యమైన అను వర్తనాన్ని వ్రాసి, దాని లోని లోపాలను వివరించుము.

13. ఈ క్రింది వానిని వివరించుము -

    i) పరివర్తన మూలకాలకు సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను ఏర్పరచే స్వభావము ఉంది.

ii) [Ni (Co)$_4$] టెట్రాహెడ్రల్ నిర్మాణాన్ని కలిగి ఉంటే [Ni (CN)$_4$]$^{2-}$ సమతల చతుర నిర్మాణాన్ని కలిగిఉన్నది.

iii) K$_4$ [Fe (CN)$_6$] సంశ్లిష్ట పదార్థము. పొటాష్ ఆలం కాదు. ఎందు వలన ?

iv) అస్థిర మరియు జడ సంశ్లిష్టాలు.

14. సంశ్లిష్ట అయాన్ సంఘట నాన్ని జాబ్స్ పద్ధతి (Job's method) ని ఉపయోగించి ఎలా నిర్ణయిస్తావు ?

15. సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాల అయస్కాంత ధర్మాలను వ్రాయండి.

16. బాహ్య సంశ్లిష్టముల మరియు అంతర్ సంశ్లిష్టాల, అయస్కాంత ధర్మాలలోని భేదాలను వ్రాయండి.

వి.మంగతాయారు

రిటైర్డ్, రసాయనశాఖధిపతి,

జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,

తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 3

సమన్వయ సమ్మేళనములలో అణుసాదృశ్యము

ISOMERISM IN COORDINATION COMPOUNDS

1.3.1. పరిచయం :

సమన్వయ సమ్మేళనములలో అణుసాదృశ్యము నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యము - అయనీకరణ సాదృశ్యము, సార్ద్రీకరణసాదృశ్యము, బంధ సాదృశ్యము, సమన్వయ సాదృశ్యము, సమన్వయ స్థాన సాదృశ్యము, అణు పుంజీకరణసాదృశ్యము త్రిమితీయ సాదృశ్యము - క్షేత్రసాదృశ్యము, ధ్రువణలేదాదృక్ సాదృశ్యము.

(Isomerism in coordination compounds - structural - ionisation, hydrate, linkage, coordination, coordination position and polymerisation isomerism. Stereoisomerism - Geometrical and optical isomerism).

1.3.2. :

ఒకే అణుఫార్ములాకలిగి, భిన్న నిర్మాణాత్మక అమరికలను ప్రదర్శించే సమ్మేళనాలను సదృశరూపాలు isomers (Greek, isos = సమానము ; meros = భాగాలు). అంటారు. ఈ దృగ్విషయాన్ని అణుసాదృశ్యము అంటారు. అణుసాదృశ్యాన్ని, కర్బన సమ్మేళనాలే కాకుండా, కొంతమేరకు కర్బనేతర సమ్మేళనాలైన లోహ సంశ్లిష్టాలు కూడా వివిధరకాల అణుసాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించును. అణుసాదృశ్యము రెండు రకాలు. అవి, నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యము, ప్రాదేశిక సాదృశ్యము. రసాయన బంధాలలోని తేడావలన, సమన్వయ మండలానికి, లోపల, వెలుపల, ఉన్న లైగాండాల అమరిక లోని తేడావలన, వివిధ రకాలైన నిర్మాణాత్మక సదృశాలు ఏర్పడును. లోహసంశ్లిష్టాలు, అనేకరకాల సాదృశ్యమును ప్రదర్శించి నప్పటికి, వానిలో ముఖ్యమైనది, ప్రాదేశిక సాదృశ్యము(stereoisomerism) ఇది రెండు రకాలు (1) క్షేత్రసాదృశ్యము (2) ధ్రువణ లేక దృక్ సాదృశ్యము.

1.3.3. నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యము (structural isomerism) :

వెర్నర్ () నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యాన్ని, అయనీకరణ, సార్ద్రీకరణ, బంధ, సమన్వయ, సమన్వయ స్థాన మరియు అణుపుంజీకరణ సాదృశ్యములుగా, వర్గీకరించారు.

1) అయనీకరణ సాదృశ్యము (Ionisation isomerism) :

సమన్వయ మండలము, వెలుపల ఉన్న అయాన్‌లు, లోపల ఉన్న అయాన్‌లతో వినిమయంచెంది, ఒకే ప్రాయోగిక ఫార్ములా ఉన్న, విభిన్న అయాన్‌లతో ఏర్పడినసంయోగ పదార్థాలను అయనీ కరణ సాదృశ్యాలనీ, ఈ దృగ్విషయాన్ని, అయనీకరణ సాదృశ్యము అనీ అంటారు.

ఉదాహరణకు -

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ మరియు $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$

ఎరుపు సమ్మేళము	**ఎరుపు వయొలెట్ సమ్మేళము**
$AgNO_3$ తో, ద్రావణంలో ఉన్న Br^-అయాన్‌లు లేత పసుపురంగు AgBr అవక్షేపాన్ని ఇచ్చును. స్వేచ్ఛగా Br^-అయాన్‌లు ఉన్నట్లు నిర్ధారించబడినది.	$BaCl_2$ ద్రావణంతో ద్రావణంలోని $S^{2-}O_4^-$ అయాన్, తెలుపు రంగు $BaSO_4$ అవక్షేపాన్ని ఏర్పరచి, SO_4^{2-} అయాన్‌లు స్వేచ్ఛగా ఉన్నట్లు నిర్ధారణ చేస్తుంది.

ఇతర ఉదాహరణలు -

i) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$

ii) $[Cr(H_2O)_5NO_3]CO_3$,$[Cr(H_2O)_5CO_3]NO_3$

iii) $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_2$

2) సార్ద్రీ కరణ సాదృశ్యము (Hydrate isomerism) :

తటస్థనీటి అణువులు, సమన్వయ మండమునకు వెలుపల ఉన్న అయాన్‌లతో వినిమయం చెందడం వలన సార్ద్రీకరణ సాదృశ్యము ఏర్పడును. సార్ద్రీకరణ సృదృశాలు, సమన్వయ మండలములోని, నీటి అణువుల సంఖ్యలో తేడాని ప్రదర్శిస్తాయి.

ఉదాహరణకు - $CrCl_3 . 6H_2O$ సమ్మేళనము, 3 సదృశాలను ఏర్పరచును.

i) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ - వయొలెట్ (3 అయానిక క్లోరిన్‌లు)

ii) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ - లేత ఆకు పచ్చ (2 అయానిక క్లోరిన్‌లు)

iii) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ - ముదురు ఆకుపచ్చ (1 అయానిక క్లోరిన్)

పై సాదృశ్యాలలోని, అయానిక క్లోరైడ్ అయాన్‌ల సంఖ్యను, వాహకత విలువల నుంచి నిర్ణయిస్తారు.

ఇతర ఉదాహరణలు -

i) $[Co(en)(H_2O)_3Cl]Cl_2$. , $[Co(en)(H_2O)_2Cl]Cl_2.H_2O$

ii) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl.H_2O$

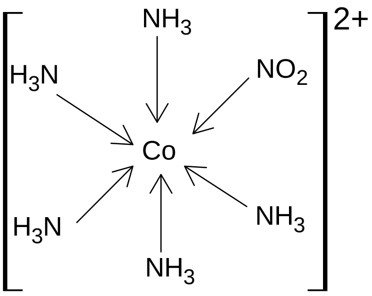
iii) $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Br_2$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl.Br]Br.H_2O$

3) బంధ లేదా లవణ సాదృస్యము (Linkage or salt isomerism) :

లైగాండ్, రెండు రకాల పరమాణువుల ద్వారా కేంద్ర లోహంతో సమన్వయం చెందడానికి వీలున్నప్పుడు, బంధ సాదృశ్యము ఏర్పడుతుంది.

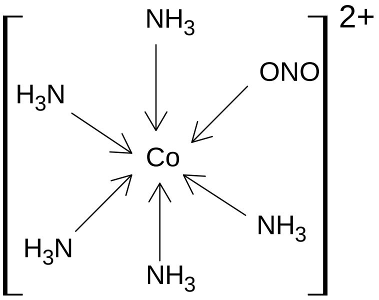
ఉదాహరణకు, నైట్రైట్ (NO_2^-), అయాన్‌లోని ఆక్సిజన్‌గాని నైట్రొజన్ గాని దాతృత్వం పరమాణువులుగా వ్యవహరించినపుడు, రెండు రకాల సంశ్లిష్టాలు ఏర్పడతాయి.

$[Cr(NH_3)_5NO_2]^{3+}$ నైట్రొపెంటామిన్ కోబాల్ట్ (III) అయాన్



నైట్రోరూపము

నైట్రోపెంటామిన్ కోబాల్ట్ (iii) అయాన్



నైట్రైటో రూపం

నైట్రైటో పెంటామిన్ కోబాల్ట్ (iii) అయాన్

ఉదాహరణలు -

i) $[Cr(H_2O)_5 SCN]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_5 NCS]^{2+}$

ii) $[(Co)_5 Mn - SCN]$, $[(Co)_5 Mn - NCS]$

4) సమన్వయ సాదృశ్యము (Coordination isomerism) :

ఒక సంశ్లిష్టంలో కాటయాన్, ఆనయాన్‌లు సంశ్లిష్ట రూపంలో ఉన్నప్పుడు, ఈ రెండింటి మధ్య లైగాండ్‌ల వినిమయం జరగడం ద్వారా సమన్వయ సాదృశ్యము ఏర్పడుతుంది.

ఇతర ఉదాహరణలు -

i) $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$, $[Co(CN)_6][Cr(NH_3)_6]$

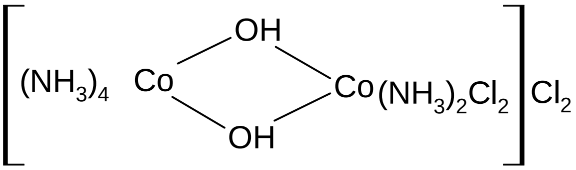
ii) $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$, $[Co(C_2O_4)_3][Cr(NH_3)_6]$

iii) $[Co(en)_3][Cr(CN)_6]$, $[Co(CN)_6][Cr(en)_3]$

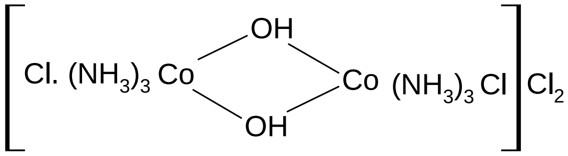
5) సమన్వయస్థాన సాదృశ్యము (Coordination position isomerism) :

బహుకేంద్రిక సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలలో కేంద్ర లోహఅయానల మధ్య, లైగాండ్‌ల వినిమయం జరిగిన, సమన్వయ బంధ సాదృశ్యము ఏర్పడును.

ఉదాహరణలు -



అసౌష్ఠవ

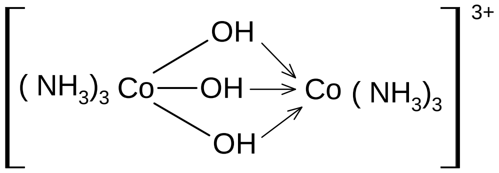


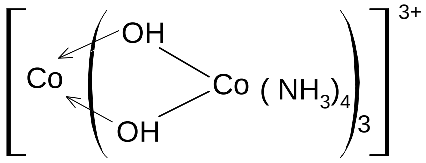
సౌష్ఠవ

6) అణుపుంజీకరణ సాదృశ్యము (Polymerisation isomerism) :

వాస్తవంగా, ఇది నిజమైన అణు సాదృశ్యముకాదు. ఒకే ప్రాయోగిక ఫార్ములా ఉండి, వాటి అణు భారాలలో తేడాలను ప్రదర్శించే సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను అణుపుంజీకరణ సాదృశ్యాలు అంటారు.

ఉదాహరణలు -





1.3.4. ప్రాదేశిక సాదృశ్యము (Stereoisomerism) :

రెండు లేక అంత కన్న ఎక్కువ సమ్మేళనాలు ఒకే అణు ఫార్ములాను కలిగి ఉండి, లైగాండ్‌ల ప్రాదేశిక అమరికలోని తేడాల వలన ప్రదర్శించే సాదృశ్యాన్ని త్రిమితీయ లేదా ప్రాదేశిక అణుసాదృశ్యము అంటారు. ప్రాదేశిక సాదృశ్యము, క్షేత్రసాదృశ్యము, ధ్రువణ లేదా దృక్‌సాదృశ్యమని రెండు రకాలు.

1.3.5. క్షేత్రసాదృశ్యము లేక సమరూప విపక్ష సాదృశ్యము (Geometrical isomerism or Cis - Trans isomerism) :

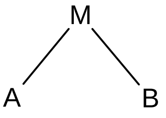
క్షేత్రసాదృశ్యములో, కేంద్రలోహ అయాన్ చుట్టూ, విభిన్న స్థానాలను ఆక్రమించును. లైగాండ్‌లు, కేంద్రలోహ అయాన్‌కు సమీపంగా గాని లేదా ఒక దానికొకటి వ్యతిరేకంగాని ఉన్న స్థానాలను ఆక్రమించును. ఒకే రకమైన లైగాండ్‌లు, ఆసన్న (adjuscent) స్థానాలను ఆక్రమించిన సమపక్ష సాదృశ్యము లేదాసిస్ సాదృశ్యము అంటారు. అదేవిధంగా, సమరూపలైగాండ్‌లు ఎదురెదురు స్థానాలను ఆక్రమించిన, విపక్ష సాదృశ్యము లేదా ట్రాన్స్ సాదృశ్యము అంటారు. ఈ రెండు, సదృశరూపాల భౌతిక, రసాయన ధర్మాలు వేర్వేరుగా ఉంటాయి.

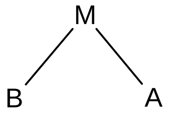
2 నుంచి 9 వరకు, సమన్వయ సంఖ్యలతో సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, క్షేత్ర సాదృశ్యాన్ని చూపించును. సమన్వయ సంఖ్య 4 లేదా 6 గా ఉన్న, సమన్వయ సమ్మేళనాల త్రిమితీయ సాదృశ్యాన్ని గురించి, విపులంగా అధ్యయనం చేశారు.

సమన్వయ సంఖ్య - 2 :

సమన్వయ సంఖ్య - 2 గల సమ్మేళనాలలో కేంద్రలోహ అయాన్ చుట్టు, ఉన్న రెండు బంధాలు, రేఖీయ మరియు కోణీయ లేదా వక్ర (bent or angular) మైన అమరికను కలిగి ఉంటాయి. వీటిలో ప్రాదేశిక అమరిక, ఒకేరకమైనదిగా ఉంటుంది. A ,B అనే రెండు విభిన్న లైగాండ్‌లు ఉన్న, సమ్మేళనము నిర్మాణాలు ఈ క్రింది విధంగా ఉంటాయి.

రేఖీయం A – M – B లేదా B – M – A

కోణీయం 

లేదా 

సమన్వయ సంఖ్య రెండుగా గల సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యాన్ని గాని ధ్రువణసాదృశ్యాన్నిగాని ప్రదర్శించవు.

సమన్వయ సంఖ్య - 3 :

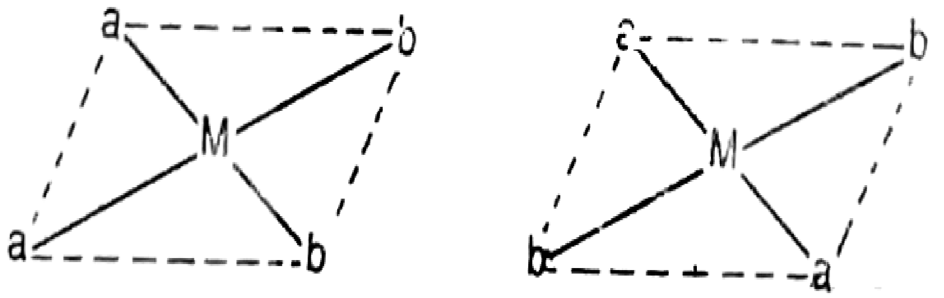
సమన్వయ సంఖ్య - 3 గల సమన్వయ సమ్మేళనాలు త్రికోణీయ సమతల (trigonal planar) అమరికనుగాని పిరమిడల్ (pyramidal) అమరికగాని కలిగి ఉంటాయి.

ఉదా : H_3O^+, R_3O^+ మొదలైనవి.

రెండింటిలోనూ ఒకేరకంగా అమరిక ఉండటం వలన, త్రిమితీయ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించవు.

సమన్వయ సంఖ్య - 4 :

ఈ సమ్మేళనాలలో, తుర్ముఖ విన్యాసం లేదా సమతల విన్యాసం ఉండవచ్చు. Ma_4 ; Ma_3b,Mab_3 ఫార్ములా ఉన్న సమన్వయ సమ్మేళనాలలో అన్ని త్రిదిశాత్మక అమరికలు సమానం కావడం వలన త్రిమితీయ సాదృశ్యాన్ని చూపించవు. సమతల చతుర విన్యాసం గల సమ్మేళనాలు, ఎక్కువగా ప్రదర్శించును. Ma_2b_2 ; Ma_2bc , Mabcd రకానికి చెందిన సమతల చతురస్ర సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించును.

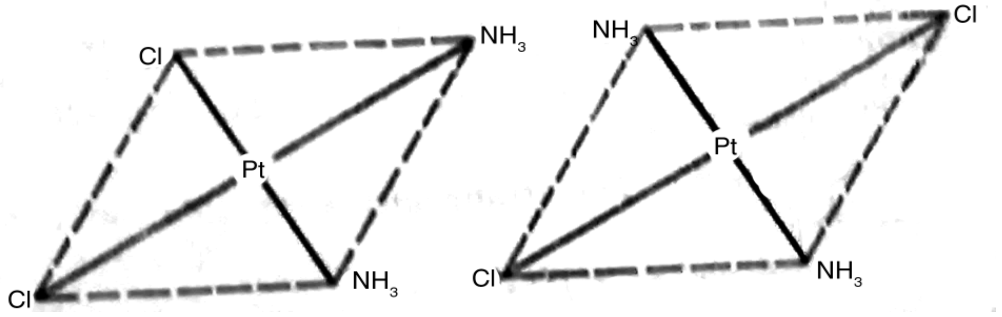


(సిస్) (ట్రాన్స్)

Ma_2b_2 సంశ్లిష్టము యొక్క సిస్ మరియు ట్రాన్స్ రూపాలు

Pt (II) ; Pd (II) ; Ni(II) ; Cu (II) and Co (II) సమ్మేళనాలు, ఈ రకానికి చెందినవి.

ఉదా - [Pt $(NH_3)_2$ Cl_2] మరియు [Pd $(NH_3)_2$ ($NO_3)_2$].



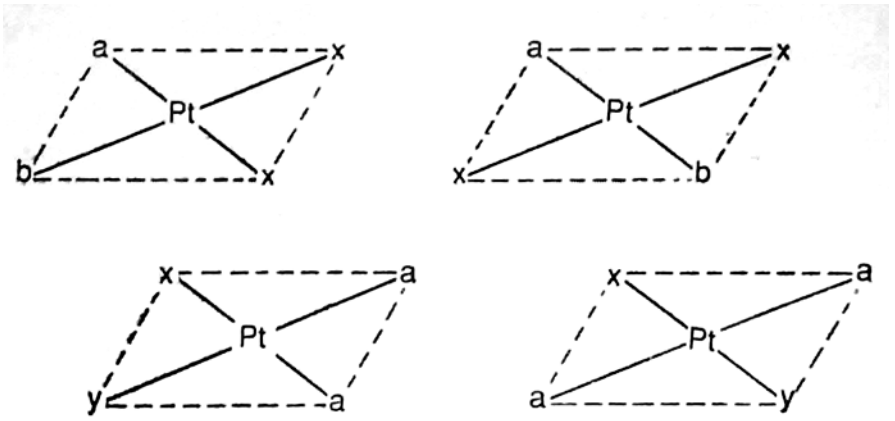
(సిస్) **(ట్రాన్స్)**

[Pt $(NH_3)_2$ Cl_2] సంశ్లిష్టము యొక్క సిస్ మరియు ట్రాన్స్ రూపాలు

Ma_2bc రకం, సమ్మేళనాలు -

[Pt abx_2] , [Pt a_2 xy]

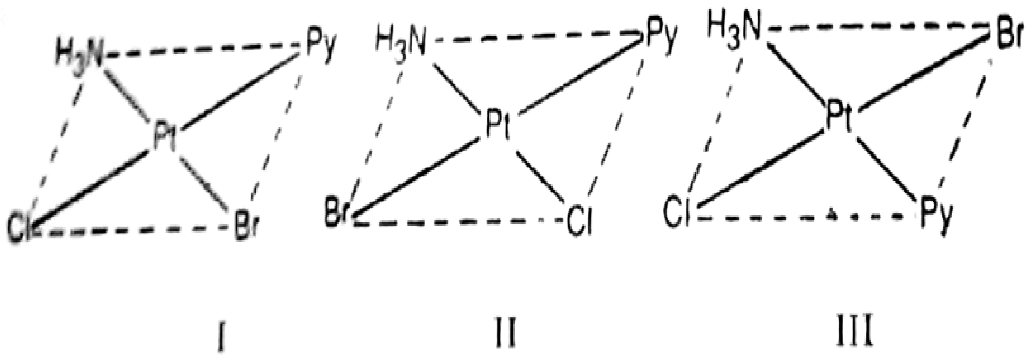
x , y లైగాండ్‌లు - $\bar{Cl}$, Br^-, I^-, $N\bar{O}_3$ వంటి ఆనయాన్‌లు, a, b లైగాండ్‌లు, NH_3, Py (పిరిడీన్) వంటి తటస్థ అణువులు.



[Ptax_2] మరియు [Pt$a_2$xy] రకం సంశ్లిష్టాలసిస్ మరియు ట్రాన్స్ రూపాలు

Mabcd రకం సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు : Mabcd రకం సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యమును ప్రదర్శించును. a, b, c ,d లు విభిన్న లైగాండ్‌లు. a కి b లేదా c లేదా d ట్రాన్స్ స్థానంలో ఉన్న ట్లైతే, మూడు సదృశరూపాలు ఏర్పడును.

ఉదా : [Pt (NH_3) (Py) (Cl) (Br)]

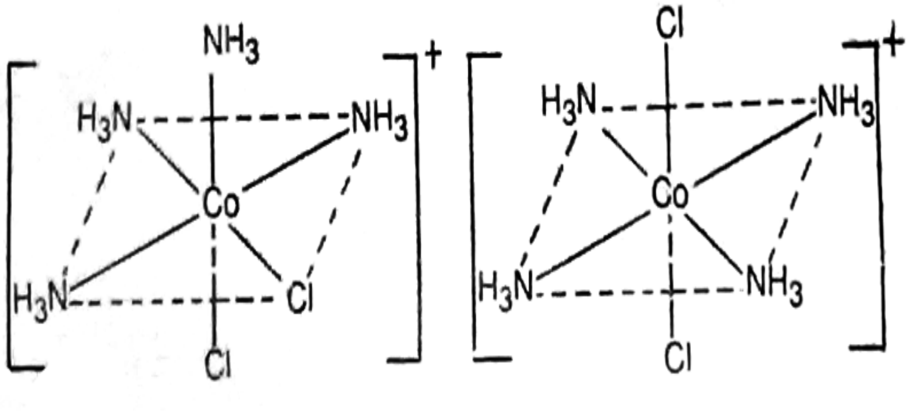


Br గ్రూపుట్రాన్స్ స్థానంలో ఉంది NH_3 **Cl** కు NH_3 గ్రూపుట్రాన్స్ స్థానంలో ఉంది   **Py** కు NH_3 గ్రూపుట్రాన్స్ స్థానంలో ఉంది

సమన్వయం సంఖ్య - 5 గాగల సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు : ఈ సమ్మేళనాలు చాల తక్కువ.

సమన్వయం సంఖ్య - 6 గల సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు : సమన్వయ సంఖ్య 6 కలిగిన సమ్మేళనాలు ఆక్టాహెడ్రల్ (octahedral) నిర్మాణమును కలిగి ఉంటాయి. Ma_6, Ma_5b , Mab_5 రకం సమ్మేళనాలు ఒకే రూపంలో ఉండుట వలన త్రిమితీయ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించవు. Ma_2b_4 లేదా Mb_2a_4 రకం సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించును.

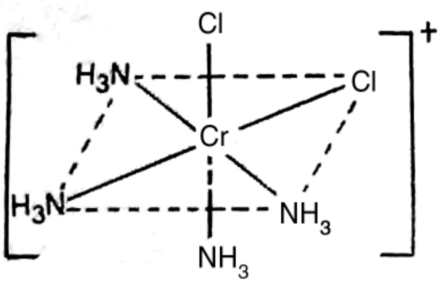
ఉదాహరణ : $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

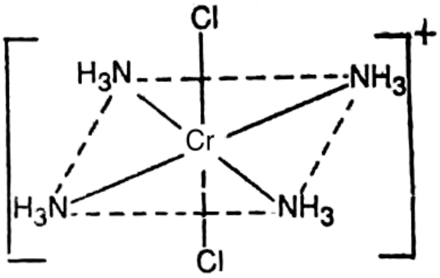


సిస్ (వయొలెట్) రూపం   ట్రాన్స్ (ఆకు పచ్చ)రూపం

$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$

The possible isomers are



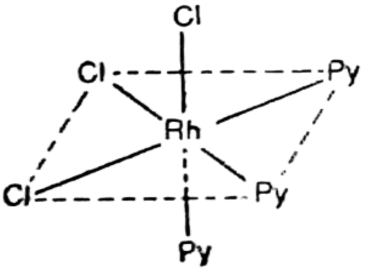


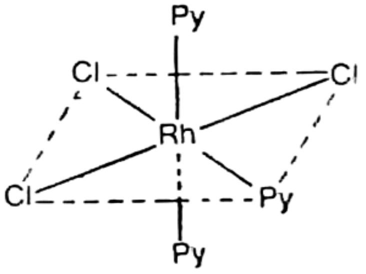
సిస్ రూపం **ట్రాన్స్ రూపం**

$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ సంశ్లిష్టము యొక్కసిస్ మరియు ట్రాన్స్‌రూపాలు

Ma_3b_3 రకం, క్షేత్ర సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి.

ఉదా - ట్రైక్లోరో - ట్రై పిరిడీన్ రోడియం (iii) ; $[Rh(Py)_3(Cl)_3]$

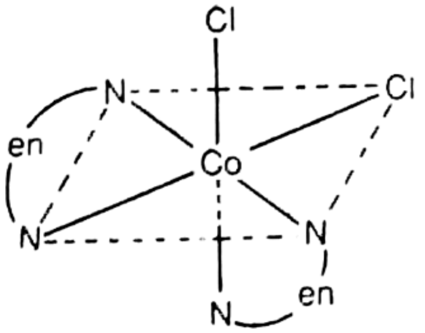


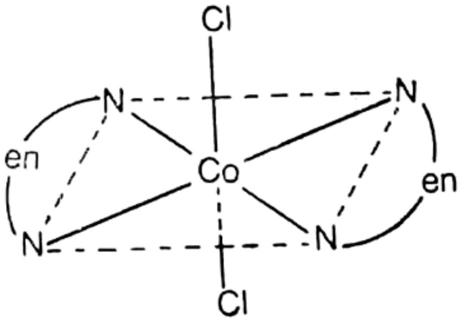


సిస్ **ట్రాన్స్**

రెండు బైడెంటేట్ లైగాండ్‌లు ఉన్న $M(aa)_2b_2$ రకం, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి.

ఉదా - డైక్లోరో - బిస్ (ఇథిలీన్ డైఎమీన్) కోబాల్ట్ (iii) అయాన్ ; $[Co(en)_2Cl_2]$. సమపక్షలేదా సిస్ రూపం ధ్రువణ సాదృశ్యమును ప్రదర్శిస్తుంది. విపక్ష లేదా ట్రాన్స్ రూపం ధ్రువణ సాదృశ్యమును ప్రదర్శించదు.

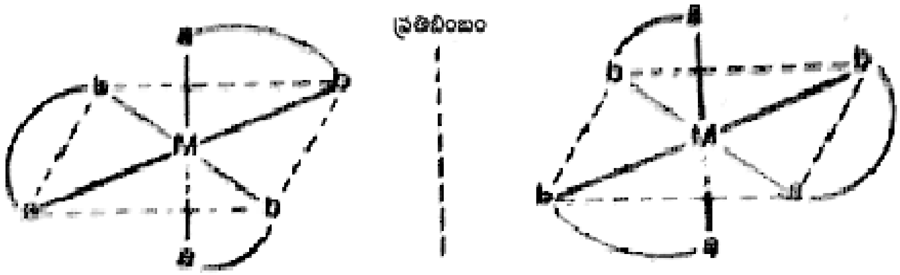




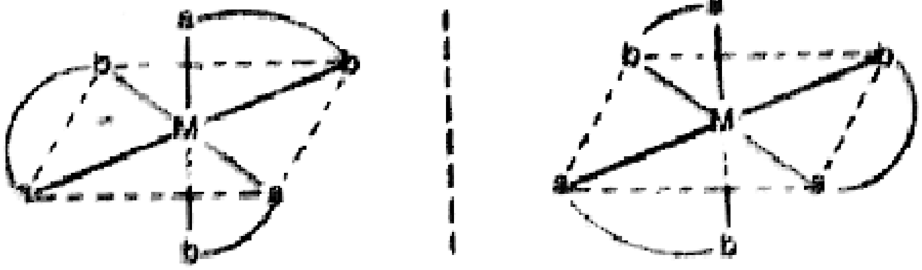
సిస్ (ధ్రువణ శీలతను ప్రదర్శించును) **ట్రాన్స్ (ధ్రువణ శీలత ప్రదర్శించదు)**

మూడు అసౌష్ఠవ లైగాండ్‌లను కలిగి ఉన్న, $[M(ab)_3]$ రకానికి చెందిన, సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, సిస్ -ట్రాన్స్ సాదృశ్యమును ప్రదర్శిస్తాయి.

ఉదా - ట్రైగ్లైసిన్ కోబాల్ట్ (iii) అయాన్.



సిస్ సాదృశ్యము (ఎనన్షియోమర్ జంట)



ట్రాన్ సాదృశము ఎనన్షియోమర్ జంట

(NH_2 CH_2 COO^-) గ్లైసిన్ అయాన్‌లో విభిన్న దాత్రృత్వమును చూపించు పరమాణువులు గలవు.

సిస్ మరియు ట్రాన్స్ రూపాలు రెండూ, అసౌష్ఠవమును కలిగి ఉన్నందున ధ్రువణ సాదృశ్యమును కూడా ప్రదర్శించును.

Mabcdef రకానికి చెందిన సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, 15 సదృశరూపాలను, ఏర్పరచును. వీటిలోని, లైగాండ్‌లు అన్నీ కూడా విభిన్న రకానికి చెందినవి.

1.3.6. ధ్రువణ సాదృశ్యము లేక దృక్ సాదృశ్యము (Optical isomerism) :

అసౌష్ఠవ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు ధ్రువణ భ్రమణాన్ని ప్రదర్శించును. ధ్రువణ సాదృశ్యాలను ఏర్పరచును. ధ్రువణ సాదృశ్యాలకు సమతలధృవిత కాంతిని ప్రసారం చేసినపుడు భ్రమణము (rotation) చెందును. ఈ సాదృశ్యాలు, ఒక దానికొకటి ధ్రువణ ప్రతి బింబాలు (mirror images) గా ఉండి, ఒక దానిపై ఒకటి అధ్యారోపించడం (super imposable) జరుగదు. ఒకే భౌతిక, రసాయన ధర్మాలు కలిగి, సమతల ధృవిత కాంతిని (Plane polarised light) భ్రమణము చేయడంలో తేడా కలిగిన సమ్మేళనాలను ధ్రువణ సాదృశ్యాలు అంటారు. ఈ దృగ్విషయాన్ని ధ్రువణ సాదృశ్యము లేదా దృక్ సాదృశ్యము అంటారు. సమతల ధృవిత కాంతి, కుడివైపుకు, లేదా సవ్యదిశలో తిప్పగలిగితే d (dextro) రూపమనీ, ఎడమవైపుకు లేదా అపసవ్యదిశలో త్రిప్పితే, l - లీవో (laevo) రూపమనీ అంటారు. సమ్మేళనము యొక్క d - ; l - సాదృశ్యాలు, బింబ ప్రతి బింబాలు ఇవి అధ్యారోపితములు కావు. ఈ d ,l సాదృశ్యాలను ఎనాన్షియోమర్లు లేదా ఎనాన్షియోమార్ఫ్‌లు (enantiomers or enantiomorphs) అని పిలుస్తారు. ద్రావణంలో, రెండు సాదృశ్యాలు సమాన గాఢతలో ఉన్నప్పుడు, వాటి భ్రమణాలు పరస్పరం కొట్టి వేయబడి ధ్రువణ భ్రామకరాహిత్యాన్ని ప్రదర్శించును.

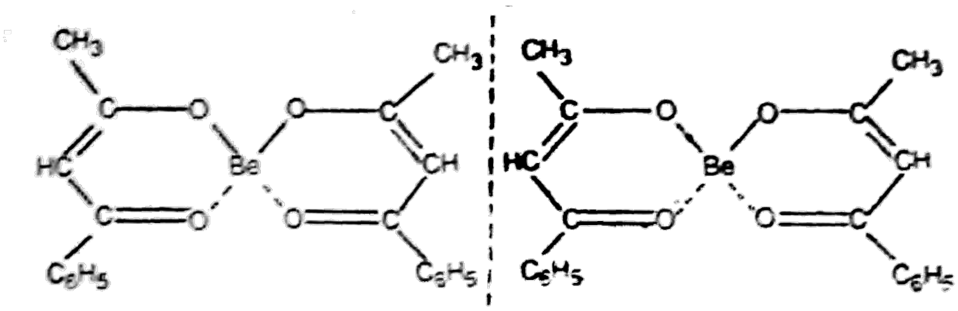
ఇటువంటి d ,l రూపాల మిశ్రమాన్ని రెసిమిక్‌మిశ్రమం (recemic mixture) అంటారు. రెసిమిక్ మిశ్రమాన్ని తిరిగి ధ్రువణసా దృశ్యాలుగా, విడదీయు పద్ధతిని రెజొల్యూషన్ (resolution) అందురు.

సమన్వయసంఖ్య - 4 కలిగిన సమన్వయ సమ్మేళనాలు :

సమతల చతురస్ర నిర్మాణము కలిగిన సమ్మేళనాలు, సౌష్ఠవతలము ఉన్నందున దృక్ సాదృశ్యమును ప్రదర్శించవు. అన్ని ప్రాదేశిక అమరికలు సమానము కావడం వలన, Ma_4, Ma_3b, వంటి చతుర్ముఖీయ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు దృక్‌సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించవు. Mabcd రకం, చతుర్ముఖీయ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, దృక్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి. ఇటువంటి సమ్మేళనాన్ని 1963 లో మొట్టమొదటిగా తయారు చేయబడినది కాని d , l రూపాలుగా పృథక్కరించబడలేదు. కాని అసౌష్ఠవ బైడెంటేట్ లైగాండ్‌లు గల Be(II) ; B(III) , Zn (II) ల చతుర్ముఖీయ సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు, ధ్రువణ సాదృశ్యాలుగా పృథక్కరించబడినవి.

ఉదా - బిస్ (బెంజాయిల్ ఎసిటొనేటొ) బెరిలియం (II)

ప్రతిబింబం



సమన్వయసంఖ్య - 6 కలిగిన సమన్వయ సమ్మేళనాలు :

$Ma_2b_2c_2$; Ma_2b_2cd ; Ma_2bcde ; Mabcdef వంటి సమ్మేళనాలు దృక్‌సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించగల అవకాశం సిద్ధాంత పరంగా ఉన్నప్పటికి, వీనిని తయారు చేయుట సాధ్యము కాలేదు.

కీలేటెడ్ లైగాండ్‌లు ఉన్న సంశ్లిష్టాలు మాత్రమే దృక్‌సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించును. అవి [M (aa) b_2C_2] ; $M(aa)_2b_2$] ; [$M(aa)_3$] and [$M (ab)_3$].

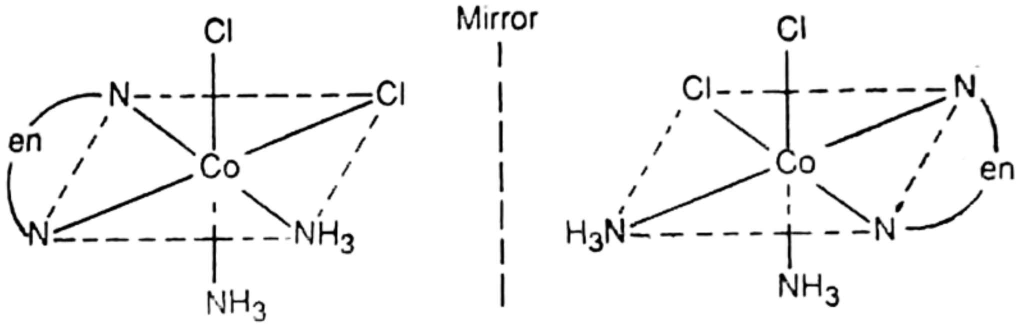
aa = సౌష్ఠవతలముగల లైగాండ్.

ab = అసౌష్ఠవ బైడెంటేట్ లైగాండ్

b లేదా c = మోనోడెంటేట్ లైగాండ్.

(i) [M (aa) b_2C_2] రకం సమ్మేళనాలు

ఉదా- డైఎమీన్ డైక్లోరో ఇథిలీన్ డైఎమీన్ కోబాల్ట్ (III) అయాన్. [Co(en) $(NH_3)_2$ $(Cl_2]^+$

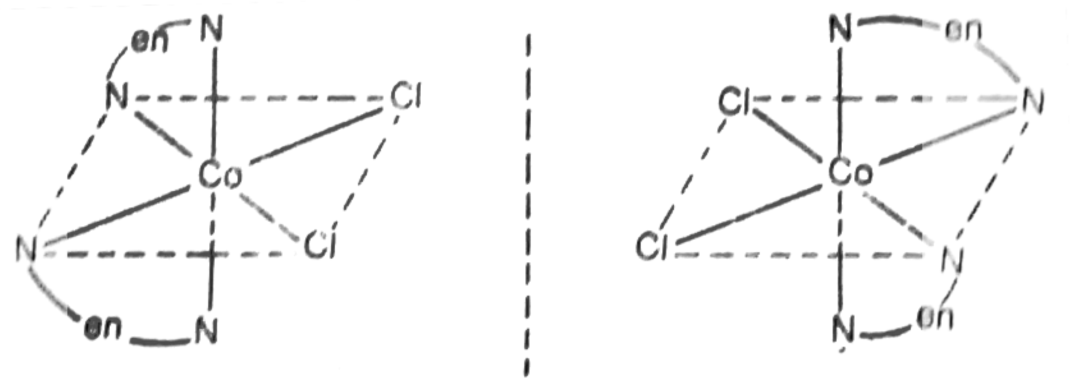


డైఎమిన్ డైక్లోరో ఇథిలీన్ డైఎమీన్ కోబాల్ట్ (III) కాటయాన్ ఎనన్షియోమర్ జంట [Co(en) $(NH_3)_2$ $(Cl_2]^+$

(ii) $M(aa)_2b_2]$ రకం

ఈ రకం సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యాన్ని, దృక్ సాదృశ్యాన్ని కూడా ప్రదర్శిస్తాయి. విపక్ష లేదా ట్రాన్స్ రూపం, సౌష్ఠవ తలం కారణంగా, దృక్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించదు. సమపక్ష లేదా సిస్ రూపం, అసౌష్ఠవతలం కలిగి, దృక్సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తుంది.

ఉదా - డైక్లోరోబిస్ (ఇథిలీన్ డై ఎమీన్) కోబాల్ట్ (III) అయాన్ [Co $(en)_2$ $Cl_2]^+$.

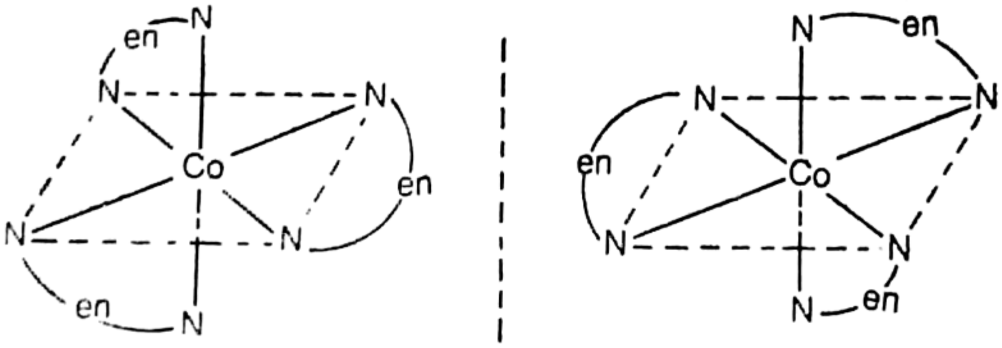


[Co$(en)_2$ $(Cl_2]^+$ ఎనన్షిమర్ జంట

(iii) [$M(aa)_3$] రకం

మూడు సౌష్ఠవ బైడెంటేట్ లైగాండ్‌లు గలిగిన సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలు దృక్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శిస్తాయి.

ఉదా - ట్రిస్ (ఇథిలీన్ డైఎమీన్) కోబాల్ట్ (III) అయాన్ ; [Co $(en)_3]^{3+}$.

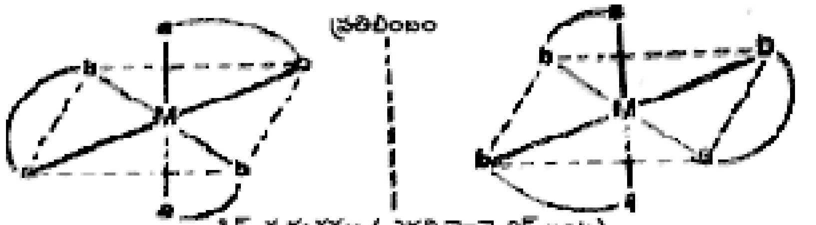


ట్రిస్ (ఇథిలీన్‌డై ఎమీన్) కోబాల్ట్ (III) అయాన్ ఎనన్షియోమెరిక్ జంట [$Co(en)_3$]$^{3+}$

(iv) [M $(ab)_3$] రకం

ఈ రకం, సమ్మేళనాలు క్షేత్రసాదృశ్యాన్ని, దృక్‌సాదృశ్యాన్ని కూడా ప్రదర్శిస్తాయి. సిస్ మరియు ట్రాన్స్ రూపాలు, రెండింటికి, ఒక జంట దృక్ సాదృశ్యాలు (ఎనన్షియోమెరిక్ జంట) కలవు.

ఉదా - ట్రైగ్లైసిన్ కోబాల్ట్ (III) అయాన్ ;



సిస్ సదృశము (ఎనన్షియోమెరిక్ జంట)

ట్రాన్స్ - సదృశము ఎనన్షియోమెరిక్ జంట

1.3.7. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. సమన్వయ సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే వివిధరకాల నిర్మాణాత్మక సాదృశ్యాన్ని గురించి వ్రాయండి. ఒక్కొక్క ఉదాహరణ ఇవ్వండి.
2. సిస్- ట్రాన్స్ సాదృశ్యాన్ని సోదాహరణంగా వివరించండి.

3. [Co (en)$_2$ Cl$_2$]. యొక్క సాదృశ్యాలను వ్రాసి, దృక్ సాదృశ్యాన్ని ప్రదర్శించే సదృశాల గురించి వ్రాయండి.

4. అణు సాదృశ్యము అనగానేమి ? 4, 6 సమన్వయ సంఖ్యలు సూచించే సమన్వయ సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించే దృక్ సాదృశ్యాన్ని గురించి వ్రాయండి.

5. ఈ క్రింది వానికి లఘుటిక వ్రాయండి.

   i) బంధ సాదృశ్యము.

   ii) సమన్వయ సాదృశ్యము

   iii) అయనీకరణ సాదృశ్యము

6. సమన్వయ సంఖ్య 6 - గల సమన్వయ సమ్మేళనాలు ప్రదర్శించు త్రిమతీయ సాదృశ్యాన్ని వివరించండి.

7. సమన్వయ సమ్మేళనాలు ప్రదర్మించు త్రిమితీయ లేక ప్రాదేశిక సాదృశ్యాన్ని వివరించండి.

వి.మంగతాయారు

రిటైర్డ్, రసాయనశాఖాధిపతి,

జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,

తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 4

మూలక రసాయన చర్యల సంవిధానము

1.4.1. పరిచయం :

చర్యల వర్గీకరణము - వియోగ సంయోగ ఎలక్ట్రాను బదలాయింపు, విలోపన, శృంఖల మరియు పాలిమెరీకరణ చర్యలు (ఉదాహరణలు మాత్రము). ప్రతిక్షేపణ చర్యలు - SN^1 మరియు SN^2 చర్యలు. ఏకాణుక మరియు ద్విఅణుక ప్రతిక్షేపణచర్యలు - ద్రుతశీల మరియు జడ సంక్లిష్టములు, ద్రుతశీలతను ప్రభావితము చేయు అంశములు. సిలి కాన్ హైలైడులు మరియు పాస్ఫరస్ ఆక్సైడుల జలవిశ్లేషణము.

1.4.2.

మూలక రసాయన చర్యలు సాధారణముగా అయానిక స్వభావమును కలిగియుండును. ఈ చర్యలు క్షణకాలములోజరుగును. కనుక ఈ చర్యలు నిదానముగా జరుగును. వీటికి సంవిధానము కలదు.

వర్గీకరణము :

మూలక రసాయన చర్యలను క్రింది విధముగా వర్గీకరణము చేసిరి.

i) వియోగ మరియు సంయోగ చర్యలు

ii) ఎలక్ట్రాను బదలాయింపు చర్యలు

iii) విలోపన చర్యలు

iv) శృంఖల చర్యలు

v) అణుపుంజీ కరణ చర్యలు (పాలిమెరీకరణ చర్యలు)

vi) ప్రతిక్షేపణ చర్యలు

1.4.3. వియోగ మరియు సంయోగ చర్యలు :

వియోగ చర్యలలో అణువు అయానులు, స్వేచ్ఛా ప్రాతిపదికలు, పరమాణువులు లేదా చిన్న అణువులుగా విడిపోవును ఇవిమూడురకములు

i) అయనీకరణము : పదార్థమును ద్రాణిలో నుంచిన అయానులుగా విడిపోవుటను అయనీకరణము అందురు. ఇది ద్విగత చర్య.

eg : $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$

హెక్సామీన్‌కోబాల్ట్ (iii) క్లోరైడు

$K_2[pt\,Cl_4] \rightleftharpoons [pt\,Cl_4]^{-2} + 2K^+$

పొటాషియం టెట్రాక్లోరో ప్లాటినేట్

ii) ఉష్ణవియోగము : ఉష్ణము వలన పదార్థము చిన్న అణువులుగా విడిపోవుటను ఉష్ణవియోగము అందురు. మూసి ఉన్న పాత్రలో ఇది ద్విగత చర్య.

$$Ca\,CO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$NH_4\,Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

iii) కాంతి రసాయన వియోగము : కాంతిరసాయన చర్యలలో అణువు స్వేచ్ఛాప్రాతి పదికలుగా విడిపోవును.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + CH_4 \rightarrow CH_3\,Cl + H^{\cdot}$$

b) సంయోగ చర్యలు :

ఒకే పదార్థము లేదా విభిన్న పదార్థముల రెండు అంతకన్న ఎక్కువ అణువులు కలిసి ఒకే సమ్మేళనము ఏర్పడుటను సంయోగచర్య అందురు.

$$Cu\,SO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu\,(NH_3)_4]SO_4$$

టెట్రా అమ్మోనియం కాపరు (ii) సల్ఫేటు

$$KCN + AgCN \rightarrow K\,[Ag(CN)_2]$$

పొటాషియం డైసయనొ ఆర్జంటేట్ (i)

1.4.4. ఎలక్ట్రాను బదలాయింపు చర్యలు :

ఇవి రెండు రకములు

a) ఆక్సీకరణ - క్షయకరణ చర్యలు :

ఆక్సీకరణ - క్షయకరణ చర్యలలో ఎలక్ట్రాను ఒకలోహ అయాను నుండి వేరే పరమాణు సంఖ్య గల మరొక అయానుకు బదలాయించబడును.

$$Ce^{+3} + Co^{+3} \rightarrow Co^{+2} + Ce^{+4}$$

$$Fe^{+2} + Co^{+3} \rightarrow Fe^{+3} + Co^{+2}$$

b) ఎలక్ట్రాను మార్పిడి చర్యలు :

ఈ చర్యలలో ఎలక్ట్రాను ఒకలోహ అయాను నుండి సమానపరమాణు సంఖ్య గల మరొక అయానుకు బదలాయించబడును.

ఉదా : $[Fe\,(CN)_6]^{-3} \rightarrow [Fe\,(CN)_6]^{-4}$

$[Co(en)_3]^{+3} \rightarrow [Co(en)_3]^{+2}$

1.4.5. విలోపనచర్యలు :

ఒక పదార్థము నుండి H_2O, NH_3 వంటి చిన్న అణువులు విడిపోయి వేరొక పదార్థము ఏర్పడు చర్యలను విలోపన చర్యలందురు.

ఉదా: $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \xrightarrow{180°c} [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NH_3$

$Cr(en)_3Cl_3 \xrightarrow{210°c} [Cr(en)_2Cl_2]Cl + en$

$[Co(NH_3)_6]Cl_2 \xrightarrow{\Delta} CoCl_2 + 6NH_3$

1.4.6. అణుపుంజీకరణము (పాలిమెరీకరణము) :

చిన్న అణువులు కలసి పెద్ద అణువు ఏర్పడుటను అణుపుంజీకరణము అందురు. చిన్న అణువును ఏకాణువు అని పెద్ద అణువును అణుపుంజము అని అందురు.

ఇది రెండు రకములు

a) శృంఖల అణు పుంజీకరణము :

ఇది సంకలన చర్య. ఇందు ఏకాణువులు శృంఖల చర్య ద్వార వేగవంతముగా కలసి రేఖీయ అణుపుంజమునిచ్చును.

ఉదా : i) $nS_8 \rightarrow S-S-S-S \sim\sim\sim S-S-S-S$

సల్ఫరు అణుపుంజము

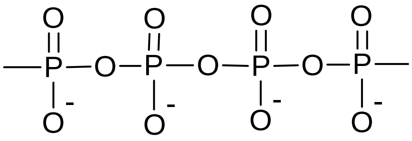
ii) $nS_2N_2 \rightarrow (SN)_{2n}$

పాలిథియాజిల్

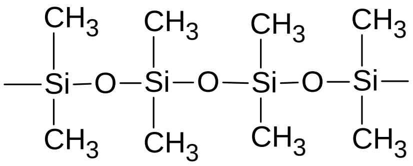
b) సంఘనన అణుపుంజీకరణము :

ఇందు రెండు అంతకన్న ఎక్కువ ప్రమేయ సమూహములు కలిగిన ఏకాణువులు సంఘననము చెంది అణుపుంజము నిచ్చును.

eg : i) పాలి పాస్ఫేటులు



ii) పాలి సిలాక్సేనులు



1.4.7. ప్రతిక్షేపణ చర్యలు : (SN^1 మరియు SN^2 చర్యలు)

సమన్వయ సమ్మేళనములో ఒక లైగాండ్ (L) ను మరొక లైగాండ్ (y) చే ప్రతిక్షేపించుటను న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ (SN) అందురు.

$$MLn + y \xrightarrow[\text{ప్రతిక్షేపణ}]{\text{న్యూక్లియోఫిలిక్}} MLn\text{-}1\,y + L$$

న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్ర(త్రి)క్షేపణ చర్యలు రెండు రకములు.

i) ఏకాణుక ప్రతిక్షేపణ చర్యలు (SN^1 చర్యలు)

ii) ద్విఅణుక ప్రతిక్షేపణ చర్యలు (SN^2 చర్యలు)

i) SN^1 చర్యలు :

ఏకాణుక ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో చర్యావేగము సంక్లిష్టము యొక్క గాఢతపై మాత్రమే ఆధారపడియుండును.

ఉదా: $MLn + y \rightarrow MLn\text{-}1\,y + L$

చర్యావేగము α [MLn]

చర్యావేగము = K [MLn]

సంవిధానము :

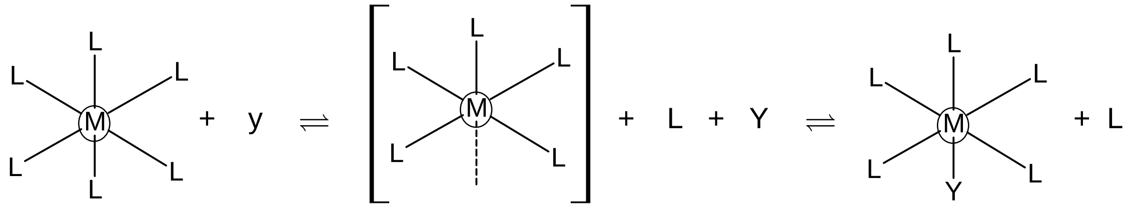
SN^1 చర్యలు రెండు దశలలో జరుగును

మొదటి దశ : $MLn \rightarrow MLn\text{-}1 + L$ (నిదానము)

రెండవ దశ : $MLn\text{-}1 + y \rightarrow MLn\text{-}1\,y$ (వేగవంతము)

వేగ నిర్ణాయక దశలో (MLn) మాత్రమే చర్యలో పాల్గొనినది. కనుక ఇది ఏకాణుక చర్య. దీనిని వియోగ సంవిధానము అందురు. ఎందుకనగా వేగ నిర్ణయ దశలో బంధము విచ్ఛిన్నమగుచున్నది.

మొదటి దశ ఉత్తేజిత శక్తి ఎక్కువ. ఇది ఉష్ణగ్రాహక చర్య. రెండవ దశ ఉత్తేజిత శక్తి తక్కువ. ఇది ఉష్ణమోచక చర్య. ఈ మొత్తము చర్య యొక్క చర్యావేగము MLn గాఢత పైన ఆదారపడియున్నది. కనుక ఇది ప్రథమ క్రమాంకచర్య.



మద్యస్థ స్థితి

ii) SN^2 చర్యలు : (ద్విఅణుక ప్రతిక్షేపణ చర్యలు)

ద్విఅణుక చర్యలలో చర్యావేగము సంక్లిష్టము మరియు లైగాండ్ రెండింటి యొక్క గాఢత పై ఆధారపడియుండును.

ఉదా : MLn + y $\rightarrow$ MLn-1 y + L

చర్యావేగము α [MLn] [y]

చర్యావేగము = K [MLn] [y]

సంవిధానము :

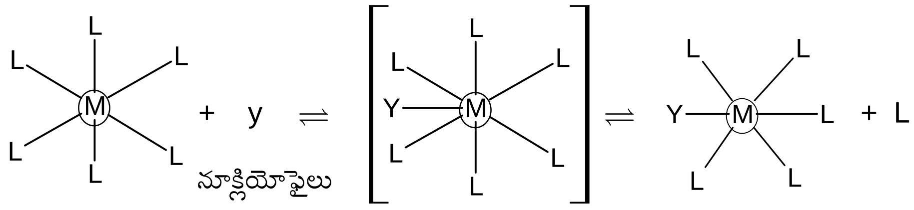
SN^2 చర్యలు రెండు దశలలో జరుగును.

మొదటి దశ : MLn + y $\rightarrow$ MLn y (నిదానము)

వేగనిర్ణాయక దశ

రెండవ దశ : MLn y $\rightarrow$ MLn-1 y + L (వేగవంతము)

ఈ సంవిధానములో వేగా నిర్ణాయక దశలో MLn మరియు Y రెండు పాల్గొనినవి. దీనిని సంయోగ సంవిధానము అందురు. ఎందుకనగా వేగ నిర్ణయదశలో బంధము ఏర్పడుచున్నది. ఇది ద్వితీయ క్రమాంక చర్య.



మద్యస్థ స్థితి

iii) SN^1 మరియు SN^2 చర్యల వ్యత్యాసములు :

SN^1 చర్యలు	SN^2 చర్యలు
1. వేగ నిర్ణయ దశలో లోహము లైగాండ్ బంధము విచ్చిన్నమగు చున్నది.	1. వేగ నిర్ణయ దశలో లోహము లైగాండ్ బంధము ఏర్పడు చున్నది.
2. వేగ నిర్ణాయక దశ ఏకాణుక చర్య.	2. వేగ నిర్ణాయకదశ ద్విఅణుక చర్య.
3. చర్యా వేగము = K [MLn]	3. చర్యా వేగము = K [MLn] [y]
4. మాధ్యమిక సమ్మేళనము ఏర్పడినపుడు సమన్వయ సంఖ్యతగ్గును	4. మాధ్యమిక సమ్మేళనము ఏర్పడినపుడు సమన్వయ సంఖ్య పెరుగును.

1.4.8. సంక్లిష్టము యొక్క ద్రుతశీలత మరియు జడత్వము :

సంక్లిష్టము నందలి లైగాండ్‌ల ప్రతిక్షేపణ చర్యావేగము ననుసరించి సంక్లిష్టములు రెండురకములు.

i) ద్రుతశీల సంక్లిష్టములు

ii) జడ సంక్లిష్టములు

i) ద్రుతశీల సంక్లిష్టములు :

లైగాండ్‌లు వేగముగా ప్రతిక్షేపించబడిన ఆసంక్లిష్టములను ద్రుతశీల సంక్లిష్టములు అందురు.

298k ఉష్ణోగ్రతవద్ద 0.1 M సంక్లిష్ట ద్రావణము నందు లైగాండ్ ప్రతిక్షేపణ ఒక నిముషముకన్నా తక్కువ సమయములో జరిగిన అది ద్రుతశీల సంక్లిష్టము.

ఉదా: $[\, Ni\, (\, CN)_4]^{-2}$ సంక్లిష్టము నందలి సయనైడు లైగాండ్‌లు చాల త్వరగా ప్రతిక్షేపణము చెందును $t^{1/2}$ = 30 సెకనులు. ఇది అత్యంత స్థిరత్వము గల సంక్లిష్టమైనప్పటికి ద్రుతశీల సంక్లిష్టమైయున్నది. కనుక $[\, Ni\, (\, CN)_4]^{-2}$ ఉష్ణగతిక పరంగా స్థిరమైనది కాని గతిజపరంగా ద్రుతశీలి.

ii) జడ సంక్లిష్టములు :

లైగాండ్‌లు నిదానముగా ప్రతిక్షేపించబడు సంక్లిష్టములను జడ సంక్లిష్టములు అందురు.

ఉదా: $[\, Cr(\, CN)_6]^{3-}$ సంక్లిష్టము నందలి సయనైడు లైగాండ్ నిదానముగా ప్రతిక్షేపణము చెందును. $t^{1/2}$ = 24 రోజులు. కనుక ఇదిజడ సంక్లిష్టము. ఆమ్ల ద్రావణములో ఇది ఉష్ణగతిక పరంగా అస్థిరమైనది అయినప్పటికి గతిజపరంగా జడమైనది.

1.4.9. ద్రుతశీలతను ప్రభావితము చేయు అంశములు :

i) కేంద్ర పరమాణు ఆవేశము :

కేంద్ర పరమాణువు మీది ధనావేశము పెరిగిన కొలది, సంక్లిష్టము యొక్క ద్రుతశీలస్వభావము తగ్గును.

ఉదా : $[AlF_6]^{3-} > [SiF_6]^{2-} > [PF_6]^{-}$

ii) కేంద్ర పరమాణు ఆక్సీకరణ సంఖ్య :

కేంద్ర పరమాణు ఆక్సీకరణ సంఖ్య హెచ్చుగా నుండిన ఆ సంక్లిష్టముద్రుతశీల స్వభావము తగ్గును.

ఉదా : $[PF_6]^{-}$ నందు P ఆక్సీకరణ సంఖ్య +5 దీని ద్రుతశీలత +4 ఆక్సీకరణ సంఖ్య గల Si సంక్లిష్టము $[SiF_6]^{2-}$ కన్న తక్కువ.

iii) కేంద్ర లోహ అయాను పరిమాణము :

కేంద్రలోహ అయాను పరిమాణము తగ్గిన కొలది సంక్లిష్టము ద్రుతశీల స్వభావము తగ్గును.

ఉదా : $[Sr(H_2O)_6]^{2+} > [Ca(H_2O)_6]^{2+} > [Mg(H_2O)_6]^{2+}$

iv) లోహ - లైగాండ్ ఆకర్షణ :

లోహ అయాను పరిమాణము తగ్గిన కొలది లోహ - లైగాండ్ ఆకర్షణ పెరిగి సంక్లిష్టము ద్రుతశీల స్వభావము తగ్గును.

ఉదా : మెగ్నీషియం - లైగాండ్ ఆకర్షణ కాల్షియం - లైగాండ్ ఆకర్షణ కన్న ఎక్కువ. కనుక $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ద్రుత శీల స్వభావము $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ కన్న తక్కువ.

v) ఆవేశము - అయాను వ్యాసార్థమునిష్పత్తి :

సంక్లిష్టయు యొక్క ఆవేశము, కేంద్ర లోహ అయాను వాసార్థము నిష్పత్తి పెరిగిన కొలది సంక్లిష్టము యొక్క ద్రుతశీల స్వభావము తగ్గును.

ఉదా : $[Na(H_2O)_6]^{+} > [Mg(H_2O)_6]^{2+} > [Al(H_2O)_6]^{3+}$.

$\frac{\text{ఆవేశము}}{\text{వ్యాసార్థము}}$ నిష్పత్తి $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ కు 6.0 కాగా $[Na(H_2O)_6]^{+}$ కు 1.05 కనుక $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ద్రుతశీల స్వభావము తక్కువ.

vi) కేంద్ర అయాను వ్యాసార్థము :

కేంద్ర అయాను వ్యాసార్థము తగ్గిన కొలది సంక్లిష్టము ద్రుతశీల స్వభావము తగ్గును.

ఉదా : $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. నందలి Al^{+3} వ్యాసార్ధము 0.5A° . $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ నందలి Mg^{+2} వ్యాసార్ధము 0.6A° కనుక $[Al(H_2O)_6]^{+3}$ ద్రుతశీల స్వభావము తక్కువ.

vii) సంక్లిష్టముజ్యామితి :

ఒకేలోహ అయాను, లైగాండ్‌లు కలిగియున్నప్పటికి చతురసమతల, చతుర్ముఖ సంక్లిషముల ద్రుతశీల స్వభావము అష్టభుజి సంక్లిష్టముల కన్న ఎక్కువ.

viii) కీలేట్ లైగాండ్ ప్రభావము :

కీలేట్ లైగాండ్ పరిమాణము పెరిగిన కొలది సంక్లిష్టము ద్రుతశీల స్వభావము తగ్గును.

ఉదా : సంక్లిష్టము నందలి అమ్మోనియా లైగాండ్‌లను ఎక్కువ పరిమాణముగల ఈన్, ట్రై-ఈన్‌లతో ప్రతిక్షేపించిన నీటితో జరుగుచర్యావేగము తగ్గును.

1.4.10. సిలికాన్ హేలైడుల జలవిశ్లేషణము :

సిలికాన్ కార్బను కన్నా ఎక్కువ ధనాత్మకమైనది. కనుక ప్రతిక్షేపణ చర్యలు తేలికగా జరుగును.

i) ట్రై ఆల్కైల్ క్లోరొసిలేనులు :

$$R_3\,Si\,X + H_2O \rightarrow R_3\,Si\,OH + HX$$

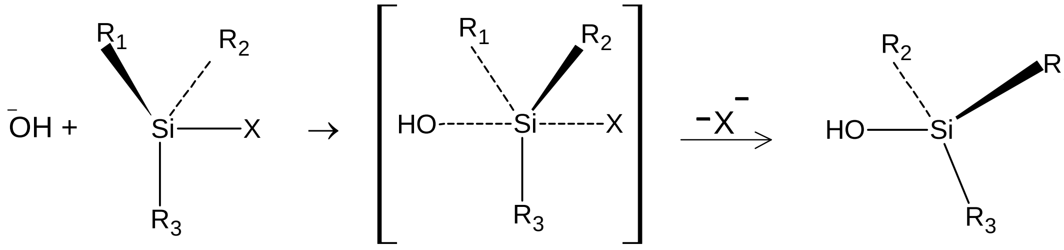
ద్విఅణుక సంవిధానము :

గతిజ సమాచారము ననుసరించి $Ph_3\,SiCl$ తో సహా అన్ని ట్రై ఆల్కైల్ క్లోరొసిలేనులలో SN^2 సంవిధానము ద్వార చర్య జరుగుచున్నట్లు తెలియుచున్నది.

విడిపోవు సమూహము ప్రభావము :

Cl^-, Br^- మున్నగు సమూహములు యానయానులుగా విడిపోవును. ఈ ప్రతిక్షేపణలో

విన్యాసము విలోమము చెందును. కనుకట్రైగోనాల్ బైపిరమిడాల్ నిర్మాణము ద్వార ట్రాన్స్ ప్రతిక్షేపణ జరుగుచున్నది.

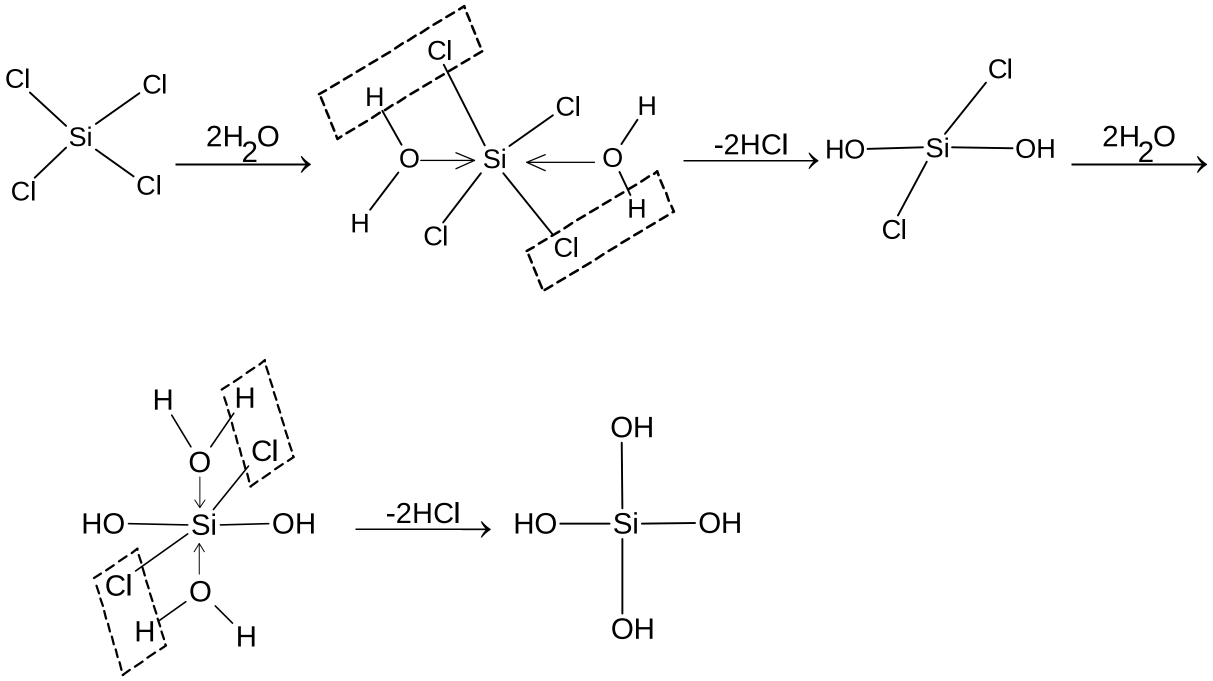


విన్యాసము విలోమము చెందుట

X = F^-, అయిన, విలోమము మరియు ధారణ చర్యలు జరుగును.

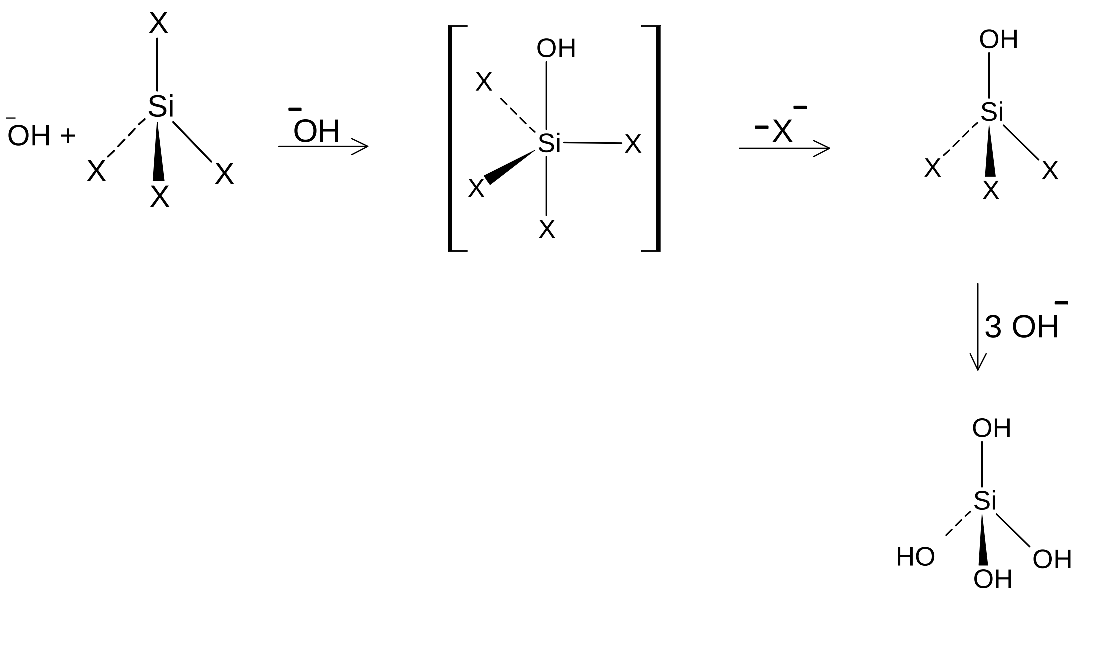
ii) సిలికాన్ టెట్రా హేలైడులు :

కార్బను అత్యధిక సంయోజకత **4.** సిలికాన్ అత్యధిక సంయోజకత **6.** కనుక సిలికాను రెండు నీటి అణువులతో సమన్వయ సమయోజనీయ సమ్మేళన మేర్పడి రెండు HCl అణువులను విలోపనము చేయును. మరల రెండు నీటి అణువులతో సమన్వయ సమయోజనీయ సమ్మేళన మేర్పడి రెండు HCl అణువులను విలోపనము చేసి ఆర్థోసిలిసిక్ ఆమ్లమునిచ్చును.



సిలిసిక్ ఆమ్లము

టెట్రాహేలైడుల సత్వర జలవిశ్లేషణమ సంయోగ సంవిధానము ద్వార జరుగును. మధ్యమిక స్థితిలో సమన్వయ సంఖ్య 5 ఉండును.



iii) సిలికాన్ హెక్సా ఫ్లోరైడు :

SiF_6^{-2} నందు సిలికాను అత్యధిక సంయోజకత కలిగి యున్నది. మాధ్యమిక స్థితి త్రిమితీయముగా ఎక్కువ ఉత్తేజిత శక్తి కలిగి యుండును. కనుక గతిజముగా ఇది స్థిరమైనది.

1.4.11. పాస్ఫరస్ ఆక్సైడుల జలవిశ్లేషణము :

P(v) యొక్క న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు మాత్రమే బాగుగా అధ్యయనము చేయబడినవి. కారణము ఇవి ముఖ్యమైన సమ్మేళనములు. జీవసంబంధమైన ప్రభావముకలవి.

ద్విఅణుక సంవిధానము :

గతిజ మరియు త్రిమితీయ సమాచారము వలన పాస్ఫరస్ ఆక్సైడులు SN^2 ద్వార జలవిశ్లేషణము చెందుచున్నవి.

ఉదా : మీథైల్ ఐసోప్రొపాక్సి పాస్ఫోరైల్ ఫ్లోరైడు ద్రావణి విశ్లేషణము.

$$Me(i-pro)\,POF + H_2O \xrightarrow{Y} Me(i-pro)\,PO(OH) + HF$$

చర్యావేగము α [Me(i - pro) POF] [Y]

వేగనిర్ణయదశ -

$$Me(i-pro)\,POF + Y^- \xrightarrow{\text{నిదానము}} Me(i-pro)\,POY + F^-$$

మాధ్యమికస్థితి

రెండవ దశ -

$$Me(i-pro)\,P\,OY + H_2O \xrightarrow{\text{వేగవంతము}} Me(i-pro)\,PO(OH) + HY$$

విడిపోవు సమూహప్రభావము :

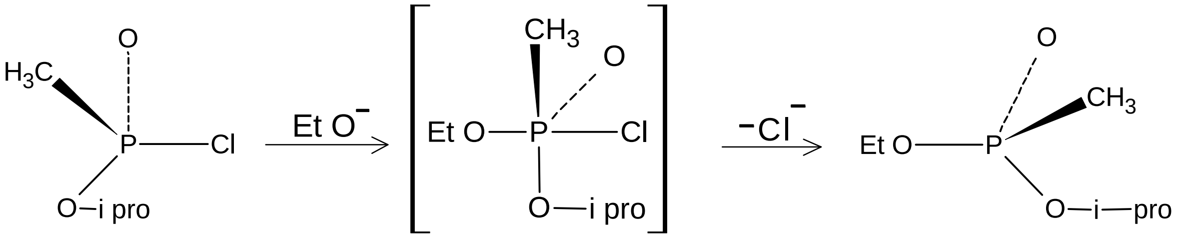
విడిపోవు సమూహము యొక్క క్రమము క్రింది విధముగానున్నది.

$$Cl^- > F^-$$

క్షారస్వభావము పెరిగిన కొలది విడిపోవు స్వభావము పెరుగుట ఇందుకు కారణము

విలోమ విన్యాసము :

త్రిమితీయ సమాచారము ఆధారముగా ఈ చర్యలో విన్యాసము నందు విలోమము జరిగి బైపిరమిడాల్ నిర్మాణము ద్వార ట్రాన్స్ ప్రతిక్షేపణ జరుగును.



విన్యాసము విలోమము చెందుట

1.4.10. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. మూలకరసాయన చర్యల వర్గీ కరణమును సోదాహరణముగా వివరింపుము.
2. ద్రుతశీల మరియు జడ సంక్లిష్టములను వివరింపుము.
3. సిలికాన్ హేలైడుల జలవిశ్లేషణమును వివరింపుము.
4. పాస్ఫరస్ ఆక్సైడుల జలవిశ్లేషణమును విశదీకరించుము.
5. SN^1 మరియు SN^2 చర్యలను సంవిధానముతో వివరింపుము.
6. క్రింది వానిని గురించి వ్రాయుము.
   a) పాలిమెరీకరణ చర్యలు
   b) ఎలక్ట్రాను బదలాయింపు చర్యలు.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 5

కఠిన మరియు మృదు ఆమ్ల క్షారములు

1.5.1. పరిచయం :

వర్గీకరణ, కఠినత్వము మరియు మృధుత్వము గురించి పియర్‌సన్ భావన HSAB సూత్రము - అనువర్తనములు, సంక్లిష్టముల స్థిరత్వము, చర్య జరుగు అవకాశమును తెలుసుకొనుట.

1.5.2. లూయిస్ ఆమ్లములు మరియు లూయిస్ క్షారములను పియర్‌సన్ కఠిన మరియు మృదు ఆమ్ల క్షారములుగా వర్గీ కరించుట :

లూయిస్ ఆమ్లక్షారముల ను పియర్‌సన్ క్రింది విధముగా వర్గీకరించెను.

a) కఠిన ఆమ్లములు

b) మృదు ఆమ్లములు

c) మధ్యస్థ ఆమ్లములు

d) కఠిన క్షారములు

e) మృదు క్షారములు

f) మధ్యస్థ క్షారములు

a) కఠిన ఆమ్లములు :

వీటిని (a) తరగతి లోహ అయానులు లేదా లోహగ్రహీతలు అందురు.

వేలన్సి ఎలక్ట్రానులను బలముగా అంటిపెట్టు కొను ధర్మమును కఠినత్వము అందురు.

లూయిస్ ఆమ్లము కఠిన ఆమ్లము అయినచో

i) ఎలక్ట్రానును గ్రహించు పరమాణు పరిమాణము స్వల్పముగా నుండును.

ii) అధిక ధనావేశము లేదా అధిక ఆక్సీకరణస్థి ఉండును.

iii) వేలన్సి ఎలక్ట్రాను తేలికగా ధృవణము చెందదు లేదా తొలగించలేము.

ఉదా: H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Al^{+3}, BF_3, $AlCl_3$, SO_3 etc.

b) మృదు ఆమ్లములు :

వీటిని(b) తరగతిలోహ అయానులు లేదా లోహగ్రహీతలు అందురు.

లూయిస్ ఆమ్లము మృదుఆమ్లము అయినచో

i) ఎలక్ట్రానును గ్రహించు పరమాణు పరిమాణము ఎక్కువగా నుండును.

ii) తక్కువ ధనావేశము లేదా తక్కువ ఆక్సీకరణ స్థితి ఉండును.

iii) వేలన్సి ఎలక్ట్రాను తేలికగా ధృవణము చెందును లేదా తొలగించ వచ్చును.

ఉదా: Pb^{+2}, Cd^{+2}, Cu^{+}, Ag^{+}, B_2H_6, I_2, Br_2 etc.

c) మధ్యస్థ ఆమ్లములు :

మధ్యస్థ ఆమ్లముల లక్షణములు కఠిన మరియు మృదు ఆమ్లముల లక్షణములకు మధ్యముగా నుండును.

ఉదా : Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, R_3C^{+}, SO_2 etc.

కఠిన మరియు మృదు ఆమ్లముల పోలిక లేదా లక్షణములు :

కఠిన ఆమ్లములు	మృదు ఆమ్లములు
1. ఇవి తక్కువ పరిమాణముగల ధనాత్మక అయానులను కలిగియుండును.	1. ఇవి అధిక పరిమాణముగల ధనాత్మక అయానులను కలిగియుండును.
2. వీటి ధనాత్మక అయానుల ఆక్సీకరణ స్థితి ఎక్కువ **ఉదా** : Cl^{+7}, I^{+7}, I^{+5}	2. వీటి ధనాత్మక అయానుల ఆక్సీకరణ స్థితి తక్కువ. **ఉదా** : pb^{+2}, Cu^{+}, Ag^{+}
3. వేలన్సి ఎలక్ట్రానులు తక్కువగానుండును.	3. వేలన్సి ఎలక్ట్రానులు ఎక్కువగా నుండును.
4. వేలన్సి ఎలక్ట్రానులను తేలికగా తొలగించలేము.	4. వేలన్సి ఎలక్ట్రానులను తేలిక గా తొలగించవచ్చును.
5. ధృవణ సామర్థ్యము తక్కువ.	5. ధృవణ సామర్థ్యము ఎక్కువ.

d) కఠిన క్షారములు : (కఠిన లైగాండ్‌లు)

ఎలక్ట్రానులను బలముగా అంటి పెట్టుకొను లూయిస్ క్షారములను కఠిన క్షారములు అందురు.

ఉదా : H_2O, NH_3 , ^{-}OH, F^{-} , Cl^{-}

లూయిస్ క్షారము కఠిన క్షారమైనచో

i) ఎలక్ట్రానును దానము చేయు పరమాణు ఋణవిద్యుదాత్మకత ఎక్కువ.

ii) తేలికగా ఆక్సీకరణము చెందవు.

iii) ఎక్కువ శక్తి కలిగిన ఖాళీ ఆర్బిటాళ్ళు ఉండును.

iv) ధృవణ సామర్థ్యము తక్కువ.

e) మృదు క్షారములు : (మృదు లైగాండ్‌లు)

ఎలక్ట్రానులను తేలికగా తొలగించ గల లూయిస్ క్షారములను మృదుక్షారములు అందురు.

ఉదా : I^-, SCN^-, R_3P, R_3As, CN^-, CO, C_2H_4, R^-

లూయిస్ క్షారము మృదుక్షారమైనచో

i) ఎలక్ట్రానును దానము చేయు పరమాణు ఋణవిద్యుదాత్మకత తక్కువ.

ii) తేలికగా ఆక్సీకరణము చెందును.

iii) తక్కువ శక్తి గల ఖాళీ ఆర్బిటాళ్ళు ఉండును.

iv) ధృవణ సామర్ధ్యము ఎక్కువ.

f) మధ్యస్థ క్షారములు :

మధ్యస్థ క్షారముల లక్షణములు కఠిన మరియు మృదు క్షారముల లక్షణములకు మధ్యముగానుండును.

ఉదా : $C_6H_5NH_2$, పిరిడిన్, N2, Br^-, NO_2^-, etc.

కఠిన మరియు మృదు క్షారముల పోలిక లేదా లక్షణములు :

కఠిన క్షారములు	మృదు క్షారములు
1. ఎలక్ట్రానులను దానముచేయు పరమాణువు ఋణవిద్యుదాత్మకత ఎక్కువ.	1. ఎలక్ట్రానులను దానముచేయు పరమాణువు ఋణవిద్యుదాత్మకత తక్కువ.
2. తేలికగా ఆక్సీకరణము చెందవు.	2. తేలికగా ఆక్సీకరణము చెందును.
3. ఎక్కువ శక్తి గల ఖాళీ ఆర్బిటాళ్ళను కలిగియుండును	3. తక్కువ శక్తి గల ఖాళీ ఆర్బిటాళ్ళను కలిగి యుండును
4. ధృవణ సామర్థ్యము తక్కువ	4. ధృవణ సామర్థ్యము ఎక్కువ
5. నిండియున్న ఆర్బిటాళ్ళను కలిగియుండును	5. పాక్షికముగా నిండిన ఖాళీ ఆర్బిటాళ్ళను కలిగియుండును
6. ప్రొటానులతో అనుబంధము ఎక్కువ.	6. ప్రొటానులతో అనుబంధము తక్కువ.

1.5.3. కఠినత్వము మరియు మృధుత్వము గురించి పియర్‌సన్ (pearson) భావన : (HSAB సూత్రము)

HSAB సూత్రము:

HSAB అనగా కఠిన మరియు మృదు ఆమ్లక్షారములు (hard and soft acids and bases)

HSAB సూత్రము ప్రకారము, కఠిన ఆమ్లములు కఠిన క్షారములతో, మృదు ఆమ్లములు మృదుక్షారములతో ముఖ్యముగా బంధములు ఏర్పరచుకొనును.

విశదీకరణ :

HSAB సూత్రము ప్రకారము కఠిన లూయిస్ ఆమ్లము కఠిన లూయిస్ క్షారముతో, మృదు లూయిస్ ఆమ్లము మృదు లూయిస్ క్షారముతో బంధములు ఏర్పరచుకొనుటకు కారణము స్థిరమైన సమ్మేళనములనిచ్చుట.

కనుక కఠిన ఆమ్లము + కఠిన క్షారము మరియు మృదుఆమ్లము + మృదుక్షారము వలన వచ్చు సమ్మేళనము కఠిన ఆమ్లము + మృదుక్షారము మరియు మృదు ఆమ్లము + కఠిన క్షారము వలన వచ్చు సమ్మేళనము కన్న ఎక్కువ స్థిరత్వము కలిగియుండును.

కఠిన క్షారములు :

HSAB సూత్రము ప్రకారము, కఠిన ఆమ్లములు లైగాండ్‌లతో బంధము ఏర్పరచుకొను క్రమము క్రింది విధముగా నుండును.

$R_3N > R_3P$

$R_2O > R_2S$

$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

కఠిన ఆమ్లము -కఠిన క్షారము మధ్య ఏర్పడిన బంధము నందు అయానిక స్వభావము అధికముగా నుండును.

మృదు ఆమ్లములు :

HSAB సూత్రము ప్రకారము, మృదు ఆమ్లములు లైగాండ్‌లతో బంధము ఏర్పరచుకొను క్రమము కఠిన ఆమ్లములతో పోల్చిన వ్యతిరేకముగా నుండును.

$R_3P > R_3N$

$R_2S > R_2O$

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

మృదు ఆమ్లము - మృదుక్షారము మధ్య ఏర్పడిన బంధము నందు సమయోజనీయ స్వభావము అధికముగా నుండును.

పరిమితులు :

1. సంక్లిష్టముల సాపేక్ష స్థిరత్వమును ఇది గుణాత్మకముగా మాత్రమే వివరించును.

2. ఇది సిద్ధాంతము కాదు, పరిశీలనల విశదీకరణ కాదు.

3. కఠిన ఆమ్లములు మృదు క్షారములతో, మృదు ఆమ్లములు కఠినక్షారములతో గూడ సంక్లిష్టములనిచ్చును.

1.5.4. HSAB సూత్రము అనువర్తనములు :

a) సంక్లిష్టముల స్థిరత్వము :

i) ఒకేరకమైన లైగాండులు గల సంక్లిష్టముల స్థిరత్వము : పియర్‌సన్ HSAB సూత్రము నుపయోగించి సంక్లిష్టముల స్థిరత్వమును విశదీకరించెను. A మరియు B నుండి ఏర్పడినAB సంక్లిష్టమును తీసుకొనిన.

A +	:B	$\rightarrow$	A : B
లూయిస్ ఆమ్లము	లూయిస్ క్షారము		సంక్లిష్టము

- A మరియు B రెండు కఠినత్వము లేదా మృధుత్వము గల వైనచో సంక్లిష్టము స్థిరముగానుండును

- A కఠినత్వము, B మృదుత్వము లేదా A మృదుత్వము B కఠినత్వము గల వైనచో సంక్లిష్టము అస్థిరముగానుండును.

ఉదా : i) $[Ag\ I_2]^-$ స్థిరమైనది $[AgF_2]^-$ అస్థిరమైనది.

Ag^+ మృదు ఆమ్లము I^- మృదు ఆమ్లము. HSAB సూత్రము ప్రకారము వీటి మధ్యగల మృదు - మృదు అన్యోన్యచర్య వలన స్థిరమైన సంక్లిష్టము ఏర్పడినది.

Ag^+ +	$2\ I^-$	$\rightarrow$	$[Ag\ I_2]^-$
మృదు ఆమ్లము	మృదు క్షారము		స్థిరమైన సంక్లిష్టము

Ag^+ మృదు ఆమ్లము F^- కఠినక్షారము. HSAB సూత్రము ప్రకారము వీటి మధ్య చర్య వలన అస్థిరమైన సంక్లిష్టము ఏర్పడును. కనుక $[AgF_2]^-$ ఏర్పడదు.

Ag^+ +	$2\ F^-$	$\rightarrow$	$[AgF_2]^-$
మృదు ఆమ్లము	కఠిన క్షారము		అస్థిరమైన సంక్లిష్టము

ఉదా : ii) $[Co\ F_6]^{-3}$ కన్న $[Co\ I_6]^{-3}$ స్థిరత్వము తక్కువ

Co^{+3} కఠిన ఆమ్లము, F^- కఠిన క్షారము. HSAB సూత్రము ప్రకారము, వీటి మధ్య జరుగు అన్యోన్య చర్య వలన స్థిరమైన సంక్లిష్టము ఏర్పడును.

Co^{+3} +	$6\ F^-$	$\rightarrow$	$[CoF_6]^{-3}$
కఠిన ఆమ్లము	కఠిన క్షారము		స్థిరమైన సంక్లిష్టము

Co^{+3} కఠిన ఆమ్లము I^- మృదుక్షారము. HSAB సూత్రము ప్రకారము, వీటిమధ్య జరుగు చర్య వలన అస్థిరమైన సంక్లిష్టము ఏర్పడును.

Co^{+3}	+	$6I^-$	$\rightarrow$	$[CoI_6]^{-3}$
కఠిన ఆమ్లము		మృదు క్షారము		అస్థిరమైన సంక్లిష్టము

ii) విభిన్న లైగాండులు గల సంక్లిష్టముల స్థిరత్వము :

1) విభిన్న లైగాండులు గల సంక్లిష్టము నందలి లైగాండులన్ని మృదు లేదా కఠిన లైగాండు లైనచో ఆసంక్లిష్టము స్థిరముగా నుండును.

2) సంక్లిష్టము నందలి విభిన్న లైగాండ్‌లు భిన్నమైన స్వభావము గల లైగాండు లైనచో ఆసంక్లిష్టము అస్థిరముగా నుండును.

ఉదా : $[Co(NH_3)_5 F]^{+2}$ స్థిరమైనది $[Co(NH_3)_5 I]^{+2}$ అస్థిరమైనది.

$[Co(NH_3)_5 F]^{+2}$ నందలి NH_3 మరియు F^- రెండు కఠినమైన లైగాండ్‌లు, కనుక ఇది స్థిరమైనది.

$[Co(NH_3)_5 I]^{+2}$ నందలి NH_3 కఠినమైన లైగాండ్ మరియు I^- మృదు లైగాండు. కనుక ఇది అస్థిరమైనది.

b) చర్య జరుగు అవకాశమును తెలుసుకొనుట :

HSAB సూత్రము ప్రకారము మృదు - మృదు లేదా కఠిన - కఠిన అన్యోన్య బంధములు గల స్థిరమైన సమ్మేళనములు మాత్రమే ఏర్పడును.

ఉదా : i)

LiI	+	CsF	$\rightarrow$	LiF	+	CsI
కఠిన - మృదు		మృదు-కఠిన		కఠిన - కఠిన స్థిరమైనది		మృదు - మృదు స్థిరమైనది

Li^+ కఠిన ఆమ్లము Cs^+ మృదు ఆమ్లము. I^- మృదుక్షారము F^- కఠినక్షారము. HSAB సూత్రము ప్రకారము కఠిన -కఠిన అన్యోన్యబంధముగల LiF , మృదు - మృదు అన్యోన్య బంధము గల CsI స్థిరమైనవి. కావున ఈ చర్య జరుగును.

ii)

HgF_2	+	BeI_2	$\rightarrow$	HgI_2	+	BeF_2
మృదు - కఠిన		కఠిన-మృదు		మృదు - మృదు స్థిరమైనది		కఠిన - కఠిన స్థిరమైనది

Hg^{+2} మృదు ఆమ్లము Be^{+2} కఠిన ఆమ్లము. F^- కఠిన క్షారము I^- మృదుక్షారము. HSAB సూత్రము ప్రకారము మృదు-మృదు అన్యోన్యబంధముగల HgI_2 కఠిన-కఠిన అన్యోన్య బంధముగల BeF_2 స్థిరమైనవి. కావున ఈ చర్యజరుగును.

iii) $CaS + H_2O \rightarrow CaO + H_2S$

కఠిన -మృదు | కఠిన క్షారము | కఠిన - కఠిన స్థిరమైనది | మృదు క్షారము

HSAB సూత్రము ప్రకారము, కఠిన - కఠిన అన్యోన్యబంధము గల CaO స్థిరమైనది. కావున ఈ చర్య జరుగును.

iv) $CuI_2 + 2\,CuF \rightarrow CuF_2 + 2\,CuI$

కఠిన - మృదు | మృదు-కఠిన | కఠిన - కఠిన స్థిరమైనది | మృదు - మృదు స్థిరమైనది

HSAB సూత్రము ప్రకారము, కఠిన - కఠిన అన్యోన్య బంధము గల CuF_2, మృదు-మృదు అన్యోన్యబంధము గల CuI స్థిరమైనవి. కావున ఈ చర్య జరుగును.

1.5.5. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. HSAB సూత్రమును వివరించి దాని పరిమితులను పేర్కొనుము.
2. కఠిన, మృదు ఆమ్ల మరియు క్షారములనగా నేమి? వాని ముఖ్య లక్షణము లేవి ?
3. క్రింది వానిని కఠిన, మృదు ఆమ్లములుగా వర్గీకరించుము. Li^+, Al^{+3}, Cu^{+2}, Fe^{+3}, Au^+.
4. క్రింది వానిని కఠిన మరియు మృదు క్షారములుగా వర్గీకరించుము. H^-, NH_3, CH_3COO^-, CO, CO_3^{-2}.
5. క్రింది వానిలో HSAB సూత్రము ఉపయోగమును వివరింపుము.

   a) సంక్లిష్టముల స్థిరత్వము

   b) చర్య జరుగు అవకాశమును తెలుసుకొనుట.
6. క్రింది వానిని వివరింపుము -

   a) $[AgI_2]^-$ స్థిరమైనది కాని $[AgF_2]^-$ ఏర్పడదు.

   b) $[Co(CN)_5I]^{3-}$ స్థిరమైనది కాని $[Co(CN)_5F]^{3-}$ అస్థిరము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 6

కర్బన లోహ సమ్మేళనములు

1.6.1. పరిచయం :

నిర్వచనము, నామకరణము మరియు లోహము - కార్బను బంధము ఆధారముగా వర్గీకరణము - అయానిక, సిగ్మా మరియు పై సమయోజనీయ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు తయారు చేయుట, ధర్మములు మరియు అను వర్తనములు - ఆల్కైల్ మరియు ఎరైల్ Li, Mg, Al మరియు Cd లోహ సమ్మేళనములు.

1.6.2. నిర్వచనము మరియు నామకరణము :

కార్బనుతో ప్రత్యక్షముగా లోహములు రసాయన బంధమును కలిగియున్న సమ్మేళనములను కర్బన లోహ సమ్మేళనములు అందురు.

ఉదా : R Li R Mg X

ఆల్కైల్‌లిథియం **ఆల్కైల్ మెగ్నీషియం హేలైడు**

నామకరణము :

a) ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహముల పేరు ముందుగా పేర్కొని తరువాత లోహము పేరు చెప్పవలెను.

ఉదా : CH_3 Li మీథైల్ లిథియం

$(CH_3)_3$ Al ట్రైమీథైల్ అల్యూమినియం.

b) ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ ఉత్పన్నములుగా గల సమ్మేళనములను యుగ్మసమ్మేళనము వలె పేర్కొనవలెను.

ఉదా: C_2H_5 Mg Br ఈథైల్ మెగ్నీషియంబ్రోమైడు.

$(C_2H_5)_2$ Al Cl డైఈథైల్ అల్యూమినియం క్లోరైడు.

c) III, IV , V గ్రూపు కర్బనలోహ సమ్మేళనములను హైడ్రోకార్బను ఉత్పన్నముగా పేర్కొనవలెను.

ఉదా : $(CH_3)_2$ Al H డైమీథైల్ ఎలేన్

$(CH_3)_2$ Si Cl_2 డైఈథైల్ క్లోరొసిలేన్

1.6.3. లోహము - కార్బను బంధము ఆధారముగా వర్గీకరణము :

లోహము - కార్బను బంధము ఆధారముగా కర్బన లోహ సమ్మేళనములు 4 రకములు.

i) అయానిక కర్బన లోహ సమ్మేళనములు

ii) σ - బంధ సమయోజనీయ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు

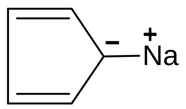
iii) π - బంధ సమయోజనీయ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు

iv) సేతు బంధ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు.

i) అయానిక కర్బన లోహ సమ్మేళనములు :

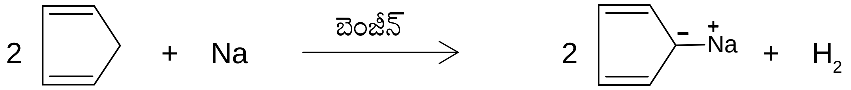
అధిక ధనాత్మక లోహము కల సమ్మేళనములు అయానిక లోహ - కార్బను బంధము కలిగియుండును. దీనిని అయానిక కర్బన లోహ సమ్మేళనము అందురు.

ఉదా :



సైక్లోపెంట డైఈనైల్ సోడియం

తయారు చేయుట : సైక్లోపెంటడైయీన్ బెంజీను ద్రావణి సమక్షములో సోడియంతో చర్యనొంది సైక్లోపెంట డై ఈనైల్ సోడియం నిచ్చును.



ధర్మములు : 1) ఇవి రంగులేని ఘన పదార్థములు

2) స్థిరత్వము తక్కువ

3) చర్యాశీలత ఎక్కువ

4) విధృవ ద్రావణులలో కరుగవు.

నిర్మాణము : ఈ సమ్మేళనములలో ఆల్కైల్ ప్రాతిపదిక కార్బానయానుగా నుండును. కార్బానయాను, లోహ కేటయాను స్థిర విద్యుత్ ఆవేశముచే బంధించబడియుండును.

ii) σ - బంధ సమయోజనీయ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు :

తక్కువ ధనాత్మక లోహముకల సమ్మేళనములు σ - సమయోజనీయ లోహ - కార్బను బంధము కలిగియుండును. వీనిని σ బంధ సమయోజనీయ కర్బనలోహ సమ్మేళనములు అందురు.

ఉదా: $(CH_3)_2 Zn$ — డైమీథైల్ జింక్; $Pb (C_2H_5)_4$ — టెట్రా ఈథైల్‌లెడ్; $C_2H_5 Mg X$ — గ్రిగ్‌నార్డ్‌కారకము

ధర్మములు : 1) ఇవి ద్రవపదార్ధములు

2) స్థిరమైనవి.

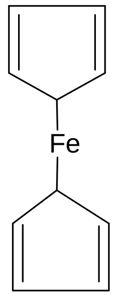
3) చర్యా శీలత తక్కువ.

నిర్మాణము : ఆర్బిటాళ్ళ ముఖాముఖి ఆచ్ఛాదన వలన ఇవి ఏర్పడును. ఇందు స్థానీకృత సమయోజనీయ బంధముండును.

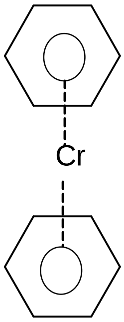
iii) π - బంధ సమయోజనీయ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు :

ఖాళీ d - ఆర్బిటాళ్ళు గలలోహపు సమ్మేళనములు π - సమయోజనీయ లోహ - కార్బను బంధమును కలిగియుండును. వీనిని π - బంధ సమయోజనీయ కర్బన లోహ సమ్మేళనములందురు.

ఉదా : పరివర్తన లోహ సమ్మేళనములు.



ఫెర్రోసీన్



డైబెంజీన్ క్రోమియం

ధర్మములు : 1) ఇవి ద్రవ పదార్ధములు

2) ఇవి స్థిరమైనవి

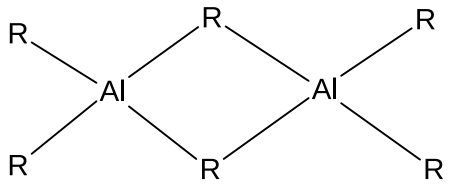
3) వీటి చర్యాశీలత తక్కువ.

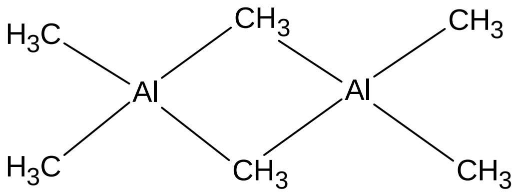
నిర్మాణము : ఫెర్రోసీను నందు ఐరన్ పరమాణువు రెండు సమతల సైక్లోపెంటడై ఈనైల్ వలయముల మధ్య నున్నది. దీనిని ' సాండ్ విచ్ ' నిర్మాణము అందురు.

iv) సేతు బంధ కర్బన లోహ సమ్మేళనములు. :

ఎలక్ట్రానులు తక్కువగా కల లోహ సమ్మేళనములు లోహ - కర్బన సేతు బంధము కలిగియుండును. వీనిని సేతు బంధ కర్బనలోహ సమ్మేళనములు అందురు.

eg :





ద్వి అణుక Al_2R_6 ద్విఅణుక ట్రై మీథైల్ అల్యూమినియం

ధర్మములు : 1) ఇవి ద్రవ పదార్థములు

2) ఇవి స్థిరమైనవి.

3) వీటి చర్యాశీలత తక్కువ

నిర్మాణము : అణు ఆర్బిటాలు సిద్ధాంతము ప్రకారము M – C – M సేతుబంధము కార్బను యొక్క Sp3 ఆర్బిటాళ్ళ వలన ఏర్పడును. సేతువుగానున్న ఆల్కైల్ సమూహములు లోహ పరమాణువులకు సమదూరములో నుండును.

1.6.4. లిథియం కర్బన సమ్మేళనములు : (R Li)

a) తయారు చేయుట :

i) ఆల్కైల్ హైలైడుల నుండి : ఆల్కైల్ హేలైడులు ఈథరు సమక్షములో –10°cవద్ద లిథియంతో చర్య నొంది లిథియం కర్బన సమ్మేళనములనిచ్చును.

$$RI + 2\ Li \xrightarrow[\text{ఈథరు}]{-10°c} 2R\ Li + 2\ Li\ I$$

ii) మెర్క్యూరి కర్బన సమ్మేళనముల నుండి : మెర్క్యూరి కర్బన సమ్మేళనములు లిథియం తో చర్య నొంది లిథియం కర్బన సమ్మేళనముల నిచ్చును.

$$R_2\ Hg + 2\ Li \rightarrow 2R\ Li + Hg$$

b) ధర్మములు :

i) ఇవి రంగులేని ద్రవ లేదా ఘన పదార్థములు.

ii) ఇవి నీటిలో కరుగవు. ఈథరులో కరుగును.

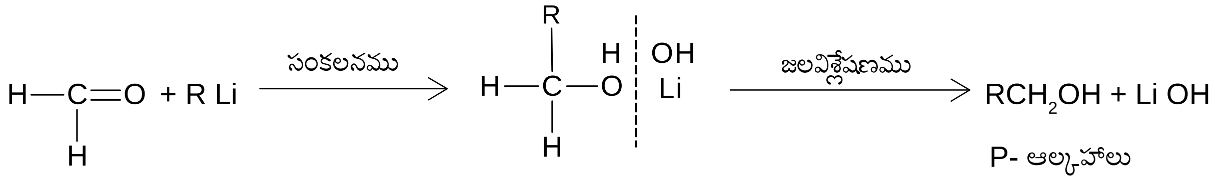
iii) C – M బంధ ధృవణశీలత వలన ఇవి గ్రిగ్ నార్ట్ కారకముల కన్న ఎక్కువ చర్యాశీలత కలవి.

c) అను వర్తనములు : (గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములతో పోలిక)

i) హైడ్రోకార్బనులు ఏర్పడుట : లిథియం ఆల్కైలులు నీటితో చర్య నొంది ఆల్కేనుల నిచ్చును.

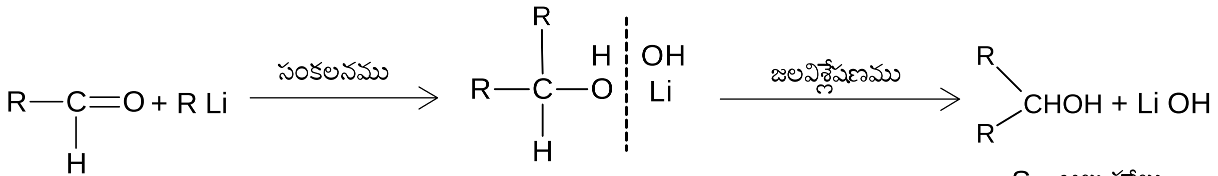
$$R\,Li + H_2O \rightarrow RH + Li\,OH$$

ii) P- ఆల్కహాలులు ఏర్పడుట : లిథియం ఆల్కైలులు ఫార్మాల్డిహైడుతో చర్య నొంది P - ఆల్కహాలుల నిచ్చును.



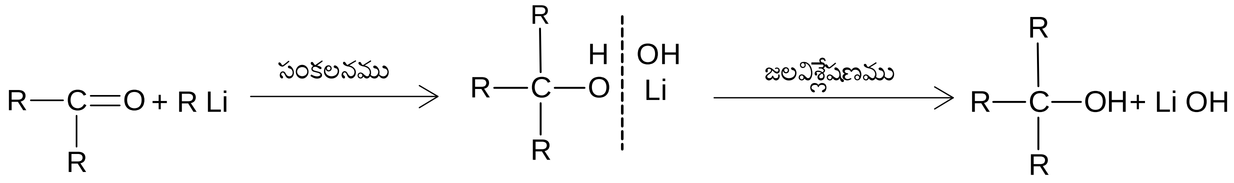
P- ఆల్కహాలు

iii) S- ఆల్కహాలులు ఏర్పడుట : లిథియం ఆల్కైలులు ఫార్మాల్డిహైడు తప్ప మిగిలిన ఆల్డిహైడులతో చర్య నొంది S - ఆల్కహాలుల నిచ్చును.



S - ఆల్కహాలు

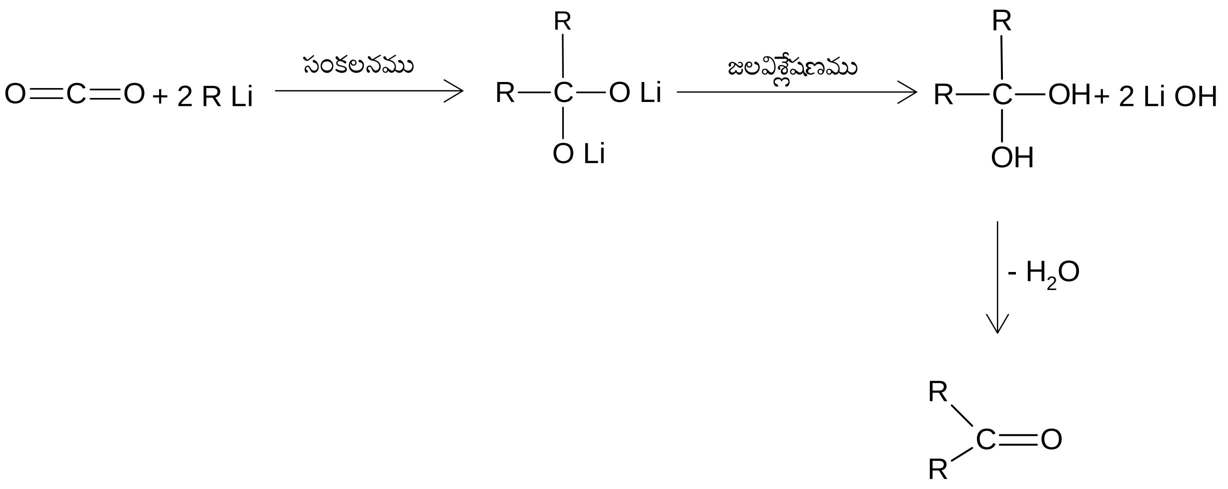
iv) T- ఆల్కహాలులు ఏర్పడుట : లిథియం ఆల్కైలులు కీటోనులతో చర్య నొంది T - ఆల్కహాలుల నిచ్చును.



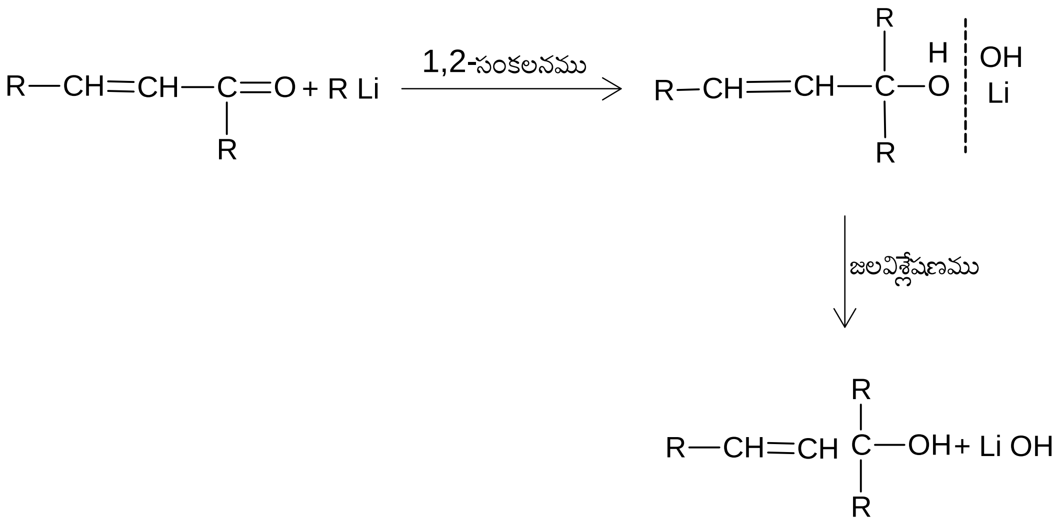
T - ఆల్కహాలు

గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకములతో భేదము :

v) CO_2తో చర్య : లిథియం కర్బన లోహ సమ్మేళనములు CO_2 తో చర్య నొంది కీటోనులనిచ్చును.



vi) α, β - అసంతృప్త కిటోనులతో సంకలనము : లిథియం ఆల్కైలులు, 1,2 - సంకలనము చెందును.



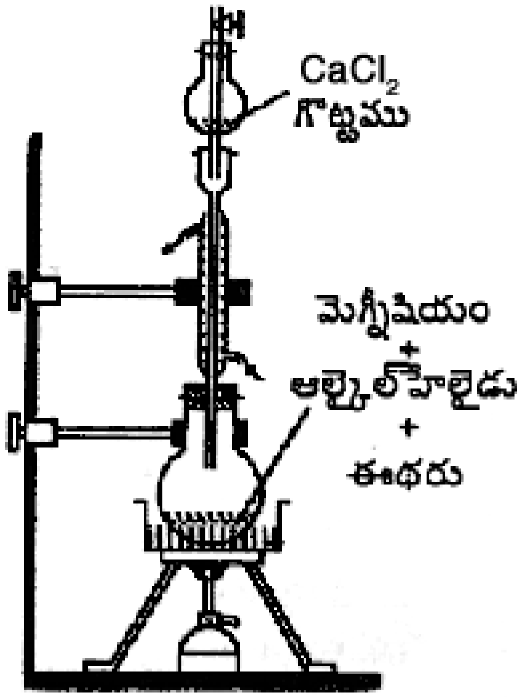
1.6.5. మెగ్నీషియం కర్బన లోహసమ్మేళనములు : (గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకములు, R Mg X)

a) తయారు చేయుట :

i) ఆల్కైల్ హేలైడుల నుండి : ఆల్కైల్ హేలైడులు పొడి ఈథరు సమక్షములో మెగ్నీషియంతో చర్య నొంది గ్రిగ్ నార్డ్ కారకముల నిచ్చును.

$$R - X + Mg \xrightarrow{\text{ఈథరు}} R - Mg - X$$

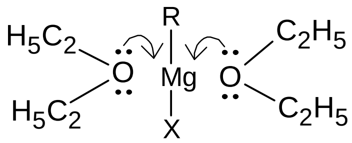
ఈ ప్రయోగము నందు ఉపయోగించు పరికరము క్రింది విధముగా నుండును.



ప్రయోగశాలలో గ్రిగ్నార్డ్‌కారకము తయారు చేయుట

పొడిగా నున్న శుద్ధమైన మెగ్నీషియంను గోళపీఠకుప్పె నందలి పొడి ఈథరులో నుంచెదరు. ఈకుప్పెకు నీటి కండెన్సరు నమర్చెదరు. లెక్కించిన ఆల్కైల్ హేలైడును కండెన్సరు ద్వార నిదానముగా కలిపెదరు. మిశ్రమమును కొద్దిగా వేడి చేసిన చర్య ప్రారంభమగును. చర్య తీవ్రత పెరిగిన కుప్పెను చల్లార్చుట ద్వార చర్యను నియంత్రించెదరు.

ఈథరు ప్రాముఖ్యము : ఈథరు ఇచట ద్రావణి మాత్రమేకాదు, ఒంటరి ఎలక్ట్రాను జంటను దానము చేయుటద్వార గ్రిగ్ నార్ట్ కారకమును స్థిరపరచును.



జాగ్రత్తలు :

i) పరికరము పూర్తిగా పొడిగా నుండవలెను.

ii) ఈథరు ద్రావణము ఆనార్ద్రముగా నుండవలెను.

b) ధర్మములు :

i) ఇవి రంగులేని అభాష్పశీలి ఘన పదార్ధములు.

ii) ఇవి ధృవణ శీలి పదార్ధములు

iii) ఈథరు నందు కరుగును.

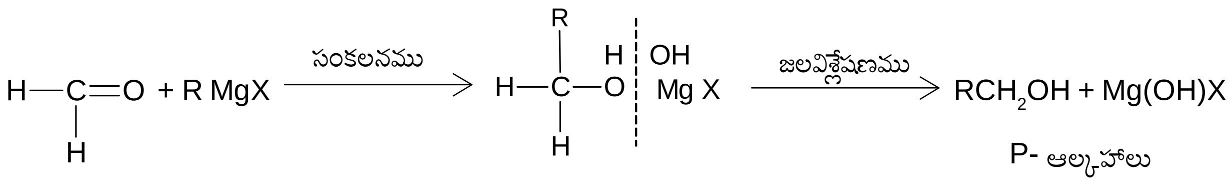
c) అనువర్తనములు :

i) హైడ్రొకార్బనులు ఏర్పడుట : గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు నీటితో చర్యనొంది ఆల్కేనుల నిచ్చును.

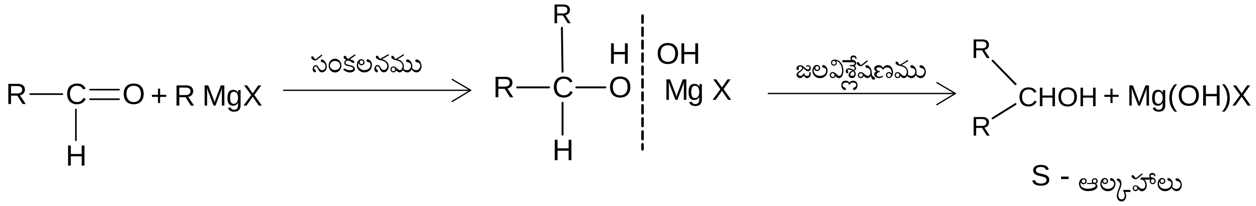
$$R - Mg - X + HOH \rightarrow RH + Mg(OH)X$$

ఆల్కేనులు

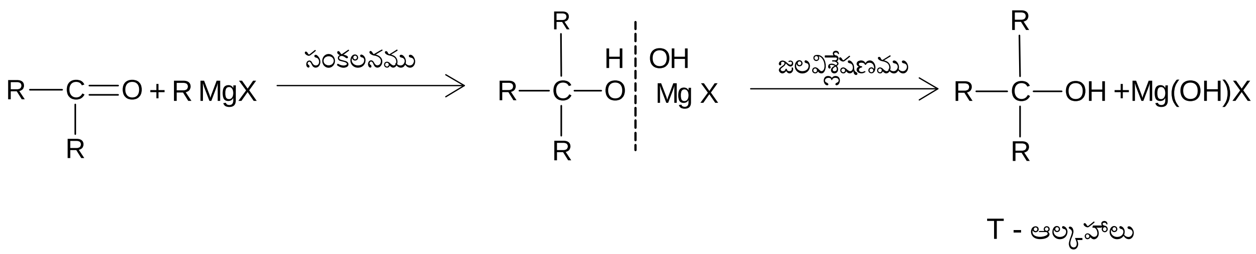
ii) P- ఆల్కహాలు లేర్పడుట : గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు పార్మాల్డిహైడుతో చర్య నొంది P - ఆల్కహాలులనిచ్చును.



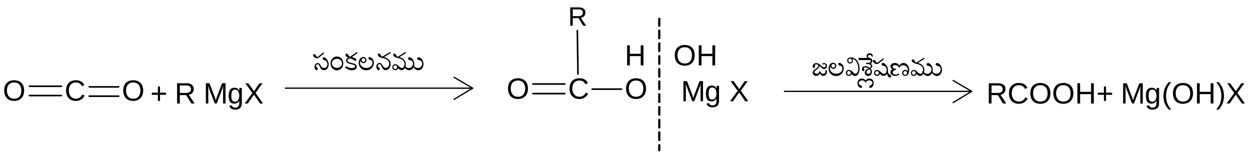
iii) S- ఆల్కహాలు లేర్పడుట : గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు పార్మాల్డిహైడుతో తప్ప ఇతర ఆల్డిహైడులతో చర్య నొంది S-ఆల్కహాలులనిచ్చును.



iv) T- ఆల్కహాలు లేర్పడుట : గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు కీటోనులతో చర్య నొంది T - ఆల్కహాలులనిచ్చును.

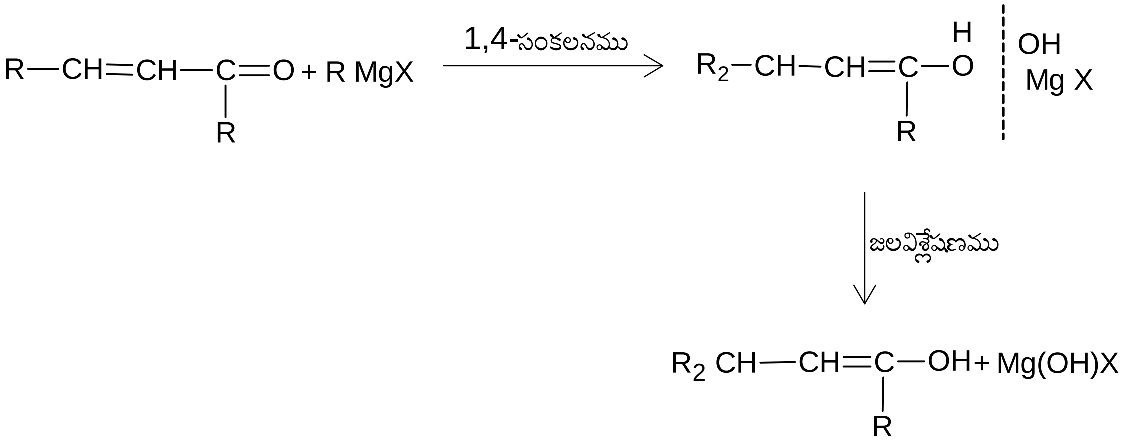


v) CO_2తో చర్య : గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు CO_2తో చర్య నొంది కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లములిచ్చును.



Carboxylic acid

vi) α , β అసంతృప్త కీటోనులతో సంకలనము : గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు 1,4 - సంకలనము చెందును.



1.6.6. అల్యూమినియం కర్బనలోహ సమ్మేళనములు : (R_3Al)

a) తయారు చేయుట :

i) మెర్క్యూరి కర్బనలోహ సమ్మేళనముల నుండి : (ట్రాన్స్ మెటలేషన్)

మెర్క్యూరి కర్బనలోహ సమ్మేళనములు అల్యూమినియంతో చర్య నొంది అల్యూమినియం కర్బనలోహ సమ్మేళనముల నిచ్చును.

$$2Al + 3\ R_2Hg \xrightarrow{363\ k} 2\ R_3Al \quad + 3Hg$$

ట్రైఆల్కైల్ అల్యూమినియం

$$2Al + 3\ (C_6H_5)_2Hg \rightarrow 2\ (C_6H_5)_3Al \quad + 3Hg$$

ట్రైఫీనైల్ అల్యూమినియం

ii) గ్రిగ్ నార్డ్ కారకముల నుండి:

గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములు $AlCl_3$ తో చర్య నొంది అల్యూమినియం కర్బన సమ్మేళనములనిచ్చును.

$$CH_3\ MgCl + AlCl_3 \rightarrow (CH_3)_3Al\ ,\ (CH_3)_2Al\ Cl,\ CH_3Al\ Cl_2$$

$$C_6H_5\ MgCl + AlCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_3Al\ ,\ (C_6H_5)_2Al\ Cl,\ C_6H_5Al\ Cl_2$$

b) ధర్మములు :

i) ఇవి రంగులేని ఘన పదార్థములు

ii) ఇవినిదానముగా వియోగము చెందును. ఆల్కైల్ సమ్మేళనములు ఎరైల్ సమ్మేళనముల కన్నా త్వరగా వియోగము చెందును.

iii) ఇవి ద్విఅణుకములు.

iv) ఇవి లూయిస్ ఆమ్లములు.

c) అనువర్తనములు :

i) ఈథరేట్‌లు ఏర్పడుట : ఆల్కైల్ మరియు ఎరైల్ అల్యూమినియం సమ్మేళనములు తేలికగా ఈథరేట్‌ల నిచ్చును.

$$(C_2H_5)_2\,O + Al\,(CH_3)_3 \rightarrow [\,(C_2H_5)_2\,O \rightarrow Al\,(CH_3)_3\,]$$

$$(C_2H_5)_2\,O + Al\,(C_6H_5\,)_3 \rightarrow [\,(C_2H_5)_2\,O \rightarrow Al\,(C_6H_5\,)_3]$$

ii) పాలిమర్‌లు ఏర్పడుట : అల్యూమినియం కర్బన సమ్మేళనములు లూయిస్ ఆమ్లములు. ఇవి లూయిస్ క్షారములైన ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్‌లతో చర్య నొంది అణుపుంజములనిచ్చును..

$$n\,Al\,(CH_3)_3 + n\,R_2\,NH \rightarrow [\,R_2N.\,Al(CH_3)_2\,]_n + n\,CH_4$$

$$n\,Al\,(C_6H_5)_3 + n\,R_2\,NH \rightarrow [\,R_2N.\,Al(C_6H_5)_2\,]_n + n\,C_6H_6$$

iii) అమ్మోనియాతో సంకలనము : లూయిస్ క్షారమైన అమ్మోనియతో చర్యనొంది సంకలన పదార్థమునిచ్చును.

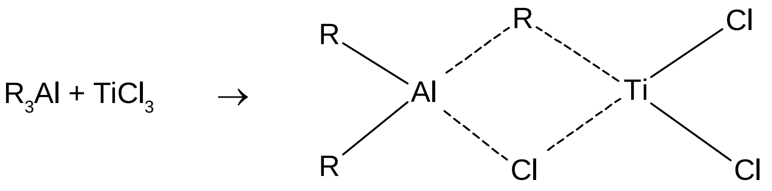
$$Al\,(CH_3)_3 \quad + \quad :NH_3 \rightarrow \quad [\,H_3N \rightarrow Al(CH_3)_3\,]$$

లూయిస్ ఆమ్లము   లూయిస్ క్షారము

$$Al\,(C_6H_5)_3 + \;:NH_3 \rightarrow [\,H_3N \rightarrow Al(C_6H_5)_3\,]$$

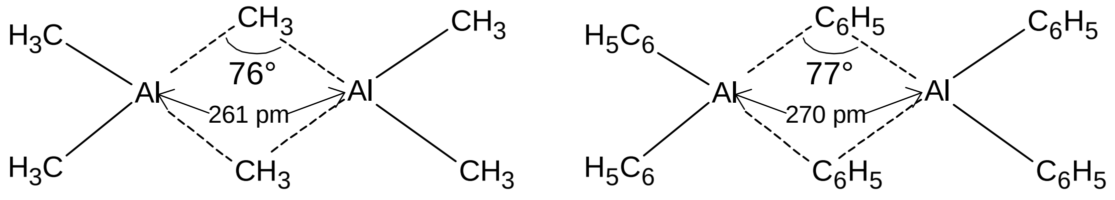
iv) జీగ్లర్ - నట్టా ఉత్ప్రేరకము : (Ziegler - Natta catalysts)

అల్యూమినియం ఆల్కైలులు టైటానియం హేలైడులతో చర్య నొంది జీగ్లర్ - నట్టా ఉత్ప్రేరకములనిచ్చును.



d) నిర్మాణము :

అల్యూమినియం ఆల్కైలులు మరియు ఎరైలులు ద్విఅణుకములు. ఇవి ఎలక్ట్రానులు తక్కువగా సేతువును కలిగియుండును.



$Al_2(CH_3)_6$ నిర్మాణము $Al_2(C_6H_5)_3$ నిర్మాణము

1.6.6. కాడ్మియం కర్బనలోహ సమ్మేళనములు : (R_2 cd)

a) తయారు చేయుట :

i) గ్రిగ్నార్డ్ కారకముల నుండి :

గ్రిగ్నార్డ్ కారకములు ఈథరు సమక్షములో కాడ్మియం క్లోరైడుతో చర్య నొంది డై ఆల్కైల్ మరియు డైఎరైల్ కాడ్మియం నిచ్చును.

$$Cd\,Cl_2 + 2\,R\,Mg\,X \rightarrow Cd\,R_2 + 2\,Mg\,X\,Cl$$

ii) లిథియం కర్బనలోహ సమ్మేళనముల నుండి :

లిథియం కర్బన లోహ సమ్మేళనములు ఈథరు సమక్షములో కాడ్మియం క్లోరైడుతో చర్యనొంది కాడ్మియం కర్బన లోహ సమ్మేళనముల నిచ్చును.

$$Cd\,Cl_2 + 2\,Li\,R \rightarrow Cd\,R_2 + 2\,Li\,Cl$$

b) ధర్మములు :

i) ఇవి భాష్పశీలిద్రవ పదార్థములు.

ii) గ్రిగ్నార్డ్ కారకములతో పోల్చిన వీటి చర్యాశీలత తక్కువ.

iii) ఇవి కీటోనులు, ఎస్టరులు, సయనైడులు మున్నగువానితో చర్యనొందవు.

c) అనువర్తనములు :

i) కీటోనులు ఏర్పడుట : కాడ్మియం కర్బనలోహ సమ్మేళనములు ఆసిడ్‌క్లోరైడుతో చర్యనొంది కీటోనులనిచ్చును. ఈ చర్య కీటోనులు ఏర్పడుట వద్ద ఆగిపోవును.

$$2\,RCOCl + R_2Cd \rightarrow \underset{\text{కీటోనులు}}{2\,RCOR} + Cd\,Cl_2$$

ii) హార్‌వార్డ్ (Harward) కొలెస్టరాల్ సంశ్లేషణము : హార్‌వార్డ్ కొలెస్టరాల్ సంశ్లేషణములో - COCl ను - $COCH_3$ గా మార్చుటకు కాడ్మియం కర్బనలోహ సమ్మేళనమును పయోగించెదరు..

$$2\,R - COCl + (CH_3)_2Cd \rightarrow 2R - COCH_3 + Cd\,Cl_2$$

గ్రిగ్నార్డ్ కారకము లేదా ఆల్కైల్ లిథియంను పయోగించిన ఈ చర్య కీటోను ఏర్పడుటతో ఆగదు. కనుక ఆల్కైల్ కాడ్మియం మాత్రమే ఉపయోగించెదరు.

iii) దీర్ఘ శృంఖల కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లములు తయారు చేయుట :

$$R\,(CH_2)_XOH \xrightarrow[\text{iii) }CdCl_2]{\text{i) H Br, ii) Mg}} [\,R\,(CH_2)_X]_2\,Cd \xrightarrow{ClOC\,(CH_2)_Y\,COOC_2H_5}$$

ఆర్గానొకాడ్మియం సమ్మేళనము

$$R\,(CH_2)_XCO\,(CH_2)_Y\,COOC_2H_5 \xrightarrow[HCl]{Zn/\,Hg} R\,(CH_2)_XCH_2\,(CH_2)_Y\,COOH$$

1.6.8. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. గ్రిగ్నార్డ్ కారకములనగానేమి ? లోహము -కార్బను బంధము ఆధారముగా వాటినెట్లు వర్గీకరించెదరు ?
2. గ్రిగ్నార్డ్ కారకములను తయారు చేయుట, ధర్మములు, అనువర్తనములు వ్రాయుము.
3. ఆర్గానొలోహ సమ్మేళనములనగానేమి ? వాని నెట్లు వర్గీకరించిరి ?
4. ఆల్కైల్ లిథియం సమ్మేళనములను తయారు చేయుట, అనువర్తనములు వ్రాయుము.
5. ట్రైమీథైల్ అల్యూమినియం నెట్లు తయారు చేయుదురు ? ధర్మములను తెలుపుము.
6. ఆర్గానొకాడ్మియం నెట్లు తయారు చేయుదురు? ధర్మములను తెలుపుము
7. ఆర్గానొ లోహ సమ్మేళనములనగా నేమి ? క్రింది వానిని గురించి వ్రాయుము -
   i) అయానిక ii) సమయోజనీయ iii) π - బంధ ఆర్గానొలోహ సమ్మేళనములు
8. ఆర్గానొలిథియం సమ్మేళనములను ఆల్కైల్ మెగ్నీషియం హేలైడులతో పోల్చుము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 7

జీవమూలక రసాయన శాస్త్రం

(BIOINORGANIC CHEMISTRY)

1.7.1. పరిచయం :

అత్యవసర మూలకాలు, లేశమాత్ర మూలకాలు, జీవ వ్యవస్థలో Na, K, Mg, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni, Ca, మూలకాల మరియు క్లోరైడ్ అయాన్ ప్రాముఖ్యత, ఆర్సెనిక్, మెర్క్యురి, లెడ్‌లోహాల విషప్రభావము, లోహపార్ఫైరిన్‌లు - హీమోగ్లోబిన్ విధులు, క్లోరోఫిల్ విధులు.

(Essential and trace elements, Biological significance of Na, K, Mg, Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni, Ca, $\overline{Cl}$, Toxicity of Ag, Hg and Pb. Metalloporphyrins with emphasis on haemoglobin - structure and function. Chlorophyll - structure and role in photosynthesis).

1.7.2. :

జీవన ప్రక్రియలో జరిగే రసాయన చర్యల గురించి తెలుపు శాస్త్రాన్ని జీవ రసాయన శాస్త్రం అంటారు. జీవరసాయన చర్యలలో కర్బన పదార్థాలు, అకార్బనిక పదార్థాలు పాల్గొంటాయి. కర్బన పదార్థాలు అధిక శాతం (90%)లోనూ, మూలక రసాయన పదార్థాలు (10%) తక్కువ శాతంలోనూ ఉంటాయి. కర్బన పదార్థాలు కార్బోహైడ్రేట్‌లు, ప్రోటీన్‌లు, క్రొవ్వు పదార్థాల రూపంలో ఉంటాయి. ఇవి C, H, O , N. మూలకాల నుండి ఏర్పడినవి. జీవరాశులలో, సుమారు 29 మూలకాలు ఉన్నాయి. జీవరాశులలో జరిగే రసాయన చర్యల ఆధారంగా మూలకాలను అత్యవసర మూలకాలు (Essential elements) అనీ అత్యవసరంలేని మూలకాలు (non - essential elements) అనీ రెండు రకాలుగా వర్గీకరించారు. జీవన ప్రక్రియలో అవసరమైన, వీటి పరిమాణాలను బట్టి స్థూల మూలకాలు (Macro elements) అనీ, సూక్ష్మమూలకాలు (Microelements) అనీ విభజించారు. అధిక పరిమాణంలో అవసరమయ్యే మూలకాలు స్థూల మూలకాలు. ప్రతిరోజు ఆహారములో 1mg కంటె ఎక్కువ అవసరమయ్యే వాటిని స్థూలమూలకాలు అంటారు. ఇవి జీవరాశులలో 60 నుండి 80% ఖనిజాల రూపంలో లభ్యమగును. కార్బన్ (C), హైడ్రొజన్ (H), ఆక్సిజన్ (O), నైట్రొజన్ (N) సోడియం (Na), పొటాషియం (K) , కాల్షియం(Ca) , మెగ్నీషియం (Mg), ఐరన్ (Fe) , ఫాస్ఫరస్ (P), సల్ఫర్ (S), క్లోరిన్ (Cl), అనే 12 మూలకాలు, స్థూలమూలకాలు. 85% ఆక్సిజన్, 70% హైడ్రొజన్, నీటి రూపంలో లభ్యమవుతాయి. 1mg కన్న తక్కువగా అవసరమైన మూలకాలు, సూక్ష్మ మూలకాలు. వీటిలో లేశమాత్ర ప్రమాణంలో ఉండే మూలకాలను లేశ మాత్ర మూలకాలు అంటారు. కాపర్ (Cu), జింక్ (Zn) , మాంగనీస్ (Mn), మాలిబ్డినమ్ (Mo), కోబాల్ట్ (Co) అయొడిన్ (I), ఫ్లోరిన్ (F^-) మొదలైనవి సూక్ష్మ మూలకాలు.

1.7.3. జీవవ్యవస్థలో సోడియం, పొటాషియం, క్లోరిన్‌ల విధులు (Biological significance of sodium, potassium and chlorine) :

సోడియం, క్లోరిన్ మూలకాలు సోడియం క్లోరైడ్ లేదా ఉప్పు (NaCl) రూపంలో ఆహారంలో లభ్యమవుతుంది. వృక్షసంబంధమైన పదార్థాలలో తక్కువ పాళ్ళలో సోడియం, జంతు సంబంధమైన పదార్థాలలో పొటాషియం అధికశాతంలోనూ ఉంటాయి. కాఫీ, టీ, మొలాసిస్ (molasses), ఎండ బెట్టిన చిక్కుళ్ళు పచ్చగా ఉన్న ఆకుకూరలు, పాలు, చేపలు, కోడి మాంసం, నారింజ, పైన్ ఆపిల్, అరటి పండ్లు మొదలైన వాటిలో పొటాషియం దొరుకుతుంది. సోడియం అయాన్‌లు కణబాహ్య ద్రవం (fluids that are outside the cell wall) లోనూ, పొటాషియం కణ అంతర ద్రవం (fluids inside the cell) లోనూ ఉండును.

విధులు (Functions) :

i) శరీర ఆర్ద్రత మరియు ద్రవాభిసరణ పీడనములను క్రమబద్ధీకరించుట (Maintenance of normal hydration and osmotic pressure) :

ఈ మూడు అయాన్‌లు, శరీర ద్రవాల ద్రవాభి సరణ పీడనమును క్రమబద్ధీకరించి, శరీరము నుండి అధికంగా ద్రవాలు బైటికి పోకుండా కాపాడును. వీనిలో సోడియం ప్రముఖ పాత్ర వహిస్తుంది.

ii) ఆమ్ల - క్షార సమతాస్థితిని సక్రమంగా ఉంచుట (Maintenance of normal acid - base equilibrium) :

శరీరంలోని బలహీన ఆమ్లాలతో సోడియం పొటాషియం అయాన్‌లు లవణాలు ఏర్పరచి, బఫర్ వ్యవస్థలుగా పనిచేయును. ఇవి జీవరసాల (body fluids) P^H ని స్థిరీకరించడానికి ఉపయోగపడతాయి. సోడియం లవణాలు, కణ బాహ్యద్రవాల బఫర్ వ్యవస్థలను, పొటాషియం లవణాలు కణఅంతరద్రవాల బఫర్ వ్యవస్థలను ఇచ్చును.

iii) కార్బన్ డయాక్సైడ్ రవాణా (Transport of carbon dioxide) :

సోడియం, పొటాషియం, క్లోరైడ్ అయాన్‌లు CO_2 రవాణాలో ముఖ్య పాత్రను నిర్వహిస్తాయి.

iv) నరాల అసహనత (Neuromuscular irritability) :

సోడియం, పొటాషియం అయాన్‌లు కండర నరముల అసహనత మరియు ఉత్తేజము చెందుటను క్రమబద్ధీకరించును.

$$\text{అసహనత} \ \alpha \ \frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+} + H^+}$$

v) రక్తం స్నిగ్ధతను స్థిరీకరించుట (Maintenance of viscosity of blood) :

రక్తం స్నిగ్ధతను స్థిరీకరించడానికి సహాయపడతాయి.

vi) జీర్ణరసముల స్రవము (In secretion of digestive fluids) :

జీర్ణ ప్రక్రియలో పాల్గొనే HCl ఏర్పడటానికి, కాలేయం నుంచి స్రవించే జఠరసం, బైల్ ఏర్పడటానికి రక్తములోని సోడియం మరియు పొటాషియం లవణాలు ఉపయోగపడతాయి.

vii) ప్రోటీన్, గ్లైకోజన్‌లను నిలవ ఉంచడంలో కూడా సహాయపడతాయి.

సామాన్యంగా, ఆరోగ్యంగా ఉన్న వారిలో వీటి కొరత కనిపించదు. సోడియం క్లోరైడ్ లోపించిన వారిలో చెమట పట్టుట, విరోచనాలు, వాంతులు అవ్వడం జరుగుతుంది. శరీరంలోని నీరు పోయినప్పుడు సోడియంలోపం కనిపిస్తుంది. ఉప్పు తినకూడదు కనుక గుండె జబ్బులు, రక్తపోటు, కిడ్నీ వ్యాధులు ఉన్న వారిలో సోడియం లోపం కనిపిస్తుంది.

1.7.4. జీవ వ్యవస్థలో జింక్ ప్రాముఖ్యత (Biological significance of Zinc) :

కాలేయము, ఇతర సముద్రంలో దొరికే ఆహార పదార్థాల లోనూ, ఈస్ట్ (yeast) నందు జింక్ లభ్యమవుతుంది. జింక్ శరీరమంతా వితరణ చెంది ఉంటుంది. 900 μg/ 100 ml, గా రక్తంలో జింక్ గాఢత ఉంటుంది. ఇందులో ఎక్కువ భాగము (75%) ఎర్రరక్త కణాలలోను, 3% ల్యూకోసైట్‌లలోను 22% ప్లాస్మాలోను ఉంటుంది.

విధులు :

1) జింక్ అనేక ఎంజైమ్‌లలో ఉంటుంది. లివర్ ఆల్కహాల్ డిహైడ్రొజనేజ్, గ్లూటమేట్ డిహైడ్రొజనేజ్, యూరికేజ్, కార్బోనిక్ ఎన్ హైడ్రేజ్ ముఖ్యమైనది.

2) ఇన్సులిన్ (Insulin) లో జింక్ ఉన్నది. మధుమేహ వ్యాధిగ్రస్థుల లో దీని పరిమాణం సగానికి తగ్గిపోతుంది.

3) ల్యుకేమియా (బ్లడ్‌కాన్సర్) వ్యాధి గ్రస్థులలో, సాధారణంగా ఉండే పరిమాణం 10 శాతానికి తగ్గిపోతుంది.

4) Cd, Pb, Cu, Fe, Ca వంటి లోహ అయాన్‌లతో కొన్ని చోట్ల పోటీపడుతుంది. Cd, Pb లోహాల విషప్రభావాన్ని జింక్ తొలగిస్తుంది. జింక్‌లోపంవలన శరీర పెరుగుదల తగ్గిపోతుంది.

1.7.5. జీవవ్యవస్థలో కోబాల్ట్ ప్రాముఖ్యత :

సాధారణంగా తీసుకొనే సగటు ఆహారంలో 5-8 μg కోబాల్ట్ ఉంటుంది.

సైనోకోబాల్ ఎమీన్ (cyanocobalamine) అనబడే B_{12} విటమిన్‌లో ఉంటుంది. ఎర్ర కణముల ఉత్పత్తిలో ఎముకల మజ్జ (bone marrow) సరియైన పాత్రను నిర్వహించుటకు ఉపయోగపడును. కోబాల్ట్ తక్కువగా ఉంటే B_{12} లోపం వచ్చి రక్తహీనత ఏర్పడుతుంది. కోబాల్ట్ అధికంగా ఉన్నప్పుడు ఎర్ర రక్తకణములు అధికంగా ఉత్పత్తిచెంది పాలిసైథీమియా అనబడే వ్యాధి వస్తుంది.

1.7.6. జీవవ్యవస్థలో ఐరన్ ప్రాముఖ్యత :

ఒక రోజులో తీసుకొనే, ఆహారములో 15 - 20 mg/ ఐరన్ ఉండవలెను. కాలేయము, మూత్ర పిండములు, గుండె చేప, గ్రుడ్డు తెల్లసొన, వెన్న, బఠాణీలు, గోధుమలు, క్యారట్‌లు, అరటి పండ్లు, టమోటాలు, బంగాళదుంపలు, ఆపిల్, నారింజ, పాలు - వీటిలో ఐరన్ లభ్యమవుతుంది.

విధులు :

i) ఆక్సిజన్ రవాణా (Carrier of oxygen) :

హీమోగ్లోబిన్‌లో ఐరన్ ఉంటుంది. శ్వాసకోశముల నుండి శరీర ఇతర భాగాలకు ఆక్సిజన్ రవాణా జరుగుతుంది.

ii) కండరములకు ఆక్సి జన్‌ను సమకూర్చుట (Oxygen supply to muscles) :

మయోగ్లోబిన్ (Myoglobin) లో ఉండే ఐరన్, కండరాలలో ఆక్సిజన్ నిలవ ఉంచడానికి తోడ్పడుతుంది.

iii) కణకేంద్రముతో సంబంధము (Relation with cell nucleus) :

కణకేంద్ర క్రొమేటిన్‌లో ఐరన్ ఉంటుంది. కేంద్రకంలో జరిగే జీవన క్రియలలో ముఖ్యపాత్ర వహిస్తుంది.

iv) నరకణజాలంలో ఆక్సీ కరణ ప్రక్రియ (Oxidation in nerve cells) :

న్యూరాన్‌లలో ఉన్న నిశల్ కణికలలో ఐరన్ ఉంటుంది. ఈ కణికలు, న్యూరాన్‌లు చురుకుగా లేనపుడు, పనిచేస్తాయి. జీవ ఆక్సీకరణ ప్రక్రియలో చురుకుగా పాల్గొంటాయి.

v) ఎర్రకణముల ఉత్పత్తిలో (Development of R.B.Cs) :

రక్తంలో ఎర్రకణాల ఉత్పత్తిలో ఐరన్ పాల్గొంటుంది.

vi) జీవ ఆక్సీకరణ విధానం (In biological oxidation) :

సైటో క్రోములు (cytochromes) ఎర్ర రక్త కణములలోను, ఐరన్ ఉంటుంది. కెటలేజ్ (catalase), పెరాక్సిడేజ్ (peroxidase) మొదలగు ఎంజైములలో కూడా ఐరన్ ఉంటుంది. సైటోక్రోములు ఆక్సీకరణ చర్యలను ప్రోత్సహించును.

1.7.7. జీవ వ్యవస్థలో కాడ్మియం ప్రాముఖ్యత (Biological significance of cadmium) :

కాడ్మియం, జింక్ మూలకాలు ప్రకృతిలో కలిసి లభిస్తాయి. ఇవి, రెండూ సన్నిహిత ధర్మాలను పోలి ఉంటాయి. కాని జింక్ అత్యవసర మూలకమైతే కాడ్మియం విషపూరిత మూలకము. ఆహారంలోని కాడ్మియం అయాన్ ప్రోటీన్‌లతో బంధించబడి ఉంటుంది. కాడ్మియం మూత్ర పిండములలో చేరి, వాటి విధులను సక్రమంగా జరుపనివ్వదు. ఎంజైములలోని జింక్‌ను, కాడ్మియం స్థాన భ్రంశముచేసి, వాటి పనిని ఆటంక పరచును, కీలేట్ కారకాలను శరీరంలోకి ప్రవేశపెట్టి, కాడ్మియం అయాన్ విషస్వభావాన్ని తొలిగిస్తారు.

1.7.8. జీవ వ్యవస్థలో కాపర్ ప్రాముఖ్యత (Biological significance of copper) :

కాపర్, అత్యవసర మూలకం. ఇది జీవవ్యవస్థలో చాలా అవసరం. ఎదిగిన మనిషిలో, కాపర్ 100 మి.గ్రా. పరిమాణంలో ఉంటుంది. పరివర్తన మూలకాలలో ఐరన్ (4గ్రా), జింక్ (2గ్రా)ల, తరువాత కాపర్ అధిక పరిమాణంలో ఉన్న మూలకం. అదే అధిక పరిమాణంలో అయితే కాపర్ విషపూరిత పదార్థంగా పనిచేస్తుంది. కాపర్ ప్రోటీన్‌లలో బంధింపబడి ఉంటుంది. వీటిని లోహ ప్రోటీన్‌లు అంటారు. ఎంజైములలో కూడా కాపర్ ఉంటుంది. ఉదాహరణకు, ఎమీన్ ఆక్సిడేజ్, ఎస్కార్బేట్ ఆక్సిడేజ్ (ascorbate oxidase) సైటొక్రోమ్ ఆక్సిడేజ్ (cytochrome oxidase) కాపర్ డోపమిన్ హైడ్రాక్సిలేజ్ (dopamine hydroxylase) లో ఉండటం వలన, మెదడు పనిచేయడం తగ్గిపోతుంది. కాపర్, సెరులో ప్లాస్మిన్ (ceruloplasmin) లో ఉండి, ఐరన్ జీవప్రక్రియను ఆటంకపరుస్తుంది. టైరోసినేజ్ (tyrosinase) లో ఉండటం వలన చర్మంరంగు (pigmentation) మార్పుచెందుతుంది.

కాలేయం, మూత్రపిండాలు, మెదడులో కాపర్ ప్రోగుపడి (Accumulation) విల్సన్ వ్యాధి (wilson's disease) నిస్తుంది. ఈ వ్యాధిని EDTA తో చికిత్స చేయుదురు.

1.7.9. జీవ వ్యవస్థలో మాంగనీస్ ప్రాముఖ్యత (Biological significance of Manganese) :

మొక్కల పెరుగుదలకు మాంగనీస్ అయాన్ చాలా అవసరం. మానవులలో, మాంగనీస్ సమక్షంలో ఆర్గినేజ్ ఎంజైమ్ ఏర్పడి, నైట్రొజన్ ఉన్న వ్యర్థ పదార్థాలను యూరియాగా మార్చును. ఫాస్ఫోట్రాన్స్ ఫరేజ్ ఎంజైమ్‌లకు ముఖ్యమైన మూలకం. మాంగనీస్ అయాన్ లోపంవల్ల ఫాస్ఫోటేజ్‌లు, కార్బాక్సిలేజ్‌లు వంటి ఎంజైమ్‌ల చర్యాశీలత తగ్గిపోతుంది.

1.7.10. జీవ వ్యవస్థలో క్రోమియం ప్రాముఖ్యత (Biological significance of Chromium) :

ఆహారం,తక్కువ పరిమాణంలో క్రోమియం అవసరమవుతుంది. క్రోమియం (III) , ఇన్సులిన్‌తో కలిసి రక్తంలో గ్లూకోజ్ పరిమాణాన్ని క్రమబద్ధీకరిస్తుంది. క్రోమియంలోహం, రక్తంలోని గ్లూకోజ్ పరిమాణాన్ని తగ్గించును.

1.7.11. జీవ వ్యవస్థలో మెగ్నీషియం (II) కాల్షియం(II) ల ప్రాముఖ్యత (Biological significance of mangnesium (II) and Calcium (II)) :

క్లోరోఫిల్‌లో మెగ్నీషియం (II) కేంద్రకలోహ అయాన్ ఉంటుంది. కాల్షియం (II) కేంద్రక లోహ అయాన్‌గా ఉంటుంది. కాల్షియం (II) ఎముకలలోను, పండ్ల (teeth) యందు కాల్షియం ఫాస్ఫేట్ (apatite) రూపంలోను, పండ్ల మీద ఉండే గట్టి పూత, ఫ్లోరో ఎపటైట్ (fluoro apatite) లోనూ ఉంటుంది. కాల్షియం అయాన్ జీవకణకవచం తయారీలో ఉపయోగపడుతుంది. రక్తం గడ్డకట్టడంలో కాల్షియం అయాన్‌లు అవసరం. గుండె సక్రమముగా కొట్టుకొనడాన్ని కాల్షియం (II) అయాన్‌లు, క్రమబద్ధీకరించును.

1.7.12. ఆర్సెనిక్, మెర్క్యురి, లెడ్ లోహాల విషప్రభావం (Toxicity of Arsenic, Mercury and Lead):

భారలోహాలన్నీ విష స్వాభావిక లోహాలే. ఆర్సెనిక్, మెర్క్యురి, లెడ్, కాడ్మియం విషపూరిత లోహాలు వీటిని లోహటాక్సిన్‌లు అంటారు. త్రాగునీరు, అనేక ఆహార పదార్థాలు, భార లోహాలతో మలిన పరచబడినవి. లెడ్ 3mg గాను, మెర్క్యురి, 0.3 mg గాను, కాడ్మియం 0.4 to 0.5 mg గాను ఉండవచ్చునని నిర్ధారించినది. ఆర్సెనిక్, మెర్క్యురి, లెడ్ లోహాలు కాలేయం, మూత్ర పిండాలు, చిన్న ప్రేగులు మొదలైన వాటికి హాని కలిగిస్తాయి. ఎంజైమ్‌లలోని సల్ఫైడ్రిల్ గ్రూపు (– SH) లతో చర్య జరిపి, వలయ నిర్మాణాలను ఏర్పరచి, ఎంజైమ్‌ల క్రియాశీలతను పోగట్టును. ఎమైనో, ఇమిడజోల్, ఫాస్ఫేట్, కార్బాక్సిల్ గ్రూపులతో సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాలను ఏర్పరచడం ద్వారా హాని కలిగించును.

ఆర్సెనిక్ విషప్రభావం (Toxicity of Arsenic) :

ఆర్సెనిక్ సమ్మేళనాల రూపంలో విషస్వభావాన్ని చూపించును. ఆర్సెనిక్ విషస్వభావం, కర్బన మరియు మూలక రసాయన సమ్మేళనాలు రెండింటి వలన ఏర్పడవచ్చు.

1) మూలక రసాయన సమ్మేళనాలు, ఎలుకల మందులుగాను, క్రిమినాశకాలు గాను, శిలీంద్రియాలుగాను ఉపయోగిస్తారు. ఈ సమ్మేళనాలను రక్తహీనత, ల్యుకేమియా, నరాల బలహీనత, సిఫిలిస్ వంటి సుఖరోగాలను బాగుచేయటంలోను, వాడతారు.

2) కర్బన ఆర్సెనిక్ సమ్మేళనాలను కీమోథెరపీ (chemotherapeutic) లో ఉపయోగిస్తారు. త్రిసంయోజకత స్థితిలో కర్బన ఆర్సెనిక్ సమ్మేళనాలు పెంటాసంయోజకతస్థితిలోని కర్బన ఆర్సెనిక్ సమ్మేళనాల కన్న అధిక విష ప్రభావాన్ని చూపిస్తాయి. సెల్ వర్‌సాన్ అనే కర్బన ఆర్సెనిక్ సమ్మేళనాన్ని, ‘ సిఫిలిస్ ’ రోగనివారణకు ఔషదంగా వాడతారు.

ఆర్సెనిక్ విషప్రభావం తాత్కాలికంకావచ్చు లేక దీర్ఘకాలికం కావచ్చును.

ఆర్సెనిక్, తాత్కాలిక విషప్రభావం వలన చిన్నప్రేవుల జబ్బుల, అతిసారం మూత్రపిండాలు పనిచేయక పోవడం, రక్త ప్రసరణలోపం సంభవించును.

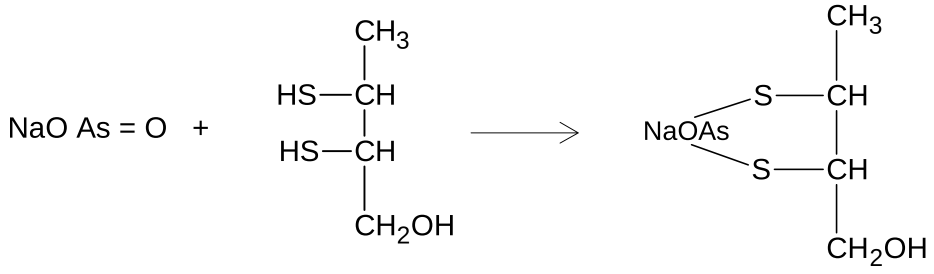
ఆర్సెనిక్, తాత్కాలిక విషప్రభావాన్ని తొలగించడానికి ఈ క్రింది పద్ధతులను ఉపయోగిస్తారు.

i) డైమెర్కాప్రాల్ (dimercaprol) ఔషదాన్ని విరుగుడు మందుగా ఉపయోగించడం.

ii) హీమోడయాలిసిస్ (Heamodialysis)

iii) ప్రొఫిలాటిక్ ఆంటి బయోటిక్ థెరపి (Prophylatic antibiotic therapy)

బరువు తగ్గుట, విరోచనాలు, చర్మం పై మచ్చలు, ఉబ్బువ్యాధి, జుట్టు రాలి పోవుట, కాలేయపు వ్యాధి మొదలైన జబ్బులు, శాశ్వత ఆర్సెనిక్ విషప్రభావం వలన వచ్చును. దీనిని, నివారించడానికి, డైమెర్కాప్రాల్ ఔషదాన్ని ఎక్కువ కాలం, వాడతారు. ఈ ఔషదం, విషస్వభావ ఆర్సెనిక్ లోహ అయాన్‌తో సంయోగంచెంది, విష స్వభావం లేని, నీటిలో కరిగే సంశ్లిష్ట సమ్మేళనాన్ని ఏర్పరచును.



సోడియం ఆర్సినైట్ డెమెర్కాప్రాల్ సైక్లిక్ థయో ఆర్సినైట్

లెడ్ విషస్వభావము (Toxicity of lead) :

లెడ్, లోహరూపంలోనూ, నీటిలో కరిగే సమ్మేళనాల రూపంలోనూ అత్యధిక విషస్వభావాన్ని కలిగి ఉంటుంది. లెడ్, దీర్ఘకాలిక, విష స్వభావాన్ని కలిగి ఉంటుంది. లెడ్ విష ప్రభావం, సాధారణంగా వృత్తి ద్వారా జరుగుతుంది. సిరామిక్స్, గృహాలకు పెయింటింగ్, కాపర్ వెల్డింగ్, ప్లంబింగ్, స్టోరేజి బ్యాటరీ తయారీ మొదలైన పరిశ్రమలలో పని చేసే వ్యక్తులలో లెడ్ విషప్రభావం కనిపిస్తుంది. లెడ్ విష ప్రభావం తాత్కాలికం కావచ్చు లేక దీర్ఘకాలికం, కావచ్చు. నోటిలో లోహరుచి ఏర్పడటం, చిన్న ప్రేవులలో మంట, కండరాల బలహీనత మొదలైన లక్షణాలు ఉంటాయి. కాల్షియం, ఫాస్ఫేట్ వంటి లవణాలను, ఎట్రొపీన్ వంటి ఔషదాలు, మెగ్నీషియం సల్ఫేట్ వంటి విరోచన కారులను, కొన్ని రకాల మాత్రృద్రవాలను ఉపయోగించడం అవసరం.

దీర్ఘకాలిక విషప్రభావానికి లోనైతే, నోటి వెంబడి శ్వాసలో, లోహపు వాసన, ఆక్సిజన్ అందక పోవడం, మలబద్ధకం, బొడ్డు చుట్టూనొప్పి (abdominal pain) కండరముల బలహీనత, తలనొప్పి, అలసట, అపస్మారకం పక్షవాతం, మూత్రపిండాలకు స్వల్పంగా హాని మొదలైన లక్షణాలు కనిపిస్తాయి. కాల్షియం, సోడియం ఎసిటేట్. డైమెర్కాప్రాల్ వంటి మందులను వాడతారు.

మెర్క్యురి విషప్రభావము (Toxicity of Mercury) :

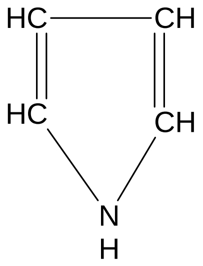
మెర్క్యురి మూలక రసాయన సమ్మేళనాలను సిఫిలిస్ వంటి రోగాలకు మందులుగా వాడతారు. కర్బన మెర్క్యురి సమ్మేళనాలను నిల్వకారులు (preservatives); స్పెర్మిసైడ్ (spermicides) లుగాను, డైయురెటిక్ (diuretics) లుగాను వాడతారు. మెర్క్యురి, విషప్రభావము వృత్తి పరంగా కలుగుతుంది. బ్యాటరీ పరిశ్రమలలో పనిచేసేవారు, శిలీంధ్ర నాశకాలు, క్రిమినాశక పదార్థాలు, వ్యవసాయంలో తరచుగా ఉపయోగించేవారు, మెర్క్యురి విషప్రభావానికి గురవుతారు.

నోటిలో లోహరుచి, లాలాజలం ఎక్కువగా ఊరుట, చిగుళ్ళవాపు, జీర్ణ కోశ సంబంధిత ప్రేగులలో మంట మూత్రపిండాలలో గుర్తించగలిగినంత లోపం మొదలైన లక్షణాలు, మెర్క్యురి విషప్రభావానికి గురైనప్పుడు కనిపిస్తాయి. కోడిగ్రుడ్డు, పాలు వంటి ప్రోటీన్‌లు ఉన్న ఆహారాన్ని తీసుకోవడం, వైద్యంలో ఉపయోగించే చార్‌కోల్‌ను, నీటిలో కరిగించి తీసుకోవడం, డై మెర్క్యాప్రాల్, ఎసిటైల్ - D - పెన్సిలిన్ ఎమైన్ వంటి మందులను ఉపయోగించటం అవసరం.

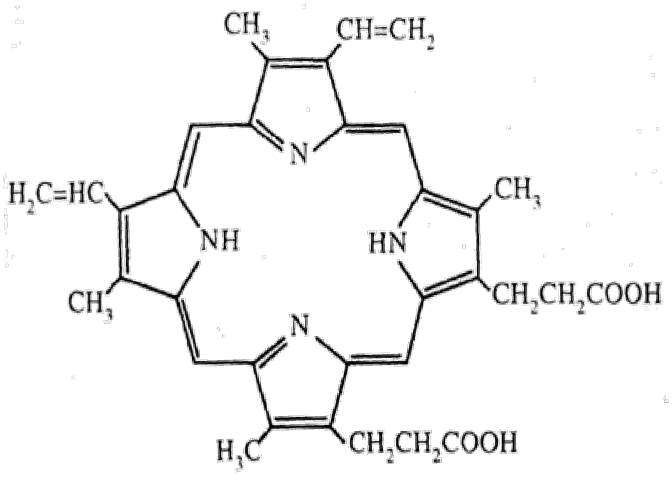
తలనొప్పి, చిరాకు, తరచుగా అలసటకులోనగుట, కోలిటిస్ (colitis), స్టమాటిటిస్ (stomatitis), చర్మరోగాలు, కాలేయము మూత్రపిండాలు చెడిపోవడం మొదలైన లక్షణాలు, దీర్ఘకాలిక మెర్క్యురి విష ప్రభావాన్ని సూచిస్తాయి. వీటి నివారణకు డైమెర్క్యాప్రాల్‌ను ఉపయోగిస్తారు.

1.7.13. లోహ పార్ ఫైరిన్‌లు (Metallo porphyrins) :

పర్‌ఫిన్ వలయ వ్యవస్థ ఉన్న ఉత్పన్న సమ్మేళనాలను “ పార్‌ఫైరిన్ ” లు అంటారు. నాలుగు పిర్రోల్ వలయాలు, నాలుగు మిథిలీన్ (–CH_2–) సమూహాలతో ఏర్పడిన చక్రీయ లేదా వలయ సమ్మేళనాన్ని పర్‌ఫిన్ ($C_{12}H_{14}N_4$) అంటారు.



పిర్రోల్



0

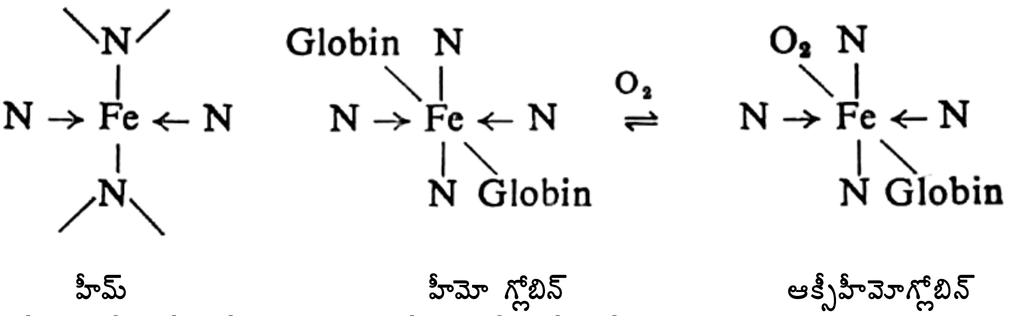
ప్రోటో పార్‌ఫైరిన్

ప్రకృతిలో లభ్యమయ్యే పార్ ఫైరిన్ సమ్మేళనాలలో పార్శ్వ శృంఖలాలలో పర్ఫిన్‌లోని పిర్రోల్ వలయాలలోని 8 హైడ్రోజన్‌లు ప్రతిక్షిప్తమై ఉంటాయి. నాలుగు మిథైల్ గ్రూపులు, రెండు వినైల్ గ్రూపులు, రెండు ప్రోపియోనిక్ ఆమ్లం గ్రూపులు ఉండే పార్ ఫైరిన్ సమ్మేళనాన్ని ప్రోటో పార్‌ఫైరిన్ అంటారు. పార్‌ఫైరిన్‌లు, Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Mg, Cu , Ag వంటి లోహాలతో సమన్వయ బంధంతో, అనేక సమ్మేళనాలు ఏర్పడతాయి. ఈ లోహాలు, పార్‌ఫైరిన్‌లోని మధ్యలోనున్న హైడ్రోజన్ పరమాణువుల తొలగించి నైట్రోజన్‌లతో సమన్వయ బంధాన్ని ఏర్పరచును. రెజొనెన్స్ స్వభావం ఉన్న పర్ఫిన్ వలయం అనేక సమ్మేళనాలకు మాతృ కేంద్రకంగా ఉంటుంది. రెండు ముఖ్యమైన పార్‌ఫైరిన్ లోహ సంశ్లిష్టాలు, హీమోగ్లోబిన్, మరియు క్లోరోఫిల్. ఈ పదార్థాల యందు పర్ఫిన్ వలయం మాతృకేంద్రకంగా ఉంటుంది.

1.7.14. హీమోగ్లోబిన్ (Haemoglobin) :

మానవశరీరం 4 గ్రాముల ఐరన్‌ను హీమోగ్లోబిన్‌లో కలిగి ఉంటుంది. రక్తంలోని ఎర్రకణాల ఎరుపురంగుకు, కారణం హీమోగ్లోబిన్. హీమోగ్లోబిన్, ఒక క్రోమో ప్రోటీన్. ప్రోస్థటిక్ భాగమైన ' హీమ్ ' మరియు ప్రోటీన్ భాగమైన గ్లోబిన్‌ల వలన ఏర్పడినది. హీమ్ భాగంలో ఒక ఐరన్ పరమాణువు, ఒక పార్ ఫైరిన్ వలయం ఉంటాయి. హీమ్, ప్రోటీన్‌ల కలయిక వలన, రక్తానికి ఎర్రరంగునిచ్చే హీమోగ్లోబిన్ ఏర్పడుతుంది. పార్‌ఫైరిన్ Fe^{2+} అయాన్ సమక్షంలో, రెండు ప్రోటాన్‌లను కోల్పోయి, -2 ఆనయాన్‌గా మారి, తటస్థ సంశిష్టాన్ని ఏర్పరుస్తుంది. ఐరన్ పరమాణువు ఫెర్రస్ స్థితిలో ఉంటే, సంశ్లిష్టాన్ని ' హీమ్' అనీ, ఫెర్రిక్ స్థితిలో ఉంటే ' హీమిన్ అనీ అంటారు.

హీమోగ్లోబిన్ అణుభారం, 65000. హీమోగ్లోబిన్‌లో నాలుగు ఉపయూనిట్లతో ఏర్పడినది. హీమోగ్లోబిన్, టెట్రామర్ (tetramer) గా ఉంటుంది. ఒక్కొక్క ఉపయూనిట్ ఒక పార్‌ఫైరిన్ సంశ్లిష్టం హీమ్ మరియు గ్లోబిన్ ఉంటుంది. హీమ్ సంశ్లిష్టంలో, నాలుగు పిర్రోల్ నైట్రోజన్‌లు, ఫెర్రస్ (Fe^{2+}) బంధించబడి ఉంటాయి. ఇవి కాకుండా, ఫెర్రస్ అయాన్‌కి, రెండు సమన్వయ స్థానాలు (5,6 స్థానాలు) ఖాళీగా ఉంటాయి. ఫెర్రస్ అయాన్ యొక్క 5వ సమన్వయ స్థానం గ్లోబిన్‌లోని హిస్టిడీన్ నైట్రోజన్‌తో సమన్వయం చెందుతుంది. Fe^{2+} అయాన్ యొక్క 6వ సమన్వయస్థానం నీటి (H_2O) అణువుతో నిండి ఉంటుంది. హీమోగ్లోబిన్, ఆక్సిజన్ అణువుతో కలిసినపుడు, 6వ స్థానములోని, నీటి అణువు, ఆక్సిజన్‌తో స్థానభ్రంశం చెంది, ఆక్సీహీమోగ్లోబిన్ ఏర్పడుతుంది. ఆక్సీహీమోగ్లోబిన్‌లో



హీమ్ (CN of Fe is 4)   హీమో గ్లోబిన్ (CN of Fe is 6)   ఆక్సీహీమోగ్లోబిన్

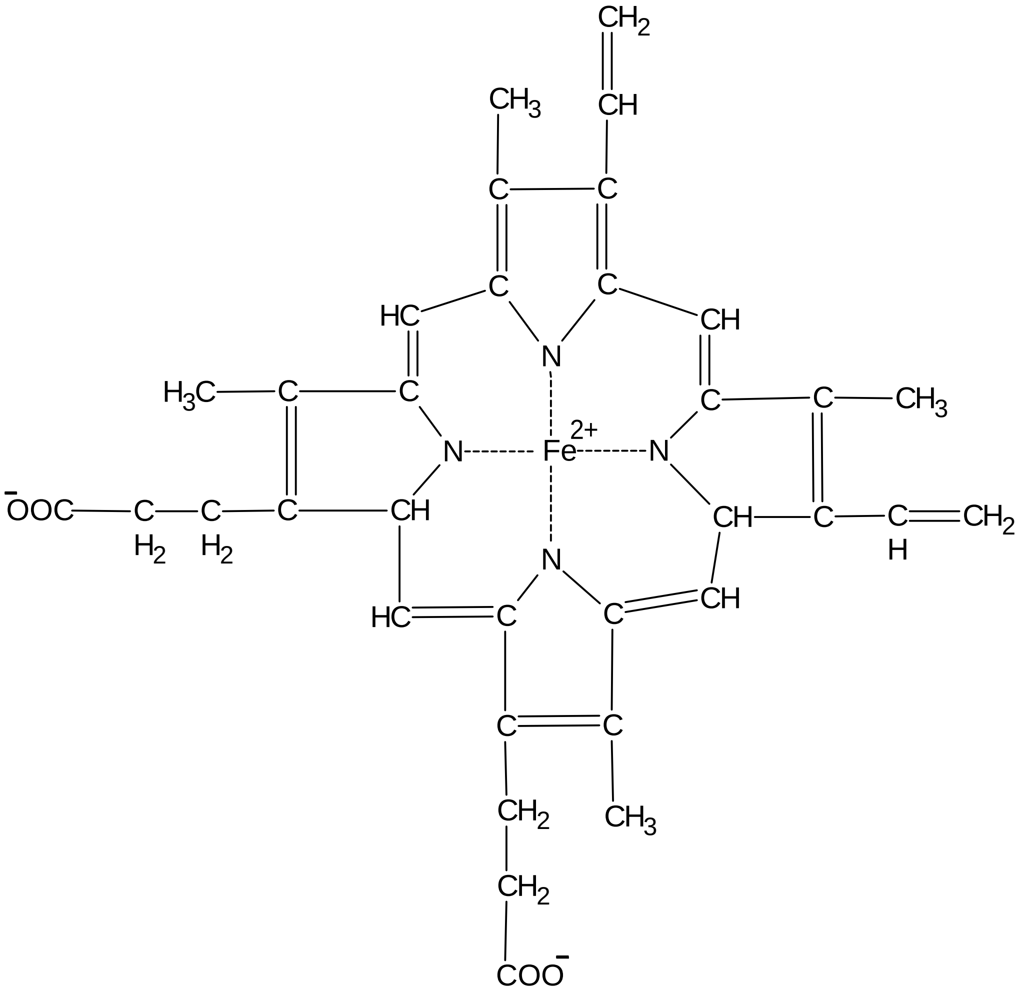
ఫెర్రస్ అయాన్‌కు డయా అయస్కాంత ధర్మం ఉంటుంది. డీ ఆక్సీహీమోగ్లోబిన్ లోని ఫెర్రస్ అయాన్‌కు, పారా అయస్కాంత ధర్మం ఉంటుంది. శ్వాస క్రియలో ఫెర్రస్ అయాన్ డయా అయస్కాంత ధర్మం, పారా అయస్కాంత ధర్మంగా మారుతుంది. అప్పుడు, Fe^{2+} అయాన్ సైజు 0.61A° నుండి 0.78 A°. కు మారుతుంది. డీఆక్సీ హీమోగ్లోబిన్‌లో ఐరన్ పరిమాణం (సైజు) పెరగడం వలన Fe^{2+} అయాన్, పార్‌ఫైరిన్ వలయం మధ్యలో ఇమడలేదు. కనుక, ఇది వలయానికి 0.7 - 0.8 A° ల పైన ఉంటుంది. హీమోగ్లోబిన్ 3 రకాలు.

అవి -

1. ఎడల్ట్ హీమోగ్లోబిన్

2. ఫీటల్ హీమోగ్లోబిన్ మరియు,

3. సికిల్ - సెల్ హీమోగ్లోబిన్. అన్నింటిలో, హీమ్ నిర్మాణం ఒకే రకంగా ఉంటుంది. గ్లోబిన్ ప్రోటీన్‌లో β- గొలుసు నిర్మాణంలో మార్పు ఉంటుంది.



ఫెర్రస్ అయాన్‌తో హీమ్ అణువు

హిమోగ్లోబిన్ విధులు (Functions of haemoglobin) :

హిమోగ్లోబిన్ ఆక్సిజన్‌ను రవాణా చేస్తుంది.

ఊపిరితిత్తుల నుంచి ఆక్సిజన్‌ను శరీరంలోని కణజాలాలకుi.e కండరాలకు (muscles) ఆక్సిజన్‌ను తీసుకు వెళుతుంది. మిగిలిన ఆక్సిజన్‌ను కణజాలం లోపల ఉండే మయోగ్లోబిన్ (myoglobin) కు సరఫరా చేసి, ఆక్సిజన్‌ను నిలువ చేస్తుంది. హిమోగ్లోబిన్, ఆక్సిజన్‌ల మధ్య ద్విగత చర్య జరుగుతుంది. ఆక్సిజన్‌తో అతి తేలికగా స్వేచ్ఛగా బంధాన్ని ఏర్పరచుకుంటుంది. హిమోగ్లోబిన్, ఆక్సిజన్‌తో సంయోగము చెంది ఆక్సీహిమోగ్లోబిన్‌గా మారి, అవసరమైన చోట కణజాలాలకు సరఫరా చేస్తుంది.

హిమోగ్లోబిన్ నుండి, ఆక్సిజన్‌ని తీసి వేసినప్పుడు, ఆస్థానంలోనికి నీటి అణువులు చేరుతాయి.

హిమోగ్లోబిన్‌లోని ప్రోటీన్ భాగము హైడ్రోజన్ అయాన్‌లను గ్రహించి, Co_2 ని కణజాలం నుంచి తొలగించడానికి తోడ్పడుతుంది. కార్బన్ డయాక్సైడ్ HCO_3^- మరియు H^+ అయాన్‌లుగా మారుతుంది.

$$Co_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+$$

CO_2 మరియు H^+ అయాన్‌లను కణజాలాల నుంచి శ్వాసేంద్రియాలకు, తరువాత విసర్జన జరుపబడుతుంది. ఆక్సిజన్‌తోపాటు వాతావరణంలో కార్బన్ మోనాక్సైడ్ వంటి వాయువులు ఉంటాయి. హిమోగ్లోబిన్‌లోని ఫెర్రస్ అయాన్‌కు O_2 కంటే CO తో అధిక ఆపేక్షను కలిగి ఉండును. గాలిలో CO అధికంగా ఉన్నప్పుడు ఫెర్రస్ అయాన్‌తో CO బంధమేర్పరచుకుని కార్బాక్సీ హిమోగ్లోబిన్‌గా మారుతుంది. కాబట్టి, CO సమక్షంలో హిమోగ్లోబిన్ ఆక్సిజన్ రవాణాకు ఉపయోగపడదు. అందువలన ఊపిరి ఆడక, కొన్ని సమయాలలో మరణం కూడా సంభవించవచ్చు.

ఆక్సిజన్ అధికంగా ఉన్న వాతావరణంలో రోగినిఉంచి వ్యక్తిని కాపాడవచ్చు. కార్బాక్సీ హిమోగ్లోబిన్, ఆక్సీ హిమోగ్లోబిన్ మారుతుంది.

$$HbCO + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + CO$$

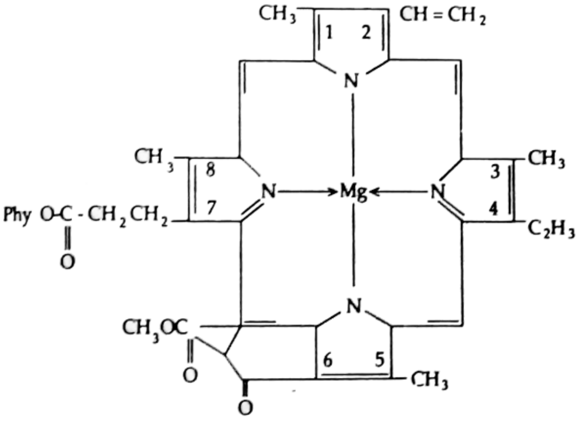
ఆక్సీ హిమోగ్లోబిన్ కన్న కార్బాక్సీ హిమోగ్లోబిన్ అధిక స్థిరత్వం కలిగి ఉంటుంది. P^H విలువ తగ్గినపుడు, హిమోగ్లోబిన్‌కు ఆక్సిజన్‌పై, రసాయన ఆపేక్ష క్షీణిస్తుంది.

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + C^{2-}O_3$ ప్రక్రియద్వారా P^H 7.36 - 7.42 ల మధ్య, రక్తంలో బఫరీకరణం చెందుతుంది.

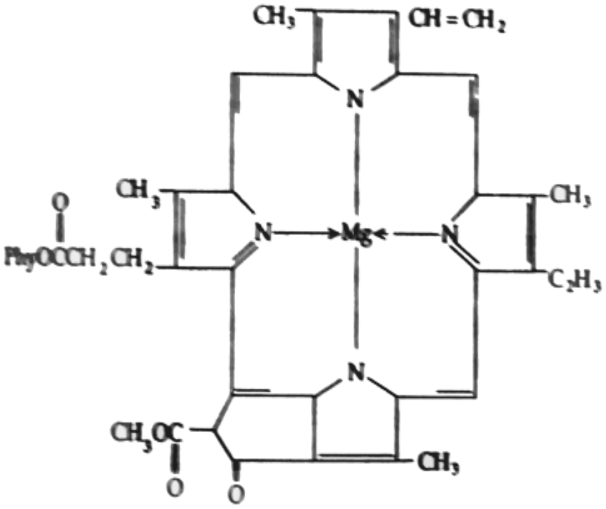
1.7.15. క్లోరోఫిల్ (Chlorophyll) :

మొక్కలలోని ఆకుపచ్చ రంగు పదార్థంను క్లోరోఫిల్ (పత్రహరితం) అంటారు. క్లోరోఫిల్, మెగ్నీషియం యొక్క ముఖ్యమైన సంశ్లిష్ట పదార్థం. క్లోరోఫిల్‌లను, మెగ్నీషియం పార్ ఫైరిన్‌లు అంటారు.

క్లోరోఫిల్, సూర్యరశ్మిలోని ఎర్రని కాంతి కిరణాలను శోషించుకొని, కిరణజన్యసంయోగ క్రియలో ఉపయోగించుకొంటుంది. క్లోరోఫిల్ - a , క్లోరోఫిల్ - b. అని క్లోరోఫిల్ రెండురకాలు. క్లోరోఫిల్ -a లో ఉండే ఒక పిర్రోల్ వలయంలో ఉన్న β - కార్బన్ మీద మిథైల్ గ్రూపు ఉంటుంది. క్లోరోఫిల్ -b లో క్లోరోఫిల్ -a లోని మిథైల్ గ్రూపును బదులుగా ఫార్మైల్ గ్రూపు ఉంటుంది. క్లోరోఫిల్ -a 4300 A^0 (నీలంరంగు), 6800 A^0 (ఎరుపు రంగు) తరంగ దైర్ఘ్యంగల కాంతిని శోషించు కొంటుంది. క్లోరోషిల్ -b, 6800 A^0 (ఎరుపురుంగు) తరంగదైర్ఘ్యంగల కాంతిని శోషించు కొంటుంది.



క్లోరోఫిల్ - **a**



క్లోరోఫిల్ - **b**

క్లోరోఫిల్, పార్ఫైరిన్ (porphyrin) నిర్మాణము గల అణువు. పార్ఫైరిన్‌లో నాలుగు పిర్రోల్ వలయాలు, 4 మిథిలీన్ సమూహముల ద్వారా కలుపబడి ఉంటాయి. నాలుగు పిర్రోల్ వలయాలలోని రెండు నైట్రొజన్‌లతో, మెగ్నీషియం సమయోజనీయ బంధమును, మరోరెండు నైట్రొజన్‌లతో సమన్వయ సమయోజనీయ బంధమును కలిగి ఉండును. ఈ నాలుగు పిర్రోల్ వలయములకు అదనముగా ఒక ఐసో చక్రీయ వలయం కూడా ఉంటుంది.

క్లోరోఫిల్ విధులు :

కిరణ జన్య సంయోగ క్రియకు ముఖ్య కారణం క్లోరోఫిల్.

వాతావరణంలోని ఆక్సిజన్, కిరణ జన్యసంయోగ క్రియ, అనుజనిత పదార్ధము (by product) . ప్రకృతిలో ఆక్సిజన్, కార్బన్ డయాక్సైడ్‌ల మధ్య సమతాస్థితికి ఉపయోగపడుతుంది. క్లోరోఫిల్ సూర్యరశ్మిలోని, ఎర్రని కాంతిని శోషించుకొని, ఉత్తేజితం చెందుతుంది. కిరణ జన్య సంయోగ క్రియలో, గాలిలోని తేమ H_2O , CO_2 రెండూ, సూర్యరశ్మి ప్రభావంతో, క్లోరోఫిల్‌తో చర్య జరిపి చక్కెరగా మార్చును.

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{సూర్యరశ్మి}]{\text{క్లోరోఫిల్}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

కిరణ జన్యసంయోగ క్రియలో రెండు కాంతి వ్యవస్థలు ఉంటాయి.

700nm ల కన్న ఎక్కువ తరంగ దైర్ఘ్యం వద్ద, కాంతి వ్యవస్థ -1 ఉత్తేజం చెందుతుంది. ఈ చర్య క్లోరోఫిల్ -a లో జరుగుతుంది. బలమైన క్షయకరణి, ఏర్పడి, NADPH + H^+ ఏర్పరుచును. బలహీనమైన ఆక్సీకరణి కూడా ఏర్పడును. 680nm ల కన్న తక్కువ తరంగ దైర్ఘ్యం వద్ద ఉత్తేజం చెందుతుంది. ఈ చర్య క్లోరోఫిల్ -b లో జరుగుతుంది. బలమైన ఆక్సీకరణి ఏర్పడి, ఆక్సిజన్‌ను ఏర్పాటు చేస్తుంది. బలహీన మైన క్షయకరణి కూడా ఏర్పడుతుంది. బలహీన ఆక్సీకరణి బలహీన క్షయకరణిల మధ్య ఎలక్ట్రాన్‌ల ప్రసారం జరిగి, ATP ఏర్పడుతుంది. కిరణ జన్యసంయోగ క్రియలో, చీకటిలో CO_2 స్థిరీకరణం చెంది, 3 - ఫాస్ఫోగ్లి సరాల్డిహైడ్ అణువులను ఏర్పరుస్తుంది. తిరిగి, ఈ అణువులు గ్లూకోజ్ అణువును ఏర్పరుస్తుంది.

1.7.16. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. జీవప్రక్రియలో ఐరన్ ప్రాముఖ్యతను వివరించుము.
2. మెర్క్యురి, లెడ్ లోహాల విషప్రభావాన్ని వ్రాయండి.
3. విషప్రభావాన్ని ప్రదర్శించే రెండు లోహాలను తెల్పి, వాటి విష ప్రభావాల్ని వ్రాయండి.
4. పొటాషియం, కాల్షియం, జింక్ లోహాల ప్రయోజనాలను, వాటిలోపం వలన వచ్చే వ్యాధుల గురించి వ్రాయండి.
5. అత్యావశ్యక మూలకాలు అని ఏమూలకాలను పిలుస్తారు ? ఏ వైనా మూడు, అత్యావశ్యక మూలకాల ప్రయోజనాలను తెల్పండి.
6. ఐరన్, జింక్ అయాన్‌ల జీవ రసాయన ప్రాముఖ్యతను తెల్పండి. మెర్క్యురి విషస్వభావాన్ని గురించి వ్రాయండి.
7. జింక్, కోబాల్ట్ అయాన్‌ల జీవరసాయన ప్రాముఖ్యతను వివరించండి.
8. హీమోగ్లోబిన్, క్లోరోఫిల్ ల యందుగల లోహాల పేర్లను వ్రాయండి. హీమోగ్లోబిన్ విధులను వ్రాయండి.
9. లోహపార్ ఫైరిన్‌లని వేటిని పిలుస్తారు ? హీమోగ్లోబిన్, ఆక్సిజన్‌ని ఎలారవాణా చేస్తుందో తెల్పండి.

వి.మంగతాయారు

రిటైర్డ్, రసాయనశాఖధిపతి,

జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,

తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

యూనిట్ - II **కర్బన రసాయన శాస్త్రము - III**

పాఠము - 1

నైట్రోహైడ్రోకార్బనులు

2.1.1. పరిచయం :

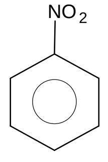
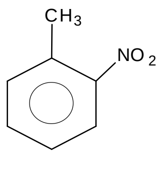
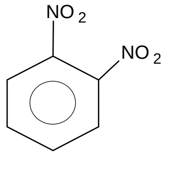
నామకరణము మరియు వర్గీకరణము, నైట్రోహైడ్రోకార్బనుల నిర్మాణము, నైట్రోఆల్కేనుల టాటోమెరిజం - నైట్రో మరియు ఆమ్లరూపములు. నైట్రో ఆల్కేనులను తయారు చేయుట, చర్యాశీలత - హేలోజనీకరణము, నైట్రస్ఆమ్లముతో చర్య, నెఫ్‌చర్య, మానిచ్ చర్య, మైకేల్ సంఘననము మరియు క్షయకరణము.

ఆరోమాటిక్ నైట్రోహైడ్రోకార్బనులు : నామకరణము, నైట్రోకరణము ద్వార నైట్రోబెంజీన్ తయారు చేయుట (సంవిధానము) డైఎజోనియం లవణముల నుండి, భౌతిక ధర్మములు, రసాయన చర్యాశీలత, నైట్రోబెంజీన్ ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో స్థాననిర్దేశకత. వేర్వేరు యానకములలో నైట్రోబెంజీన్ క్షయకరణ చర్యలు.

2.1.2. నామకరణము :

IUPAC విధానము ప్రకారము హైడ్రోకార్బను నామమునకు ముందు ‘ నైట్రో ’ అను పదాన్ని చేర్చాలి.

ఆలిఫాటిక్ నైట్రోసమ్మేళనములను నైట్రోఆల్కేనులు లేదా నైట్రోపారఫిన్‌లు అందురు. ఆరోమాటిక్ నైట్రో సమ్మేళనములను నైట్రోఎరీనులు అందురు.

ఉదా :	ఫార్ములా	IUPAC నామము
	CH_3NO_2	నైట్రోమీథేన్
	$CH_3\ CH_2NO_2$	నైట్రో ఈథేన్
	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	1-నైట్రోప్రోపేన్
		నైట్రోబెంజీన్
		O-నైట్రోటొలీన్
		m- డైనైట్రోబెంజీన్

2.1.3. వర్గీకరణము :

నైట్రొసమ్మేళనములను ప్రైమరి, సెకెండరి, టెర్షియరి నైట్రొసమ్మేళనములుగా వర్గీకరించిరి.

a) P- నైట్రొసమ్మేళనములు :

ప్రైమరి నైట్రొసమ్మేళనములలో నైట్రొ సమూహము ప్రైమరి కార్బనుపైనుండును.

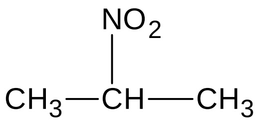
ఉదా : $CH_3CH_2CH_2NO_2$ 1- నైట్రొప్రొపేన్ (1°-)

$(CH_3)_2CHCH_2NO_2$ 2 - మీథైల్ -1- నైట్రొప్రొపేన్ (1°-)

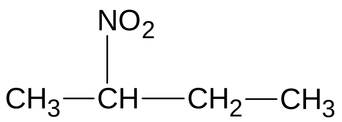
b) S - నైట్రొసమ్మేళనములు :

సెకెండరి నైట్రొసమ్మేళనములలో నైట్రొసమూహము సెంకండరి కార్బనుపైనుండును.

Ex :



2- నైట్రొప్రొపేన్(2°-)

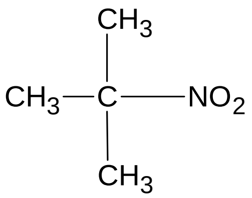


2- నైట్రొబ్యుటేన్(2°-)

c) T - నైట్రొసమ్మేళనములు :

టెర్షియరి నైట్రొసమ్మేళనములలో నైట్రొ సమూహము టెర్షియరి కార్బను పై నుండును.

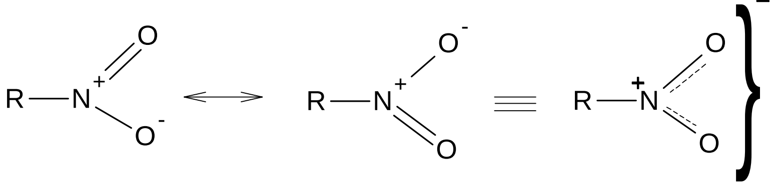
Ex :



2 - మీథైల్ -2- నైట్రొప్రొపేన్ (3°-)

2.1.4. నిర్మాణము :

– NO_2 సమూహము క్రింది రెజొనెన్స్ నిర్మాణములను కలిగి యున్నది.



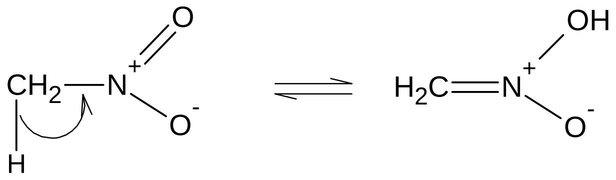
రెజొనెన్స్ నిర్మాణములు   రెజొనెన్స్హైబ్రిడ్

నైట్రో సమూహము కార్బాక్సిలేట్ యానయానుతో సమ ఎలక్ట్రానిక్‌గానున్నది. $-NO_2$ నందు N – O బంధ దైర్ఘ్యము 121 pm. ఇది N – O మరియు N=O బంధ దైర్ఘ్యములకు మధ్యస్థముగా నున్నది. దీని వలన నైట్రో సమూహము యొక్క రెజొనెన్స్ రూఢి అగుచున్నది.

2.1.5. నైట్రో ఆల్కేనుల టాటొమెరిజమ్ :

ప్రైమరి (1°-) మరియు సెకండరి (2°-) నైట్రో ఆల్కేనులు టాటొమెరిజం వలన ఆమ్ల మరియు నైట్రో రూపములుగా ఏర్పడుచున్నవి.

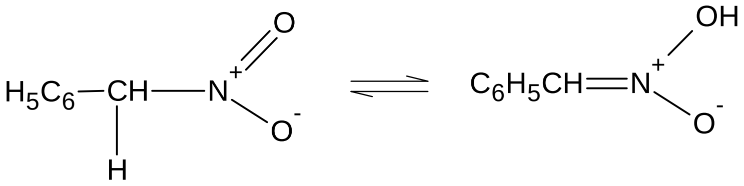
ఉదా : 1. నైట్రోమీథేన్ టాటొమెరిక్ రూపములు



I నైట్రోరూపము **II** ఆమ్లరూపము

నిర్మాణము I రెజొనెన్స్ వలన ఎక్కువస్థిరమైనది.

2. ఫీనైల్ నైట్రోమిథేన్ రెండు టాటొ మెరిక్ రూపములను ప్రదర్శించు చున్నది.



నైట్రోరూపము
పసుపురంగు నూనె

ఆమ్లరూపము
ఘనపదార్థము

2.1.6. నైట్రో ఆల్కేనులను తయారు చేయుట :

a) ఆల్కేనుల నుండి :

ఆల్కేనులను నత్రికామ్లముతో 400°c వద్ద నైట్రోకరణము చేసిన నైట్రోఆల్కేనులు వచ్చును.

$$R - H + HONO_2 \xrightarrow{400^\circ c} RNO_2 + H_2O$$

b) ఆల్కైనుల నుండి :

ప్రైమరి మరియు సెకెండరి ఆల్కైల్ హేలైడులు ఇథనోల్ సమక్షములో సిల్వర్ నైట్రైట్‌తో వేడిచేసిన నైట్రోఆల్కేనుల నిచ్చును.

$$R - Br + AgNO_2 \rightarrow RNO_2 + AgBr$$

1° - నైట్రోఆల్కేను

$$R_2CHBr + AgNO_2 \rightarrow R_2CHNO_2 + AgBr$$

2° - నైట్రోఆల్కేను

c) టెర్షియరి ఆల్కైల్ ఎమీన్‌ల నుండి :

టెర్షియరి ఆల్కైల్ ఎమీన్‌లను $KMnO_4$ ద్రావణము తో ఆక్సీకరణము చేసిన టెర్షియరి నైట్రో ఆల్కేనులు వచ్చును.

$$R_3CNH_2 + 3(O) \xrightarrow{KMnO_4} R_3CNO_2 + H_2O$$

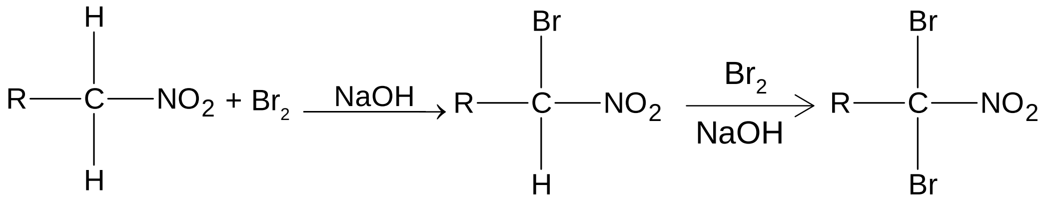
3° - నైట్రోఆల్కేను

2.1.7. చర్యాశీలత :

నైట్రో ఆల్కేనుల నందలి ($-NO_2$) సమూహము - I ప్రభావము మరియు -M ప్రభావము చూపును. కనుక ప్రైమరి మరియు సెంకండరి నైట్రో ఆల్కేనుల నందలి α - హైడ్రొజను క్రియాశీలముగా నుండును. ఇవి బలహీనమైన ఆమ్లములు. టెర్షియరి నైట్రోఆల్కేనుల నందు α - హైడ్రోజన్ లేదు. ఇందు వలన ప్రైమరి మరియు సెకండరి నైట్రో ఆల్కేనులు మాత్రమే α - హైడ్రొజను పాల్గొను చర్యలను జరుపును.

a) హేలోజనీకరణము :

ప్రైమరి మరియు సెకండరి నైట్రో ఆల్కేనులు ఆల్కలీ ద్రావణము సమక్షములో హేలోజనుతో చర్య నొంది α - హేలోజనీకరణము చెందును.



$$R_2CHNO_2 + Br_2 \xrightarrow{NaOH} R_2C(Br){-}NO_2 + NaBr$$

$$R_3CNO_2 + Br_2 \xrightarrow{NaOH} \text{చర్యలేదు}$$

టెర్షియరి నైట్రో ఆల్కేను నందు α - హైడ్రొజన్ లేదు కనుక చర్యలేదు.

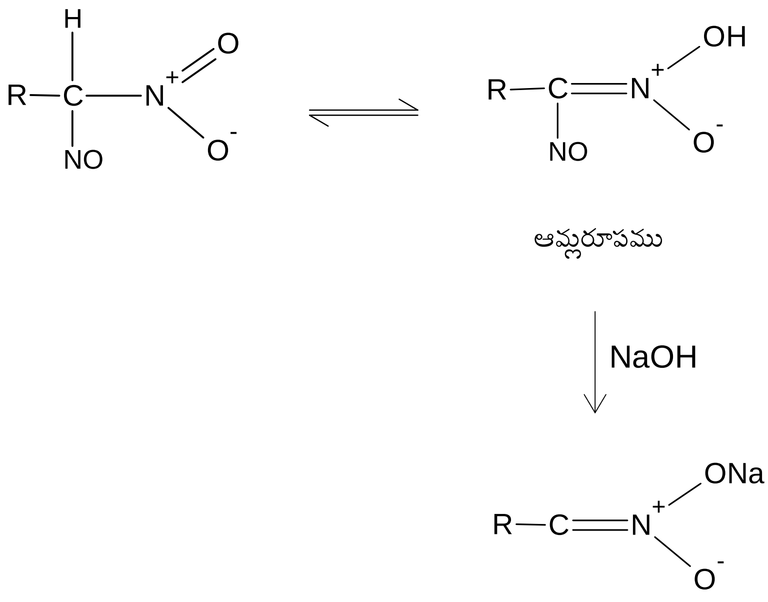
b) నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య :

i) P - నైట్రో ఆల్కేనులు :

ప్రైమరి నైట్రోఆల్కేనులు నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య నొంది నైట్రోసోనైట్రో ఆల్కేనుల నిచ్చును. ఇవి NaOH తో ఎరుపురంగు ద్రావణము నిచ్చును.

$$R-CH_2NO_2 + HONO \rightarrow R-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{C}}HNO_2 + H_2O$$

1° - నైట్రోఆల్కేను   నైట్రోసోనైట్రోఆల్కేను



సోడియం లవణము
ఎరుపురంగు

ii) S - నైట్రోఆల్కేనులు :

సెకండరి నైట్రోఆల్కేనులు నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య నొంది నైట్రోసోనైట్రో ఆల్కేనుల నిచ్చును. ఇవి NaOH తో నీలము రంగు ద్రావణము నిచ్చును.

$$R_2CHNO_2 + HONO_2 \xrightarrow{-H_2O} R_2\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{C}}NO_2 \xrightarrow{NaOH} \text{నీలము రంగు}$$

iii) T - నైట్రోఆల్కేనులు:

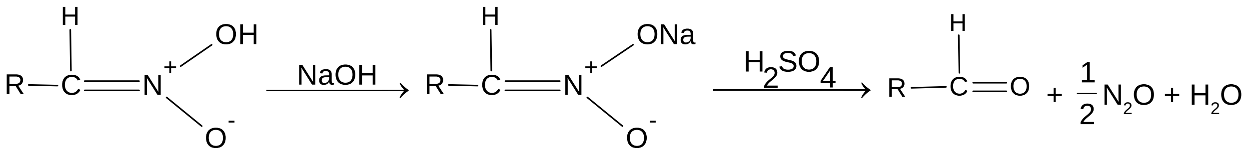
టెర్షియరి నైట్రోఆల్కేనులు నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య నొందవు.

$$R_3CNO_2 + HONO_2 \rightarrow \text{చర్యలేదు}$$

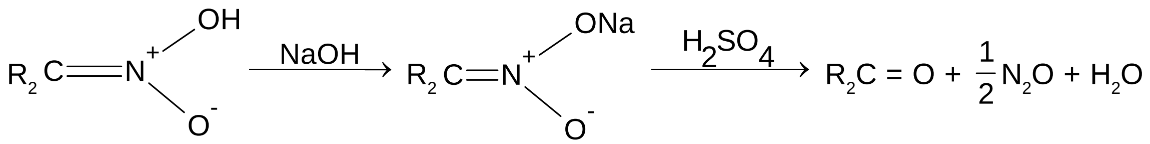
2.1.8. నెఫ్ చర్య :

ఇది ఆల్డిహైడులు, కీటోనుల సంశ్లేషణమునకు ఉపయోగపడును.

ప్రైమరి లేదా సెకండరి నైట్రొ ఆల్కేనులు NaOH తో ఆమ్లరూప సోడియం లవణము నిచ్చును. ఇవి 50% H_2SO_4తో వేడి చేసిన చర్య నొంది ఆల్డిహైడులు లేదా కీటోనుల నిచ్చును.



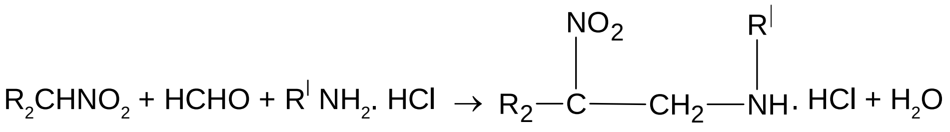
1° - నైట్రొఆల్కేను ఆమ్లరూపం సోడియం లవణము ఆల్డిహైడు



2° - నైట్రొఆల్కేను ఆమ్లరూపం సోడియం లవణము కీటోను

b) మానిచ్ చర్య:

ప్రైమరి లేదా సెకండరి నైట్రొ ఆల్కేనుల క్రియాశీల α - హైడ్రొజన్ ఫార్మాల్డిహైడుతో సంఘననము చెంది ప్రైమరి లేదా సెకండరి ఎమీన్ నిచ్చును.



c) మైకేల్ సంఘనము :

నైట్రొ ఆల్కేనులు α, β - అసంతృప్త కీటోనులతో సంఘననము చెందును. ఈ చర్యను మైకేల్ సంఘననము అందురు.

$$(CH_3)_2C = CHCOCH_3 + [\, CH_2 = NO_2] \, Na$$

మెసిటైల్ ఆక్సైడ్ నైట్రొమీథైన్ సోడియం లవణము

$$\Big\downarrow \; C_2H_5OH \,/\, C_2H_5ONa$$

$$(CH_3)_2C - CH_2COCH_3$$
$$|$$
$$[\,CH = NO_2\,]\,Na$$

$$\downarrow HCl$$

$$(CH_3)_2C - CH_2COCH_3$$
$$|$$
$$CHNO_2$$

4,4 - డైమీథైల్ - 5- నైట్రో - పెంట్ -2 - ఓన్

2.1.9. ఆరొమాటిక్ నైట్రోహైడ్రోకార్బనులు :

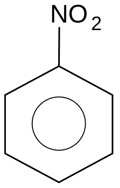
ఇవి ఆరొమాటిక్ హైడ్రోకార్బనుల నైట్రో ఉత్పన్నములు.

నామకరణము :

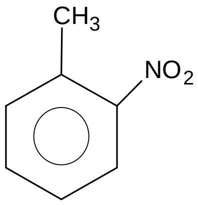
ఆరొమాటిక్ హైడ్రోకార్బను నామమునకు ముందు ‘ నైట్రో’ పదము చేర్చిన ఆరొమాటిక్ నైట్రోహైడ్రోకార్బను నామము వచ్చును.

- NO_2 స్థానమును 1,2,3,........... అంకెలు లేదా O-, m- , P- లచే సూచించెదరు.

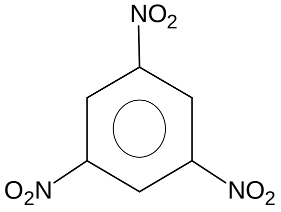
ఉదా :



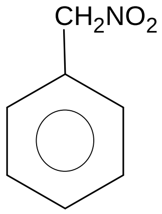
నైట్రొబెంజీన్



O- నైట్రొటొలీన్



1,3,5 - ట్రైనైట్రొబెంజీన్



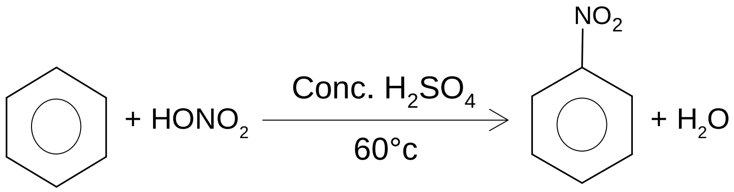
ఫీనైల్ నైట్రో మీథేన్

2.1.10. నైట్రోబెంజీన్ :

తయారు చేయుట :

a) నైట్రోకరణము :

బెంజీన్‌ను గాఢ HNO_3 మరియు గాఢ H_2SO_4 తో 50-60°c వద్ద నైట్రోకరణము చేసిన నైట్రోబెంజీన్ వచ్చును.



సంవిధానము :

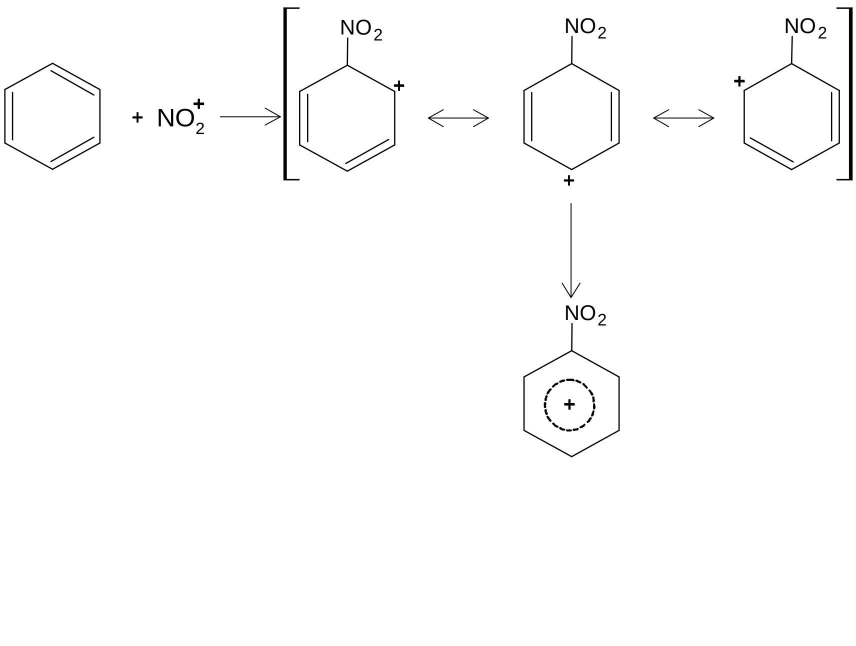
ఇది ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్య

1. ఎలక్ట్రోఫైలు ఏర్పడుట :

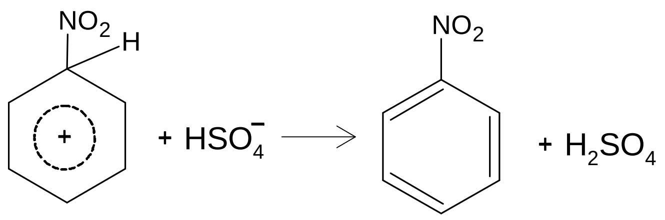
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

ఇచట NO_2^+ ఎలక్ట్రోఫైలు.

2. కార్బోకేటయాను ఏర్పడుట :

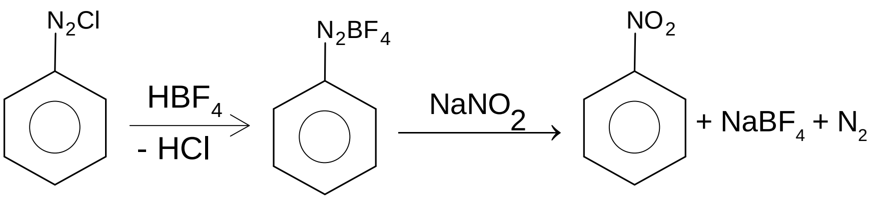


3. ప్రోటాను విలోపనము :



b) డై ఎజోనియం లవణముల నుండి :

బెంజీన్ డైఎజోనియం లవణము ఫ్లోరొబోరేట్ మరియు $NaNO_2$ తో చర్య నొంది నైట్రొబెంజీన్ నిచ్చును.



2.1.10.1 భౌతికధర్మములు :

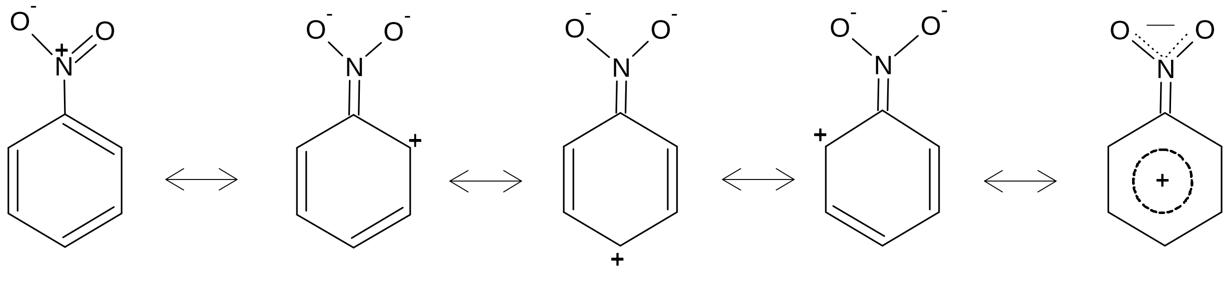
i) నైట్రొబెంజీన్ లేత పసుపు రంగు ద్రావణము

ii) ఇది నీటిలో కరుగదు.

iii) ఇది ధృవ సమ్మేళనము. ద్విధృవ భామకము విలువ ఎక్కువ.

2.1.10.2 రసాయన చర్యాశీలత :

నైట్రొబెంజీన్ రెజొనెన్స్ వలన రసాయన జడత్వమును ప్రదర్శించును.



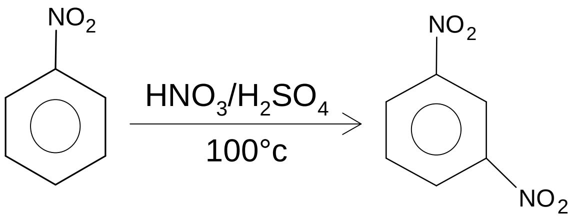
నైట్రొబెంజీన్ రెజొనెన్స్ నిర్మాణములు

నైట్రో బెంజీనన్ నందలి రెజొనెన్స్ వలన బెంజీన్ కార్బనుకు, నైట్రో సమూహము నైట్రోజన్‌కు మధ్య పాక్షిక ద్విబంధ స్వభావము ఏర్పడును. $-NO_2$ సమూహము బెంజీన్ వలయముతో బలముగా బంధించ బడి ఇతర సమూహములచే ప్రతిక్షేపణ చెందదు. కనుక $-NO_2$ రసాయనిక జడత్వమును చూపును.

2.1.10.3 నైట్రొబెంజీన్ ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో స్థాన నిర్దేశకత :

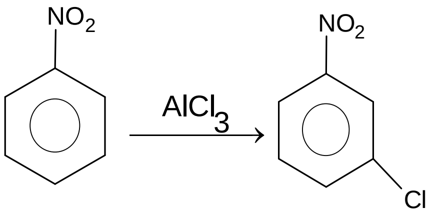
నైట్రొసమూహము ఎలక్ట్రానులను ఆకర్షించు సమూహము. -E, -M , -I ప్రభావముల వలన ఇది ఆర్థో మరియు పార స్థానములను నిత్తేజము చేయును. కనుక దాడిచేయు ఎలక్ట్రొఫైలు మెటా స్థానము లోనికి ప్రవేశించును.

ఉదా : నైట్రొబెంజీన్‌ను మరల నైట్రొకరణము చేసిన మెటాడై నైట్రొబెంజీన్ వచ్చును.



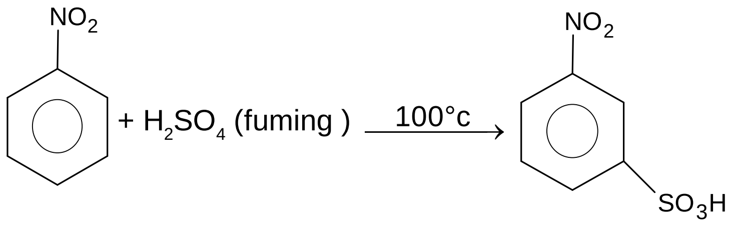
m - డైనైట్రొబెంజీన్

నైట్రొబెంజీన్‌ను హేలోజనీకరణము చేసిన m - క్లోరొనైట్రొబెంజీన్ వచ్చును.



m - క్లోరొ నైట్రొబెంజీన్

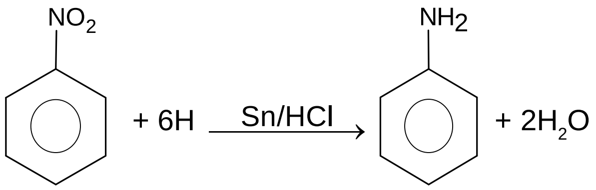
నైట్రొబెంజీన్‌ను సల్ఫోనీకరణము చేసిన m - నైట్రొబెంజీన్ సల్ఫొనిక్ ఆమ్లమువచ్చును.



2.1.10.4. వేర్వేరు యానకములలో నైట్రొబెంజీన్ క్షయకరణము :

a) ఆమ్లయానకములో క్షయకరణము :

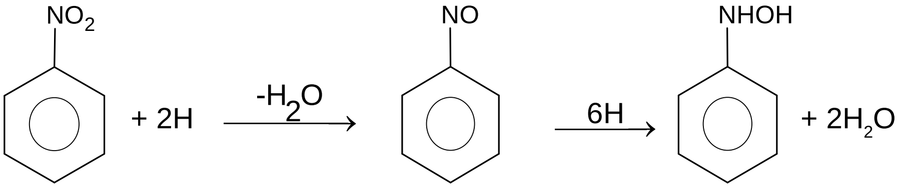
నైట్రొబెంజీన్ లోహము మరియు ఆమ్లము Sn +HCl, Zn + HCl, $SnCl_2$ + HCl తో క్షయకరణము చెంది ఎనిలీన్ నిచ్చును.



ఎనిలీన్

b) తటస్థయానకములో క్షయకరణము :

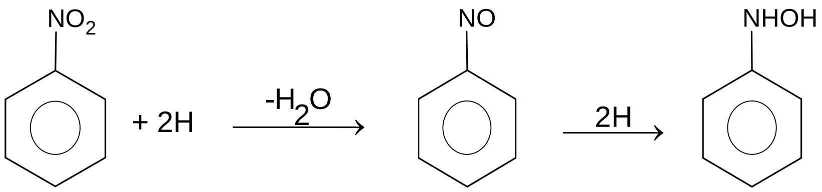
నైట్రొబెంజీన్ Zn పొడి $+NH_4Cl$ తో క్షయకరణము చెంది ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్ నిచ్చును.



నైట్రొసొబెంజీన్ వేరు చేయలేదు — ఫీనైల్హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్

c) క్షారయానకములో క్షయకరణము :

నైట్రొబెంజీన్ Zn పొడి +NaOH తో క్షయకరణము చెంది నైట్రొసొబెంజీన్ మరియు ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్ నిచ్చును.



నైట్రొసొబెంజీన్ మరియు ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ఎమీన్ మధ్య చర్య జరిగి ఎజాక్సి బెంజీన్, ఎజొబెంజీన్, హైడ్రజొబెంజీన్ వచ్చును.

C_6H_5NO (నైట్రొసొబెంజీన్) + C_6H_5NHOH (ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్) $\xrightarrow{-H_2O}$ $C_6H_5NO \| C_6H_5N$ (ఎజాక్సిబెంజీన్) $\xrightarrow[-H_2O]{2H}$ $C_6H_5N \| C_6H_5N$ (ఎజొబెంజీన్) $\xrightarrow{2H}$ (↓)

C_6H_5NH
|
C_6H_5NH

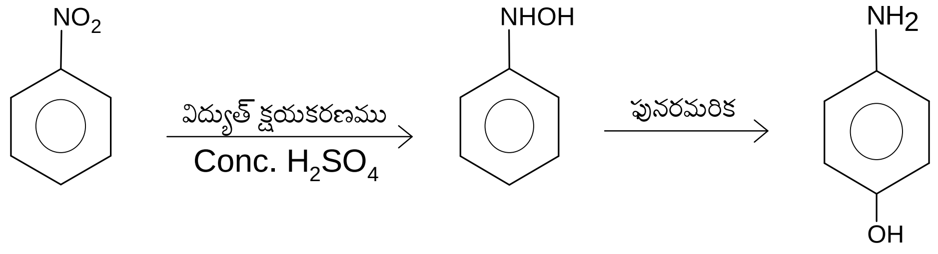
హైడ్రజొబెంజీన్

d) విద్యుత్ క్షయకరణము :

నైట్రొబెంజీన్ వేర్వేరు యానకములలో విద్యుత్ క్షయకరణము చెంది విభిన్న సమ్మేళనముల నిచ్చును.

i) బలహీన మైన ఆమ్లయానకములో విద్యుత్ క్షయకరణము వలన ఎనిలీన్ వచ్చును.

ii) బలమైన ఆమ్ల సమక్షములో విద్యుత్ క్షయకరణము వలన ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్ మరియు P- ఎమినొఫీనాల్ వచ్చును.



ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్ P-ఎమినొఫీనాల్

iii) క్షారయానకములో విద్యుత్ క్షయకరణము వలన నైట్రొసొబెంజీన్, ఫీనైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్, ఎజొబెంజీన్, ఎజాక్సిబెంజీన్, హైడ్రజొబెంజీన్ వచ్చును.

2.1.11. నమూనాప్రశ్నలు :

1. క్రింది యానకములలో నైట్రొబెంజిన్ క్షయకరణము వివరింపుము
   a) ఆమ్లయానకము b) క్షారయానకము c) తటస్థయానకము.
2. నైట్రొఆల్కేనుల టాటొమెరిజంను విశదీకరించుము.
3. నైట్రొఆల్కేనుల తయారుచేయు పద్దతులను, ధర్మములను వ్రాయుము.
4. ప్రైమరి, సెకండరి, టెర్షియరి నైట్రొఆల్కేనుల భేదమును తెలుపుము.
5. నైట్రొ బెంజీన్‌ను వివిధ పరిస్థితులలో క్షయకరణము చేసిన ఏర్పడు ఉత్పన్నములను వివరించుము.
6. p- నైట్రొఆల్కేను పై నైట్రస్ ఆమ్లము చర్యను వివరింపుము.
7. నైట్రొబెంజీన్‌ను విద్యుత్ క్షయకరణము జరిపిన వచ్చు ఉత్పన్నములను వివరించుము.
8. నైట్రొహైడ్రొకార్బనుల నిర్మాణమును విశదీకరించుము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జె.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 2

ఎమీన్‌లు

2.2.1. ఎమీన్‌లు (ఆలిఫాటిక్ మరియు ఆరొమాటిక్) :

నామకరణము, 1°,2°,3° ఎమీన్‌లు మరియు క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణములు. తయారుచేయు పద్ధతులు -

1. ఆల్కైల్ హేలైడుల అమ్మోనాలిసిస్ 2. గాబ్రియేల్ సంశ్లేషణము 3. హాఫ్‌మన్ బ్రోమైడ్ చర్య (సంవిధానము) 4. ఎమైడ్‌ల క్షయకరణము. 5. ష్మిత్ చర్య.

భౌతిక ధర్మములు - క్షారస్వభావము, అమ్మోనియాక్షార స్వభావముతో పోలిక, మిథైల్ ఎమీన్, డైమిథైల్ ఎమీన్, ట్రైమిథైల్ ఎమీన్ మరియు ఎనిలీన్. జల మరియు జలే తరయానకములలో ఎనిలీన్, N- మిథైల్ ఎనిలీన్, N,N-- డైమిథైల్ ఎనిలీన్ క్షారస్వభావముల పోలిక. త్రిమితీయ ప్రభావము మరియు ప్రతిక్షేపముల ప్రభావం. ప్రావస్థ మార్పిడి ఉత్ప్రేరణము.

రసాయన ధర్మములు a) ఆల్కైలేషన్ b) ఎసైలేషన్ c) కార్బైల్ ఎమీన్ చర్య d) హిన్స్‌బర్గ్ విభజన e) నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య (1°,2°,3° ఎమీన్‌లు ఆలిఫాటిక్ మరియు ఆరొమాటిక్) ఆరొమాటిక్ ఎమీన్‌లలో ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ - బ్రోమికరణము, నైట్రొకరణము. ఎరైల్ మరియు 3° ఎమీన్‌ల ఆక్సీకరణము, డైఎజొటైజేషన్.

2.2.2. నామకరణము :

ఎమీన్‌లు అమ్మోనియా యొక్క ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ ఉత్పన్నములు.

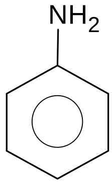
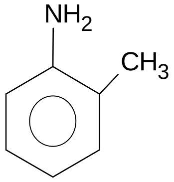
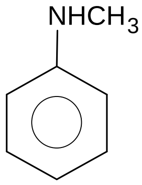
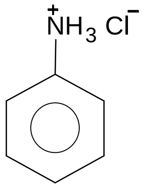
a) IUPAC ప్రకారము ప్రైమరి ఎమీన్‌లను వాటి ఆల్కేనుల ఎమినొ ఉత్పన్నములుగా పిలిచెదరు. సెకండరి లేదా టెర్షియరి ఎమీన్‌లను ఎమీన్‌ల N- ఆల్కైల్ ఉత్పన్నములుగా పిలిచెదరు.

b) సరళ ఆరొమాటిక్ ఎమీన్‌ను ఎనిలిన్ అనిపిలిచెదరు. దీని మిథైల్ ఉత్పన్నములను టొల్యుడిన్‌లుగా పిలిచెదరు.

   N- ప్రతిక్షేపిత ఆరొమాటిక్ ఎమీన్‌లను ఎనిలిన్ లేదా టొల్యుడిన్ ఉత్పన్నములుగా పిలిచెదరు.

c) డైఎరైల్ లేదా ట్రైఎరైల్ ఎమీన్‌లను ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్‌ల వలె పిలిచెదరు.

d) ఎమీన్ లవణమును ఎమీన్ బదులు అమ్మోనియం పదము ఉపయోగించి యానయానుగా పిలిచెదరు. ఆరొమాటిక్ ఎమీన్ లవణమును ఎమీన్ బదులు ఎనిలియం పదమునుపయోగించి యానయానుగా పిలిచెదరు.

వ.సంఖ్య	ఎమీన్	ఫార్ముల	IUPAC నామము
1.	P- ఎమీన్	CH_3NH_2	మీథన్ ఎమీన్
2.	S- ఎమీన్	$CH_3\,NH\,CH_3$	N- మీథైల్ మీథన్ ఎమీన్
3.	T- ఎమీన్	CH_3—N(CH_3)—CH_3	N,N-డైమీథైల్ మీథన్ ఎమీన్
4.	ఆరొమాటిక్ ఎమీన్		ఎనిలిన్
5.	ఆరొమాటిక్ ఎమీన్ మీథైల్ ఉత్పన్నము		N,N- ఆర్థోటొల్యుడిన్
6.	ఆరొమాటిక్ ఎమీన్ N- ఉత్పన్నము		N-మీథైల్ ఎనిలీన్
7.	డైఎరైల్ ఎమీన్	$C_6H_5\,NH\,C_6H_5$	డైఫీనైల్ ఎమీన్
8.	ట్రై ఎరైల్ ఎమీన్	C_6H_5—N(C_6H_5)—C_6H_5	ట్రైఫీనైల్ ఎమీన్
9.	ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్ లవణము	$CH_3\overset{+}{N}H_3Cl^-$	N-మీథైల్ అమ్మోనియం క్లోరైడు
10.	ఆరొమాటిక్ ఎమీన్ లవణము		ఎనీలియం క్లోరైడు

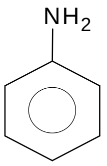
2.2.3. వర్గీకరణము :

ఎమీన్‌లను ప్రైమరి, సెంకడరి, టెర్షియరి ఎమీన్‌లుగా వర్గీకరించిరి.

P- ఎమీన్‌లు : (1°-)

నైట్రొజను పరమాణువు మీద ఒకే ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహాముగల ఎమీన్‌లను ప్రైమరి ఎమీన్‌లు అందురు. దీనిని RNH_2 తో తెలిపెదరు.

ఉదా : CH_3NH_2 $CH_3CH_2NH_2$



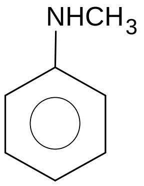
మీథెన్ఎమీన్ ఈథెన్ ఎమీన్ ఎనిలిల్

S- ఎమీన్‌లు : (2°-)

నైట్రొజన్ పరమాణువు మీద రెండు ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహములు గల ఎమీన్‌లను సెకెండరి ఎమీన్‌లు అందురు. దీనిని R_2NH తో తెలిపెదరు.

Ex : $CH_3—NH—CH_3$

N - మీథైల్ మీథెన్ ఎమీన్

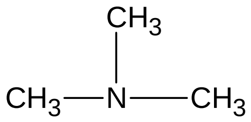


N - మీథైల్ ఎనిలిన్

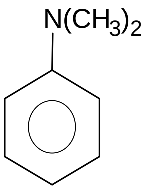
T - ఎమీన్‌లు : (3°-)

నైట్రొజన్ పరమాణువు మీద మూడు ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహములు గల ఎమీన్‌లను టెర్షియరి ఎమీన్ లందురు. దీనిని R_3N తో సూచించెదరు.

Ex :



N, N - డైమీథైల్ మీథెన్ ఎమీన్

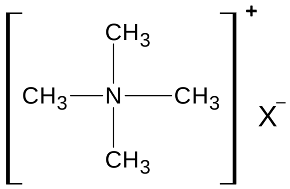


N, N - డైమీథైల్ ఎనిలిన్

క్వటర్నరి లవణములు :

నైట్రొజన్ పరమాణువు మీద నాలుగు ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహములున్న ఎమీన్‌లను క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణము లందురు. దీనిని $R_4\overset{+}{N}\,\overset{-}{X}$ తో సూచించెదరు.

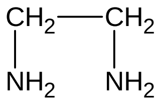
Ex :



టెట్రా మీథైల్ అమ్మోనియం లవణము

డై ఎమీన్‌లు : డై ఎమీన్‌లు రెండు $-NH_2$ సమూహములు కలిగియుండును.

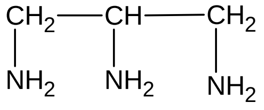
ఉదా :



ఇథిలీన్ డై ఎమీన్

ట్రై ఎమీన్‌లు : ట్రై ఎమీన్‌లు మూడు $-NH_2$ సమూహములు కలిగియుండును.

ఉదా:



ప్రొపిలీన్ ట్రై ఎమీన్

2.2.4. తయారు చేయుట :

a) అమ్మోనాలిసిస్ : (హాఫ్‌మన్ పద్ధతి)

ఆల్కైల్ హేలైడులు 100°c వద్ద ఆల్కహాలిక్ అమ్మోనియతో చర్య నొంది ఎమీన్‌ల మిశ్రమము నిచ్చును.

$$RX + HNH_2 \rightarrow RNH_2 + HX$$

1° - ఎమీన్

$$RNH_2 + R-X \rightarrow R_2NH + HX$$

2° - ఎమీన్

$$R_2NH + RX \rightarrow R_3N + HX$$

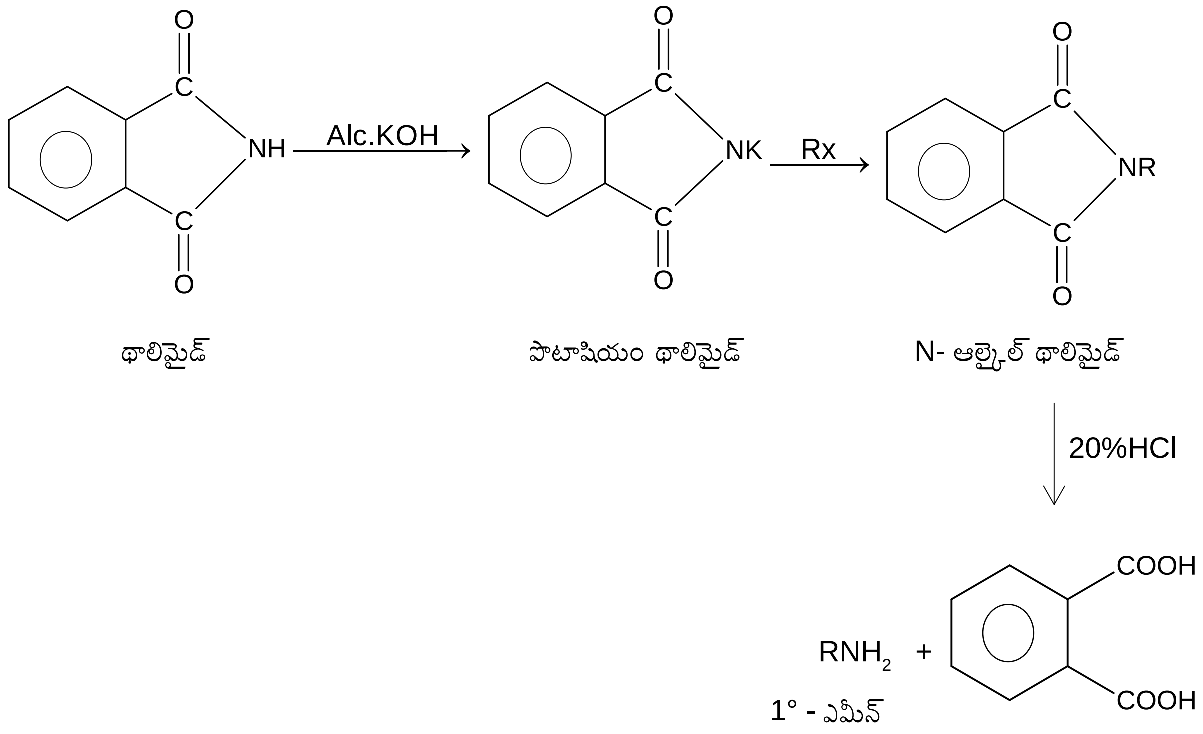
3° - ఎమీన్

$$R_3N + RX \rightarrow R_4\overset{+}{N}\,\overset{-}{X}$$

క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణము

b) గాబ్రియేల్ సంశ్లేషణము :

థాలిమైడ్ ఆల్కహాలిక్ KOH తో చర్య నొంది పొటాషియం థాలిమైడ్ నిచ్చును. ఇది ఆల్కైల్ హేలైడుతో చర్య నొంది N- ఆల్కైల్ థాలిమైడ్ నిచ్చును. దీనిని 20% HCl తో జలవిశ్లేషణము చేసిన P- ఎమీన్ వచ్చును.



c) హాఫ్‌మన్ బ్రోమైడు చర్య :

ఎమైడులు బ్రోమిను మరియు ఆల్కలితో చర్య నొంది ఎమీన్‌ల నిచ్చును. దీనిని హాఫ్‌మన్ నిమ్నీకరణ పునరమరిక అనియు అందురు.

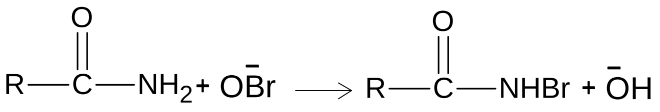
$$RCONH_2 + Br_2 + 4\,KOH \xrightarrow{\Delta} RNH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

సంవిధానము :

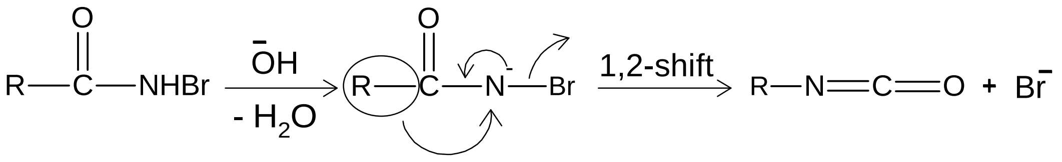
1. హైపోబ్రోమైట్ ఏర్పడుట

$$2NaOH + Br_2 \rightarrow NaBr + NaBrO + H_2O$$

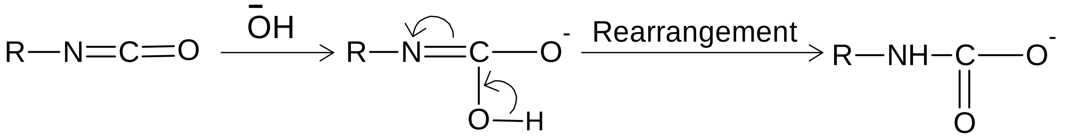
2. N- బ్రోమొఎమైడ్ ఏర్పడుట



3. 1,2 - విస్థాపనము :



4. పునరమరిక :

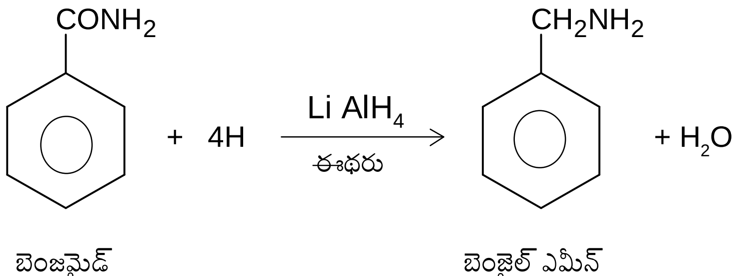


$$\xrightarrow{H_2O} RNHCOOH \longrightarrow RNH_2 + CO_2$$

d) ఎమైడ్ లక్షయకరణము :

ఎమైడ్‌లు ఈథరులో కరిగించిన లిథియం అల్యూమినియం హైడ్రైడుతో క్షయకరణము చెంది ఎమీన్‌ల నిచ్చును.

$$CH_3CONH_2 + 4H \xrightarrow[\text{ఈథరు}]{Li\ AlH_4} CH_3CH_2NH_2 + H_2O$$



బెంజమైడ్ బెంజైల్ ఎమీన్

e) ష్మిత్ చర్య :

కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లములు గాఢ H_2SO_4 సమక్షము లో హైడ్రజోయిక్ ఆమ్లముతో చర్య నొంది P- ఎమీన్‌లనిచ్చును.

$$RCOOH + N_3H \xrightarrow{Conc.H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

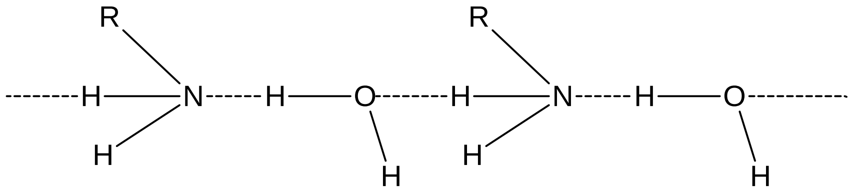
2.2.5. భౌతిక ధర్మములు :

1. స్థితి :

గది ఉష్ణోగ్రత వద్ద వాయువులుగా భాష్పశీలి ద్రవములుగా, రంగులేని ఘనపద్ధాములుగా నుండును.

2. ద్రావణీయత :

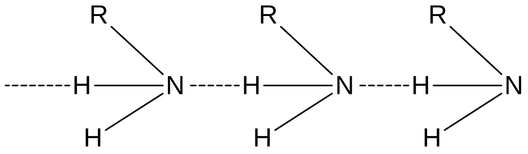
ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్‌లు హైడ్రోజన్ బంధములేర్పరుచు కొనుట వలన నీటిలో కరుగును.



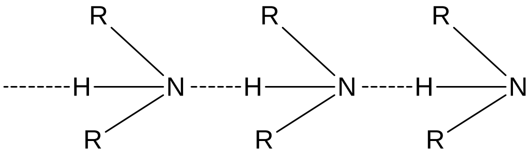
ఆరోమాటి ఎమీన్‌లు హైడ్రోజన్ బంధము లేర్పరచుకొనవు. కనుక నీటిలో కరుగవు.

3. మరుగు స్థానములు :

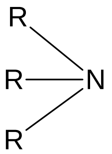
ప్రైమరి, సెకండరి ఎమీన్‌లు అణ్వాంతర హైడ్రోజన్ బంధము లేర్పరచు కొనును. టెర్షియరి ఎమీన్‌లు హైడ్రోజన్ బంధము లేర్పరచు కొనవు. కనుక ప్రైమరి, సెకండరి ఎమీన్‌ల మరుగు ఉష్ణోగ్రతలు టెర్షియరి ఎమీన్‌ల మరుగు ఉష్ణోగ్రతల కన్న ఎక్కువ.



1°- ఎమీన్‌లలో హైడ్రోజన్ బంధము



2°- ఎమీన్‌లలో హైడ్రోజన్ బంధము



3°- ఎమీన్‌లలో హైడ్రోజన్ బంధము లేదు

ఆక్సిజన్ ఋణవిద్యుదాత్మకత నైట్రోజన్ కన్న ఎక్కువ. కనుక ఆల్కహాలులలోని హైడ్రోజన్ బంధము ఎమీన్‌ల లోని హైడ్రోజన్ బంధము కన్న బలమైనది. కనుక ఆల్కహాలుల మరుగు ఉష్ణోగ్రతలు ఎమీన్‌ల కన్న ఎక్కువ.

4) క్షారస్వభావము :

i) అమ్మోనియా, మిథైల్ ఎమీన్, డైమిథైల్ ఎమీన్, ట్రై మిథైల్ ఎమీన్, ఎనిలీన్ క్షారస్వభావముల పోలిక :

a) ఎమీన్‌లు విలక్షణ ఆర్గానిక్ క్షారములు. దీనికి కారణము నైట్రోజన్ పరమాణువు పైగల ఒంటరి ఎలక్ట్రాను జంట. అమ్మోనియా వలె ఎమీన్‌లు కూడ జలద్రావణములో $\bar{O}H$ అయానులనిచ్చును.

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons R\overset{+}{N}H_3 + \bar{O}H$$

1° - ఎమీన్

b) **ప్రతిక్షేప ప్రభావము :** ఆల్కైల్ సమూహములు ఎలక్ట్రానులను విడుదల చేయును. కనుక + I ప్రభావము వలన ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్‌ల క్షార స్వభావము అమ్మోనియా కన్న ఎక్కువ.

$$R \rightarrow NH_2 > NH_3$$

c) **త్రిమితీయ ప్రభావము :** త్రిమితీయ ప్రభావము వలన T - ఎమీన్‌ల క్షార స్వభావము P-, S- ఎమీల కన్న తక్కువగానున్నది.

S - ఎమీన్‌లు > P- ఎమీన్‌లు > T-ఎమీన్‌లు

d) బెంజీన్ వలయమునకు ఎలక్ట్రానులను ఆకర్షించు స్వభావము కలదు. కనుక ఆరొమాటిక్ ఎమీన్‌ల క్షార స్వభావము ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్‌లు మరియు అమ్మోనియా కన్న తక్కువ.

$$R \rightarrow NH_2 > NH_3 > Ar \leftarrow NH_2$$

కనుక ఎమీన్‌ల క్షార స్వభావము క్రింది క్రమములో నుండును.

S- ఎమీన్‌లు > P- ఎమీన్‌లు > T- ఎమీన్‌లు > NH_3 > Ar- ఎమీన్‌లు

ii) ఎనిలీల్, N- మిథైల్ ఎనిలీన్, N, N- డైమిథైల్ ఎనిలీల్ క్షార స్వభావము :

ఆల్కైల్ సమూహములు ఎలక్ట్రానులను విడుదల చేయును. కనుక క్షారస్వభావము పెరుగును.

జలేతర యానకములో : జలేతర యానకములో క్షార స్వభావము క్రింది క్రమములోనుండును.

N, N - డైఆల్కైల్ ఎనిలీన్ > N - ఆల్కైల్ ఎనిలీన్ > ఎనిలీన్

జలద్రావణములో : జలద్రావణములో N, N- డై ఆల్కైల్ ఎనిలీన్ నందలి నైట్రొజన్ పరమాణువు పై H లేనందువలన నీటి అణువులతో హైడ్రొజన్ బంధము లేర్పడవు. కనుక దీనిక్షార స్వభావము తక్కువ.

N- ఆల్కైల్ ఎనిలీన్ > ఎనిలీన్ > N, N - డైఆల్కైల్ ఎనిలీన్

2.2.6. ప్రావస్థ మార్పిడి ఉత్ప్రేరకములుగా ఎమీన్ లవణములు :

ప్రావస్థ మార్పిడి ఉత్ప్రేరణములో వాడిన ఉత్ప్రేరకము న్యూక్లియోఫైలును జలవ్యవస్థ నుండి సేంద్రియ వ్యవస్థలోనికి మార్పిడి చేయును. ఎమీన్ లవణములను ప్రావస్థ మార్పిడి ఉత్ప్రేరకములుగా ఉపయోగించెదరు.

ఉదా :

1- క్లోరొ ఆక్టేన్ మరియు NaCN రెండు ప్రావస్థల మిశ్రమము ఎంత కాలము వేడి చేసినను చర్య జరగదు. కాని కొంచెము క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణమును కలిపిన 2 గంటలలో చర్య జరుగును.

విశదీకరణ :

న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో క్రియాజనకములు కలవవు. క్రియాజనకము సేంద్రియ ద్రావణిలో కరుగును కాని నీటిలో కరుగదు. న్యూక్లియోఫైలు నీటిలో కరుగును కాని సేంద్రియ ద్రావణిలో కరుగదు. కనుక చర్య జరుగదు. క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణమును వ్యవస్థ మార్పిడి ఉత్ప్రేరకముగా ఉపయోగించిన, అది న్యూక్లియో ఫైలును సేంద్రియ వ్యవస్థలోనికి మార్పిడి చేయును. చర్య జరుగును.

సంవిధానము :

సేంద్రియ వ్యవస్థ $Q^+CN^- + RCl \xrightarrow{\text{వేగ నిర్ణయ దశ}} RCN + Q^+Cl^-$

మధ్యవ్యవస్థ ——— ⇅ II ——————————— ⇅ III ————

జలవ్యవస్థ $Q^+\overset{-}{C}N + \overset{+}{Na}Cl^- \xrightarrow{I} \overset{+}{Na}\overset{-}{C}N + Q^+Cl^-$

ఇచట $Q^+ = R_4\overset{+}{N}$, క్వటర్నరి అమ్మోనియం అయాను.

సమతా స్థితి I పూర్తిగా జలవ్యవస్థ. ఇచట $Q^+\overset{-}{C}N$ ఏర్పడును. సమతాస్థితి II, వద్ద Q^+ అయానులు మధ్య వ్యవస్థను దాటి ($C\bar{N}$) అయానులను తీసుకొని పోవును. ఇవి RCl తో చర్యనొంది RCN మరియు Cl^- నిచ్చును. సమతాస్థితి III వద్ద Cl^- అయానులు మరల జలవ్యవస్థలోనికి ప్రవేశించును.

2.2.7. రసాయన ధర్మములు :

a) ఆల్కైలేషన్ :

P- ఎమీన్‌లు ఆల్కైల్ హేలైడులతో చర్య నొంది P–, S– , T– ఎమీన్‌లు మరియు క్వటర్నరి లవణములు నిచ్చును.

$$RNH_2 + RBr \rightarrow R_2NH + HBr$$

1°- ఎమీన్ 2° - ఎమీన్

$$R_2NH + HBr \rightarrow R_3N + HBr$$

3° - ఎమీన్

$$R_3N + HBr \rightarrow R_4\overset{+}{N}\,Br^-$$

క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణము

b) ఎసైలేషన్ :

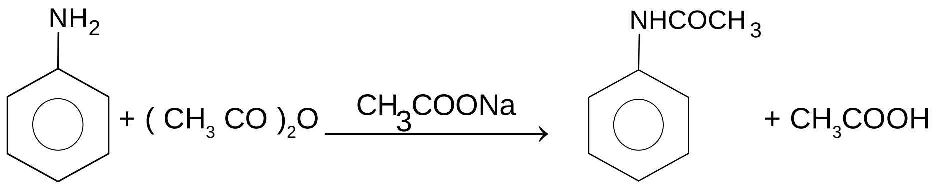
P- ఎమీన్‌లు, S- ఎమీన్‌లు యాసిడ్ క్లోరైడులు లేదా యాసిడ్ ఎన్‌హైడ్రైడులతో చర్యనొంది N - ప్రతి క్షేపక ఎమైడ్‌ల నిచ్చును. T - ఎమీన్‌లు చర్య నొందవు.

$$RNH_2 + R^I\,COCl \rightarrow RNHCOR^I + HCl$$

$$R_2NH + R^I\,COCl \rightarrow R_2NCOR^I + HCl$$

$$R_3NH + R^I\,COCl \rightarrow \text{చర్యలేదు}$$

ఆరొమాటిక్ ఎమీన్‌లు ఎనిలైడ్‌ల నిచ్చును.



ఎసిటానిలైడ్

c) ఎసైలేషన్ :

P- ఎమీన్‌లు క్లోరొఫామ్ మరియు ఆల్కహాలిక్ KOH తో చర్యనొంది భరింపశక్యముగాని వాసనగల ఐసొసయనైడ్‌లు లేదా కార్బైల్ ఎమీన్‌లనిచ్చును.

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\Delta} RNC + 3KCl + 3H_2O$$

కార్బైల్ ఎమీన్

d) హిన్స్ బర్గ్ పద్దతి :

ఎమీన్‌ల మిశ్రమము నుండి క్వటర్నరి అమ్మోనియం లవణములను స్వేదనము ద్వార వేరు చేయుదురు. మిగతా మిశ్రమమును బెంజీన్ సల్ఫొనిల్ క్లోరైడుతో చర్య జరిపిన, P-,S- ఎమీన్‌లు ఉత్పన్నములనిచ్చును. T- ఎమీన్‌లకు చర్యలేదు.

$$R–NH_2 + C_6H_5SO_2Cl \rightarrow RNHSO_2C_6H_5 + HCl$$

P - ఎమీన్ P - ఎమీన్ ఉత్పన్నము

$$R_2NH + C_6H_5SO_2Cl \rightarrow R_2NSO_2C_6H_5 + HCl$$

S - ఎమీన్ S - ఎమీన్ ఉత్పన్నము

$$R_3N + C_6H_5SO_2Cl \rightarrow \text{చర్యలేదు}$$

ఏర్పడిన మిశ్రమమును KOH తో చర్య జరిపిన P- ఎమీన్ ఉత్పన్నము కరుగును. దీనిని ఈథరుతో నిష్కరించిన ఈథరులోనికి S - ఎమీన్ ఉత్పన్నము, T- ఎమీన్ వచ్చును. T- ఎమీన్‌ను స్వేదనముద్వార వేరు చేయుదురు.

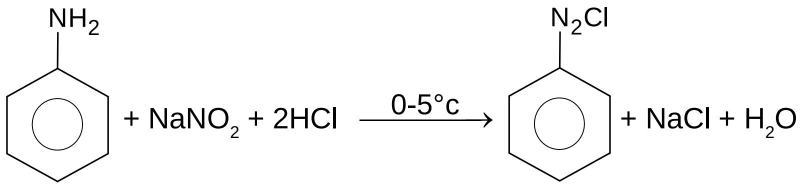
P- , S- ఎమీన్ ఉత్పన్నములను HCl తో చర్య జరిపిన ఎమీన్‌లు ఏర్పడును.

e) నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య :

i) **P - ఎమీన్‌లు** : ఆలిఫాటిక్ P - ఎమీన్‌లు ఆల్కహాలుల నిచ్చును.

$$RNH_2 + HONO_2 \rightarrow ROH + N_2 + H_2O$$

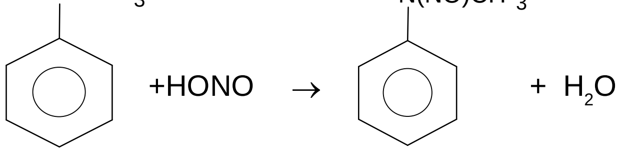
ఆరొమాటిక్ P - ఎమీన్‌లు డైఎజోనియం లవణముల నిచ్చును.



ii) **ఆలిఫాటిక్ మరియు ఆరొమాటిక్ S- ఎమీన్‌లు** .

ఆలిఫాటిక్ మరియు ఆరొమాటిక్ S -ఎమీన్‌లు నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య నొంది N - నైట్రసో ఎమీన్‌ల నిచ్చును.

$$R_2NH + HONO \rightarrow R_2N.NO + H_2O$$

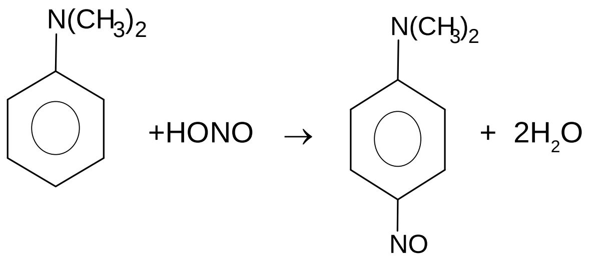


iii) T - ఎమీన్‌లు :

ఆలిఫాటిక్ T - ఎమీన్‌లు N - నైట్రొసోఎమీన్ మరియు ఆల్కహాలు నిచ్చును.

$$R_3N + HONO \rightarrow R_2N.NO + ROH$$

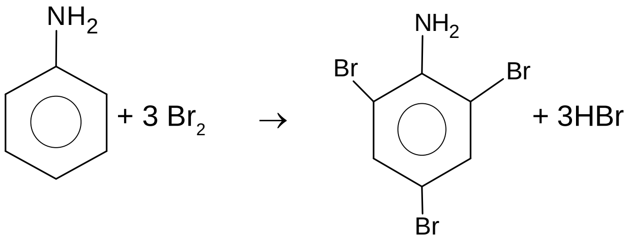
ఆరొమాటిక్ T - ఎమీన్‌లు ఆకుపచ్చని P - నైటొసో ఎమీన్‌ల నిచ్చును.



2.2.8. ఆరొమాటిక్ ఎమీన్‌లలో ఎలక్ట్రొఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ :

a) బ్రోమికరణము :

– NH_2 ఉత్తేజపరచు సమూహము. ఎనిలీను బ్రోమిను జలముతో చర్య నొంది 2,4,6 - ట్రైబ్రోమొ ఎనిలీన్ తెల్లని అవక్షేపముగా నిచ్చును.

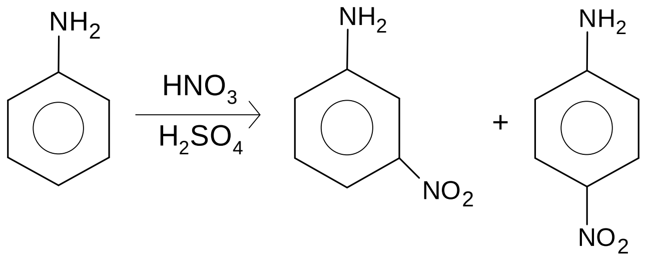


2,4,6- ట్రైబ్రోమొ ఎనిలీన్

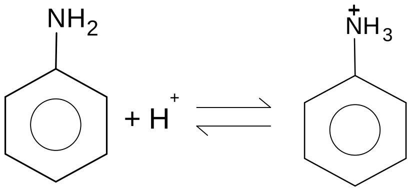
బ్రోమికరణములో బ్రోమోనియం అయాను (Br^+) ఎలక్ట్రొఫైలుగా పనిచేయును.

b) నైట్రోకరణము :

ఎనలీన్ గాఢ HNO_3 మరియు H_2SO_4 తో నైటో కరణము చెంది మెటా - మరియు పారా నైట్రొ ఎనిలీన్‌లను సమానముగా నిచ్చును.



$-NH_2$ సమూహము ఆర్థో మరియు పారాస్థాన నిర్దేశకత కలిగియుండును. కాని మెటానైట్రొ ఎనిలీను ఏర్పడుచున్నది. ఎందు కనగా ఆమ్ల సమక్షములో ఎనిలియం అయారు ($-\overset{+}{N}H_3$). ఏర్పడి అది బెంజీన్ వలయముపై – I ప్రభావమును చూపుట. ఇందువలన దాడిచేయు ఎలక్ట్రొఫైలు మెటాస్థానములోనికి నిర్దేశించబడును.



ఎనీలియంఅయాను

నైట్రోకరణములో $\overset{+}{NO_2}$ ఎలక్ట్రొఫైలుగా పనిచేయును.

2.2.9. ఆక్సీకరణము :

హైడ్రొజన్ పెరాక్సైడు, కారోస్ ఆమ్లము ఆక్సీకరణలుగా పనిచేయును.

i) P - ఎమీన్‌లు ఆక్సీకరణము చెంది నైట్రొ ఆల్కేనుల నిచ్చును.

$$R-NH_2 \xrightarrow{(o)} RNHOH \xrightarrow{(o)} RNO \xrightarrow{(o)} RNO_2$$

ii) S - ఎమీన్‌లు ఆక్సీకరణము చెంది డైఆల్కైల్ హైడ్రాక్సిల్ ఎమీన్‌ల నిచ్చును.

$$R_2NH \xrightarrow{(o)} R_2NOH$$

iii) T - ఎమీన్‌లు ఆక్సీకరణము చెంది ఎమీన్ ఆక్సైడుల నిచ్చును.

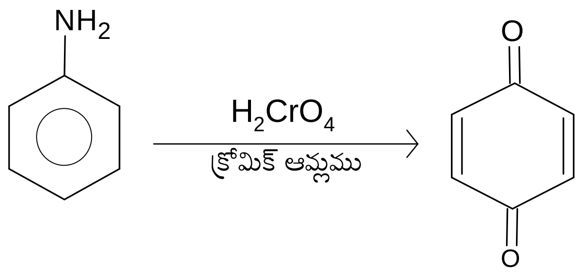
$$R_3N \xrightarrow{(o)} R_3\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$$

3° - ఎమీన్ ఆక్సైడ్

కొన్ని సార్లు ఎమీన్ ఆక్సైడులు వేడిచేసిన వియోగము చెంది ఆల్కీనుల నిచ్చును.

$$(C_2H_5)_3N \xrightarrow{(o)} (C_2H_5)_3\overset{+}{N}-\overset{-}{O} \xrightarrow{\Delta} (C_2H_5)_2NOH + CH_2=CH_2$$

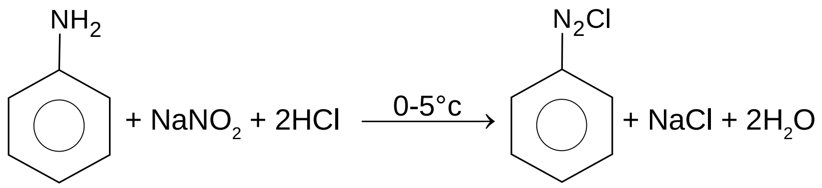
iv) ఆరోమాటిక్ ఎమీన్‌లు ప్రత్యేక మైన రంగుల నేర్పరచును.



P-బెంజొక్వినోన్
(పసుపు)

2.2.10. డై ఎజొకరణము :

ఆరొమాటిక్ P- ఎమీన్‌లు 0-5°c వద్ద నైట్రస్ ఆమ్లము తో చర్యనొంది డై ఎజోనియం లవణముల నిచ్చును. ఈ చర్యను డై ఎజొకరణము అందురు. నైట్రస్ ఆమ్లము అస్థిరమైనది. కనుక సోడియం నైట్రైట్ మరియు చల్లని సజల HCl వాడెదరు..



ఎనిలీన్ బెంజీన్ డైఎజోనియం క్లోరైడ్

2.2.11. నమూనాప్రశ్నలు :

1. ప్రైమరి, సెకండరి, టెర్షియరి ఎమీన్‌లనగానేమి ? వాని నెట్లు గుర్తించెదరు ?
2. ఏమీన్ లక్షార స్వభావమును వివరించుము.
3. ఈ క్రింది వానితో ఎమీన్‌ల చర్యను వ్రాయుము -

   a) HNO_2

   b) RCOCl

   c) $CHCl_3$ + KOH
4. ఆలిఫాటిక్ ఎమీన్‌లను తయారు చేయు సాధారణ పద్ధతులను తెలుపుము. ప్రైమరి, సెకెండరి మరియు టెర్షియరి ఎమీన్‌ల భేదములను వివరింపుము.
5. హాఫ్‌మన్ బ్రోమమైడ్ చర్య సంవిధానమును వ్రాయుము.

6. హిన్స్‌బర్గ్ పద్దతి ద్వార ఎమీన్‌లను ఎట్లు వేరు చేయుదురు ?

7. $(C_2H_5)_2NH$ లేదా $(C_2H_5)_3N$ లలో ఏది ఎక్కువ క్షార స్వభావమును కలిగియుండును. ఎందువలన?

8. ఈథైల్ ఎమీను మరియు డైఈథైల్ ఎమీన్‌ను గుర్తించు రసాయన పరీక్ష తెలుపుము.

9. ఎమీన్‌లు అమ్మోనియా కన్న ఎక్కువ క్షార స్వహావమును కలిగియున్నవి. విశదీకరించుము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 3

డైఎజోనియం లవణములు
సయనైడ్‌లు మరియు ఐసోసయనైడ్‌లు
(నైట్రైల్‌లు మరియు ఐసోనైట్రైల్‌లు)

2.3.1. డైఎజోనియం లవణములు :

తయారు చేయు విధానము, సంవిధానము - a) – OH, – X(Cl), చే ప్రతిక్షేపణ b) సాండ్ మేయరు మరియు గట్టర్‌మన్ చర్య, c) షీమన్ చర్య (–F చేప్రతిక్షేపణ), d) – I, – CN, – NO_2, –H ల చేప్రతిక్షేపణ యుగళీకరణ చర్య i) ఫీనాలుతో ii) ఎనిలీన్‌తో. ఫీనైల్ హైడ్రజీన్‌లుగా క్షయకరణము.

సయనైడులు మరియు ఐసోసయనైడులు :

నామకరణము (ఆలిఫాటిక్ మరియు ఆరొమాటిక్), నిర్మాణము. సయనైడులను తయారు చేయుట i) ఆల్కైల్ హేలైడుల నుండి (ii) ఎమైడుల నుండి (iii) ఆల్డాక్సైముల నుండి.

ఐసోసయనైడులను తయారు చేయుట (i) ఆల్కైల్ హేలైడుల నుండి (ii) ఎమీన్‌ల నుండి

సయనైడులు మరియు ఐసోసయనైడుల ధర్మములు - a) జలవిశ్లేషణము b) గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకముతో సంకలనము c) క్షయకరణము d) ఆక్సీకరణము.

2.3.2. డైఎజోనియం లవణములు :

తయారు చేయుట :

డైఎజొనియం లవణములను ఆరొమాటిక్ p - ఎమీన్‌లను డైఎజోకరణము చేయుట ద్వార తయారు చేసెదరు. ఇందు ఆరొమాటికి ప్రైమరి ఎమీన్‌ను 273 k వద్ద గాఢ HCl నందు కరిగించెదరు. దీనికి సోడియం నైట్రైట్ ద్రావణమును కలిపెదరు. మిశ్రమము స్టార్చి అయోడైడుతో నీలి రంగును ఇచ్చిన సోడియం నైట్రైట్ ద్రావణము కలుపట ఆపెదరు. ఏర్పడిన డైఎజోనియం లవణమును చర్యలలో వాడెదరు.

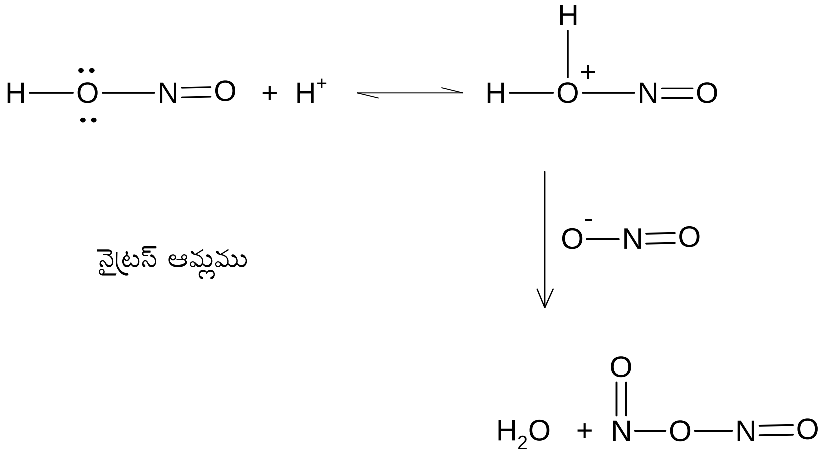
$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5\overset{+}{N}H_3\,C\overset{-}{l}$$

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$$

$$C_6H_5\overset{+}{N}H_3\,C\overset{-}{l} + HONO \rightarrow C_6H_5\,N_2Cl + 2H_2O$$

సంవిధానము :

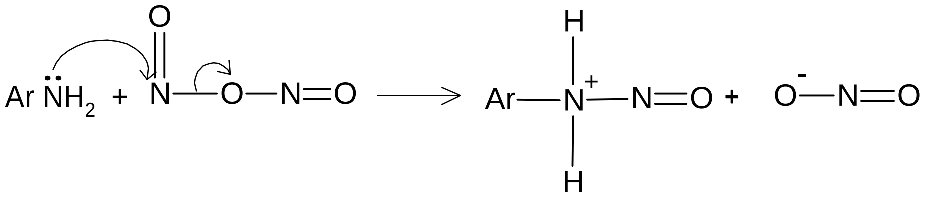
1. నైట్రస్ ఎన్ హైడ్రైడ్ ఏర్పడుట :



నైట్రస్ ఆమ్లము

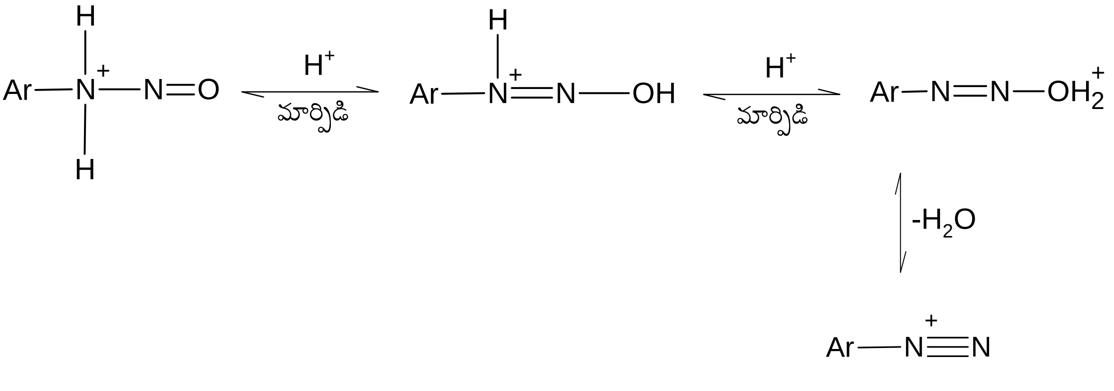
నైట్రస్ ఎన్ హైడ్రైడు

2. N - నైట్రోసో ఉత్పన్నము ఏర్పడుట :



N- నైట్రోసో ఉత్పన్నము

3. ప్రోటాను మార్పిడి :

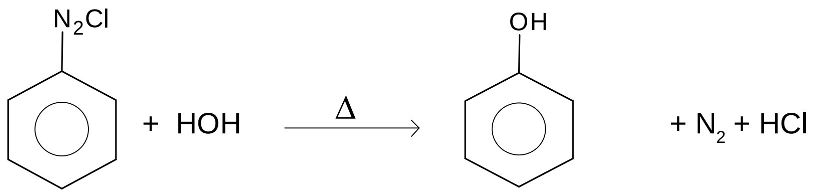


డైఎజోనియం అయాను

2.3.3. సంశ్లేషణ అనువర్తనాలు :

a) –OH చే ప్రతిక్షేపణ :

డైఎజోనియం లవణ ద్రావణమును వేడిచేసిన ఫీనాల్ వచ్చును.

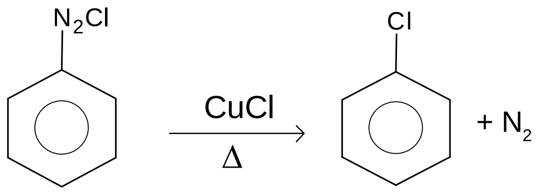


బెంజీన్డై ఎజోనియం క్లోరైడు   ఫీనాల్

b) –x (Cl) చే ప్రతిక్షేపణ :

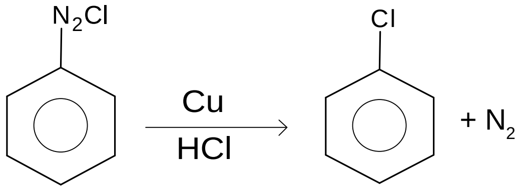
i) సాండ్ మేయర్ చర్య :

డైఎజోనియం లవణ ద్రావణమును CuCl తో వేడి చేసిన క్లోరొబెంజీన్ వచ్చును.



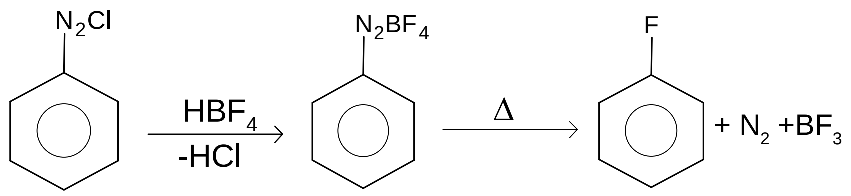
ii) గట్టర్మన్ చర్య :

డైఎజోనియం లవణ ద్రావణమును కాపరు చూర్ణము మరియు HCl తో వేడిచేసిన క్లోరొబెంజీన్ వచ్చును.



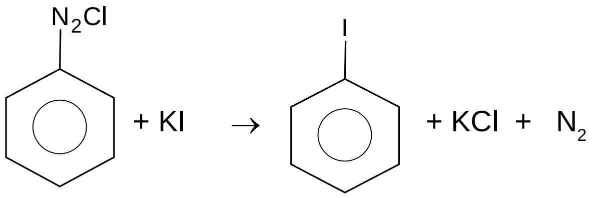
c) – F చే ప్రతిక్షేపణ : (షీమన్ చర్య)

డైఎజోనియం లవణ ద్రావణమును ఫ్లోరొబోరిక్ ఆమ్లముతో వేడి చేసిన ఫ్లోరొబోరేట్ వచ్చును. దీనిని క్షాళనం చేసి, ఆరబెట్టి, వేడి చేసిన ఫ్లోరొ బెంజీన్ వచ్చును.



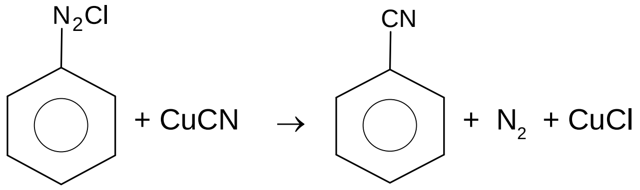
d) – I చే ప్రతిక్షేపణ:

డైజోనియం లవణ ద్రావణమును KI తో వేడి చేసిన అయోడో బెంజీన్ వచ్చును.



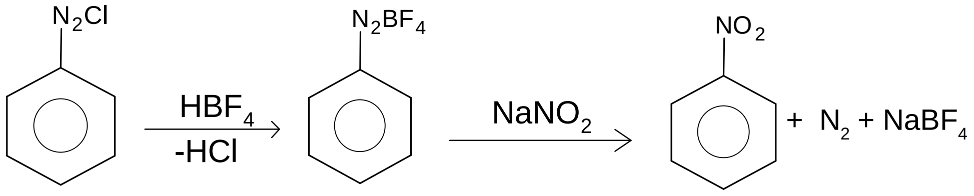
e) – CN చే ప్రతిక్షేపణ : (సాండ్ మేయర్ చర్య)

డైజోనియం లవణ ద్రావణమును క్యూప్రస్ సయనైడ్‌తో వేడిచేసిన సయనో బెంజీన్ వచ్చును.



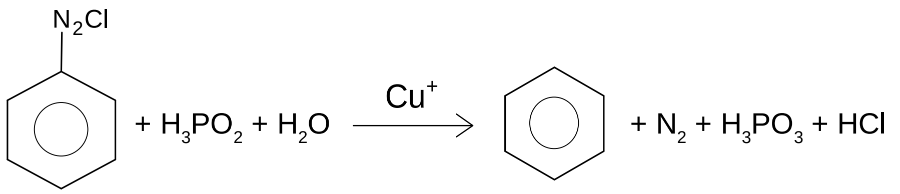
f) – NO_2 చే ప్రతిక్షేపణ :

డైజోనియం లవణ ద్రావణమును ఫ్లోరోబోరిక్ ఆమ్లముతో వేడిచేసిన ఫ్లోరోబోరేట్ వచ్చును. ఇది కాపరు చూర్ణము సమక్షములో సోడియం నైట్రైట్ ద్రావణముతో చర్యనొంది నైట్రోబెంజీన్ నిచ్చును.



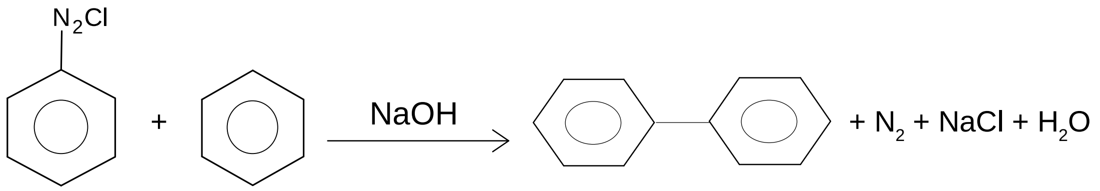
g) – H చే ప్రతిక్షేపణ :

డైఎజోనియం లవణము క్యూప్రస్ క్లోరైడ్ సమక్షములో హైపోఫాస్ఫరస్ ఆమ్లముతో క్షయకరణము చెంది బెంజీన్ నిచ్చును.



h) ఎరైల్ సమూహముచే ప్రతిక్షేపణ : (గాంబర్గ్ చర్య)

డైఎజోనియం లవణము క్షార ద్రావణము బెంజీన్‌తో చర్య నొంది డైఫినైల్ నిచ్చును.

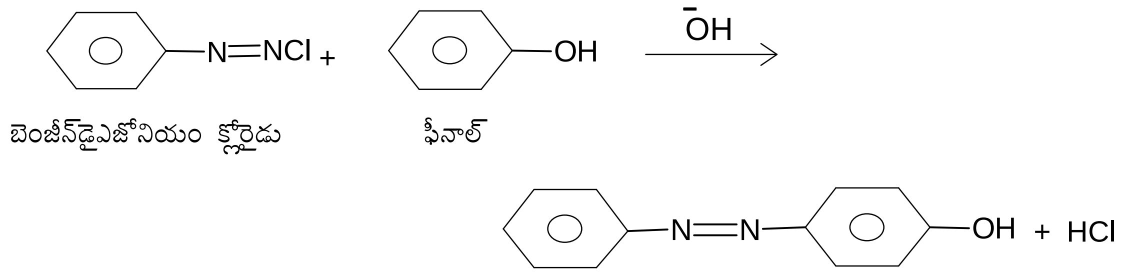


i) యుగళీ కరణ చర్య :

డైఎజోనియం లవణములు బలహీనమైన ఆమ్ల యానకములో ఎరైల్ ఎమీన్‌లతో, బలహీన మైన క్షారయానకములో ఫీనాలుల తో చర్య నొంది రంగు రంగుల ఎజొ సమ్మేళనముల నిచ్చును. ఈ చర్యను యుగళీకరణము అందురు.

i) ఫీనాల్‌లతో యుగళీకరణము :

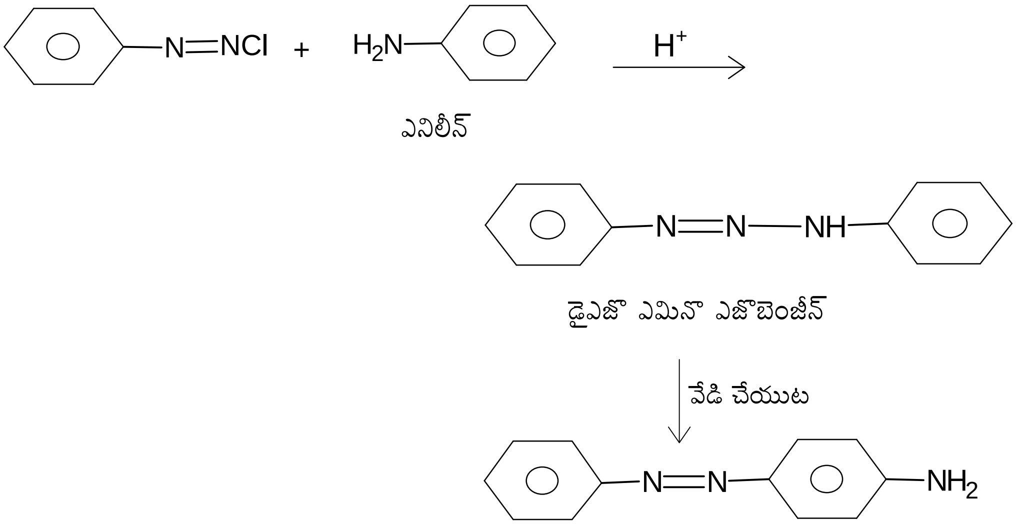
డైఎజోనియం లవణములు బలహీనమైన క్షార సమక్షములో ఫీనాలు హైడ్రాక్సిల్ సమూహమునకు పారాస్థానములో యుగళీకరణము చెందును.



P - హైడ్రాక్సి ఎజొబెంజీన్

ii) ఎనిలీన్‌లతో యుగళీకరణము :

డైఎజోనియం లవణములు బలహీనమైన ఆమ్ల సమక్షములో ఎనిలీన్‌లతో యుగళీకరణము చెంది N - ఎజొ సమ్మేళనముల నిచ్చును. దీనిని వేడి చేసిన C - ఎజొ సమ్మేళనములు వచ్చును.



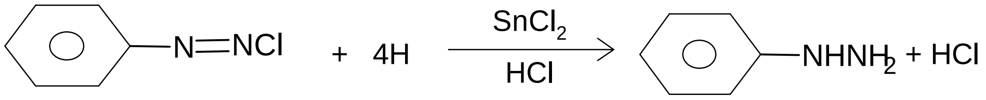
ఎనిలీన్

డైఎజో ఎమినో ఎజోబెంజీన్

P - ఎమినో ఎజోబెంజీన్

j) ఫీనైల్ హైడ్రజీన్‌లుగా క్షయకరణము :

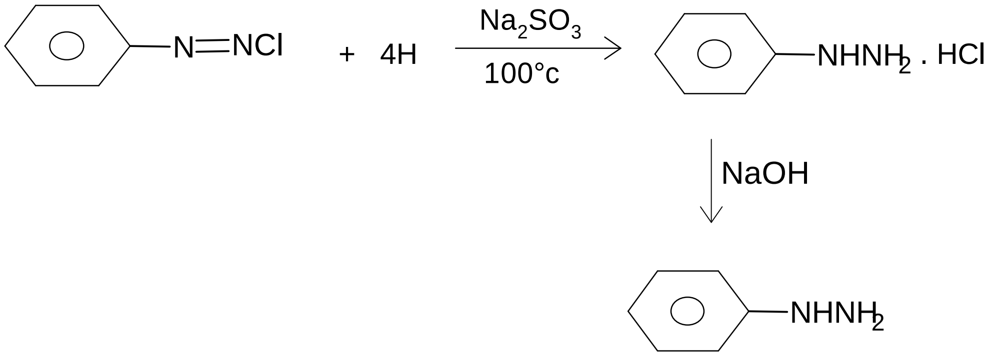
i) డైఎజోనియం లవణమము $SnCl_2$ / HCl తో క్షయకరణము చెంది ఫీనైల్ హైడ్రజీన్ నిచ్చును.



ఫీనైల్ హైడ్రజీన్

ii) డైఎజోనియం లవణము సోడియం సల్ఫైట్ ద్రావణము తో క్షయకరణము చెంది ఫీనైల్ హైడ్రజీన్ నిచ్చును.

$$Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2H$$



ఫీనైల్ హైడ్రజీన్

సయనైడులు మరియు ఐసోసయనైడులు :

2.3.4. నామకరణము :

a) సయనైడులు :

HCN నందలి హైడ్రొజన్ పరమాణువును ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహము చే ప్రతిక్షేపించిన సయనైడ్‌లు వచ్చును. IUPAC ప్రకారము సయనైడ్‌లను ఆల్కేన్ నైట్రైలులుగా పేర్కొనెదరు. హైడ్రొకార్బను నామమునకు పదాంతముగా ' నైట్రైలు ' చేర్చవలెను. – CN సమూహము నందలి కార్బను కూడ హైడ్రొకార్బను నామములో పరిగణించ వలయును.

సమ్మేళనము	సాధారణనామము	IUPAC నామము
HCN	హైడ్రొజన్ సయనైడ్ ఫార్మొనైట్రైల్	మీథేన్ నైట్రైల్
CH_3CN	మీథైల్ సయనైడ్ ఎసిటొనైట్రైల్	ఈథేన్ నైట్రైల్
CH_3CH_2CN	ఈథైల్ సయనైడ్ ప్రొపియొనైట్రైల్	ప్రొపేన్ నైట్రైల్
C_6H_5CN	ఫీనైల్ సయనైడ్ బెంజొనైట్రైల్	బెంజీన్ కార్బొనైట్రైల్

b) ఐసోసయనైడ్‌లు :

ఐసోసయనైడులలో ఆల్కైల్ లేదా ఎరైల్ సమూహము ప్రమేయ సమూహము నందలి నైట్రొజన్‌తో బంధమేర్పరచు కొనును.

IUPAC ప్రకారము ఐసోసయనైడ్‌లను ఆల్కేన్ ఐసొనైట్రైల్ లేదా కార్బైల్ ఎమినొ అల్కేనులుగా పేర్కొనెదరు. – NC సమూహమునందలి కార్బనును హైడ్రొకార్బను నామములో పరిగణించరు.

సమ్మేళనము	సాధారణనామము	IUPAC నామము
CH_3NC	మీథైల్ ఐసోసయనైడ్ ఎసిటొఐసొనైట్రైల్	కార్బైల్ ఎమినొ మీథేన్
C_2H_5 NC	ఈథైల్ సయనైడ్	కార్బైల్ ఎమినొఈథేన్
C_6H_5NC	ఫీనైల్ ఐసోసయనైడ్ ఫీనైల్ ఐసొనైట్రైల్	కార్బైల్ ఎమినొబెంజీన్

IUPAC ప్రకారము ఐసోసయనైడ్‌లను ప్రతిక్షేపకములుగా పేర్కొనవలెను. - NC నిప్రతిక్షేపకముగా 'కార్బైల్ ఎమినొ' అందురు. కనుక CH_3NC ని కార్బైల్ ఎమినొమీథేన్‌గా పిలవవలెను. అంత్య పదములుగా రాడికొ ప్రమేయ సమూహనామము 'ఐసోసయనైడ్' వర్గనామము ' ఐసొనైట్రైల్ ' పాతనామము ' కార్బైల్ ఎమీన్ ' ఆమోదించబడలేదు. అందువలన CH_3NC ని మీథైల్ ఐసోసయనైడ్ లేదా ఎసిటొనైట్రైలు లేదా మీథైల్ కార్బైల్ ఎమీన్ గా IUPAC పేర్కొనలేదు.

2.3.5. నిర్మాణము :

HCN రెండు టాటొమెరిక్ రూపములలో నున్నది. దీనివలన ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లు, ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడ్‌లు ఏర్పడుచున్నవి.

$$H-C\equiv N \longleftrightarrow H-N\overset{\rightarrow}{=}C$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$R-C\equiv N: \qquad R-N\overset{\rightarrow}{=}C:$$

ఆల్కైల్ సయనైడ్ ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడ్

i) సయనైడ్‌లు :

సయనైడ్ $-C\equiv N$ సమూహము ఒక C – N సిగ్మాబంధమును, రెండు పై బంధములను కలిగియున్నది. C మరియు N మధ్య త్రిబంధము కలదు. ఇది sp సంకర కరణము చెందినది C – C ≡N బంధ కోణము180°. C≡N బంధ దైర్ఘ్యము 116 pm. ఆల్కైల్ నైట్రైల్ నిర్మాణము.

$$R-C\equiv N:$$

ii) ఐసొసయనైడ్‌లు :

ఐసొసయనైడ్ $-N\overset{\rightarrow}{=}C$ సమూహము ఒక N – C సిగ్మా బంధము, ఒక పై బంధము, ఒక సమన్వయ సమయోజ నీయ బంధము కలిగి యున్నది. – NC సమూహమునందలి కార్బను పరమాణువు ఒంటరి ఎలక్ట్రాను జంటను కలిగియుండును. ఆల్కైల్ ఐసొనైట్రైల్ నిర్మాణము.

$$R-N\overset{\rightarrow}{=}C:$$

2.3.6. సయనైడ్‌లను తయారు చేయుట :

i) ఆల్కైల్ హేలైడుల నుండి :

ఆల్కైల్ హేలైడు ఇథనోలిక్ KCN ద్రావణముతో చర్య నొంది ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లనిచ్చును.

$$RX + KCN \rightarrow RCN + KX$$

$$C_2H_5Br + KCN \rightarrow C_2H_5CN + KBr$$

KCN అయానిక స్వభావము కలిగియున్నది. కార్బను మరియు నైట్రొజన్ ఎలక్ట్రాను జంటను కలిగియున్నవి. అయితే కార్బను పై గల ఎలక్ట్రాను జంట చర్యాశీలత ఎక్కువ. కనుక ఆల్కైల్ సయనైడ్ ఏర్పడును.

ii) ఎమైడ్‌ల నుండి :

ఎమైడ్‌లను P_2O_5 తో స్వేదనము చేసిన నిర్జలీ కరణము చెంది నైట్రైల్‌ల నిచ్చును.

$$CH_3\,CO\,NH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CH_3CN + H_2O$$

iii) ఆల్డాక్సైమ్‌ల నుండి :

ఆల్డాక్సైమ్‌లను P_2O_5 లేదా ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో స్వేదనము చేసిన నిర్జలీకరణము చెంది ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లనిచ్చును.

$$RCH = NOH \xrightarrow{P_2O_5} RCN + H_2O$$

ఆల్డాక్సైమ్

2.3.7. ఐసోసయనైడ్‌లను తయారు చేయుట :

i) ఆల్కైల్ హేలైడుల నుండి :

ఆల్కైల్ హేలైడులు ఇథనోలిక్ AgCN ద్రావణముతో చర్యనొంది ఆల్కైల్ ఐసోసయనైడ్‌ల నిచ్చును.

$$R - X + Ag\,CN \rightarrow RNC + AgX$$

Ag CN సమయోజనీయ స్వభావము కలిగియున్నది. నైట్రొజన్ పరమాణువు మాత్రమే ఎలక్ట్రాను జంటను కలిగియున్నది. కనుక ఆలైల్ ఐసోసయనైడ్ ఏర్పడును.

ii) ఎమైడ్‌ల నుండి :

p - ఎమైడ్‌లను $CHCl_3$ మరియు KOH తో వేడిచేసిన దుర్వాసనగల ఆల్కైల్ ఐసోసయనైడ్‌లు ఏర్పడును.

$$RNH_2 + CHCl_3 + 3KOH \xrightarrow{\Delta} RNC + 3KCl + 3H_2O$$

2.3.8. సయనైడ్‌ల ధర్మములు :

i) జలవిశ్లేషణము :

ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లు ఆమ్లము లేదా క్షారముతో జలవిశ్లేషణము చెందును.

a) ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లు గాఢ HCl లేదా క్షార H_2O_2 తో పాక్షికముగా జలవిశ్లేషణము చెంది ఎమైడ్‌లనిచ్చును.

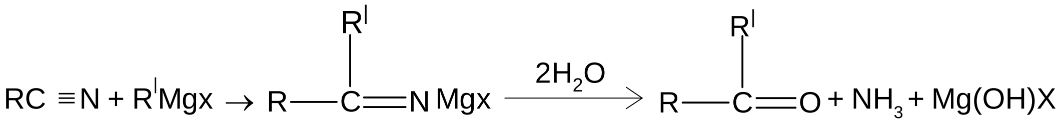
$$RCN + H_2O \xrightarrow{Conc.\,HCl} RCONH_2$$

b) ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లు పూర్తిగా జలవిశ్లేషణము చెందిన ఆమ్లములు ఏర్పడును.

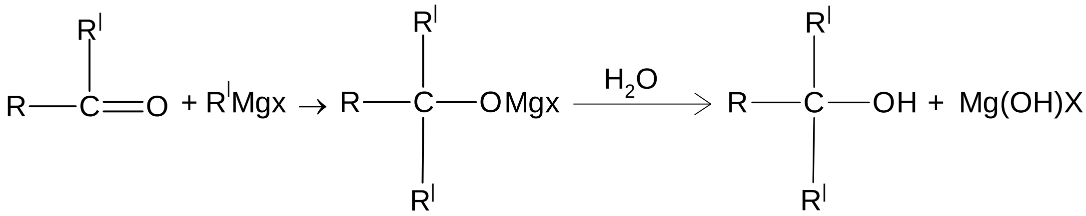
$$RCN + 2H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + NH_3$$

ii) గ్రిగ్ నార్డ్ కారకముల తో సంకలనము :

ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లు గ్రిగ్‌నార్డ్ కారకములతో సంకలనము చెంది కీటోనుల నిచ్చును. కీటోనులు మరల చర్య నొంది టెర్షియరి ఆల్కహాలులనిచ్చును.



కీటోన్



T - ఆల్కహాల్

iii) క్షయకరణము :

a) ఆల్కైల్ సయనైడులు Pt లేదా Ni సమక్షములో హైడ్రోజన్ లేదా Li AlH_4 లేదా Na / ఆల్కహాలు తో క్షయకరణము చెంది p - ఎమిన్‌ల నిచ్చును.

$$RCN \xrightarrow{4H} RCH_2NH_2$$

b) స్టీఫెన్ చర్య : ఆల్కైల్ సయనైడ్‌లు ఈథరు సమక్షములో $SnCl_2$ / HCl తో క్షయకరణము చెంది ఆల్డిహైడ్‌లు నిచ్చును.

$$R-C\equiv N \;+\; 2\,[\,H\,] \xrightarrow[HCl]{SnCl_2} RCH=NH.\,HCl$$

$$\Big\downarrow H_2O$$

$$RCHO + NH_4Cl$$

ఆల్డిహైడ్

iv) ఆక్సీకరణము :

సయనైడులు ఆక్సీకరణము చెందవు.

2.3.9. ఐసొసయనైడ్‌ల ధర్మములు :

i) జలవిశ్లేషణము :

ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడ్‌లు సజల ఆమ్లములతో జలవిశ్లేషణము చెంది P - ఎమిన్‌ల నిచ్చును. ఇవి ఆల్కలీతో జలవిశ్లేషణము చెందవు.

$$RNC + 2H_2O \xrightarrow{H^+} RNH_2 + HCOOH$$

ii) గ్రిగ్ నార్డ్ కారకముల తో సంకలనము :

ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడ్‌లు గ్రిగ్ నార్డ్ కారకములతో చర్యనొంది ఎమీన్‌లు మరియు ఆల్డిహైడుల నిచ్చును.

$$R-N \overset{\rightarrow}{=} C + R^{I}MgX \rightarrow RN=C\begin{matrix} R^{I} \\ MgX \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + R^{I}CHO + Mg(OH)X$$

iii) క్షయకరణము :

ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడ్‌లు నవజాత హైడ్రొజన్ లేదా H_2/Ni తో క్షయకరణము చెంది S - ఎమిన్‌లనిచ్చును.

$$RNC + 4[H] \rightarrow RNHCH_3$$

iv) ఆక్సీకరణము :

ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడ్‌లు HgO తో ఆక్సీకరణము చెంది ఆల్కైల్ ఐసొసయనేట్‌ల నిచ్చును.

$$RNC + HgO \rightarrow RN = C = O + Hg$$

ఆల్కైల్ ఐసొసయనేట్

2.3.10. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. బెంజీన్ డైఎజోనియం క్లోరైడు సంశ్లేషణ అనువర్తనములను వ్రాయుము.
2. ఆల్కైల్ సయనైడులు మరియు ఆల్కైల్ ఐసొసయనైడుల రెండు తయారు చేయపద్ధతులను పేర్కొని, వాటిభేదములు తెలుపుము.
3. డైఎజోనియం లవణముల సంశ్లేషణ అనువర్తనములను వ్రాయుము.

4. ఈథైల్ సయనైడు మరియు ఈథైల్ ఐసోసయనైడును ఎట్లు గుర్తించెదరు ?

5. ఎరైల్ డైఎజోనియం లవణముల సంశ్లేషణ అణువర్తనములను వివరింపుము.

6. క్రింది వానితో డైఎజోనియం లవణముల యుగళీకరణ చర్యలను వ్రాయుము -

   a) ఫీనాల్

   b) ఎనిలీన్

7. సయనైడులు మరియు ఐసోసయనైడుల IUPAC నామకరణ విధానమును వివరింపుము.

8. డైఎజోనియం లవణములను తయారు చేయు పద్ధతిని సంవిధానముతో వివరింపుము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 4

విజాతీయ వలయ సమ్మేళనాలు

2.4.1. :

పరిచయము, నిర్వచనము. ఒక విజాతీయ పరమాణువు కలిగిన సాధారణ పంచపరమాణువలయ సమ్మేళనములు ఉదా- ఫ్యూరాన్, థయోఫీన్, పిర్రోల్. ప్రాముఖ్యముగల ప్రకృతిలో లభించు వలయ సమ్మేళనములు - క్లోరోఫిల్ హిమోగ్లోబిన్. గ్రీకు అక్షరములు మరియు సంఖ్యా విధానము ఆరోమాటిక్ స్వభావము -6 π ఎలక్ట్రానుల వ్యవస్థ (రెండు ద్విబంధముల నుండి నాలుగు ఎలక్ట్రానులు, విజాతీయ పరమాణువు నందలి ఒంటరి ఎలక్ట్రాను జంట). ప్రతిక్షేపణ చర్యలలో పాల్గొను ప్రవృత్తి.

రెజొనెన్స్ నిర్మాణములు, ఎలక్ట్రానులు ఎక్కువ గల కార్బను మరియు ఎలక్ట్రానులు తక్కువగా గల విజాతీయ పరమాణువు. పిర్రోల్ బలహీనమైన ఆమ్లస్వభావము. 2 లేదా 5 స్థానములలో ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ.

హేలొజనీకరణము, నైట్రోకరణము, సల్ఫోనీకరణము సాధారణ పరిస్థితులలో. ఫ్యూరాను 1,3- డయీన్‌గా ప్రవర్తించుట. డీల్స్ ఆల్డర్ చర్య (ఒక ఉదాహరణ). థయోఫీన్ సల్ఫోనీకరణము (కోల్‌తారు నుండి లభించిన బెంజీన్ శుద్ధిచేయుట). ఫ్యూరాన్, పిర్రోల్, థయోఫీన్‌లు తయారు చేయుట - 1,4 - డైకార్బొనిల్ సమ్మేళనముల నుండి, పాల్ - నార్ సంశ్లేషణము. పిరిడీన్ నిర్మాణము, క్షారస్వభావము, ఆరొమాటిసిటి. పిర్రోల్‌తో పోలిక. ఒక తయారు చేయుపద్ధతి, ధర్మములు, న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో క్రియాశీలత చిచిబాబిన్ చర్య.

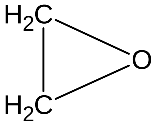
2.4.2. పరిచయము, నిర్వచనము :

పరిచయము :

కనీసము ఒక విజాతీయ పరమాణువు కలిగిన వలయ సమ్మేళనములను విజాతీయ వలయ సమ్మేళనములందురు. కార్బను కాని పరమాణువులను విజాతీయ పరమాణువులు అందురు.

ఉదా- N, S, O.

ఈ నిర్వచనము ప్రకారము ఇథిలీన్ ఆక్సైడు, సైక్లిక్ ఎన్‌హైడ్రైడులు మున్నగునని కూడ విజాతీయ వలయసమ్మేళనములగును. కాని వీనిని విజాతీయ వలయ సమ్మేళనములుగా పరిగణించరు. ఎందుకనగా ఇవి పూర్తిగా అస్థిరమైనవి.

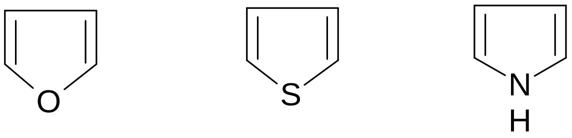


ఇథిలీన్ ఆక్సైడు

నిర్వచనము:

స్థిరత్వము, ఆరొమాటిక్ స్వభావము కలిగి కనీసము ఒక విజాతీయ పరమాణువు ఉన్న 5 లేదా 6 పరమాణువుల వలయ ముగల సమ్మేళనములను విజాతీయ వలయ సమ్మేళనములు అందురు.

ఉదా -



ఫ్యూరాన్ థయోఫీన్ పిర్రోల్

2.4.3. విజాతీయ వలయ సమ్మేళనముల ప్రాముఖ్యము :

విజాతీయ వలయ సమ్మేళనములు ప్రకృతిలో విస్తారముగానున్నవి. జీవవ్యవస్థలో అత్యంత పాముఖ్యముగల జీవరసాయన ప్రక్రియల్లో ఇవి పాల్గొంటాయి. ఇందు ముఖ్యమైనవిక్లోరోఫిల్, హిమోగ్లోబిన్, విటమిన్ B కాంప్లెక్స్, ఆంటిబయాటిక్స్, ఎమినో ఆమ్లములు మరియు ప్రొటీనులు.

క్లోరొఫిల్ :

ఇది పోర్ఫైరిన్ వలయముతో కూడిన Mg^{+2} సమ్మేళనము. రెండేసి పిర్రోలు వలయముల మధ్య ఉండవలసిన ఒక కార్బను బంధము లోపించుట వలన వలయమునందు మెగ్నీషియం అయాను పట్టుటకుఅణుగుణ్యమైన ఖాళీ ఏర్పడును. ఇది కిరణ జన్య సంయోగ క్రియలో ఉత్ప్రేరకము.

హిమోగ్లోబిన్ :

ఇది పోర్ఫైరిన్ వలయముతో కూడిన Fe^{+2} సమ్మేళనము. పోర్ఫైరిన్ నందలి పిర్రోలు వలయములు ప్రొటీనుతో బంధము కలిగియుండవు. కనుక ఆక్సిజన్‌తో ఇది బంధనము ఏర్పరచుకొనును. హిమోగ్లోబిన్ శరీరభాగములకు ఆక్సిజన్ రవాణా చేస్తుంది.

2.4.4. నామకరణ విధానము :

IUPAC నామకరణ విధానము ననుసరించి

1. పూర్వ విజాతీయ పరమాణువును తెలుపును.

   ఉదా: ఆక్స - O

   ఎజ - N

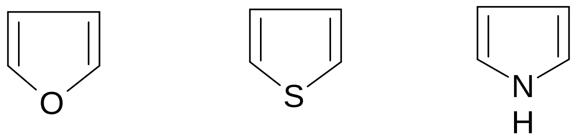
   థయ - S

2. మధ్యపదము వలయము పరిమాణమును తెలుపును

   ఉదా: ఓల్ - 5 పరమాణువుల వలయము

   ఇన్ - 6 పరమాణువుల వలయము

3. పదాంతము వలయము సంతృప్తతను తెలుపును.

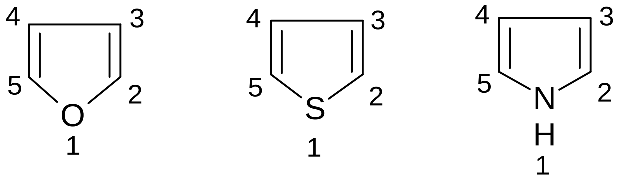


IUPAC నామము :	ఆక్సోల్	థయోల్	ఎజోల్
సాధారణ నామము :	ప్యూరాన్	థయోఫీన్	పిర్రోల్

సంఖ్యా విధానము :

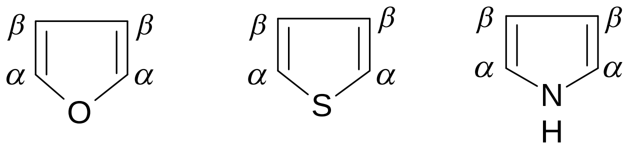
అంకెలతో వలయము నందలి పరమాణువులను లెక్కించుట.

1. వలయము నందలి విజాతీయ పరమాణువును 1 లేదా అతి తక్కువ సంఖ్యతో తెలుపవలెను.
2. వలయము నందలి మిగిలిన పమాణువులను అపసవ్యదిశలో అంకెలతో తెలుపవలెను.



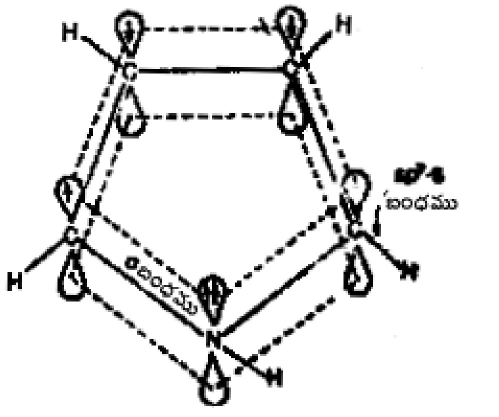
ప్యూరాన్ థయోఫీన్ పిర్రోల్

3. గ్రీకు పద్దతిలో విజాతీయ పరమాణువు ప్రక్కనున్న పరమాణువును α - తో ఆతరువాత తనున్న పరమాణువును β - తో తెలుప వలయును.

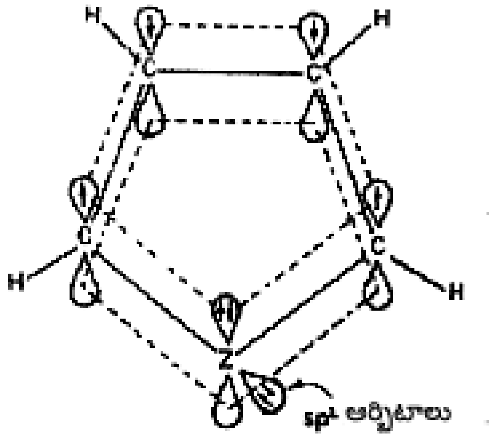


2.4.5. ఆరోమాటిక్ స్వభావము :

ఈ సమ్మేళనములన్నింటిలో నాలుగు కార్బనులు మరియు విజాతీయ పరమాణువు Sp^2 సంకరకరణము చెందినవి. ప్రతి కార్బను పరమాణువు మూడు Sp^2 ఆర్బిటాళ్ళను, ప్రతి Sp^2 ఆర్బిటాలులో ఒక ఒంటరి ఎలక్ట్రానును కలిగియుండును. ప్రతి కార్బను పరమాణువు ఒక సంకరకరణము చెందని P - ఆర్బిటాలును కలిగియుండును. P - ఆర్బిటాలు Sp^2 ఆర్బిటాళ్ళకులంబముగా నుండును. ఇదే విధముగా విజాతీయ పరమాణువు ఒక Sp^2 ఆర్బిటాలును అందు ఒక ఎలక్ట్రానును కలిగియుండును. విజాతీయ పరమాణువు నందు సంకరకరణము చెందని P - ఆర్బిటాలు ఉండును. P - ఆర్బిటాలు ఎలక్ట్రాను జంటను కలిగియుండి Sp^2 ఆర్బిటాళ్ళకు లంబముగా నుండును. బంధములు ఏర్పడిన తరువాత, ప్రతికార్బను ఒక P - ఆర్బిటాలును అందు ఒక ఎలక్ట్రానును కలిగియుండును. విజాతీయ పరమాణువు ఒక P - ఆర్బిటాలును అందు ఎలక్ట్రాను జంటను కలిగియుండును.



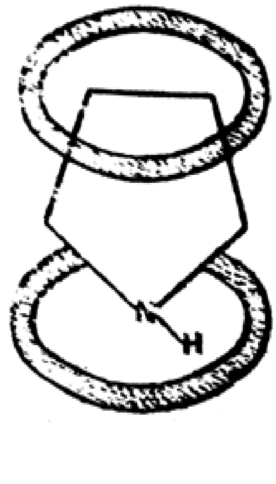
పిర్రోల్ ఆర్బిటాలు పటము



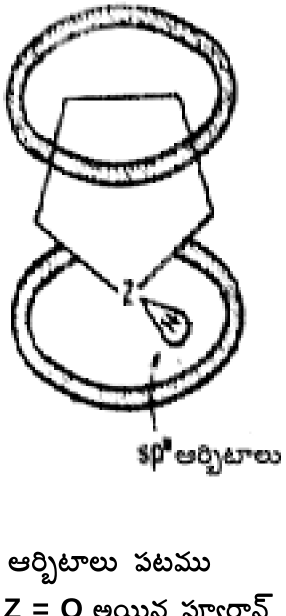
ఆర్బిటాలు పటము
Z = O అయిన ఫ్యూరాన్
Z = S అయిన థయోఫీన్

ఈ అయిదు P - ఆర్బిటాళ్ళు ప్రక్కప్రక్క అచ్ఛాదన చెంది ఆస్థానీకృత వలయ π - అణు ఆర్బిటాలు నేర్పరచును. ఇందు 6 π - ఎలక్ట్రానులు ఉండును. దీనిని ఆరొమాటిక్ సెక్స్‌టెట్ అందురు. ఈ విధముగా వలయమునకు పైన మరియు క్రింద ఎలక్ట్రాను మేఘము ఏర్పడును. కావున ఇవి హుకెల్ $4n+2$ π నియమమును పాటిస్తూ ఆరొమాటిక్ స్వభావము కలిగియున్నవి.

పిర్రోల్ నందు N - H బంధము కలదు. కాని ఫ్యూరాన్ మరియు థయోఫీన్ నందు ఇటు వంటి బంధము లేదు. కనుక ఫ్యూరాన్ మరియు థయోఫీన్ నందలి విజాతీయ పరమాణువు మీదనున్న ఒకఆర్బిటాలునందున్న ఎలక్ట్రాను జంట ఆరొమాటిక్ సెక్స్‌టెట్ నందుపాల్గొనదు. ఇది వలయము నందలి తలములో నుండుట కారణము.



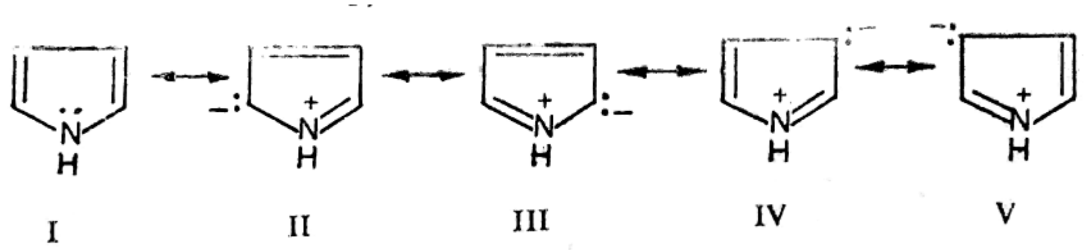
పిర్రోల్ ఆర్బిటాలు పటము



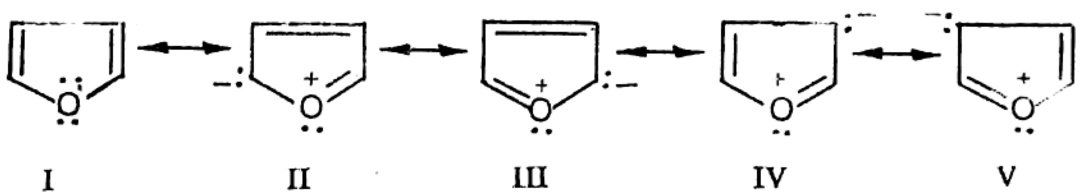
ఆర్బిటాలు పటము
Z = O అయిన ఫ్యూరాన్
Z = S అయిన థయోఫీన్

b) ఆరోమాటిక్ స్వభావము మరియు రెజొనెన్స్ : (2-, 5- స్థానముల వద్ద ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ)

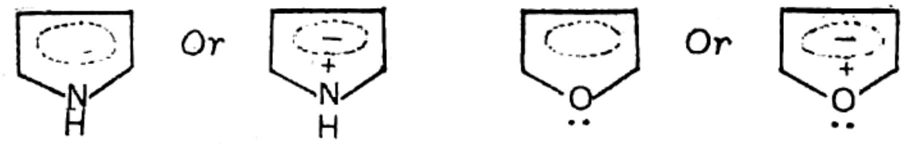
ఫ్యూరాన్, పిర్రోల్, థయోఫీన్ యొక్క ఆరోమాటిక్ స్వభావమును రెజొనెన్స్ ద్వార వివరించవచ్చును.



పిర్రోల్ రెజొనెన్స్ నిర్మాణములు



ఫ్యూరాన్ రెజొనెన్స్ నిర్మాణములు



పిర్రోల్ రెజొనెన్స్ హైబ్రిడ్ ఫ్యూరాన్ రెజొనెన్స్ హైబ్రిడ్

ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ :

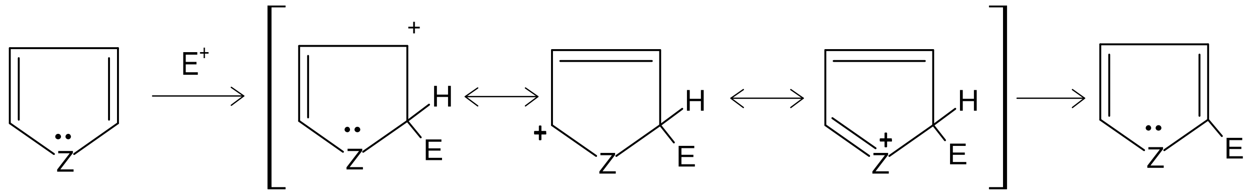
విద్యుదావేశ విభజనపెరిగిన రెజొనెన్స్ నిర్మాణములకు స్థిరత్వము తగ్గును. కనుక IV మరియు V నిర్మాణముల కన్న II మరియు III నిర్మాణములు ఎక్కువ స్థిరమైనవి. ఎక్కువ స్థిరత్వము కలిగిన రెజొనెన్స్ నిర్మాణములలో ఎలక్ట్రాను సాంద్రత 2- మరియు 5-స్థానముల వద్ద, 3 - మరియు, 4- స్థానముల కన్న ఎక్కువగానున్నది. కనుక ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు 2- మరియు 5-స్థానముల వద్ద జరుగును.

ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యల లో పాల్గొను ప్రవృత్తి:

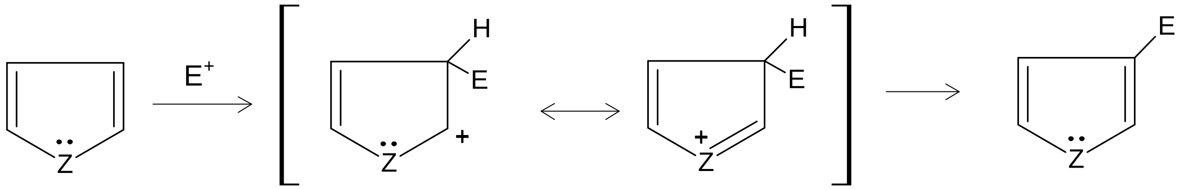
బెంజీన్ కన్న పిర్రోల్, ఫ్యూరాన్, థయోఫీన్ లలో ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు తర్వగా జరుగును.

పిర్రోల్ > ఫ్యూరాన్ > థయోఫీన్ > బెంజీన్

2 - లేదా 5 - స్థానముల వద్ద దాడి జరిగినపుడు ఏర్పడిన కార్బోకేటయాను మూడు రెజొనెన్స్ నిర్మాణములను కలిగియున్నది. కనుక ఇది తక్కువ శక్తిని కలిగియుండి ఎక్కువ స్థిరమైనది. 3 - లేదా 4 - స్థానములవద్ద దాడి జరిగినపుడు ఏర్పడిన కార్బోకేటయాను రెండు రెజొనెన్స్ నిర్మాణములను మాత్రమే కలిగియున్నది. ఇది ఎక్కువ శక్తిని కలిగియుండి తక్కువ స్థిరమైనది. కనుక 2-,5- స్థానముల వద్ద కుదరనప్పుడు మాత్రమే 3-,4- స్థానముల వద్ద దాడిజరుగును.



ఎక్కువ స్థిరమైన కార్బొ కేటయాను



తక్కువ స్థిరమైన కార్బొ కేటయాను

ఇచట,

Z = NH పిర్రోల్

Z = O ప్యూరాన్

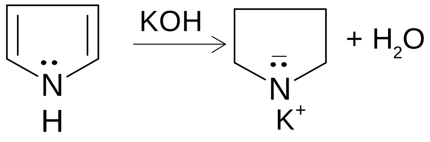
Z = S థయోఫీన్

విజాతీయ వలయంలో ఎలక్ట్రాను మేఘము, కార్బన్ పరమాణువులు మరియు విజాతీయ పరమాణువు పై సమానముగా విస్తరించబడని కారణంగా ఎలక్ట్రోఫిలిక్ చర్యాశీలత బెంజీన్ కన్నా ఎక్కువ.

2.4.6. ఆమ్లస్వభావము : (పిర్రోల్ బలహీన ఆమ్ల స్వభావము)

పిర్రోలు బలహీనమైన ఆమ్ల స్వభావమును ప్రదర్శిస్తూ ఆల్కలీ లోహములతో లవణముల నిచ్చుచున్నవి. ప్యూరాన్, థయోఫీన్ లవణముల నివ్వవు.

ఉదా:



పిర్రోల్

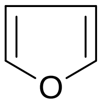
విశదీకరణ :

i) నైట్రోజన్ పరమాణువు మీదనున్న ఎలక్ట్రాను జంట ఆరొమాటిక్ సెక్స్టెట్‌లో బాగుగా పాల్గొనుట వలన హైడ్రొజను బలహీనముగా నైట్రొజనుతో బంధించ బడియున్నది. కనుక దీనిని తేలికగా తొలగించవచ్చును.

ii) పిరైల్ యానయాను రెజొనెన్స్ నందు ఆవేశముల విభజన లేదు. కనుక ఇది పిర్రోల్ కన్న రెజొనెన్స్ ద్వార ఎక్కువ స్థిరత్వము పొందును.

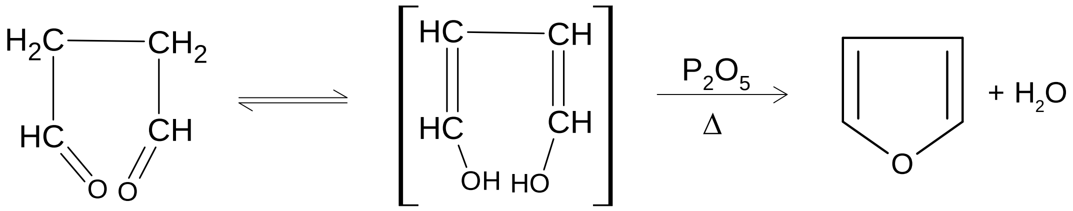
పిరైల్ యానయాను రెజొనెన్స్ నిర్మాణములు

2.4.7. ఫ్యూరాన్ :



a) 1,4 - డైకార్బొనిల్ సమ్మేళనముల నుండి తయారు చేయుట :

సక్సినిక్ డైఆల్డిహైడ్‌ను P_2O_5 లేదా ఆనార్ద్ర $Zn\ Cl_2$తో నిర్జలీ కరణము చేసిన ఫ్యూరాన్ వచ్చును.

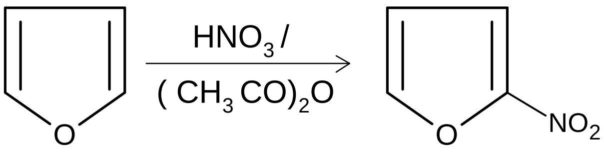


సక్సినిక్ డై ఆల్డిహైడ్ డైఈనోల్ ఫ్యూరాన్

b) ఎలక్ట్రొఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణచర్యలు :

i) నైట్రోకరణము :

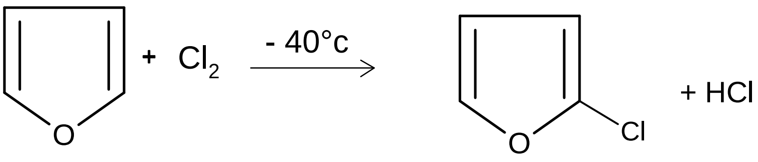
ఫ్యూరాన్‌ను నత్రికామ్లమును మరియు ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడుతో నైట్రోకరణము చేసిన 2- నైట్రొ ఫ్యూరాన్ వచ్చును.



2 - నైట్రొఫ్యూరాన్

ii) హాలొజనీకరణము :

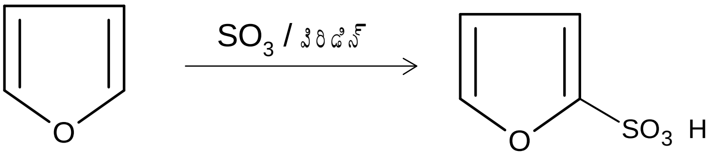
ఫ్యూరాన్ మృదువైన చర్యాస్థితులలో హాలోజనులతో చర్య నొంది మోనోహాలొ ఉత్పన్నములనిచ్చును.



2 - క్లోరొఫ్యూరాన్

iii) సల్ఫొనీకరణము :

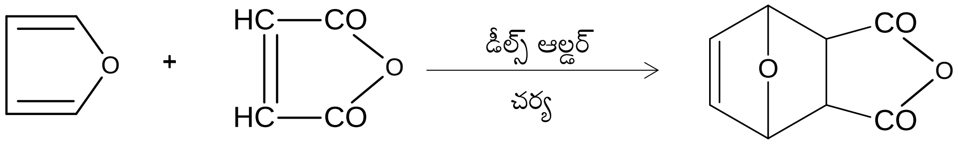
ఫ్యూరాన్ SO_3 / పిరిడిన్ సంక్లిష్టముతో సల్ఫొనీకరణము చెంది ఫ్యూరాన్ 2 - సల్ఫోనిక్ ఆమ్లమునిచ్చును.



ఫ్యూరాన్ - 2 - సల్ఫోనిక్ ఆమ్లము

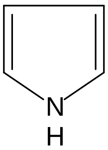
c) డీల్స్ ఆల్డర్ చర్య :

ఫ్యూరాన్ మెలీక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్‌తో సంకలనము చెంది సంకలిత పదార్థమునిచ్చును.



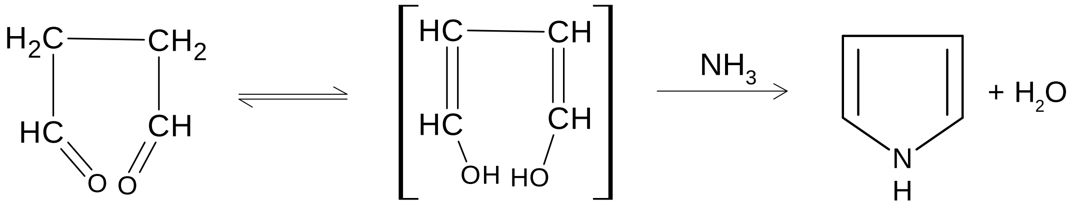
ఫ్యూరాన్ మెలీక్ ఎన్‌హైడ్రైడ్ సంకలిత పదార్థము

2.4.8. పిర్రోల్ :



a) పాల్ - నార్ సంశ్లేషణము : (1,4 - డైకార్బొనిల్ సమ్మేళనముల నుండి తయారు చేయుట)

సక్సినిక్ డై ఆల్డిహైడ్‌ను అమ్మోనియాతో వేడిచేసిన పిర్రోల్ వచ్చును.

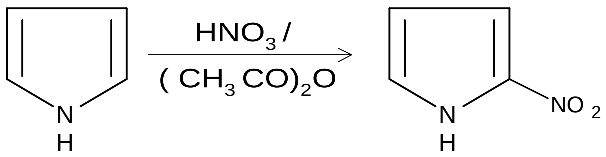


డై-ఈనోల్

b) ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు :

i) నైట్రోకరణము :

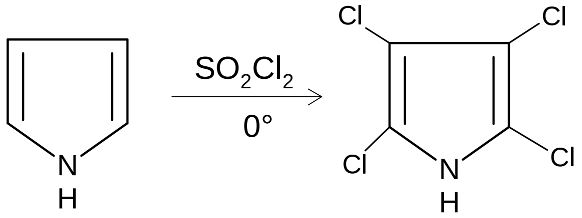
పిర్రోల్ నత్రికామ్లము మరియు ఎసిటిక్ ఎన్ హైడ్రైడ్‌తో నైట్రోకరణము చెంది 2 - నైట్రోపిర్రోల్ నిచ్చును.



2 - నైట్రోపిర్రోల్

ii) హేలోజనీకరణము :

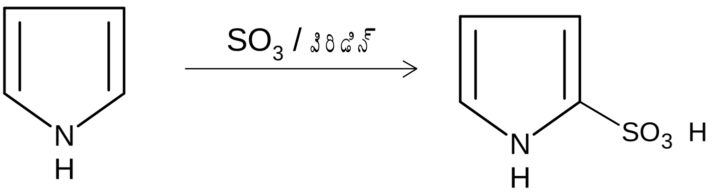
పిర్రోల్ 0°c వద్ద SO_2Cl_2 తో చర్య నొంది టెట్రాక్లోరో పిర్రోల్ నిచ్చును.



టెట్రాక్లోరో పిర్రోల్

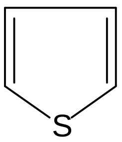
iii) సల్ఫోనీ కరణము :

పిర్రోలు SO_3 / పిరిడిన్ సంక్లిష్టముతో సల్ఫోనీకరణము చెంది పిర్రోల్ - 2 - సల్ఫోనిక్ ఆమ్లమునిచ్చును.



పిర్రోల్ - 2 - సల్ఫోనిక్ ఆమ్లము

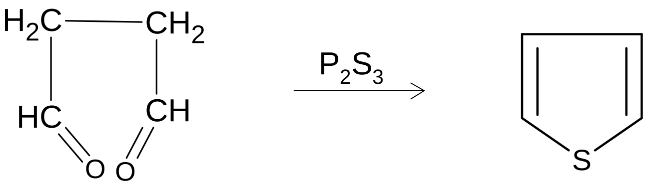
2.4.9. థయోఫీన్ :



a) తయారు చేయుట :

i) 1,4 - డైకార్బొనిల్ సమ్మేళనముల నుండి :

సక్సినిక్ ఆల్డిహైడ్ ఫాస్ఫరస్ ట్రైసల్ఫైడ్ తో చర్యనొంది థయోఫీన్ నిచ్చును.



సక్సినిక్ ఆల్డిహైడ్ థయోఫీన్

ii) కోల్ తారు నుండి :

థయోఫీన్ కోల్‌తారు నుండి బెంజీన్‌తో కలిసి బెంజోల్‌గా లభించుటకు కారణము థయోఫీన్ మరుగు స్థానము (353K) మరియు బెంజీన్ మరుగు స్థానము (353K) దగ్గరగా నుండుట. కనుక దీనిని కోల్‌తారు నుండి ఆంశిక స్వేదనము ద్వార వేరు చేయలేము.

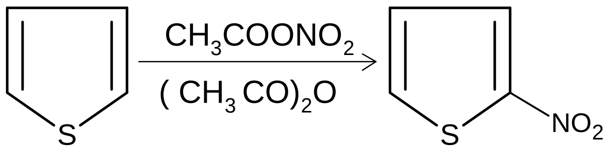
బెంజోల్‌కు చల్లని గాఢ H_2SO_4 కలిపి నిష్కరించిన థయోఫీన్ నీటిలో కరుగు థయోఫీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లముగా ఏర్పడును. దీనిని వేరు చేసి, అతిగా వేడి చేసిన నీటి ఆవిరితో అభిచర్య జరిపిన థయోఫీన్ వచ్చును.

థయోఫీన్ సల్ఫోనిక్ ఆమ్లము థయోఫీన్

b) ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలు :

i) నైట్రోకరణము :

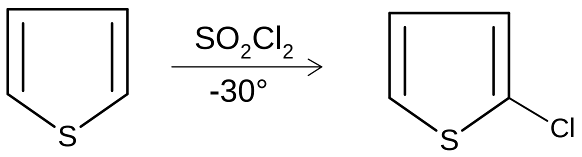
థయోఫీన్ నైట్రొఎసిటేట్ మరియు నత్రికామ్లముతో నైట్రొకరణము చెంది -2 - నైట్రొథయోఫీన్ నిచ్చును.



2 - నైట్రొథయోఫీన్

ii) హేలోజనికరణము :

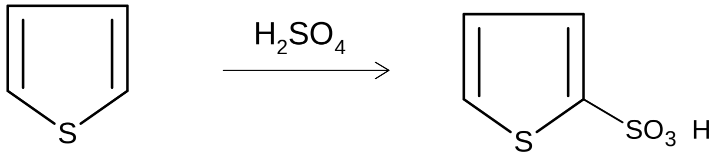
థయోఫీన్ SO_2Cl_2 తో -30°c వద్ద చర్యనొంది 2 - క్లోరొ థయోఫీన్ నిచ్చును.



2- క్లోరొ థయోఫీన్

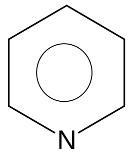
iii) సల్ఫొనీకరణము :

థయోఫీన్ చల్లని గాఢ H_2SO_4తో చర్యనొంది 2 - థయోఫీన్ సల్ఫొనిక్ ఆమ్లమునిచ్చును.



2 - థయోఫీన్ సల్ఫొనిక్ ఆమ్లము

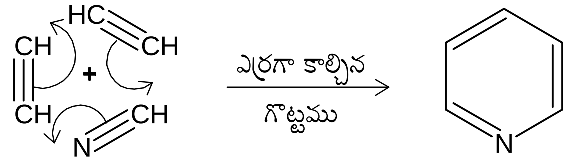
2.4.10. పిరిడిన్ :



a) తయారు చేయుట :

i) ఎసిటిలీను నుండి :

ఎసిటిలీను మరియు హైడ్రొజన్ సయనైడును ఎర్రగా కాల్చిన గొట్టము ద్వార పంపిన పిరిడిన్ ఏర్పడును.



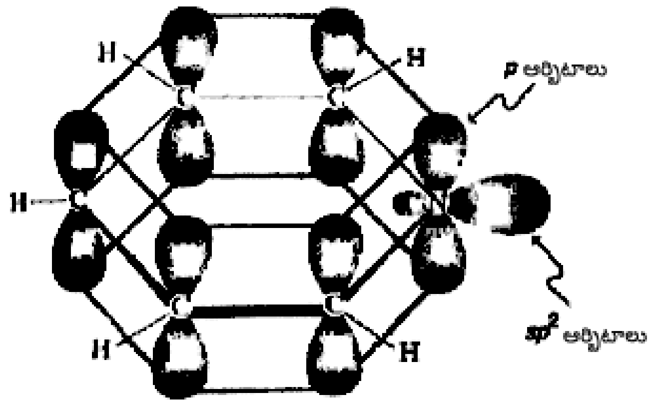
పిరిడిన్

ii) కోల్ తారు నుండి :

పిరిడిన్ కోల్‌తారు భాగము నందు ఉండును. ఈ భాగమును సజల సల్ఫ్యూరిక్ ఆమ్లముతో చర్య జరిపిన పిరిడిన్ మరియు ఇతర క్షారపదార్థములు కరిగే సల్ఫేటులుగా ఏర్పడును. ఆమ్ల పొరను వేరుచేసి సోడియం హైడ్రాక్సైడ్ ద్రావణమును కలిపిన పిరిడిన్ మరియు ఇతరక్షారపదార్థములు విడిపోవును. దీనిని ఆంశిక స్వేదనము చేసిన పిరిడిన్ వచ్చును.

2.4.11. a) నిర్మాణము మరియు ఆరొమాటిసిటి :

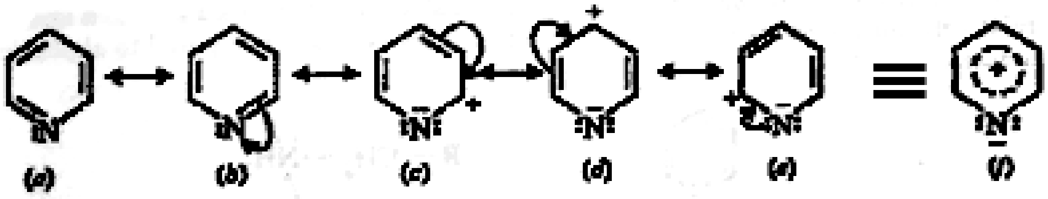
పిరిడిన్ నందలి 5 కార్బను పరమాణువులు ఒక నైట్రొజన్ పరమాణువు Sp^2 సంకరణము చెందును. ప్రతి కార్బను ఒక P- ఆర్బిటాలును, నైట్రొజను ఒక P - ఆర్బిటాలును, ప్రతి P - ఆర్బిటాలు ఒక ఎలక్ట్రానును కలిగియుండును. ఈ ఆరు P - ఆర్బిటాళ్ళు ఒకే తలములో నుండి ఆచ్ఛాదనము చెంది ఆరు ఆస్థానీకృత π - ఎలక్ట్రానులను ఏర్పరచును. ఇది హుకెల్ $4n+2\ \pi$ నియమమును పాటిస్తూ ఆరొమాటిక్ స్వభావము కలిగియున్నది.



పిరిడిన్ ఆర్బిటాలు పటము

b) రెజొనెన్స్ మరియు ఆరొమాటిసిటి :

పిరిడిన్ ఆరొమాటిక్ స్వభావమును రెజొనెన్స్ ద్వార వివరించవచ్చును.



పిరిడిన్ a నుండి e వరకు గల ఐదు రెజొనెన్స్ నిర్మాణములను కలిగియున్నది.

i) పిరిడిన్ వలయము సమతలముగా నుండును.

ii) పిరిడిన్ c - c బంధ దైర్ఘ్యము 1.39A° . ఇది ఏక బంధము మరియు ద్విబంధము బంధదైర్ఘ్య విలువలకు మధ్య స్థముగానున్నది.

iii) పిరిడిన్ C - N బంధదైర్ఘ్యము 1.37A° ఇది మామూలు C - N బంధదైర్ఘ్యము (1.47A°) కన్నా తక్కువగా యున్నది.

iv) పిరిడిన్ రెజొనెన్స్ శక్తి 146 KJ మోల్ $^{-1}$ ఈ విలువ బెంజీన్ రెజొనెన్స్ శక్తికి దగ్గరానున్నది.

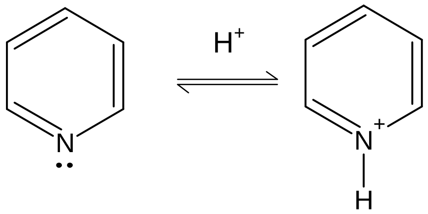
ఈ పైకారణములచే పరిడిన్ ఆరొమాటిక్ స్వభావమును ప్రదర్శించుచున్నది.

2-,4-, మరియు 6- స్థానముల వద్ద న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణము :

c, d మరియు e రెజొనెన్స్ నిర్మాణములను పరిశీలించిన ఆవి 2-, 4 - మరియు 6 - స్థానములలో ధనావేశమును కలిగియున్నవి. కనుక 2-,4- , 6- స్థానములలో న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ జరుగును.

2.4.12. క్షారస్వభావము - పిర్రోల్‌తో పోలిక :

పిరిడిన్ క్షారస్వభావము కలిగియున్నది (PKa = 5.21) నైట్రొజన్ పరమాణువు మీది ఒంటరి ఎలక్ట్రాను జంట ఇందుకు కారణము. ఈ ఒంటరి జంట ఆస్థానీకృతము చెందదు. తేలికగా బంధము ఏర్పరచుకొనును. ఆమ్లసమక్షములో పిరిడిన్, పిరిడీనియం లవణములను ఏర్పరచును.



పిరిడీనియం లవణములు

పిరిడిన్ PKa విలువ = 5.21

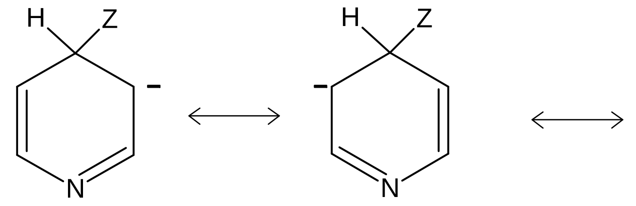
పిర్రోల్ PKa విలువ = - 0.27

కనుక పిడిన్ క్షారస్వభావము పిర్రోలు కన్న ఎక్కువ. పిర్రోలు నందు నైట్రొజన్ మీది ఒంటరి ఎలక్ట్రాను జంట ఆస్థానీకృతము చెంది ఆరొమాటిక్ సెక్స్‌టెట్ నందు పాల్గొనును. తేలికగా బంధములో పాల్గొనదు. కనుక పిరిడిన్ కన్న పిర్రోలు బలహీనమైన క్షారము.

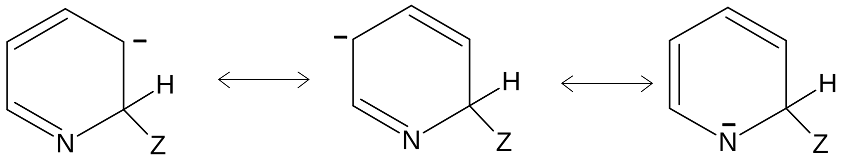
2.4.13. న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో క్రియాశీలత :

నైట్రొజన్ యొక్క ఎలక్ట్రానులను ఆకర్షించు స్వభావము వలన పిరిడిన్ ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో జడత్వమును, న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణలో క్రియాశీలతను ప్రదర్శించును. 2-,4- స్థానములలో న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ జరిగినపుడు. ఏర్పడు కార్బానయాను రెజొనెన్స్ వలన స్థిరత్వము పొందును. నైట్రొజన్ పరమాణువు మీది ఋణావేశము వలన స్థిరత్వము మరింతగా పెరుగును.

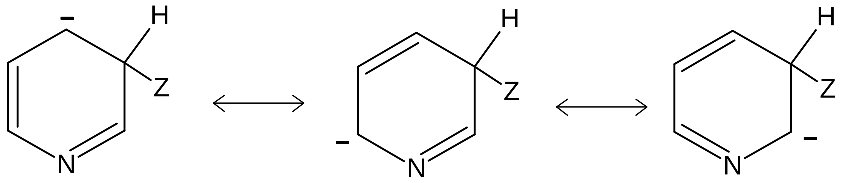
4 - స్థానములో దాడి :



2 - స్థానములో దాడి :



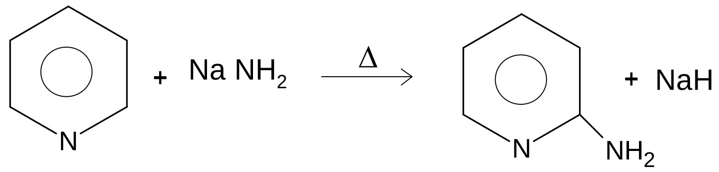
3 - స్థానములో దాడి :



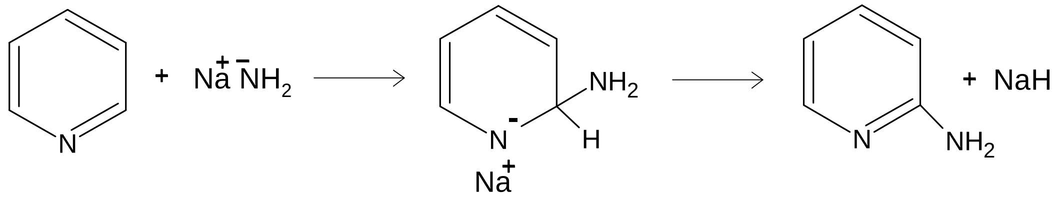
ఈ రెజొనైన్స్ నిర్మాణములలో నైట్రొజన్ పరమాణువు పై ఋణావేశము లేదు. కనుక 3- స్థానము కన్న 2-, 4 - స్థానములలో న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ బాగుగా జరుగును.

2.4.14. చిచి బాబిన్ చర్య :

పిరిడిన్‌ను సోడామైడ్‌తో వేడిచేసిన 2 - ఎమినొ పిరిడిన్ వచ్చును. ఈ చర్యను చిచిబాబిన్ చర్య అందురు.



సంవిధానము :



2- ఎమినోపిరిడిన్

2.4.15. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. విజాతీయ వలయ సమ్మేళనములనగానేమి ? ఫ్యూరాన్, థయోఫీన్, పిర్రోల్ ఆరొమాటిసిటి వివరించుము.
2. ఫ్యూరాన్ తయారు చేయుపద్దతులు, ధర్మములు వివరించుము.
3. 5 పరమాణువుల విజాతీయవలయ సమ్మేళనము లందలి ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ స్థానమలను వివరింపుము.
4. పాల్ - నార్ సంశ్లేషణము ద్వార పిర్రోల్ నెట్లుతయారు చేయుదురు?
5. ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణములో థయోఫీన్ చర్యాశీలత పిర్రోల్ మరియు ఫ్యూరాన్ కన్న తక్కువ ఎందువలన ?
6. పిర్రోలును తయారు చేయు రెండు పద్దతులను, పిర్రోలు ఎలక్ట్రోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ చర్యలను పేర్కొనుము.
7. చిచిబాబిన్ చర్యను సంవిధానముతో వివరింపుము.
8. పిర్రోలు బలహీనమైన ఆమ్లము, బలమైన క్షారముకాదు. ఎందువలన ?
9. పిరిడిన్ తయారు చేయుట, నిర్మాణము, క్షారస్వభావము, ఆరొమాటిసిటి వివరించుము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 5

కార్బోహైడ్రేట్‌లు

2.5.1. :

పరిచయము, వర్గీకరణము, నామకరణ విధానము. మోనో, అలిగో, పాలిశాకరైడులు. పెంటోస్‌లు హెక్సోస్‌లు మున్నగు నవి ఆల్డోస్‌లు, కీటోన్‌లు, మోనోశాకరైడులు.

ఆల్డోహెక్సోస్‌లకు (+) గ్లూకోస్, కీటోహైక్సోస్‌లకు ఫ్రక్టోస్ ఉదాహరణగా తీసుకొని, రసాయన ధర్మములు మరియు నిర్మాణము. సరళమాలిక నిర్మాణము - ఎసిటిలేషన్, n - హైక్సేనుగా క్షయకరణము, సయనో హైడ్రిన్ ఏర్పడుట, టాలెన్స్ మరియు ఫెయిలింగ్స్ ద్రావణములతో క్షయకరణము, గ్లూకోనిక్ మరియు శకారిక్ ఆమ్లములుగా ఆక్సీకరణము. నిర్మాణము పరంగా సంభవమగు ధృవణ సాదృశ్యములు, D - గ్లిసరాల్డిహైడు, ఆధారముగా గ్లూకోస్ విన్యాసము (నిరూపణ అవసరములేదు). వలయ నిర్మాణమునకు నిదర్శనములు కొన్ని ఆల్డిహైడు పరీక్షలు రాకుండుట, క్షీణభ్రామకత. వలయ నిర్మాణ ప్రతిపాదన - పైరనోస్ నిర్మాణము, ఎనోమెరిక్ కార్బను, ఎనోమర్‌లు. వలయ పరిమాణాన్ని నిర్ణయించుట మిథిలేషన్, జలవిశ్లేషణము మరియు ఆక్సీకరణ చర్యలు. పైరనోస్ నిర్మాణము వ్రాయుపద్దతులు - హోవర్త్ నిర్మాణము, కుర్చీ ఆకృతి.

ఫ్రక్టోస్ నిర్మాణము - 2 - కీటొహెక్సోస్ నిర్మాణనిరూపణ (పెంట ఎసిటేట్ ఏర్పడుట, సయనోహైడ్రిన్ ఏర్పడుట, జలవిశ్లేషణము, HI తో క్షయకరణము చెంది n - హెక్సేన్ ఏర్పడుట). గ్లూకోస్ ఫ్రక్టోస్ ఒకే ఓసజోన్ నిచ్చుట. ఓసజోన్‌లలో హైడ్రొజన్ బంధము, ఫ్రక్టోస్ వలయ నిర్మాణము (హోవర్త్ నిర్మాణము, కుర్చి ఆకృతి).

మోనో శాకరైడుల అంతరమార్పిడి - ఆల్డోపెంటోస్ నుండి ఆల్డోహెక్సోస్ ఉదా - ఎరబినోస్ నుండి D - గ్లూకోస్, D -మానోస్ (కిలియాని - ఫిషర్ పద్దతి). ఎపిమర్‌లు, ఎపిమెరీ కరణము, లబ్రి డిబ్రుయిన్ - వాన్ కెన్ స్టెయిన్ పునర్వి న్యాసము ఆల్డోహెక్సోస్ నుండి ఆల్డో పెంటోస్ ఉదా - D - గ్లూకోస్ నుండి D - ఎరబినోస్ (రఫ్ నిమ్నీకరణము). ఆల్డోహెక్సోస్ (+గ్లూకోస్) నుండి కీటొహెక్సోస్ (-ఫ్రక్టోస్), కీటోహెక్సోస్ (ఫ్రక్టోస్) నుండి ఆల్డొహెక్సోస్ (గ్లూకోస్).

2.5.2. పరిచయము, వర్గీకరణము నామకరణ విధానము :

కార్బొహైడ్రేట్‌లు సహజంగా లభించే ముఖ్యమైన కర్బన సమ్మేళనములు.

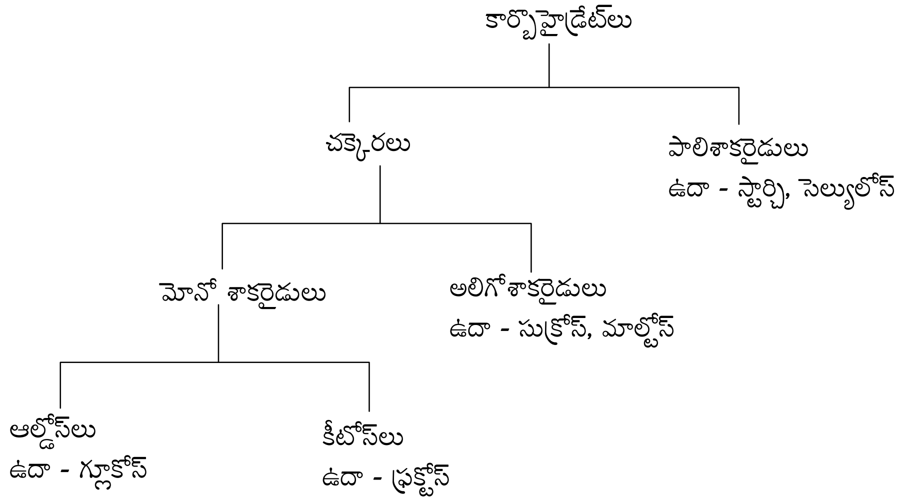
నిర్వచనము :

కార్బొహైడ్రేట్‌లు ధృవణ భ్రామక పాలి హైడ్రాక్సి ఆల్డిహైడులు లేదా కీటోనులు.

ఉదా : గ్లూకోస్, ఫ్రక్టోస్.

కార్బొహైడ్రేట్‌ల సాధారణ ఫార్ములా Cx (H_2O)y. కార్బొహైడ్రేట్‌లను శాకరైడులు అనియు అందురు. లాటిన్ నందు శాకరం అనగా చక్కెర (saccharum = sugar) .

వర్గీకరణము :



చక్కెరలు : ఇవి తియ్యని స్ఫటికాకృతిగల ఘన పదార్థములు. నీటిలో కరుగును.

పాలిశాకరైడులు : ఇవి రుచి లేని మెత్తని ఘన పదార్ధములు. నీటిలో కరుగవు సాధారణ ఫార్ములా $(C_6H_{10}O_5)_n$.

ఉదా : స్టార్చి, సెల్యులోస్.

వీటిని జలవిశ్లేషణము చేసిన మోనోశాకరైడులు వచ్చును.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{H^+} n\,C_6H_{12}O_6$$

కనుక పాలిశాకరైడులు మోనోశాకరైడుల అణుపుంజములు.

మోనోశాకరైడులు :

జలవిశ్లేషణము ద్వార తమకన్నా చిన్నవిగామారని చక్కెరలను మోనోశాకరైడులు అందురు. ఇవి రెండురకములు. ఆల్డోస్‌లు మరియు కీటోస్‌లు.

ఆల్డోస్‌లు : ఆల్డిహైడు ప్రమేయము గల మోనోశాకరైడులను ఆల్డోస్‌లు అందురు.

ఉదా - గ్లూకోస్

కీటోస్‌లు : కీటోప్రమేయము గల మోనోశాకరైడులను కీటోస్‌లు అందురు.

ఉదా : ఫ్రక్టోస్

అలిగోశాకరైడులు :

జలవిశ్లేషణము ద్వార తమకన్న చిన్న చక్కెర అణువులుగా విడిపోవు చక్కెరలను అలిగోశాకరైడులు అందురు.

ఉదా : $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

సుక్రోస్ గ్లూకోస్ ఫ్రక్టోస్

నామకరణ విధానము :

చక్కెరలను - ఓస్ అను పదానుబంధంతో తెలిపెదరు. చక్కెరల నామకరణ విధానము సంక్లిష్టమైనది. చక్కెరలను వాటి ప్రత్యేక నామములతో తెలిపెదరు. ఇది ఆ అణువు యొక్క ఉత్పత్తి స్థానమును, దాని చరిత్రను తెలుపును.

ఉదా : లాక్టోస్. లాక్టిన్ అనగాపాలు. ఇది పాలలో నుండే చక్కెర.

2.5.3. గ్లూకోస్ రసాయన ధర్మములు మరియు నిర్మాణము :

a) సరళమాలిక నిర్మాణము :

i) గ్లూకోస్ అణుఫార్మూలా $C_6H_{12}O_6$

ii) **ఎసిటిలేషన్ :** గ్లూకోస్ ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడుతో చర్యనొంది పెంట ఎసిటేట్ ఉత్పన్నమునిచ్చినది. కనుక గ్లూకోస్ నందు 5 –OH సమూహములు కలవు.

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO \xrightarrow{AC_2O} CH_2OAC\,(CHOAC)_4CHO$$

గ్లూక్లోస్ స్థిరముగా నున్నది. కనుక 5 –OH సమూహములు 5 వేర్వేరు కార్బనుల పై నుండ వలయును.

iii) **క్షయకరణము :** గ్లూకోస్ HI / P తోక్షయకరణము చెంది n- హెక్సేన్ నిచ్చినది. కనుక గ్లూకోస్ నందలి ఆరుకార్బనులు సరళమాలికగా నున్నవి.

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO \xrightarrow{HI/P} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

iv) **HCN తో చర్య :** గ్లూకోస్ హైడ్రోజన్ సయనైడుతో చర్యనొంది సయనోహైడ్రిన్ నిచ్చినది. కనుక ఇది కార్బొనిల్ సమూహమును కలిగియున్నది.

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO + HCN \longrightarrow CH_2OH\,(CHOH)_4\,CH\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

v) టాలెన్స్ కారకము మరియు ఫెయిలింగ్స్ ద్రావణములతో చర్య :

గ్లూకోస్ టాలెన్స్ కారకముతో వెండిపూతను, ఫెయిలింగ్స్ దావణముతో ఎరుపురంగు అవక్షేపము నిచ్చును. కనుక గ్లూకోస్ నందలి కార్బొనిల్ సమూహము ఆల్డిహైడు.

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO + Ag_2O \xrightarrow{\text{టాలెన్స్ కారకము}} 2\,Ag\downarrow + CH_2OH\,(CHOH)_4\,COOH$$

వెండిపూత

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO + CuO \xrightarrow{\text{ఫెయిలింగ్స్ ద్రావణము}} Cu_2O\downarrow + CH_2OH\,(CHOH)_4COOH$$

ఎరుపు అవక్షేపం

vi) ఆక్సీకరణము : గ్లూకోస్ బ్రోమినుజలము లేదా HNO_3 తో ఆక్సీకరణము చెంది సమానకార్బనులు గల గ్లూకోనిక్ ఆమ్లము నిచ్చును. ఇది మోనోకార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లము.

గ్లూకోనిక్ ఆమ్లము మరల ఆక్సీకరణము చెంది శకారిక్ ఆమ్లమునిచ్చును. ఇది డైకార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లము.

$$CH_2OH\,(CHOH)_4\,CHO \xrightarrow{(O)} CH_2OH\,(CHOH)_4\,COOH \xrightarrow{(O)} HOOC\,(CHOH)_4\,COOH$$

గ్లూకోనిక్ ఆమ్లము   శకారిక్ ఆమ్లము

కనుక గ్లూకోస్ నందు -CHO సమూహము ఒక చివర మరియు $-CH_2OH$ సమూహము రెండవ చివర ఉండవలెను.

ఇందు వలన గ్లూకోస్ సరళమాలికా నిర్మాణమును క్రింది విధముగా చూపవచ్చును.

```
  CHO
   |
 *CHOH
   |
 *CHOH
   |
 *CHOH
   |
 *CHOH
   |
  CH2OH
```

b) గ్లూకోస్ విన్యాసము :

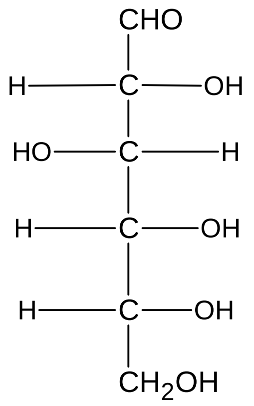
i) గ్లూకోస్ నందు నాలుగు అసౌష్టవ కార్బనులు కలవు. కనుక $2^4 = 16$ ధృవణశీలి సదృశములకు అవకాశము కలదు.

ii) ఫిషర్ అనేక ప్రయోగముల ద్వార గ్లూకోక్ D - వర్గమునకు చెందినదిగా గుర్తించెను.

iii) గ్లూకోస్ ధృవణ భ్రమణము + 52.7° కనుక ఇది దక్షణవర్త సదృశము

iv) D - ఎరబినోస్ కిలియాని సంశ్లేషణము వలన గ్లూకోస్ నిచ్చినది. దీనిని ఆక్సీకరణము చేసిన రెండు డైకార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లము లేర్పడినవి. దీనిలో ఒకటి మీసొ, రెండవది ధృవణశీలి.

కనుక గ్లూక్లోస్ విన్యాసము క్రింది విధముగా నుండవలెను.



D (+) గ్లూకోస్

v) X - కిరణముల విశ్లేషణము వలన ఈ విన్యాసము గ్లూకోస్ యొక్క పరమవిన్యాసముగా కనుగొనబడినది.

c) వలయ నిర్మాణము :

గ్లూకోస్ ఆల్డిహైడు సమూహము యొక్క అన్ని పరీక్షలను ఇచ్చుట లేదు -

i) సోడియం బైసల్ఫైటుతో చర్యలేదు.

ii) షిఫ్స్ కారకముతో పింక్‌రంగు నిచ్చుట లేదు.

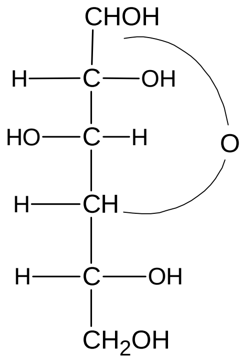
iii) క్షీణభ్రామకత :

ధృవణ భ్రమణము మారుటను క్షీణ భ్రామకత అందురు. గ్లూకోస్‌ను నీటిలో స్ఫటికీ కరణము చేసిన +112° భ్రమణము చూపించును. 100°c వద్ద స్ఫటికీ కరణము చేసిన + 19° భ్రమణము చూపించును. ఈ రెండింటి యందును భ్రమణము విలువ మార్పుచెంది +52.7° వద్ద స్థిరముగా నుండును.

$$\underset{+112^\circ}{\alpha\text{ - D- గ్లూకోస్}} \xrightleftharpoons{+52.7^\circ} \underset{+19^\circ}{\beta\text{ - D- గ్లూకోస్}}$$

iv) ఫ్యూరనోస్ నిర్మాణము : (ఐదు పరమాణువుల వలయము)

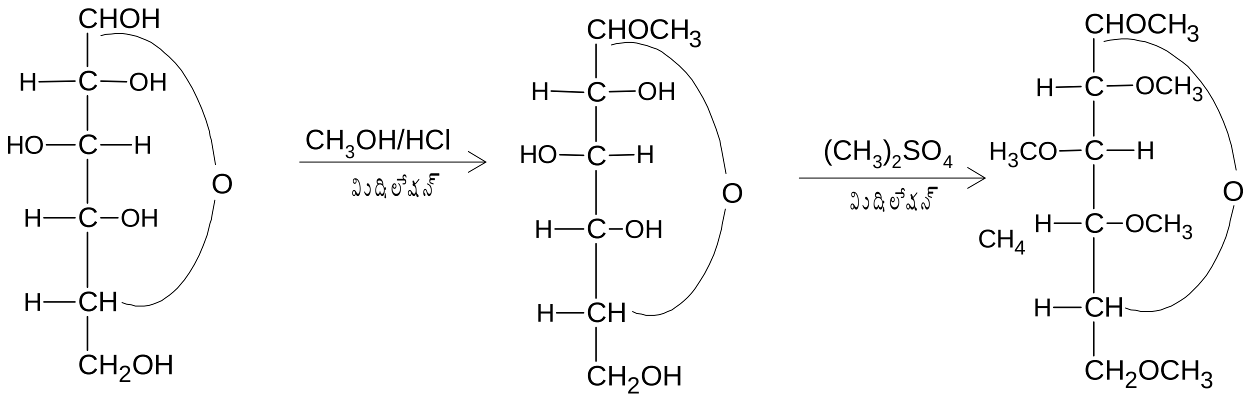
పై ధర్మములనను సరించి గ్లూకోస్‌కు ఫ్యూరనోస్ నిర్మాణమును ప్రతిపాదించిరి.



ఫ్యూరనోస్ నిర్మాణము

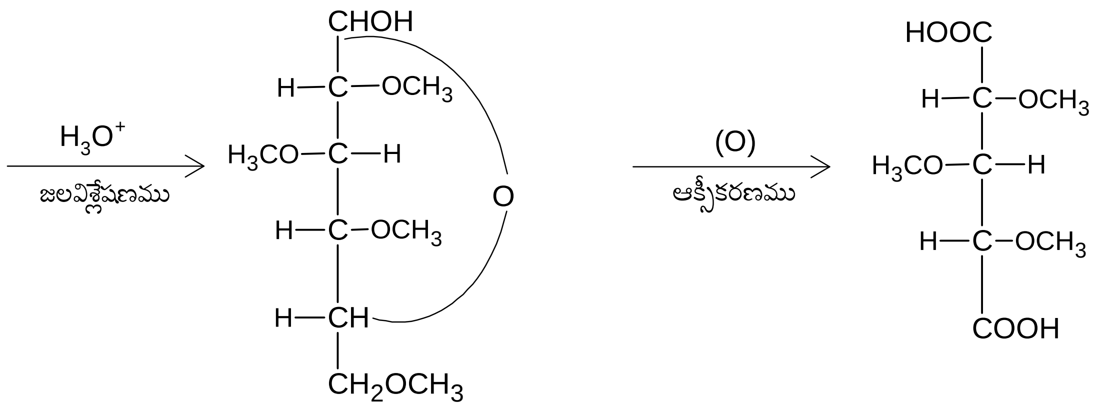
v) పైరనోస్ నిర్మాణము : (ఆరు పరమాణువుల వలయము)

గ్లూకోస్‌ను మిథిలేషన్ చేసిన మీథైల్ గ్లూకొసైడ్ వచ్చును. దీనిని మరల మిథిలేషన్ చేసి జలివిశ్లేషణము, ఆక్సీకరణము చేసిన 2,3,4 - ట్రైమీథాక్సి గ్లుటారిక్ ఆమ్లము వచ్చినది. గ్లూకోస్ ఆరు పరమాణువుల వలయము కలిగియున్నప్పుడు మాత్రమే ఇది సాధ్యమగును.



పైరనోస్ నిర్మాణము

మీథైల్ -డి - గ్లూకొసైడు



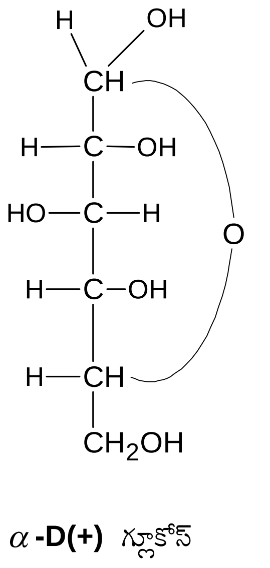
2,3,4- ట్రైమీథాక్సి గ్లుటారిక్ ఆమ్లము

vi) ఎనోమర్‌లు :

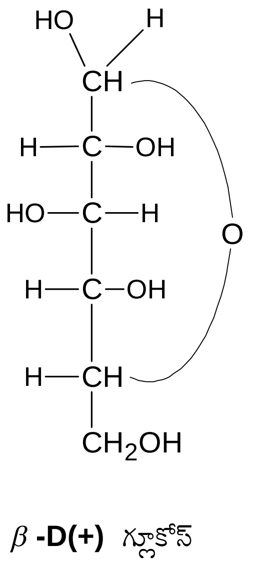
C_1 కార్బను వద్ద మాత్రమే విన్యాసములో తేడా ఉన్న డయాస్టీరియో సదృశముల జంటను ఎనోమర్‌లు అందురు. C_1 కార్బనును ఎనోమెరిక్ కార్బను అందురు.

గ్లూకోస్ వలయ నిర్మాణములో C_1 క్రొత్త అసౌష్టవ కార్బనుగా ఏర్పడినది. కనుక α-D(+) గ్లూకోస్, β-D(+) గ్లూకోస్ అను డయాస్టీరియో సదృశములు ఏర్పడును. ఇవి C_1 విన్యాసము నందు మాత్రమే తేడా కలిగియుండును.

α-D(+) గ్లూకోస్ నందు C_1 పైనున్న -OH కుడివైపున, β-D(+) గ్లూకోస్ నందు C_1 పైనున్న -OH ఎడమవైపున ఉండును.

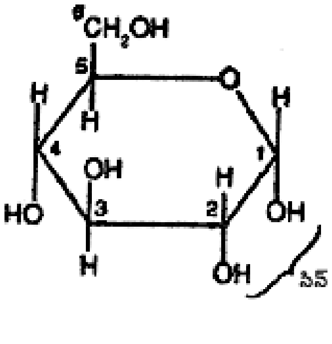


α**-D(+)** గ్లూకోస్

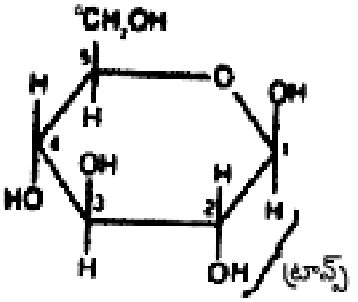


β**-D(+)** గ్లూకోస్

vii) హావర్త్ నిర్మాణము :

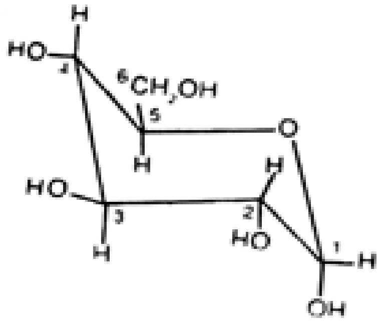


α **- D-** గ్లూకోస్

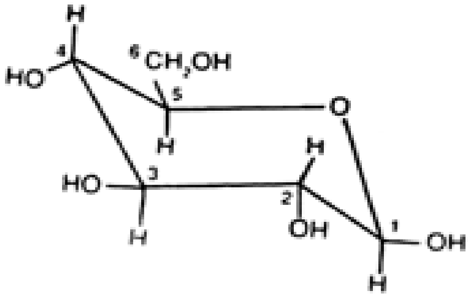


β **- D-** గ్లూకోస్

vi) కుర్చీ ఆకృతి నిర్మాణము :



α **- D-** గ్లూకోస్



β **- D-** గ్లూకోస్

2.5.4. ఫ్రక్టోస్ నిర్మాణము :

a) సరళమాలిక నిర్మాణము :

i) ఫ్రక్టోస్ అణుఫార్మూలా $C_6H_{12}O_6$.

ii) ఎసిటిలేషన్ :

ఫ్రక్టోస్ ఎసిటిక్ ఎన్‌హైడ్రైడుతో చర్య నొంది పెంట ఎసిటేట్ నిచ్చినది. కనుక ఫ్రక్టోస్ నందు 5-OH సమూహములు కలవు.

$$CH_2OH\ (CHOH)_3\ COCH_2OH \xrightarrow{AC_2O} CH_2OAc\ (CHOAc)_3\ COCH_2OAc$$

ఫ్రక్టోస్ స్థిరముగానున్నది. కనుక 5 –OH సమూహములు 5 వేర్వేరు కార్బనుల పై నుండవలయును.

iii) **క్షయకరణము :** ఫ్రక్టోస్ HI / P తో క్షయకరణము చెంది n - హెక్సేన్ మరియు 2 - అయోడొ హెక్సేన్ నిచ్చినది.

$$CH_2OH\,(CHOH)_3\,COCH_2OH \xrightarrow{HI/P} CH_3CH_2CH_2CH_2CHICH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

2 -అయోడో హెక్సేన్   n - హెక్సేన్

కనుక ఫ్రక్టోస్ నందలి ఆరుకార్బనులు సరళమాలికగానున్నవి.

iv) **HCN తో చర్య :** ఫ్రక్టోస్ హైడ్రోజన్ సయనైడుతో చర్యనొంది సయనోహైడ్రిన్ నిచ్చినది. కాని ఆల్డిహైడు ధర్మములను ప్రదర్శించుటలేదు. కనుక ఇందు కీటో సమూహము కలదు.

$$CH_2OH\,(CHOH)_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2OH + HCN \longrightarrow CH_2OH\,(CHOH)_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{C}}-CH_2OH$$

సయనోహైడ్రిన్

v) సయనోహైడ్రిన్‌ను జలవిశ్లేషణము చేసి HI తో క్షయకరణము చేసిన 2 - మీథైల్ హెక్సనోయిక్ ఆమ్లము వచ్చినది.

$$CH_2OH\,(CHOH)_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{C}}-CH_2OH \xrightarrow[\text{జలవిశ్లేషణము}]{H_2O} CH_2OH(CHOH)_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOH}{|}}{C}}-CH_2OH$$

సయనోహైడ్రిన్   హైడ్రాక్సీ ఆమ్లము

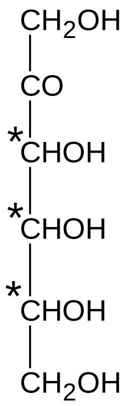
$$\Big\downarrow HI$$

$$CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}HCOOH$$

2- మీథైల్ హెక్సనోయిక్ ఆమ్లము

దీని వలన ఫ్రక్టోస్ నందలి >C=O సమూహము చివరి కార్బను ముందు కార్బను పైనున్నట్లు తెలియచున్నది.

కనుక ఫ్రక్టోస్ సరళమాలికా నిర్మాణమును క్రింది విధముగా వ్రాయవచ్చును.

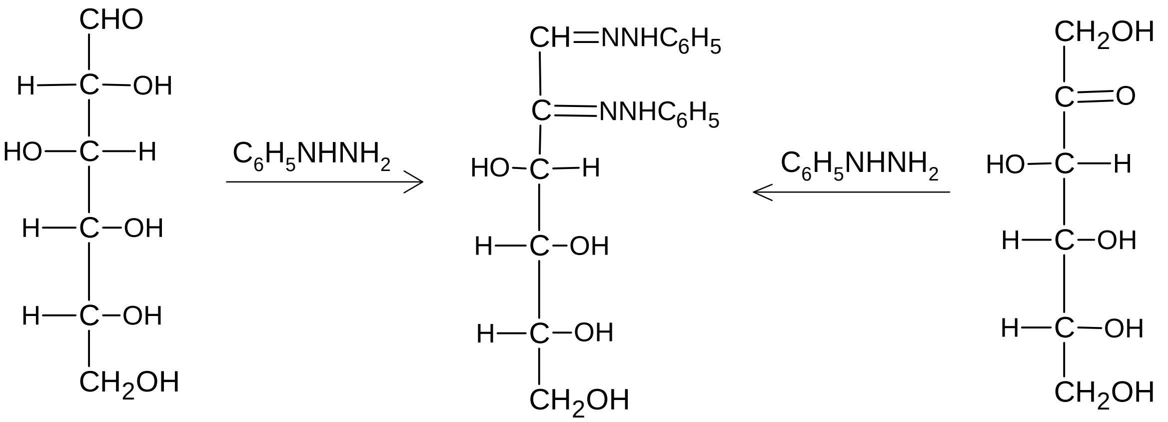


b) ఫ్రక్టోస్ విన్యాసము :

i) ఫ్రక్టోస్ నందు మూడు అసౌష్టవ కార్బనులు కలవు. కనుక $2^3 = 8$ ధృవణశీలి సదృశములకు అవకాశము కలదు.

ii) ఫ్రక్టోస్ ధృవణ భ్రమణము -92°.

iii) ఫ్రక్టోస్ అధిక ఫీనైల్ హైడ్రజిన్‌తో చర్య నొంది ఫ్రక్టోసజోన్‌నిచ్చినది. ఇది గ్లూకోసజోన్ తో సర్వసమానముగానున్నది. కనుక గ్లూకోసజోన్ విన్యాసమునను సరించి ఫ్రక్టోసజోన్ విన్యాసము క్రింది విధముగా వ్రాయవచ్చును.



గ్లూకోస్ | గ్లూకోసజోన్ (లేదా) ఫ్రక్టోసజోన్ | ఫ్రక్టోస్

c) వలయ నిర్మాణము :

i) ఫ్రక్టోస్‌కు సోడియం బైసల్ఫైట్‌తో చర్యలేదు.

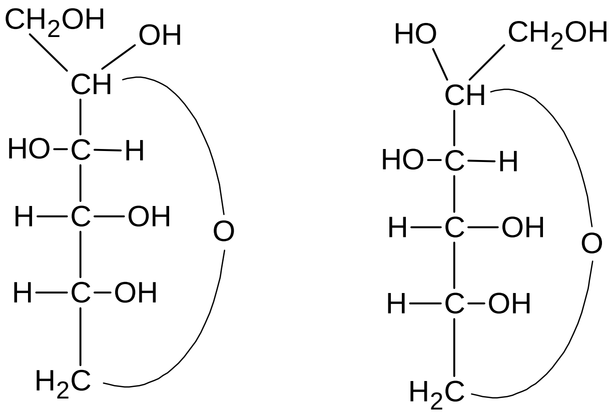
ii) **క్షీణభ్రామకత** : ఫ్రక్టోస్ క్షీణభ్రామకతను చూపు చున్నది.

$$\alpha\text{ - D- ఫ్రక్టోస్ } \underset{}{\overset{-\ 92°}{\rightleftharpoons}} \beta\text{ - D- ఫ్రక్టోస్}$$

21°   - 133°

iii) ఫ్రక్టోస్‌ను మిథిలేషన్ చేసిన మీథైల్ ఫ్రక్టొసైడు రెండు సదృశములుగా ఏర్పడుచున్నది.

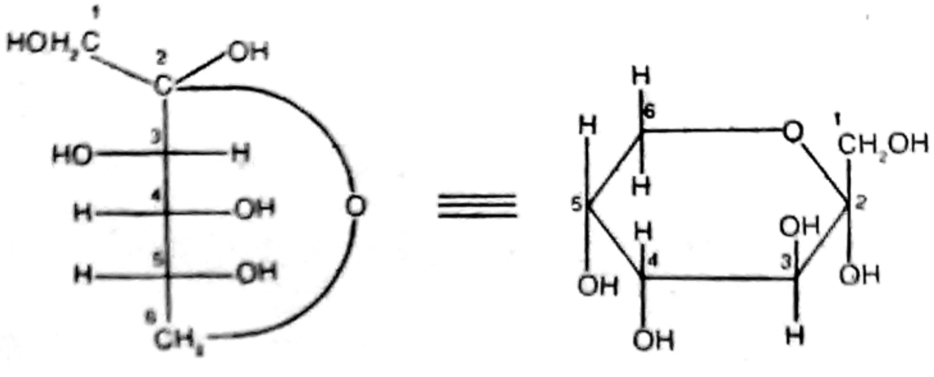
ఈ ధర్మములను వివరించుటకై ఫ్రక్టోస్‌కు పైరనోస్ నిర్మాణమును ప్రతిపాదించిరి.



α -ఫ్రక్టోస్ β - ఫ్రక్టోస్

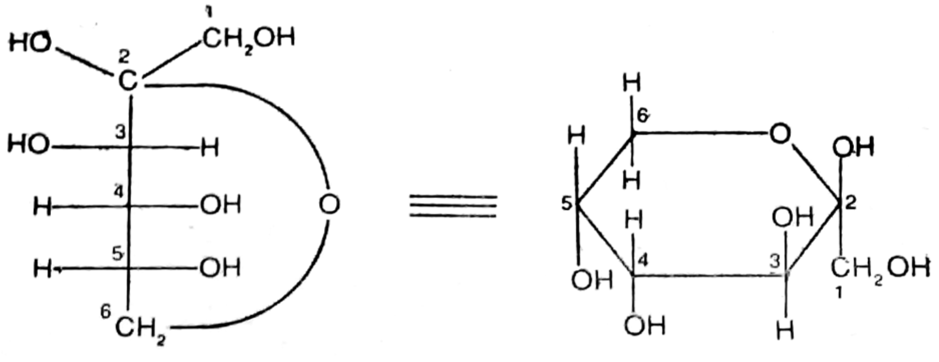
ఫ్రక్టోస్ పైరనోస్ నిర్మాణము

iv) హావర్త్ నిర్మాణము :



ఫ్రక్టోస్ ఫిషర్ నిర్మాణము
α - D - ఫ్రక్టోస్

హావర్త్ నిర్మాణము
α - D - ఫ్రక్టొ పైరనోస్

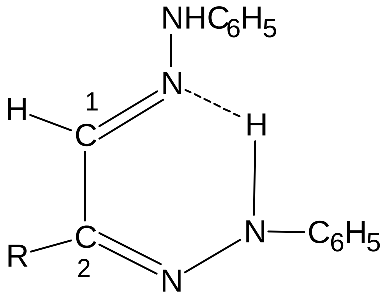


ఫిషర్ నిర్మాణము
β - D - ఫ్రక్టోస్

హావర్త్ నిర్మాణము
β - D - ఫ్రక్టొ పైరనోస్

2.5.5. ఓసజోన్‌ల నందలి హైడ్రొజన్ బంధము :

వర్ణపట పద్ధతుల వలన ఓసజోన్ స్థిరత్వమునకు కారణము హైడ్రొజన్ బంధము అని తెలిసినది. కనుక ఓసజోన్ యొక్క తదుపరిచర్య నిరోధించబడినది.

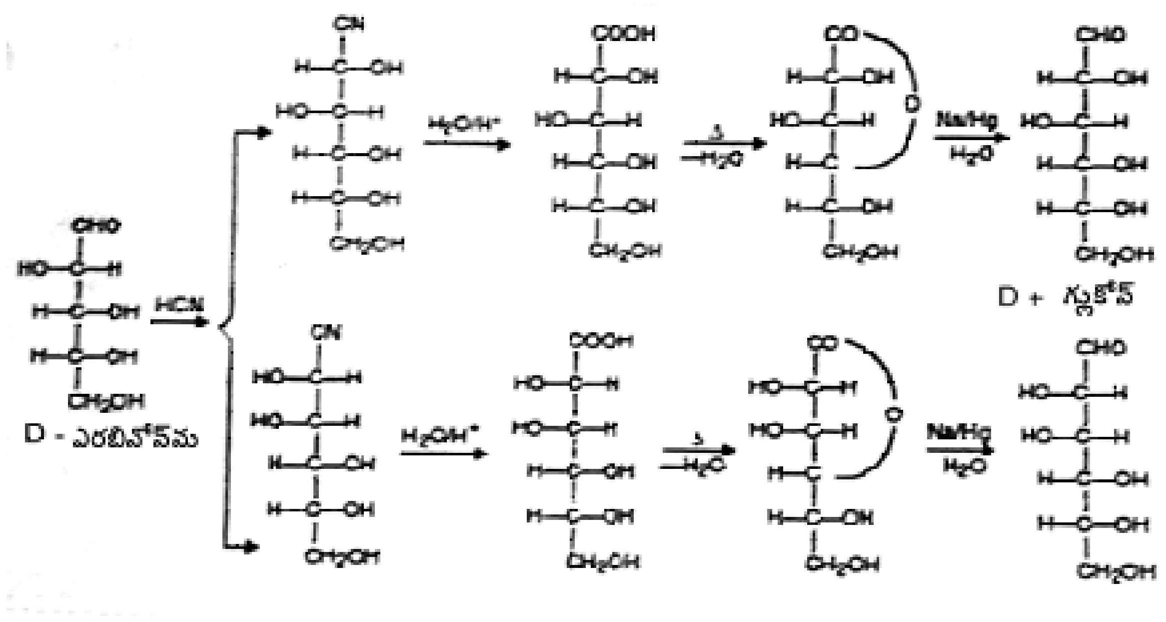


ఓసజోన్ నందలి హైడ్రొజన్ బంధము

2.5.6. మోనోశాక రైడుల అంతరమార్పిడి :

a) ఆల్డొపెంటోస్ $\rightarrow$ ఆలొహైక్సోస్ (కిలియాని - ఫిషర్ పద్ధతి) కర్బనమాలికను హెచ్చించుట.

D - ఎరబినోస్‌ను D(+) గ్లూకోస్, D (+) మానోస్‌గామార్చుట :

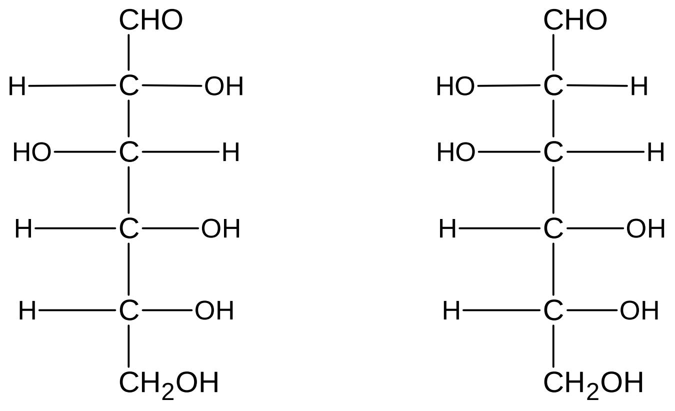


D(+)మానోస్

b) ఎపిమర్‌లు మరియు ఎపిమెరీకరణము :

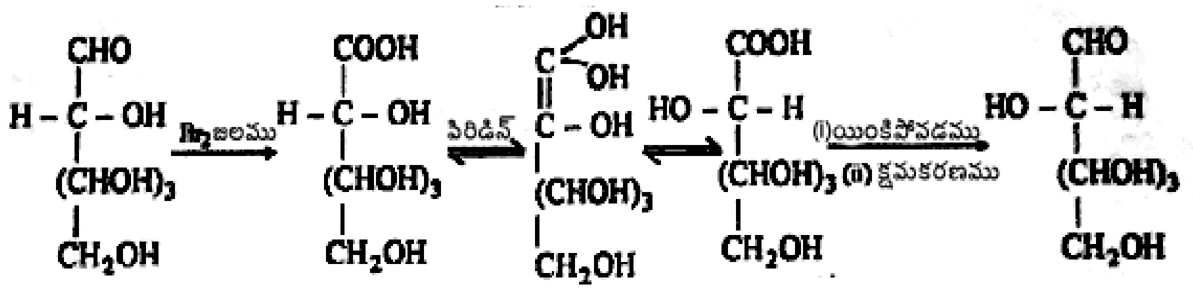
C_2 కార్బను వద్ద మాత్రమే విన్యాసములో తేడా ఉన్న ధృవణ శీలి సదృశముల జంటను ఎపిమర్‌లు అందురు. అణువు నందలి ఒక ఎపిమర్ మరొక ఎపిమర్‌గా మారుటను ఎపిమరీకరణము అందురు.

ఉదా: గ్లూకోస్ మరియు మానోస్. ఈ రెండు C_2 కార్బను విన్యాసములో మాత్రమే తేడా కలిగియుండును.



D - గ్లూకోస్ D - మానోస్

D(+) గ్లూకోస్‌ను D (+) మానోస్‌గా మార్చుట : (ఎపిమెరీ కరణము)



D(+) గ్లూకోస్ D(+)మానోస్

c)లాబ్రి డిబ్రుయిన్ - వాన్ ఎకెన్ స్టెయిన్ పునర్విన్యాసము :

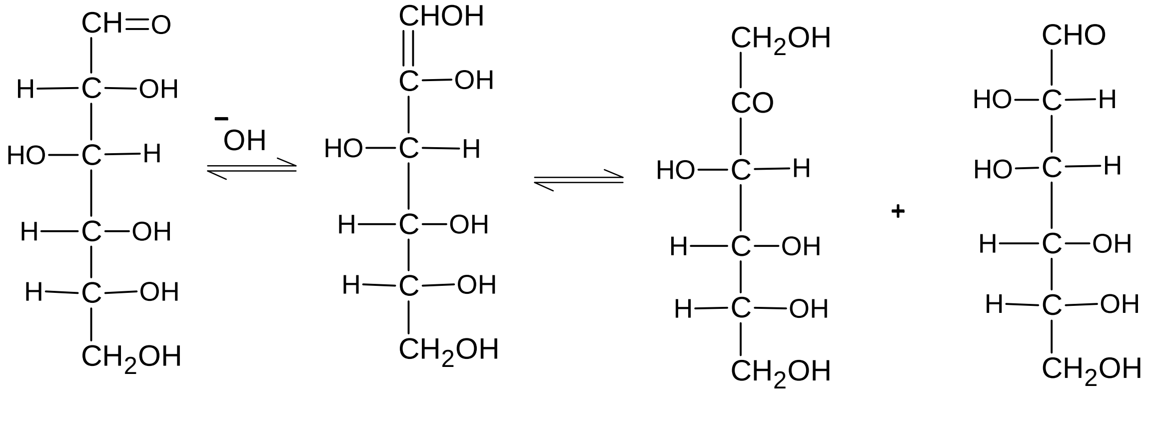
(Lobry de Bruvyn - van Ekenstein rearrangement)

చక్కెరలను గాఢ ఆల్కలీతో చర్య జరిపిన మొదట పసుపురంగుగా, తదుపరిగోధుమ రంగుగా మారి చివరకు రెజిన్‌లు ఏర్పడును. ఆల్కలీ సమక్షములో చక్కెరలు ఈ విధముగా పునర్విన్యాసము చెందుటను లాబ్రిడిబ్రుయిన్ - వాన్ ఎకెన్ స్టెయిన్ పునర్విన్యాసము అందురు.

ఉదా : సోడియం హైడ్రాక్సైడు సమక్షములో విలీన గ్లూకోస్ ద్రావణము పునర్విన్యాసము చెంది D(+) గ్లూకోస్, D(+) మానోస్, D (-) ఫ్రక్టోస్‌లు కలిగిన ధృవణ శీలిద్రావణము ఏర్పడును.

సంవిధానము :

సంవిధానము రూఢిగా తెలియదు. కాని ఈ పునర్విన్యాసము ఒక ' ఈన్ డయోల్ ' ద్వార జరుగుచున్నదని నిర్ణయించడమైనది.



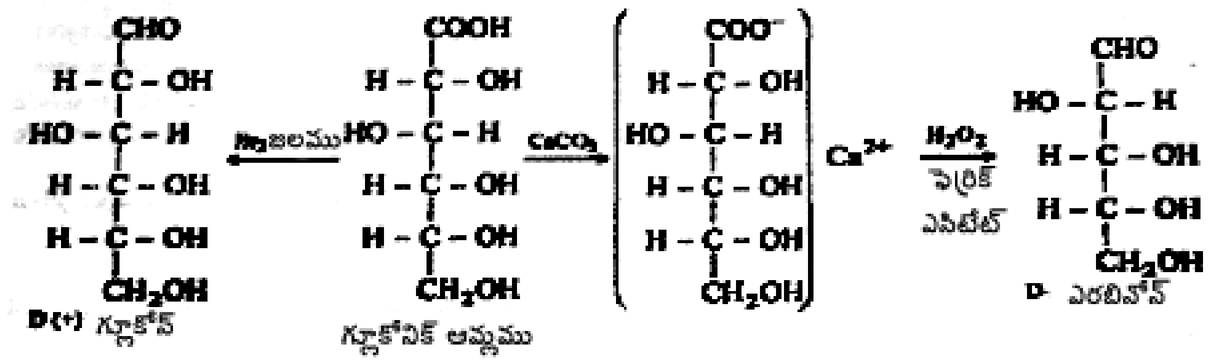
D(+) గ్లూకోస్ ఈన్‌డయోల్ D(-) ఫ్రక్టోస్ D(+) మానోస్

ఫ్రక్టోస్ నందు కీటో సమూహము మాత్రమే కలదు. కాని ఇది టాలెన్స్ కారకమును క్షయకరణము చేయుచున్నది. దీనికి కారణము ఆల్కలీ సమక్షములో ఇది పునర్విన్యా సముచెంది గ్లూకోస్, ఫ్రక్టోస్, మానోస్‌లు ఏర్పడుట.

d) **ఆల్డోహెక్సోస్ → ఆల్డోపెంటోస్** : (కర్బన మాలికను తగ్గించుట)

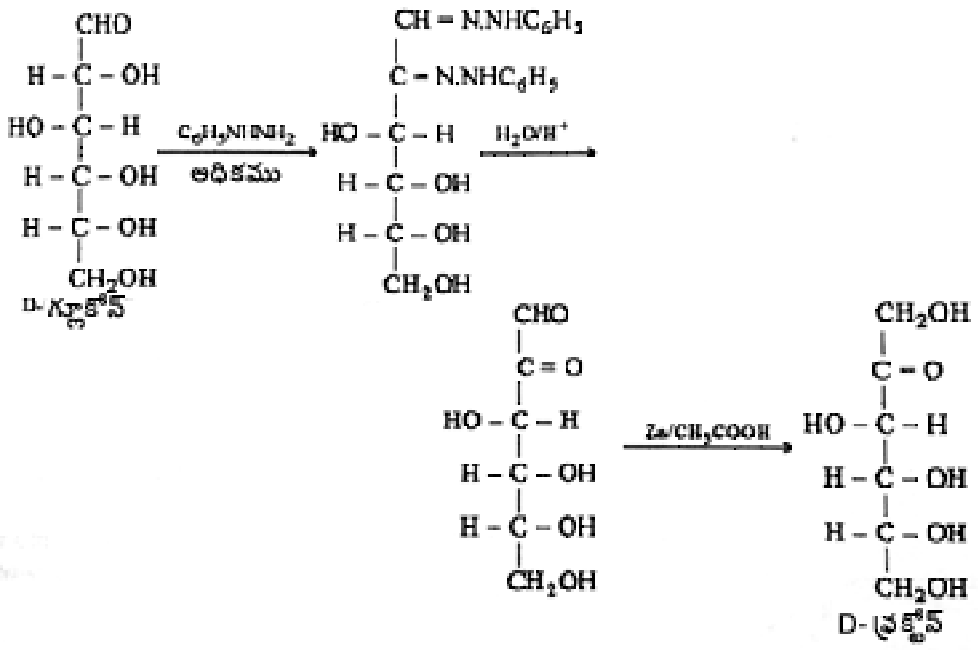
D– గ్లూకోస్‌ను D – ఎరబినోస్‌గా మార్చుట :

రఫ్‌నిమ్నీ కరణము :



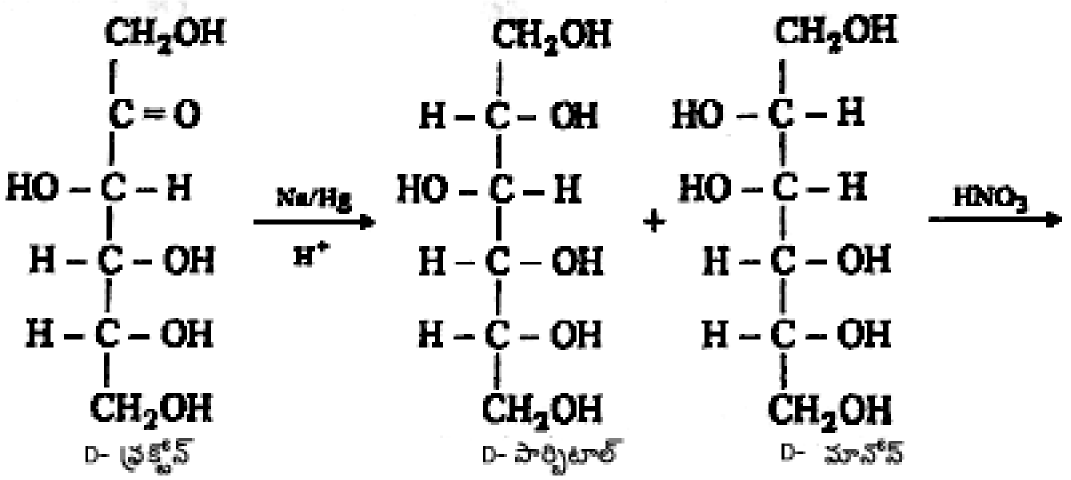
e) ఆల్డోహెక్సోస్ → కీటోహెక్సోస్ :

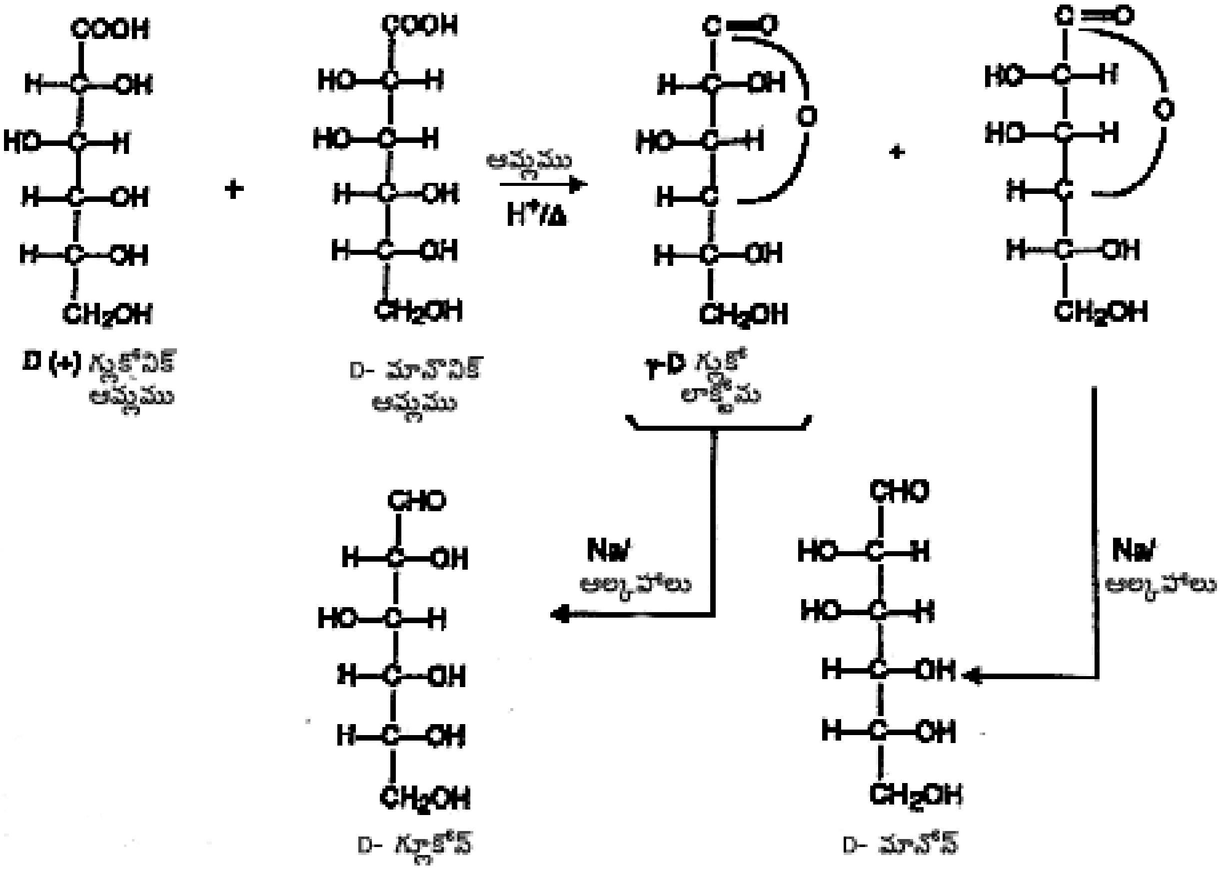
(+) గ్లూకోస్‌ను (–) ఫ్రక్టోస్‌గా మార్చుట :



f) కీటొహెక్సోస్ → ఆల్డోహెక్సోస్ :

ఫ్రక్టోస్‌ను గ్లూకోస్‌గా మార్చుట :





2.5.7. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. గ్లూకోస్ సరళమాలిక మరియు వలయ నిర్మాణమును వివరింపుము.
2. ఫ్రక్టోస్‌ను గ్లూకోస్‌గా ఎట్లుమార్చెదరు ?
3. ఫ్రక్టోస్ నిర్మాణమును ఎట్లుసాధించిరి ?
4. రఫ్ నిమ్నీకరణము ద్వార D - గ్లూకోస్‌ను D - ఎరబినోస్‌గా ఎట్లు మార్చెదరు ?
5. కార్బొహైడ్రేట్‌లను నిర్వచించి, వర్గీకరించుము. ఉదాహరణలిమ్ము.
6. గ్లూకోస్ విన్యాసమును వివరింపుము.
7. క్షీణభ్రామకతను విశదీకరింపుము.
8. గ్లూకోస్, ఫ్రక్టోస్ సర్వసమాన ఓసజోన్ నిచ్చును. విశదీకరించుము.
9. గ్లూకోస్ ద్రావణము ధృవణ భ్రమణము ఎందుకుమారును ?
10. ఫ్రక్టోస్ నందు ఆల్డిహైడులేదు. కాని ఇదిక్షయకరణిగానున్నది. ఎందువలన ?
11. కిలియాని సంశ్లేషణమును విశదీకరించుము.

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 6

ఎమినో ఆమ్లములు మరియు ప్రొటీనులు

2.6.1. :

ఎమినో ఆమ్లముల నిర్వచనము మరియు వర్గీకరణము - ఆల్ఫా, బీట, గామ ఎమినో ఆమ్లములు. సహజ మరియు ఆవశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు - నిర్వచనము, ఉదాహరణలు. ఆమ్ల, క్షార మరియు తటస్థ ఎమినో ఆమ్లములు - ఉదాహరణలు. సంశ్లేషణ పద్దతులు - ఆల్ఫాఎమినో ఆమ్లముల సాధారణ తయారు చేయు పద్దతులు (గ్లైసిన్, ఎలనిన్, వాలిన్ మరియు లూసిన్) a) హేలోజనేటెడు కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లముల నుండి, (b) మెలొనిక్ ఎస్టరు పద్ధతి (c) స్ట్రెకర్ సంశ్లేషణము భౌతిక ధర్మములు - సహజ ఎమినొ ఆమ్లముల ధృవణ భ్రమణత, భ్రమణముతో సంబంధములేని L- విన్యాసము, ద్విధృవ అయాను నిర్మాణము - లవణ లక్షణము. ద్రావణీయత, ద్రవీభవన స్థానములు, తటస్థస్వభావము. సమవిద్యుత్ బిందువు నిర్వచనము. రసాయన ధర్మములు - ఎమినో మరియు కార్బాక్సిల్ సమూహముల చర్యలు. గామ మరియు డెల్టా ఎమినో ఆమ్లముల నుండి లాక్టమ్‌లు ఏర్పడుట. పెప్టైడ్ బంధము (ఎమైడ్ బంధనము). పెప్టైడులు మరియు ప్రొటీనుల నామకరణ విధానము, నిర్మాణము. పాలిపెప్టైడుల సంశ్లేషణము.

2.6.2. ఎమినో ఆమ్లముల నిర్వచనము మరియు వర్గీకరణము :

a) నిర్వచనము :

ఎమినో ($-NH_2$) మరియు కార్బాక్సిల్ ($-COOH$) రెండు సమూహములను కలిగియున్న సమ్మేళనమును ఎమినో ఆమ్లము అందురు.

ఉదా:	నామము	సంక్షిప్తము	నిర్మాణము
	గ్లైసీన్	Gly	NH_2CH_2COOH
	ఎలనిన్	Ala	$CH_3\,\overset{NH_2}{\overset{\vert}{CH}}\,COOH$
	వాలిన్	Val	$(CH_3)_2CH\,\overset{NH_2}{\overset{\vert}{CH}}\,COOH$
	లూసిన్	Leu	$(CH_3)_2\,CH\,CH_2\,\overset{NH_2}{\overset{\vert}{CH}}\,COOH$

b) వర్గీకరణము :

α, β మరియు γ - ఎమినొ ఆమ్లములు :

i) ఎమినో ఆమ్లములందలి ($-NH_2$) మరియు ($-COOH$) సమూహముల సాపేక్ష స్థానములననుసరించి వాటిని ఆల్ఫా (α), బీట (β), గామ(γ) మున్నగు ఎమినో ఆమ్లములుగా వర్గీకరించిరి.

ఉదా :

$$\underset{\alpha\text{-ఎమినో ఆమ్లము}}{CH_3\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\,COOH} \qquad \underset{\beta\text{-ఎమినో ఆమ్లము}}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H_2\,CH_2COOH} \qquad \underset{\gamma\text{-ఎమినో ఆమ్లము}}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H_2\,CH_2CH_2COOH}$$

ii) **సహజ మరియు ఆవశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు :**

సహజ ఎమినో ఆమ్లములు :

- NH_2 సమూహము ఆల్ఫా కార్బను పైగల ఎమినో ఆమ్లములు చాల ప్రాముఖ్యమైనవి. ప్రొటీనులు ఈ ఎమినో ఆమ్లముల నుండి ఏర్పడతాయి. వీటిని సహజ ఎమినో ఆమ్లములు అందురు.

ఉదా : $R - \overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\,COOH$

ఆవశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు :

పొటీనుల జల విశ్లేషణము వలన 25 ఎమినో ఆమ్లములు ఏర్పడినవి. శరీరము పెరుగుదలకు అవసరమైన స్థాయిలో తయారు కాని ఎమినో ఆమ్లములను ఆవశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు అందురు.

ఈ అత్యవసర ఎమినో ఆమ్లములలో ఏ ఒక్కటి లోపించిన పెరుగుదల తగ్గును. ఒక్కొక్కసారి మరణానికి కూడ దారి తీయును.

ఉదా:వాలిన్, మిథియోనిన్, ఫీనైల్ ఎలనిన్, లూసిన్, ఐసొలూసిన్, ట్రిప్టొఫాన్, థ్రియోనిన్. ఈ ఎనిమిది అత్యావశ్యకమైన ఎమినో ఆమ్లములు. హిస్టిడిన్, ఎర్జినిన్ కూడ ఈ రకమునకే చెందును.

అనావశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు :

శరీరము పెరుగుదలకు అవసరమైన స్థాయిలో తయారగు ఎమినో ఆమ్లములను అనావశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు అందురు.

మొత్తము 25 ఎమినో ఆమ్లములలో 10 ఆవశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు తప్పమిగిలినవి అనావశ్యక ఎమినో ఆమ్లములు.

iii) **ఆమ్ల, క్షార మరియు తటస్థ ఎమినో ఆమ్లములు :** (ఎమినొ ఆమ్లముల స్వభావము ఆధారముగా వర్గీకరణ)

ఆమ్ల ఎమినో ఆమ్లములు :

ఆమ్ల ఎమినో ఆమ్లములు ఒక - NH_2 మరియు రెండు - COOH సమూహములను కలిగియుండును.

ఉదా : ఎస్పార్టిక్ ఆమ్లము Asp $HOOC\,CH_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\,COOH$

గ్లుటమిక్ ఆమ్లము Glu $HOOC\,CH_2\,CH_2\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\,COOH$

క్షార ఎమినో ఆమ్లములు :

క్షార ఎమినో ఆమ్లములు రెండు - NH_2 మరియు ఒక - COOH సమూహములను కలిగియుండును.

ఉదా : లైసిన్ Lys $H_2N(CH_2)_4\underset{}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}}H\ COOH$

ఎర్జినిన్ Arg $H_2N\overset{NH}{\overset{||}{C}}\ NH(CH_2)_3\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\ COOH$

తటస్థ ఎమినో ఆమ్లములు :

తటస్థ ఎమినో ఆమ్లములు ఒక - NH_2 మరియు ఒక - COOH సమూహములను కలిగియుండును.

ఉదా : గ్లైసిన్ Gly $H_2N\ CH_2\ COOH$

ఎలనిన్ Ala $CH_3\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\ COOH$

2.6.3. α – ఎమినో ఆమ్లముల తయారు చేయుపద్దతులు :

i) హేలోజనేటెడ్ కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లముల నుండి :

హేలోజనేటెడ్ కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లములు హెచ్చు అమ్మోనియాతో చర్యనొంది ఎమినో ఆమ్లపు అమ్మోనియా లవణము నిచ్చును. దీనిని జలవిశ్లేషణము చేసిన ఎమినో ఆమ్లము వచ్చును.

$$R-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H\ COOH + 3NH_3 \xrightarrow[-\ NH_4Cl]{50°c} R-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\ COO\ NH_4 \xrightarrow{H^+} R-\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}H\ COOH$$

అమ్మోనియం లవణము ఎమినో ఆమ్లము

ఇచట

$R = H =$ గ్లైసీన్

$R = CH_3 =$ ఎలనిన్

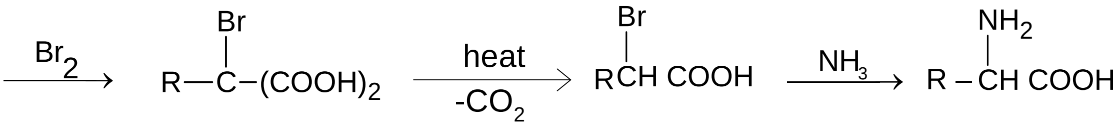
$R = (CH_3)_2CH =$ వాలిన్

$R = (CH_3)_2\ CHCH_2 =$ లూసిన్

ii) మెలోనిక్ ఎస్టరు పద్దతి :

మెలోనిక్ ఎస్టరును వరుసగా ఆల్కైలేషన్, జలవిశ్లేషణము, హేలోజనేషన్, డీకార్బాక్సిలీ కరణము మరియు ఎమినేషన్ చేసిన ఎమినో ఆమ్లము వచ్చును.

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{2. RBr}]{\text{1. } C_2H_5ONa} RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{2. HCl}]{\text{1. KOH}} RCH(COOH)_2$$



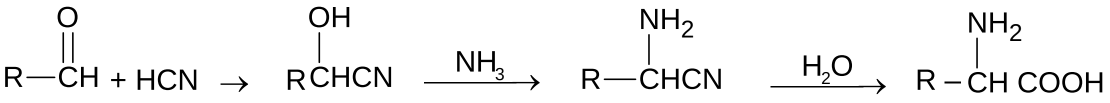
ఎమినో ఆమ్లము

iii) స్ట్రెకర్ సంశ్లేషణము :

ఆల్డిహైడు లేదా కీటోను NH_4Cl మరియు NH_4CN తో చర్య నొంది సయనోహైడ్రిన్ నిచ్చును. దీనిని అమ్మోనియాతో చర్య జరిపి, జలవిశ్లేషణము చేసిన ఎమినో ఆమ్లము వచ్చును.

$$NH_4Cl + NaCN \rightarrow NH_4CN + NaCl$$

$$NH_4CN \rightarrow NH_3 + HCN$$

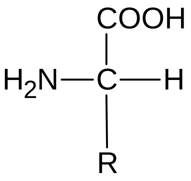


సయనోహైడ్రిన్ ఎమినో ఆమ్లము

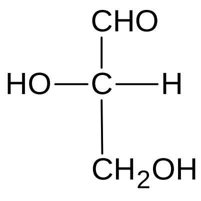
2.6.4. భౌతిక ధర్మములు :

i) ధృవణ భ్రమణత :

శ్రేణిలో మొదటి దైన గ్లైసీన్ తప్ప అన్ని ఎమినో ఆమ్లములు కనీసము ఒక అసౌష్టవ కార్బనును కలగియున్నవి. కనుక ఇవి ధృవణ శీలిపదార్థములు. d - మరియు l - రూపములలోనుండును.



L (+) - ఎమినో ఆమ్లము

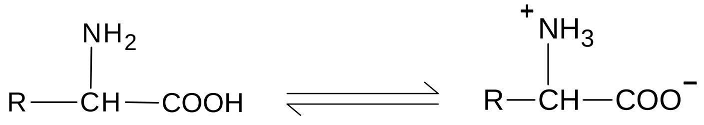


L(-) గ్లిసరాల్డి హైడు

ప్రకృతిలో లభించు ఎమినో ఆమ్లములు ఎల్లప్పుడు ధృవణశీలత కలిగియుండును. ప్రోటీనుల నుండి లభించిన అన్ని ఎమినో ఆమ్లములను భ్రమణముతో సంబంధము లేకుండ L - విన్యాసము కలవిగా చెప్పిరి. ఇవి L(-) గ్లిసరాల్డిహైడుతో సంబంధముకలవి. సంశ్లేషణ ద్వారతయారు చేయబడిన ఎమినో ఆమ్లములలో L - శ్రేణికి చెందినవి మాత్రమే జీవ ప్రాధాన్యతగలవి.

ii) ద్విధృవ అయాను నిర్మాణము : (లవణ లక్షణము) (zwitter ion)

ఎమినో ఆమ్లములో కార్బాక్సిల్ సమూహము నుండి ఎమినో సమూహమునకు ప్రోటాను మారుటవలన ధనావేశము మరియు ఋణావేశము గల ద్విధృవ అయాను ఏర్పడును. దీనిని ద్విధృవలేదా జ్విట్టర్ అయాను లేదా అంతర లవణము అందురు.



ఎమినో ఆమ్లము జ్విట్టర్ అయాను

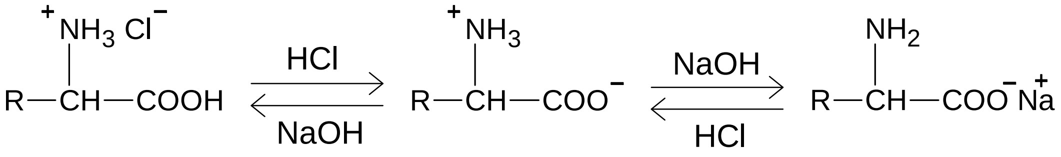
ఎమినో ఆమ్లము అణువులో ఆమ్ల మరియు క్షార సమూహములు రెండూ ఉండుటచే వీటిని లవణములుగా భావించ వచ్చును.

నిదర్శనము :

వర్ణ పటముల ద్వార ఎమినో ఆమ్లములలో ఎమినో, కార్బాక్సిల్ ఆమ్లములు స్వేచ్ఛగా లేవని తెలిసినది. ఇది ఎమినో ఆమ్లము నందలి ద్విధృవ అయానుకు నిదర్శనము.

ప్రాముఖ్యము :

ఒకే ఎమినో ఆమ్లము వేర్వేరు యానకములలో చూపుచున్న భిన్న విద్యుత్ ప్రవర్తనను విశదీకరించు చున్నది. ఆమ్లయానకములో ఎమినో ఆమ్లము కేటయానుగా కాథోడు వద్దకు వెళ్ళును. ఆల్కలీ యానకములో అదే ఎమినో ఆమ్లము యానయానుగా యానోడు వద్దకు వెళ్ళును.



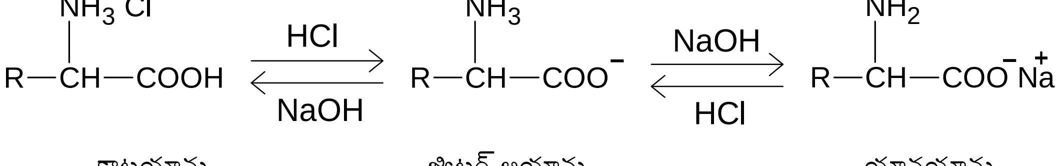
కాటయాను జ్విట్టర్ అయాను యానయాను

iii) సమవిద్యుత్ స్థానము : (తటస్థ స్వభావము **)**

ఏ P_H వద్ద ఎమినో ఆమ్లమునకు నికర విద్యుదావేశము ఉండదో, విద్యుత్ క్షేత్రప్రభావము వలన అభిగమనం చెందదో దానిని సమవిద్యుత్ స్థానము అందురు.

విశదీకరణ :

ఎమినో ఆమ్లమునకుH^+ కలిపిన కాటయానుగా, $\bar{O}H$ కలిపిన యానయానుగామారును.



కాటయాను జ్విట్టర్ అయాను యానయాను

కనుక ఒక ఖచ్చితమైన P_H వద్ద ఎమినో ఆమ్లము యొక్క ఆమ్ల మరియు క్షారస్వభావములు సమనమై అది తటస్థముగా మారును. ఇది తటస్థ ద్విధృవ లేదా జ్విట్టర్ అయాను.

ప్రతి ఎమినో ఆమ్లము యొక్క సమవిద్యుత్ స్థానము స్థిరముగా నుండును.

1. తటస్థ ఎమినో ఆమ్లముల సమ విద్యుత్ స్థానము 6.0

   ఉదా: గ్లైసీన్ 6.0

   ఎలనిన్ 6.0

2. ఆమ్ల ఎమినో ఆమ్లముల సమవిద్యుత్ స్థానము 6.0 కన్న తక్కువ.

   ఉదా: ఎస్పార్టిక్ ఆమ్లము 2.8

3. క్షార ఎమినో ఆమ్లముల సమవిద్యుత్ స్థానము 6.0 కన్న ఎక్కువ.

   ఉదా: లైసిన్ 9.6

ప్రాముఖ్యత :

ఎమినో ఆమ్లములు వాటి సమవిద్యుత్ స్థానము వద్ద గరిష్ట ద్రావణీయత కలిగియుండును. ఈ స్వభావము ఎమినో ఆమ్లములు విడదీయుటకు ఉపయోగపడును.

iv) ద్రావణీయత :

ఎమినో ఆమ్లములు నీటియందు, ఆమ్లములలో, క్షారములలో కరుగును. ఆర్గానిక్ ద్రావణులలో స్వల్పముగా కరుగును.

v) ద్రవీభవన ఉష్ణోగ్రతలు :

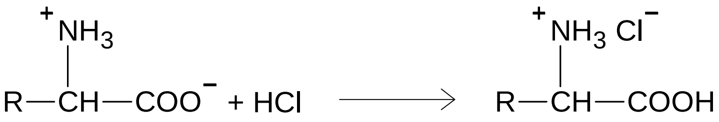
ఎమినో ఆమ్లములు ఆమ్ల మరియు క్షార సమూహముల రెండింటిని కలిగియుండుటచే తటస్థములు. వాటిని లవణములుగా పేర్కొనవచ్చును. లవణ లక్షణము వలన వాటి ద్రవీభవన స్థానములు హెచ్చుగా నుండును.

2.6.5. రసాయన ధర్మములు :

a) ఎమినో సమూహము చర్యలు :

i) లవణములు ఏర్పడుట :

ఎమినో ఆమ్లములు ఖనిజామ్లములతో చర్యనొంది లవణముల నిచ్చును.



ii) డీఎమినీకరణము :

ఎమినో ఆమ్లములను హైడ్రొఆయోడిక్ ఆమ్లముతో 200°c వద్ద వేడిచేసిన కొవ్వు ఆమ్లముల నిచ్చును.

$$R-\underset{|}{\overset{NH_2}{CH}}-COOH \xrightarrow[200°c]{HI} RCH_2COOH + NH_3$$

iii) నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్య :

ఎమినో ఆమ్లములు నైట్రస్ ఆమ్లముతో చర్యనొంది హైడ్రాక్సి ఆమ్లములనిచ్చును.

$$R-\overset{NH_2}{CH}\,COOH + HNO_2 \longrightarrow R-\overset{OH}{CH}-COOH + N_2 + H_2O$$

b) కార్బాక్సిల్ సమూహము చర్యలు :

i) లవణములు ఏర్పడుట :

ఎమినో ఆమ్లములు ఆల్కలీతో చర్యనొంది లవణముల నిచ్చును.

$$R-\overset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COO^- \xrightarrow{NaOH} R-\overset{NH_2}{CH}-COO\,Na + H_2O$$

ii) డీకార్బాక్సిలీ కరణము :

ఎమినో ఆమ్లములను వేడి చేసిన డీకార్బాక్సిలీకరణము చెంది P - ఎమీన్‌లనిచ్చును.

$$R-\overset{NH_2}{CH}-COOH \xrightarrow[heat]{Ba\,(OH)_2} RCH_2NH_2 + BaCO_3 + H_2O$$

iii) క్షయకరణము :

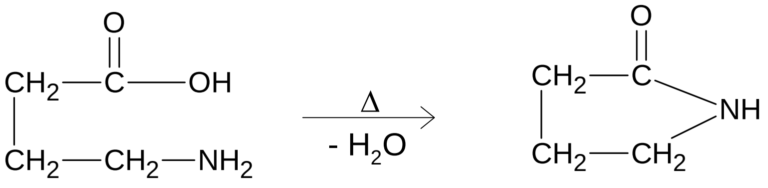
ఎమినో ఆమ్లములు $LiAlH_4$ తో క్షయ కరణము చెంది ఎమినో ఆల్కహాలుల నిచ్చును.

$$R-\overset{NH_2}{CH}\,COOH + 4\,H \xrightarrow{LiAlH_4} R-\overset{NH_2}{C}HCH_2OH$$

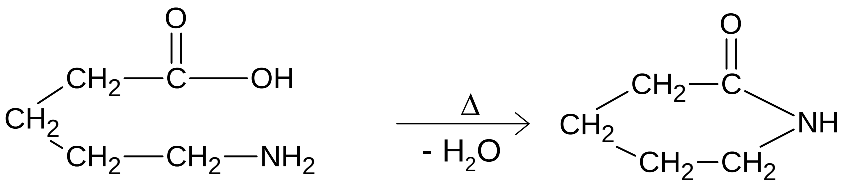
c) ఎమినో మరియు కార్బాక్సిల్ సమూహముల చర్యలు :

i) లాక్టమ్‌లు ఏర్పడుట :

γ - మరియు δ - ఎమినో ఆమ్లములను వేడిచేసిన లాక్టమ్‌లు ఏర్పడును.



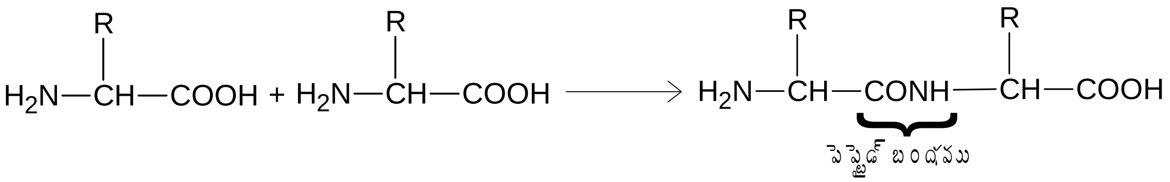
γ - ఎమినో బ్యుటిరిక్ ఆమ్లము γ - బ్యుటిరొలాక్టమ్



δ - ఎమినో వలేరిక్ ఆమ్లము δ - వలేరిక్ లాక్టమ్

2.6.6. పెప్టైడ్ బంధము : (ఎమైడ్ బంధనము)

ఒక ఎమినో ఆమ్లము నందలి కార్బాక్సిల్ సమూహము, మరొక ఎమినో ఆమ్లము నందలి ఎమినో సమూహము మధ్య అణ్వాంతర చర్య జరిగి నీటి అణువు విలోపనము చెందును. ఈ రెండు ఎమినో ఆమ్లములు – CONH – సమూహముతో బంధించబడును. దీనినే పెప్టైడ్ బంధము అందురు.



ఏర్పడిన ఉత్పన్నములను పెప్టైడులు అందురు.

2.6.7. పెప్టైడులు :

i) నిర్వచనము :

పెప్టైడు బంధముల ద్వార రెండు లేదా ఎక్కువ ఎమినో అమ్లములు బంధిచబడుట ద్వార ఏర్పడిన సమ్మేళనములను పెప్టైడులు అందురు.

$$H_2N-CH_2-COOH + H_2N-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-COOH \rightarrow H_2N-CH_2-CONH-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-COOH$$

గ్లైసీన్ ఎలనిన్ పెప్టైడు

ii) వర్గీకరణము :

పెప్టైడులను అందలి ఎమినో ఆమ్లముల సంఖ్యను బట్టి వర్గీకరించెదరు.

రెండు ఎమినో ఆమ్లముల నుండి ఏర్పడినది డైపెప్టైడు. మూడు, నాలుగు లేదా అనేక ఎమినో ఆమ్ల అణువుల నుండి ఏర్పడినవి వరుసగా ట్రై, టెట్రా లేదా పాలి పెప్టైడులు. పాలి పెప్టైడులను ప్రొటీనులు అందురు.

iii) నామకరణ విధానము :

N - చివర నుండి ఎమినో ఆమ్లముల శ్రేణిని వరుసగా తెలుపుట ద్వార పెప్టైడును పలికెదరు.

ఉదా : $$H_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CONH-\underset{CH_2C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CONH-CH_2-COOH$$

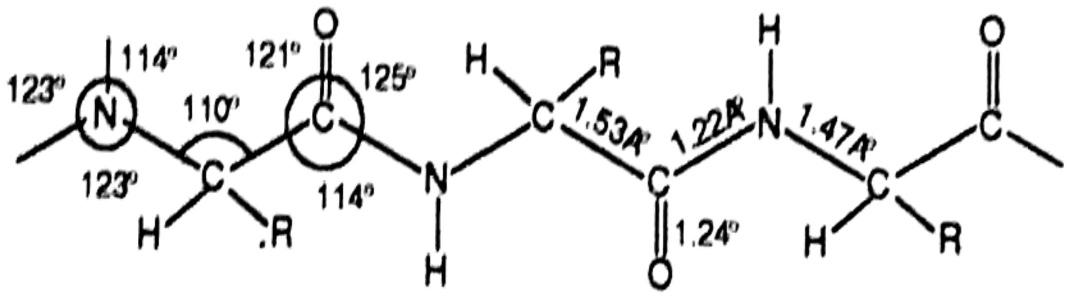
ఎలనిన్ ఫీనైల్ ఎలనిన్ గ్లైసిన్

నామము : ఎలనిల్ ఫీనైల్ ఎలనిల్ గ్లైసిన్.

సంక్షిప్తము : H – ala – Phe – Gly – OH

iv) నిర్మాణము :

డైపెప్టైడుల X - కిరణముల వలన అందలి పెప్టైడు బంధము సమతలముగా నున్నట్లు తెలిసినది. కనుక కార్బాక్సిల్ కార్బను, నైట్రోజను, నాలుగు హైడ్రొజనులు ఒకే తలములో నుండును పెప్టైడుల నందలి బంధ దైర్ఘ్యములు, బంధ కోణములు క్రిందచూపబడినవి.



2.6.8. ప్రొటీనులు :

a) నిర్వచనము :

ప్రొటీనులు ప్రకృతి సిద్ధముగా లభించు పాలిపెప్టైడులు.

ఉదా - చర్మము, వెంట్రుకలు, గోళ్ళు, కండరములు.

b) **పాలిపెప్టైడు సంశ్లేషణము :**

i) ఎమినో సమూహము రక్షణ

ii) కార్బాక్సిల్ సమూహము ఉత్తేజకరణము

iii) పెప్టైడ్ బంధనము ఏర్పడుట

iv) రక్షణ సమూహమును తొలగించుట

ఉదా - గ్లైసిల్ ఎలనిన్ సంశ్లేషణము. ఇది డైపెప్టైడు.

$C_6H_5CH_2OCOCl$ + H_2NCH_2COOH

కార్బొ బెంజాక్సి క్లోరైడు (CBC) గ్లైసిన్

↓ ఎమినో సమూహము రక్షణ

$C_6H_5CH_2OCONHCH_2COOH$ + HCl

↓ $SOCl_2$ కార్బాక్సిల్ సమూహము ఉత్తేజకరణము

$C_6H_5CH_2OCONHCH_2COCl$ + SO_2 + HCl

↓ $H_2N\,CH(CH_3)COOH$ ఎలనిన్
పెప్టైడు బంధనము ఏర్పడుట

$C_6H_5CH_2OCONHCH_2 - CONH - CH(CH_3) - COOH$

↓ H_2/Pd రక్షణ సమూహమును తొలగించుట

$$NH_2CH_2 - CONH - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - COOH + C_6H_5CH_3 + CO_2$$

గ్లైసిల్ ఎలనిన్

2.6.9. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. ఎమినో ఆమ్లములను ఎట్లు తయారుచేయుదురు ? వాని ముఖ్య ధర్మములను వ్రాయుము.
2. జ్విట్టరు అయను అనగానేమి ? విశదీకరించుము.
3. క్రింది వానిని వివరించుము
   a) సమవిద్యుత్ బిందువు
   b) పెప్టైడ్ బంధము
4. స్ట్రెకర్ సంశ్లేషణము ద్వార ఫీనైల్ ఎలనైన్‌ను ఎట్లు తయారు చేయుదురు ?
5. ఎమినో ఆమ్లములనగానేమి ? వాటి నెట్లు వర్గీకరించిరి ?
6. పెప్టైడ్ బంధనము అనగానేమి ? పాలిపెప్టైడ్ సంశ్లేషణము వ్రాయుము.
7. మెలొనిక్ ఎస్టరు పద్ధతిని తెలుపుము.
8. ఆవశ్యక, అనావశ్యక ఎమినో ఆమ్లములనగానేమి ?
9. జ్విట్టరు అయాను, సమవిద్యుత్ బిందువు ఉపయోగమేమి ?

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

పాఠము - 7

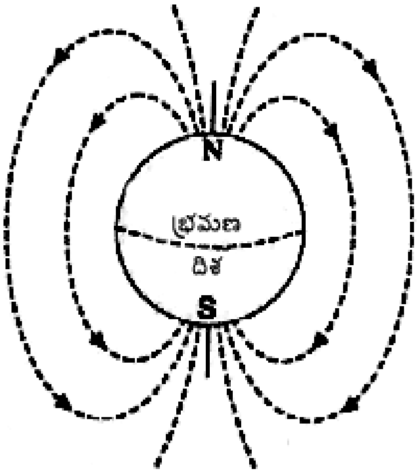
ప్రోటాను అయస్కాంత అనునాద వర్ణపట విజ్ఞానము

2.7.1. :

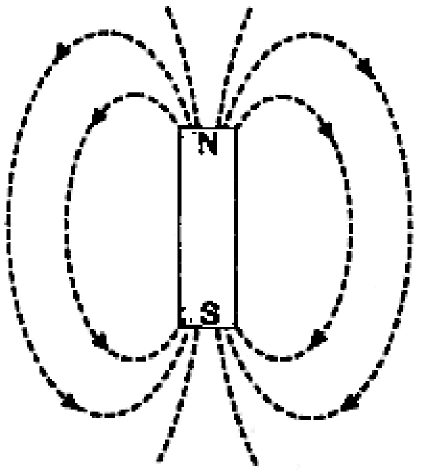
కేంద్రక అయస్కాంత అనునాద సూత్రము శిఖర సంఖ్య, సమ - అసమ ప్రోటానులు, శిఖరముల స్థానము, రసాయనిక విస్థాపనము NMR శిఖరముల విభజన భ్రమణ భ్రమణ సంధానం, యుగళ స్థిరాంకము NMR అనువర్తనములు - ఈథైల్ బ్రోమైడు, ఇథనోల్ , ఎసిటాల్డిహైడు, 1,1,2- ట్రైబ్రోమొ ఈథేను, ఈథైల్ ఎసిటేటు, టొలీను మరియు ఎసిటోఫీనోను.

2.7.2. కేంద్రక అయస్కాంత అనునాద సూత్రము :

ఆత్మ భ్రమణ ప్రోటాను అనగా హైడ్రొను (^1H) కేంద్రకము సూక్ష్మ దండ అయస్కాంతమును పోలి ఉండును.



a) ఆత్మ భ్రమణ ప్రోటాను అయస్కాంత క్షేత్రము



(b) ఆత్మభ్రమణ ప్రోటాను సూక్ష్మదండ అయస్కాంతము వలెనుండుట

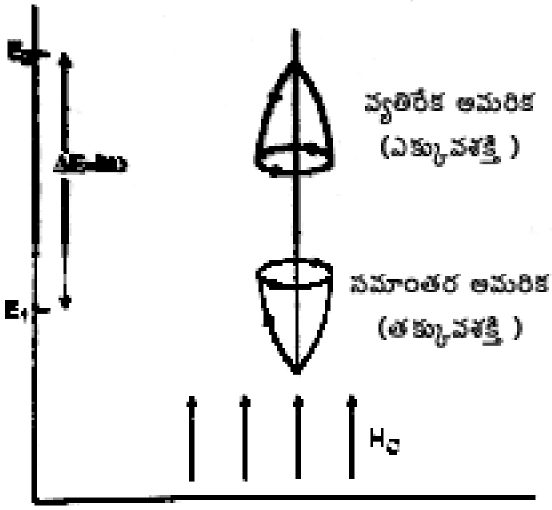
బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రములో ఉంచిన ప్రోటానులు, బాహ్య అయస్కాంత అక్షమును ఆధారముగా చేసుకొని రెండు విధముల అమరికను పొందును. అవి -

1) అయస్కాంత క్షేత్రమునకు సమాంతర అమరిక.

2) అయస్కాంత క్షేత్రమునకు వ్యతిరేక అమరిక.

ఫ్లిప్పింగ్ (Flipping) :

సమాంతర అమరిక కలిగియున్న ప్రోటానులు తక్కువ శక్తిని కలిగియుండును. ఎక్కువ స్థిరమైనది. ఈ ప్రోటానులు శక్తిని గ్రహించి ఎక్కువ శక్తిని కలిగియుండు. వ్యతిరేక అమరికను పొందును. ఈ విధముగా ప్రోటానులు ఒక శక్తి స్థాయి నుండి మరొక శక్తిస్థాయి అమరికను పొందుటను ఫ్లిప్పింగ్ అందురు. ఈ పరివర్తనకు కావలసిన శక్తిని $\Delta E = h\nu$ గా తెలిపెదరు. ఇది బాహ్య అయస్కాంత శక్తి పై ఆధారపడియుండును. బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రబలము పెరిగిన కొలది పాటాను ఫ్లిప్పింగ్ శక్తి పెరుగును.



ప్రోటాను శక్తిస్థాయి

a) అనువర్తిత క్షేత్రము లేనిచో Bo = 0. అపుడు రెండు శక్తిస్థాయిల మధ్య తేడా ఉండదు.

b) Bo = 7.046, అయిన రెండు స్థాయిల మధ్య తెడా 300 MHz విద్యుదయస్కాంత వికిరణ శక్తికి సమానము (రేడియో పౌనః పున్య పరిధి)

కేంద్రక అయస్కాంత అనునాదము:

రేడియో పౌనఃపున్య పరిధిలో నున్న వికిరణములను rf వికిరణములు అందురు. కేంద్రకములు rf వికిరణములతో అనునాదములో నుండుటచే దీనికి కేంద్రక అయస్కాంద అనునాదము అని పేరిడిరి.

కేంద్రకము యొక్క ఫ్లిప్పింగ్ పౌనః పున్యము rf వికిరణ పౌనః పున్యము ఒకటే అయినప్పుడు ఆకేంద్రకము శక్తిని గ్రహించును. అప్పుడు ఆకేంద్రకము, rf వికిరణము అనునాదములో ఉన్నట్లు తెలిపెదరు. కనక ఇది కేంద్రక అయస్కాంత అనునాదము అయినది.

కేంద్రక అయస్కాంత అనునాద వర్ణపటము :

రెండు రకముల NMR వర్ణపటమాపకములు ఉపయోగములోనున్నవి. ఒక దానిలో అయస్కాంత క్షేత్ర బలమును స్థిరముగా నుంచి వికిరణ పౌనః పున్యమును మార్పు చేయుదురు. రెండవదానిలో వికిరణ పౌనఃపున్యమును స్థిరముగా నుంచి అయస్కాంత క్షేత్రబలమును మార్చెదరు. వికిరణ పౌనః పున్యమును స్థిరముగా నుంచి, అయస్కాంత క్షేత్రబలమును మార్చుట తేలిక, కనుక రెండవ రకము వర్ణపటమాపకము ఎక్కువగా వాడెదరు. ఇందు మార్చబడుచున్న అయస్కాంత క్షేత్రబలము, ప్రోటానును ఫ్లిప్ చేయుటకు కావలసిన వికిరణ శక్తి సమానమైనపుడు శోషణము జరుగును. దీని వలన వర్ణపటములో శిఖరము ఏర్పడును. ఈ వర్ణపటమును కేంద్రక అయస్కాంత అనునాద (NMR) వర్ణపటము అందురు.

ప్రభావాత్మక క్షేత్రము :

సమ్మేళనము నందలి అన్ని కేంద్రకములు ఎలక్ట్రానులచే పరివేష్టించ బడియుండును. ఇవి అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేతము నుండి కేంద్రకమునకు పాక్షికముగా పరిరక్షణ కల్పించును. కేంద్రకము మీద అయస్కాంత క్షేత్ర ప్రభావము తగ్గిపోవును. కనుక కేంద్రకము మీద ప్రభావము చూపు ప్రభావాత్మక క్షేత్రము అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రముకన్న కొద్దిగా తక్కువగానుండును.

$$B_{\text{ప్రభావిత}} = B_{\text{ అనువర్తిత}} - B_{\text{ పరిరక్షణ}}$$

సమ్మేళనము నందలి ఎలక్ట్రాను వాతావరణము భిన్నముగానున్న ప్రతికేంద్రకము విభిన్న పరిరక్షణ ప్రభావమును కలిగియుండును. కనుక ఇవి ఒకే ప్రభావాత్మక క్షేత్రము వద్ద శోషణముచెంది నప్పటికి వేర్వేరు అనువర్తిత అయస్కాంతక్షేత్రములు అవసరము. అందు వలన విభిన్న ఎలక్ట్రానిక్ వాత వరణముగల ప్రోటానులు వర్ణపటములో వేర్వేరు శోషణ శిఖరములను ఏర్పరచును.

2.7.3. సమ - అసమ ప్రోటానులు (శిఖరముల సంఖ్య):

వర్ణపటము నందలి శిఖరముల సంఖ్య అణువు నందలి వేర్వేరు ప్రోటానులను తెలియజేయును.

i) సమప్రోటానులు :

అణువునందలి ఒకే రకమైన పరిసరములు కలిగిన ప్రోటానులు ఒకే ప్రభావాత్మక క్షేత్రము వద్ద శోషించు కొనును. ఈ ప్రోటానులన్ని NMR వర్ణ పటమునందు ఒకే స్థానములో ఒకే శిఖరము నిచ్చును. వీటిని సమ ప్రోటానులు అందురు. అయస్కాంత పరంగా సమానమైన ప్రోటానులు రసాయనికముగా కూడ సమానమగును.

ii) అసమ ప్రోటానులు :

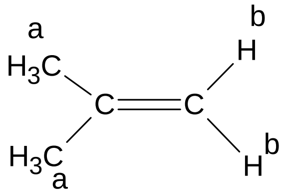
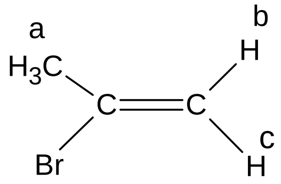
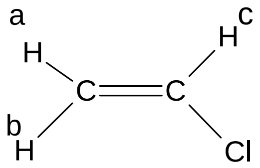
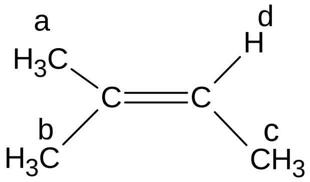
అణువు నందలి వేర్వేరు పరిసరములు కలిగిన ప్రోటానులు విభిన్న ప్రభావాత్మక క్షేత్రముల వద్ద శోషించుకొనును. ఈ ప్రోటానులు NMR వర్ణ పటము నందు వివిధ స్థానములలో శిఖరముల నిచ్చును. వీటిని అసమప్రోటానులందురు.

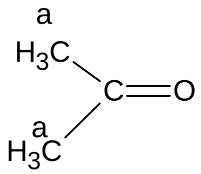
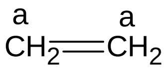
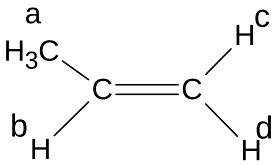
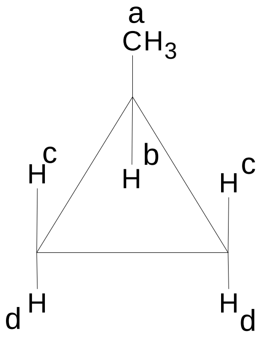
ఉదా : CH_3OH

- CH_3 సమూహము నందలి మూడు - H పరమాణువులు సమానములు - OH సమూహము నందలి - H అసమానము. ఇది ఋణవిద్యుదాత్మక ఆక్సిజను పైనుండుట కారణము.

iii) శిఖరముల సంఖ్య :

అణు నిర్మాణమును జాగ్రత్తగా పరిశీలించిన సమ మరియు అసమప్రోటానులను తెలుసుకొన వచ్చును లేదా సమస్థానీయముల సంఖ్య ద్వార తెలుసుకొనవచ్చును. అణువు నందలి ఒక ప్రోటానును - X, అను సమూహముచే ప్రతిక్షేపించిన ఒకే ఉత్పన్నము ఏర్పడిన అవిసమ ప్రోటానులు వేర్వేరు ఉత్పన్నములు ఏర్పడిన అవి అసమప్రోటానులు. NMR వర్ణపటము నందలి శిఖరముల సంఖ్య ఎన్నిరకముల అసమప్రోటానులు కలవో తెలుపును.

వ.సం.	సమ్మేళనము	నిర్మాణము	ప్రొటానుల రకముల సంఖ్య	NMR శిఖరముల సంఖ్య
1.	ఐసొప్రొపైల్ క్లోరైడు	$\overset{a}{CH_3}-\overset{b}{CHCl}-\overset{a}{CH_3}$	2	2
2.	n - ప్రొపైల్ క్లోరైడు	$\overset{a}{CH_3}-\overset{b}{CH_2}-\overset{c}{CH_2Cl}$	3	3
3.	ఐసొబ్యుటిలీను		2	2
4.	2- బ్రోమొప్రొపీను		3	3
5.	వినైల్ క్లోరైడు		3	3
6.	2-మిథైల్- 2- బ్యుటీను		4	4
7.	మీథేను	$\overset{a}{CH_4}$	1	1

8.	ఎసిటోను		1	1
9.	ఇథిలీను		1	1
10.	ప్రొపీను		4	4
11.	ఈథాక్సి ఈథేను	a b a b $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	2	2
12.	మిథైల్ సైక్లోప్రొపేను		4	4

2.7.4. శిఖరముల స్థానము :

NMR వర్ణపటము నందు ఏర్పడు శిఖరముల స్థానము ఆశిఖరములు ఏర్పడుటకు కారణమైన ప్రోటానుల స్వభావమును తెలుపును. వేర్వేరు ఎలక్ట్రాను పరిసరములు కలిగిన ప్రోటానులు విభిన్న అనువర్తిత అయస్కాంతక్షేత్రముల వద్ద శోషించుకొని వివిధ స్థానములలో శోషణ శిఖరముల నేర్పరచును. కొన్ని సార్లు ఈ శిఖరములు సరిగా విడిపోక అతిపాతము చెందు చుండును.

రసాయనిక విస్థాపనము (Chemical shift) :

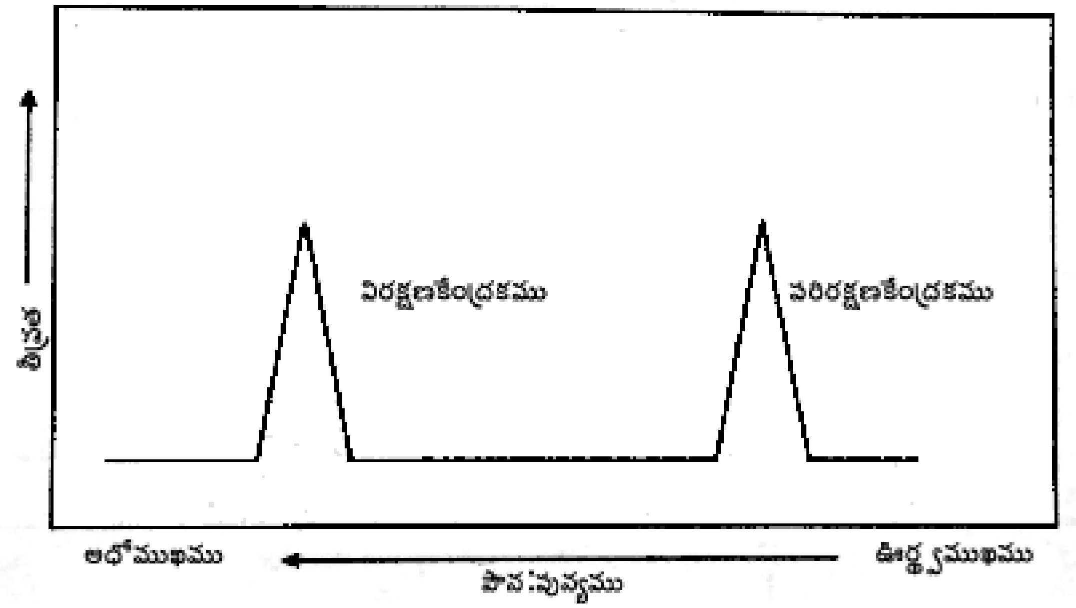
ప్రామాణిక సమ్మేళనముతో పోల్చినపుడు పదార్ధము యొక్క NMR శిఖరముల యందలి స్థాన భ్రంశమును రసాయన విస్థాపనము అందురు. ఇది ఎలక్ట్రానులచే ప్రోటానుల పరిరక్షణ లేదా విరక్షణ పై ఆధారపడియుండును.

పరి రక్షణ ప్రభావము (Shielding effect) :

సమ్మేళనమును అయస్కాంత క్షేత్రములో నుంచినపుడు ఆ సమ్మేళనము నందలి ఎలక్ట్రానుల వలన ప్రేరిత అయస్కాంత క్షేత్రము ఏర్పడును. ఇది అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రమును నిరోదించుట వలన ప్రోటాను పై ప్రసరించు బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రబలము తగును. అట్టి ప్రోటానును పరిరక్షణ ప్రోటాను అందురు. ఈ ప్రభావమును పరిరక్షక ప్రభావము అందురు. ఇపుడు రసాయనిక విస్థాపనము ఉర్ధ్వముఖముగా నుండును. అనగా వర్ణపటములో కుడివైపున ఉండును. ఈ శిఖరము ప్రామాణిక సమ్మేళనము శిఖరమునకు దగ్గరగా నుండును.

విరక్షణ ప్రభావము (deshielding effect) :

కేంద్రకము చుట్టూ తిరుగుచున్న ఎలక్ట్రానుల వలన ఏర్పడిన ప్రేరిత అయస్కాంత క్షేత్రము అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రమును నిరోదించును లేదా ప్రబలము చేయును. ఈ ప్రేరిత అయస్కాంత క్షేత్రము అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రమును ప్రబలము చేసిన ప్రోటాను పై ప్రసరించు బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రబలము పెరుగును. అట్టి ప్రోటానును విరక్షణ ప్రోటాను అందురు. ఈ ప్రభావమును విరక్షణ ప్రభావము అందురు. ఇపుడు రసాయనిక విస్థాపనము అధోముఖముగా నుండును. అనగా వర్ణపటములో ఎడమవైపున ఉండును. ఈ శిఖరము ప్రామాణిక సమ్మేళనము శిఖరమునకు దూరముగానుండును.



ప్రామాణికముగా TMS :

TMS అనగా టెట్రామీథైల్ సిలేన్. అణువు నందలి వివిధ ప్రోటానుల రసాయనిక విస్థాపనములను తెలుసుకొనుటకు TMS సమ్మేళనమును ప్రామాణికముగా తీసుకొనిరి కారణము సిలికాను కార్బను కన్న తక్కువ ఋణాత్మకమైనది. TMS నందు

మిథైల్ సమూహములు అధిక ఎలక్ట్రాను పరిసరములను కలిగియుండి పూర్తిగా పరిరక్షణ పొందియున్నవి. కనుక కర్బన సమ్మేళనముల రసాయనిక విస్థాపనములు అథోముఖముగా ఏర్పడును. అనగా వర్ణపటము నందు ఎడమవైపున ఏర్పడును.

TMS ను ప్రామాణికముగా తీసుకొనుటకు అనుకూల మైన అంశములు.

i) ఇది అన్ని కర్బన ద్రావణులతో కలియును.

ii) ఇది భాష్పశీలి. కనుక తేలికగా తొలగించవచ్చును..

iii) ఇది కర్బన సమ్మేళనములతో, ద్రావణులతో అతి స్వల్ప ఆకర్షణలు కలిగియుండు. అణ్వాంతర సహచరిత అణువులు ఏర్పడవు.

TMS శిఖరమునకు అథోముఖముగా సమ్మేళనము నందలిప్రొటానులు ఏర్పరచు శిఖరముల దూరములను ఆప్రొటానుల రసాయనిక విస్థాపనములు అందురు. ఈ విలువలను సాధారణముగా δ - విలువలతో తెలిపెదరు. TMS యొక్క δ - విలువసున్న.

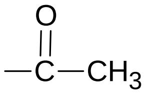
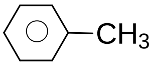
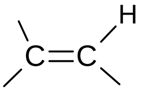
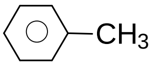
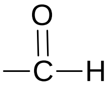
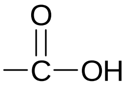
$$\delta \text{ (డెల్టా)} = \frac{\nu \text{ సమ్మేళనము} - \nu \text{TMS}}{\text{పంపిచబడిన రేడియో పౌనఃపున్యము } H_Z}$$

τ (టా) విలవలలో TMS యొక్క τ విలువ 10 ppm గాతీసుకొనబడినది.

$\tau = 10 - \delta$

కొన్ని ప్రొటానుల రసాయనిక విస్థాపన విలువలు :

	ప్రొటానురకము	రసాయనిక విస్థాపనము
రకము I	ప్రామాణికము $(CH_3)_4Si$	సున్న (0)
	సంతృప్త $P - CH_3$	0.7 - 1.3
	సంతృప్త $S - CH_3$	1.2 - 1.6
	సంతృప్త $T - CH_3$	1.4 - 1.8
రకము II	ఎలైలిక్	1.6 - 2.2

రకము III	మీథైల్ కీటోను		2.0 - 2.4
	ఆరొమాటిక్ మీథైల్		2.4 - 2.7
	ఆల్కైనిల్	$-C\equiv C-H$	2.5 - 3.0
రకము IV	ఆల్కైల్ హేలైడు	X -CH_3	2.5 - 4.0
	ఆల్కహాలు	R -OH	2.5 - 5.0
	ఈథరు	RO - CH_3	3.3 - 4.5
రకము V	వినైలిక్		4.5 - 6.5
రకము VI	ఆరొమాటిక్		6.5 - 8.0
	ఆల్డిహైడు		9.7 - 10.0
	కార్బాక్సిలిక్ ఆమ్లము		11.0 - 12.0

మాదిరి లెక్క :

ఇవ్వబడిన కర్బన సమ్మేళనము 60 MHz వర్ణపటమాపకము నుపయోగించిన50 Hz వద్ద శిఖరము ఏర్పరచిది. 90 MHz వర్ణపటమాపకమును పయోగించిన ఈ శిఖరము ఎచట ఏర్పడును ? ఈశిఖర విలువను τ మరియు δ విలువగా తెలుపుము.

a) 60 MHz వర్ణపట మాపకమునందలి 50 Hz శిఖరము $= \dfrac{50 \times 90}{60}$

=75 MHz శిఖరము 90 MHz వర్ణపటమాపకమునందు

b) $\delta = \dfrac{\nu \text{ సమ్మేళనము} - \nu \text{TMS}}{\text{పంపిచబడిన రేడియో పౌనఃపున్యము } H_Z} = \dfrac{50 - 0}{60} = 0.88$ ppm

c) $\tau = 10 - \delta = 10 - 0.88 = 9.12$ ppm.

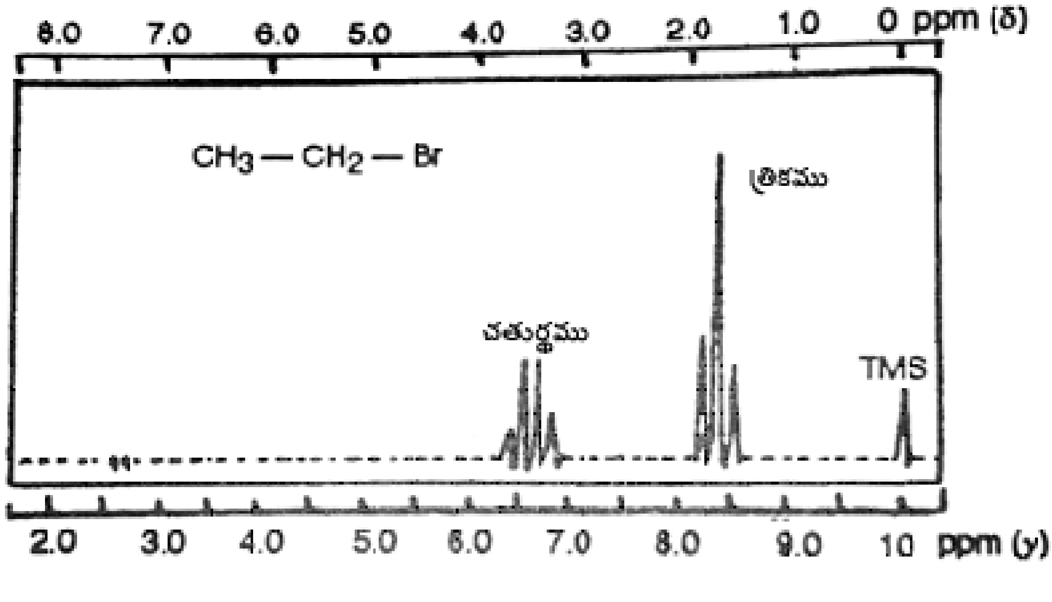
2.7.5.NMR శిఖరముల విభజన :

NMR వర్ణపటము నందలి ప్రతిశిఖరము అణువు నందలి ప్రోటానుల సమూహామును తెలుపును. కొన్ని అణువులలో ఒకే శిఖరమునకు బదులు బహుళ శిఖరముల సముదాయము ఏర్పడును.

ఉదా - $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}Br$ ఇథిలీను బ్రోమైడు.

ఇందు రెండు రకముల ప్రోటానులు కలవు. కనుక NMR వర్ణ పటమునందు రెండు శిఖరములు ఏర్పడును. కాని (CH_3) నందలి 'a' రకము ప్రోటానులకు త్రికము (triplet) CH_2 నందలి 'b' రకము పొటానులకు చతుర్థము (Quartet) ఏర్పడినది.

వర్ణపటము క్రింద చూపబడినది -

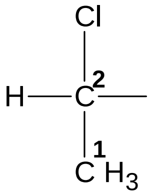


ఈథైల్ బ్రోమైడు NMR వర్ణపటము

N + 1 నియమము :

ఒక ప్రోటాను యొక్క ఒకే శిఖరమునకు బదులు బహుళ శిఖరముల సముదాయము ఏర్పడుటను బాహుళ్యత అందురు. దీనిని N+1 నియమము ద్వార తెలిపెదరు. ఇచట N అనునది ప్రక్కకార్బను పైనున్న సమప్రోటానుల సంఖ్య.

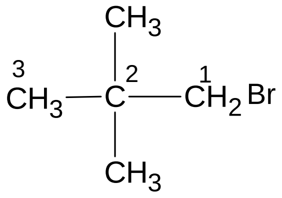
ఉదా : 1, 1 - డైక్లోరో ఈథేను CH_3 CH Cl_2.



C_1 కార్బను ప్రక్కనున్న C_2 కార్బను పై ఒక ప్రోటానుకలదు. కనుక CH_3 ప్రోటానుల శిఖరము యుగ్మము (doublet) గా ఏర్పడును. ఇచట N = 1 కనుక 1+1=2 .

C_2 కార్బను ప్రక్కనున్న C_1 కార్బను పై మూడు ప్రోటానులు కలవు. కనుక CH ప్రోటానుల శిఖరము చతర్థముగా ఏర్పడును. ఇచట N =3 కనుక 3+1 = 4.

సమ్మేళనముల యందలి వేర్వేరు ప్రోటానుల బాహుళ్యత క్రింది పట్టికలో చూపబడినవి.

సమ్మేళనము	H కలిగియున్న కార్బను సంఖ్య	ప్రక్క కార్బనులపై గల H ల సంఖ్య	బాహుళ్యత N+1
	C_1	0	0 +1 = 1 (ఏకైకము)
	C_3	0	0 + =1 (ఏకైకము)
C^2H_3 C^1H Cl_2	C_1	3	3 + 1 = 4 (చతుర్థము)
	C_2	1	1 + 1 = 2 (యుగ్మము)
Cl C^2H_2 C^1H Cl_2	C_1	2	2 + 1 = 3 (త్రికము)

	C_2	1	1 + 1 = 2 (యుగ్మము)
$C^2H_3\ C^1H_2\ Br$	C_1	3	3 +1 = 4 (చతుర్థము)
	C_2	2	2 + 1 = 3 (యుగ్మము)

2.7.6. భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం :

ప్రక్క ప్రక్క కార్బనులపై భిన్న రసాయనిక వాతావరణం గల ప్రోటానులున్నప్పుడు వాటి అయస్కాంత భ్రామకముల మధ్య ఏర్పడు సంపర్కమువలన NMR శిఖరముల విభజన జరుగుటను భ్రమణ - భ్రమణ సంధానము అందురు.

ఉదా -

1) 1 - డైక్లోరొ ఈథేను ($CH_3\ CHCl_2$) నందు మిథైల్ (CH_3) ప్రోటానుల వలన ఏర్పడు NMR శిఖరము మిథైన్ (CH) ప్రోటానుల అయస్కాంత క్షేత్ర సంపర్కము వలన ప్రభావితమగును.

మిథైన్ ప్రోటాను భ్రమణము ప్రక్కనున్న మిథైల్ (CH_3) సమూహముతో రెండు విధముల అమరికను కలిగియుండును.

a) మిథైను ప్రోటాను అయస్కాత క్షేత్రము అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రముతో సమాంతర అమరిక .

ఇందు వలన మిథైల్ (CH_3) ప్రోటాను శిఖరము ఎక్కువ పౌనఃపున్యము వద్ద ఏర్పడును.

b) మిథైను ప్రోటాను అయస్కాంత క్షేత్రము అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రమునకు వ్యతిరేక అమరిక.

ఇపుడు మిథైల్ ప్రోటాను శిఖరము తక్కువ పౌనఃపున్యము వద్ద ఏర్పడును.

కనుక మిథైల్ ప్రోటానుల శిఖరము విభజన చెంది 1: 1 వైశాల్య నిష్పత్తిగల యుగ్మము ఏర్పడును.

2) ఈథైల్ బ్రోమైడు CH_3CH_2Br.

మిథిలీను (CH_2) సమూహము యొక్క రెండు ప్రోటానులు ప్రక్కనున్న మిథైల్ (CH_3) పోటానులతో మూడు విధములుగా సంపర్కము చెందును.

i) ↑↑ ప్రబలము

ii) ↑↓ లేదా ↓↑ ప్రభావరహితము ↑ బాహ్యక్షేత్రము

iii) ↓↓ వ్యతిరేకము

కనుక మీథైల్ ప్రొటానుల శిఖరము విభజన చెంది 1:2:1 వైశాల్యనిష్పత్తి గల త్రికము ఏర్పడును.

ఇదే విధముగా మీథైల్ (CH_3) సమూహము యొక్క మూడు ప్రొటానులు ప్రక్కనున్న మిథిలీన్ (CH_2) ప్రొటానులతో నాలుగు విధములుగా సంపర్కము చెందును.

i) ↑↑↑ అధిక ప్రబలము

ii) ↑↑↓ లేదా ↑↓↑ లేదా ↓↑↑ అల్ప ప్రబలము

iii) ↓↓↑ లేదా ↓↑↓ లేదా ↑↓↓ అల్ప వ్యతిరేకము ↑ బాహ్యక్షేత్రము

iv) ↓↓↓ అధిక వ్యతిరేకము

కనుక 1 : 3 : 3 : 1 వైశాల్య నిష్పత్తి గల చతుర్థము ఏర్పడును.

బహుళ శిఖర సముదాయము నందలి శిఖరముల సాపేక్ష వైశాల్యము $(1 + x)^n$ తో తెలుపవచ్చును.

ఇచట, n = బహుళ శిఖర సముదాయము నందలి శిఖరముల సంఖ్య

యుగ్మమునకు $n = 1, (1 + x)^1 = 1 + x = 1 : 1$

త్రికమునకు $n = 2, (1 + x)^2 = 1 + 2x + x^2 = 1 : 2 :1$

చతుర్థమునకు $n = 3, (1 + x)^3 = 1 + 3x^2 + 3x + x^3 = 1 : 3 : 3 :1$

బహుళ శిఖర సముదాయమునందలి శిఖరముల వైశాల్య నిష్పత్తి క్రింది పట్టికలో చూపబడినది.

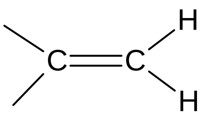
శిఖర వైశాల్య నిష్పత్తి	**బాహుళ్యత**
1	ఏకైకము
1 : 1	యుగ్మము
1 : 2 :1	త్రికము
1 : 3 : 3 :1	చతుర్థము
1 : 4 : 6 : 4 : 1	క్విన్‌టెట్
1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	సెక్స్‌టెట్

2.7.7. సంధాన స్థిరాంకము :

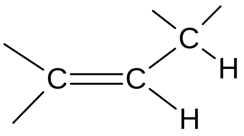
బహుళ శిఖర సముదాయము నందలి ప్రక్కనున్న శిఖరముల మధ్య దూరము స్థిరముగా నుండును. దీనిని సంధాన స్థిరాంకము అందురు. J తో తెలిపెదరు. దీనిని హెర్ట్జ్ లేదా సైకిల్స్ / సెకను తో కొలిచెదరు.

అనువర్తిత అయస్కాంత క్షేత్రబలము పై ఇది ఆధారపడియుండదు. రెండు ఏకైకములను యుగ్మము నుండి గుర్తించవచ్చును. J విలువ 0 - 20 Hz ఉండును.

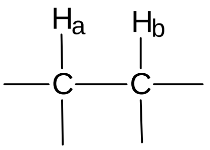
కొన్ని సమ్మేళనముల ఉజ్జాయింపు సంధాన స్థిరాంక విలువలు.



జెమినల్ సంధానము 2

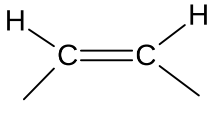


ఎలైలిక్ 6

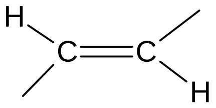


ప్రక్కనున్న 7

(J ab = J ba)



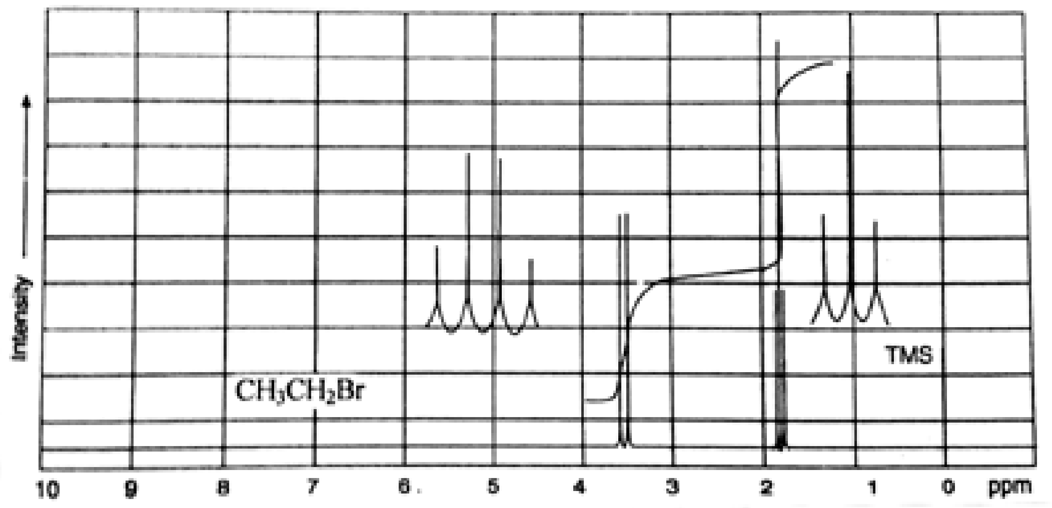
సిస్ 10



ట్రాన్స్ 15

2.7.8. ¹H NMR వర్ణపట అనువర్తనము :

i) ఈథైల్ బ్రోమైడు : $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}Br$



రసాయనిక విస్థాపనము (δ)

a) శిఖరముల సంఖ్య :

ఈథైల్ బ్రోమైడు నందు రెండు రకముల ప్రోటానులున్నవి. కనుక nmr వర్ణపటము నందు రెండు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన: (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

1) - CH_3 ప్రోటానులు - CH_2 - ప్రోటానులతో సంపర్కము వలన త్రికముగా ఏర్పడినవి.

2) - CH_2 - ప్రోటానులు - CH_3 ప్రోటానులతో సంపర్కము వలన చతుర్థముగా ఏర్పడినవి.

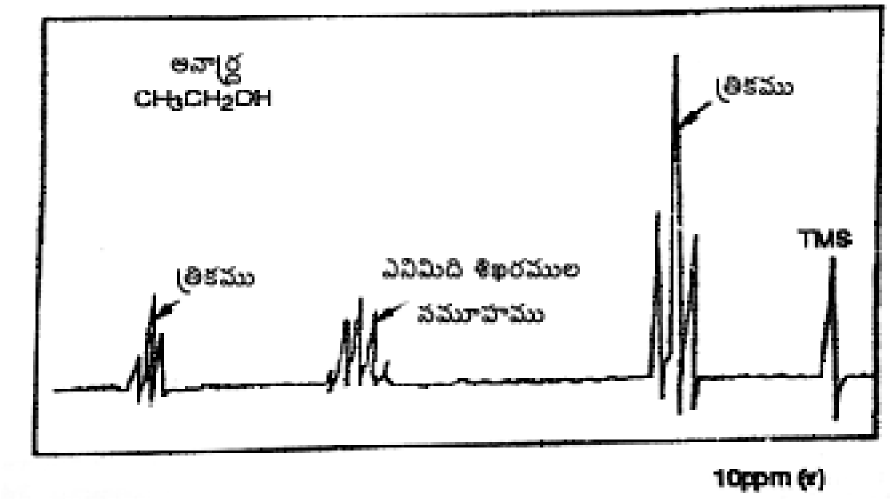
త్రికము మరియు చతుర్థము నందు సంధాన స్థిరాంకము విలువ (J = 7 Hz) సమానముగానున్నది.

c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 1.68 δ వద్ద ఏర్పడిన త్రికము - CH_3 సమూహమును తెలుపును. ఇచట ఊర్ధ్వ విస్థాపనము జరిగిది.

2) 3.4 δ వద్ద ఏర్పడిన చతర్థము - CH_2 - సమూహమును తెలుపును. - CH_2 సమూహము ఋణవిద్యుదాత్మక బ్రోమిను పరమాణువుతో కలిసియుండుట వలన అథోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

ii) ఈథైల్ ఆల్కహాలు : $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CH_2}\overset{c}{OH}$



అనార్ద్ర ఈథైల్ ఆల్కహాలు NMR వర్ణపటము

a) శిఖరముల సంఖ్య :

ఈథైల్ ఆల్కహాలు నందు మూడు రకముల ప్రోటానులు కలవు. కనుక nmr వర్ణపటము నందు మూడు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన: (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

1) - CH_3 ప్రోటానులు - CH_2 - ప్రోటానులతో సంపర్కము వలన త్రికముగా ఏర్పడినది.

2) - OH ప్రోటాను - CH_2 - ప్రోటానులతో సంపర్కము వలన త్రికముగా ఏర్పడినది. ఈథైలు ఆల్కహాలు నందు నీరు ఉన్నచో - OH ప్రోటానుకు - CH_2 - ప్రోటానులతో సంపర్కము ఉండదు. కనుక ఏకైకముగా ఏర్పడును.

3) - CH_2 - ప్రోటానులు -CH_3 - ప్రోటానులు మరియు - OH ప్రోటానుతో సంపర్కము వలన బహుళము (multiplet) గా ఏర్పడినవి. ఇందు (3 +1) (1+ 1) = 8 శిఖరములు కలవు. ఈథైలు ఆల్కహాలు నందు నీరు ఉన్నచో - CH_2 - ప్రోటానులు -CH_3 - ప్రోటానులతో మాత్రమే సంపర్కము చెందును. కనుక బహుళము నందు 3 +1 = 4 శిఖరములు మాత్రమే ఉండును.

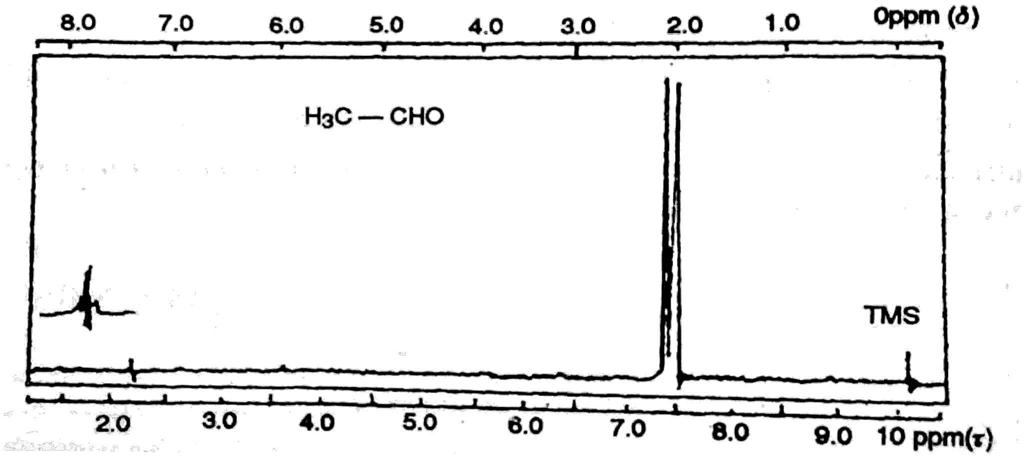
c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 1.18 δ వద్ద ఏర్పడిన త్రికము - CH_3 సమూహమును తెలుపును. ఇచట ఊర్ధ్వ విస్థాపనము జరిగినది.

2) 5.28 δ వద్ద ఏర్పడిన త్రికము - OH సమూహమును తెలుపును. H ఋణవిద్యుదాత్మక ఆక్సిజను పరమాణువుతో కలిసియుండుట వలన అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

3) 3.62 δ వద్ద ఏర్పడిన బహుళము - CH_2 - సమూహమును తెలుపును. - CH_2 - సమూహము ఋణవిద్యుదాత్మక - OH సమూహముతో కలిసియుండుట వలన అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

iii) ఎసిటాల్డిహైడు $\overset{a}{CH_3}\overset{b}{CHO}$



అనార్ద్ర ఎసిటాల్డిహైడు NMR వర్ణపటము

a) శిఖరముల సంఖ్య :

ఎసిటాల్డిహైడు నందు రెండు రకముల ప్రోటానులున్నవి. కనుక nmr వర్ణపటము నందు రెండు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన : (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

1) - CH_3 ప్రోటానులు - CHO ప్రోటానుతో సంపర్కము వలనయుగ్మముగా ఏడినవి.

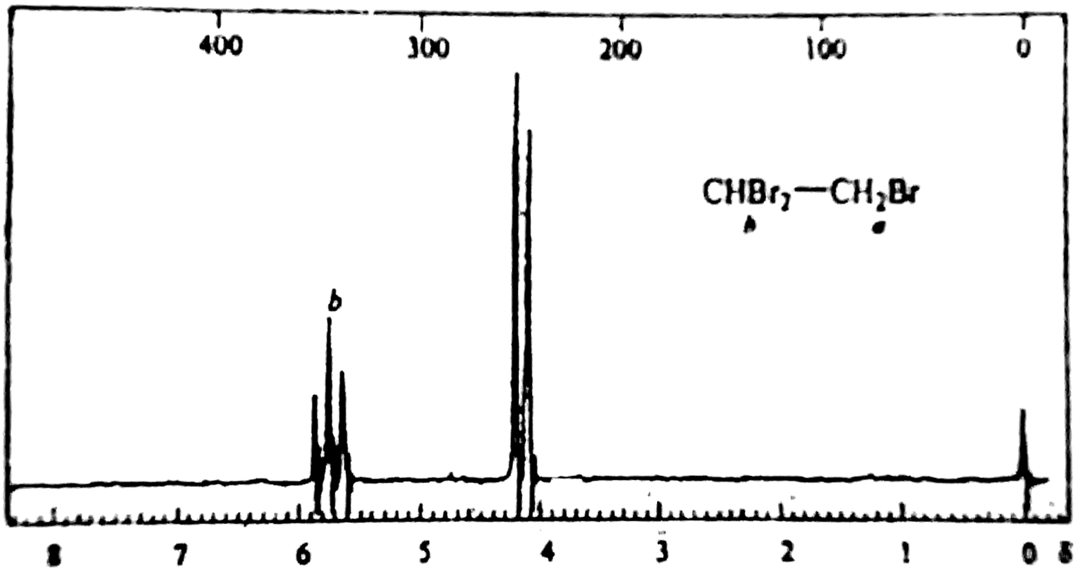
2) - CHO ప్రోటాను - CH_3 - ప్రోటానుల సంపర్కముల వలన చతుర్ధముగా ఏర్పడినవి.

c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 2.2 δ వద్ద ఏర్పడిన యుగ్మము (J = 8Hz) -CH_3 సమూహమును తెలుపును. ఇచట ఊర్ధ్వ విస్థాపనము జరిగినది.

2) 9.85 δ వద్ద ఏర్పడిన చతుర్ధము - CHO సమూహమును తెలుపును. Sp^2సంకరకరణము చెందిన >C = O వలన ఇది అత్యధికముగా అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

iv) 1,1,2 - ట్రైబ్రోమో ఈథేను : $\overset{a}{CH\,Br_2}\ \overset{b}{CH_2}\ Br$



1,1,2 ట్రైబ్రోమో ఈథేను PMR వర్ణపటము

a) శిఖరముల సంఖ్య :

1,1,2 - ట్రైబ్రోమో ఈథేను నందు రెండు రకముల ప్రోటానులు కలవు. కనుక nmr వర్ణపటము నందు రెండు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన : (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

1) - CH_2 Br ప్రోటానులు - CH Br_2 ప్రోటానుతో సంపర్కము వలన యుగ్మముగా ఏర్పడినవి.

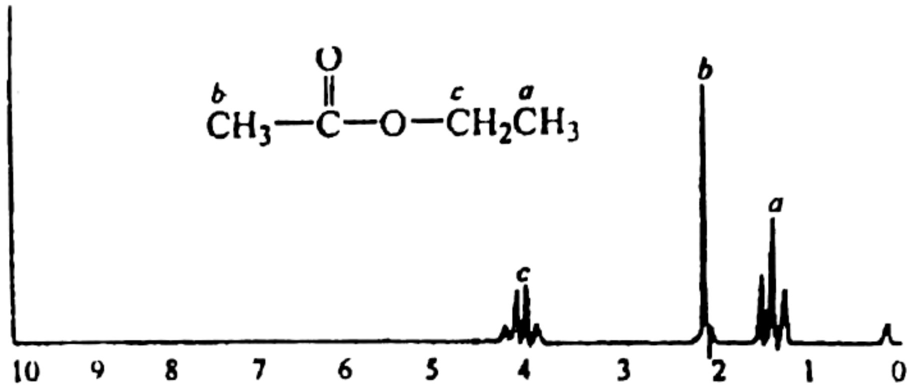
2) - CH Br_2 ప్రోటాను - CH_2 Br - ప్రోటానులతో సంపర్కమువలన త్రికముగా ఏర్పడినవి.

c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 4.2δ వద్ద ఏర్పడినయుగ్మము (J = 6 Hz) - CH_2 Br ను తెలుపును. - CH_2 - సమూహము ఋణవిద్యుదాత్మక బ్రొమినుతో కలిసియుండుట వలన అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

2) 5.8δ వద్ద ఏర్పడిన త్రికము(J = 6Hz) - CH Br_2 ను తెలుపును. ఈ ప్రోటాను రెండు ఋణవిద్యుదాత్మక బ్రొమిను పరమాణువులతో కలిసి యుండుట వలన అధికముగా అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

v) ఈథైల్ ఎసిటేటు $\overset{a}{CH_3}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O-\overset{b}{CH_2}\ \overset{c}{CH_3}$



ఈథైల్ఎసిటేట్ PMR వర్ణపటము

a) శిఖరముల సంఖ్య :

ఈథైల్ ఎసిటేట్ నందు మూడు రకముల ప్రోటానులున్నవి. కనుక nmr వర్ణపటము నందు మూడు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన : (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

1) - CH_3 (c) ప్రోటానులు - CH_2 - ప్రోటానులతో సంపర్కము వలన త్రికముగా ఏర్పడినవి.

2) - CH_3 (a) ప్రోటానులు ఎటువంటి సంపర్కము లేకుండ ఏకైకముగా ఏర్పడినవి.

3) - CH_2 - ప్రోటానులు - CH_3 ప్రోటానులతో సంపర్కము వలన చతుర్థముగా ఏర్పడినవి.

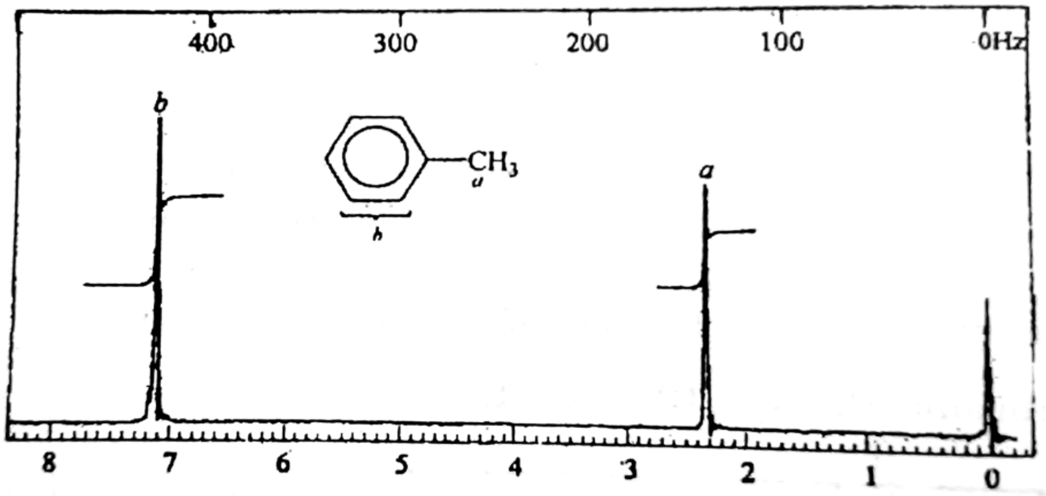
c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 1.23 δ వద్ద ఏర్పడిన త్రికము (J = 7 Hz) - CH_3 (c) సమూహామును తెలుపును. ఇచట ఊర్ధ్వ విస్థాపనము జరిగినది.

2) 1.97 δ వద్ద ఏర్పడిన ఏకైకము - CH_3 (a) సమూహామును తెలుపును. కార్బొనిల్ సమూహము వలన ఇది అధోముఖి విస్థాపనము చెందినది. ($-\overset{O}{\overset{||}{C}}-$)

3) 4.06 δ వద్ద ఏర్పడిన చతుర్థము (J = 7Hz) - CH_2 - సమూహామును తెలుపును. ఋణాత్మక ఆక్సిజన్ పరమాణువుతో కలిసియుండుట వలన ఇది అత్యధికముగా అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

vi) టొలీను $\overset{a}{C_6H_5}\ \overset{b}{CH_3}$



టొలీను PMR వర్ణపటము

a) శిఖరముల సంఖ్య :

టొలీను నందు రెండు రకముల ప్రోటానులు కలవు. కనుక nmr వర్ణపటము నందు రెండు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన : (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

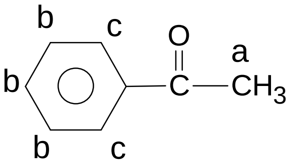
1) C_6H_5 - ప్రోటానులు ఏకైకముగా ఏర్పడినవి. ఇది అస్పష్టవ ఆకృతి కలిగియున్నది.

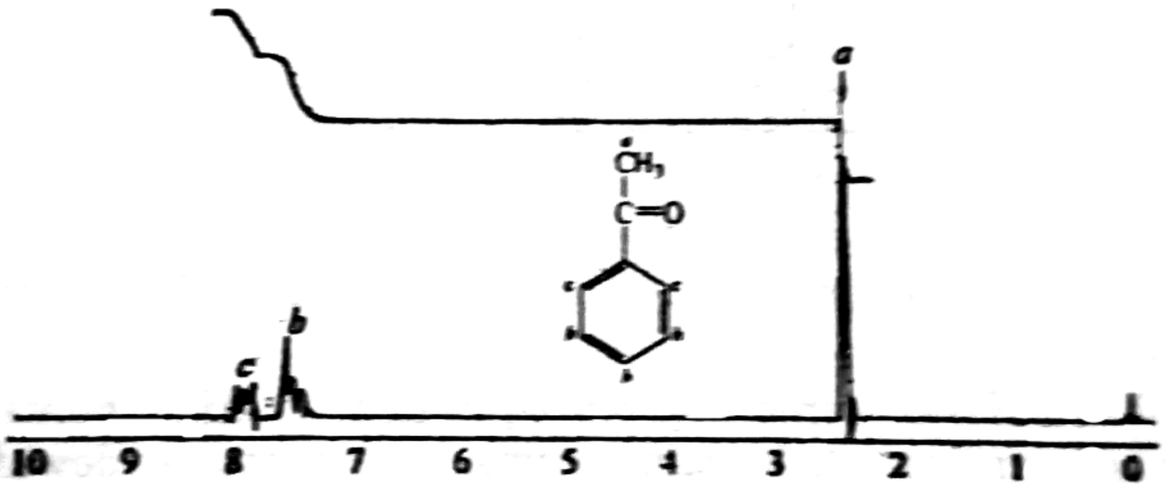
2) - CH_3 ప్రోటానులు ఏకైకముగా ఏర్పడినవి.

c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 2.3δ వద్ద ఏర్పడిన ఏకైకము - CH_3 సమూహమును తెలుపును. బెంజీను వలయముతో కలిసియుండుట వలన ఇది అధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

2) 7.2δ వద్ద ఏర్పడిన 5Hల ఏకైకము ఋణాత్మక సమూహములేని బెంజీన్‌ను తెలుపును. ఇచట బెంజీను వలయము పై π- ఎలక్ట్రానులు స్థూపాకారములో ఆస్థానీకరణము చెందుటవలన -C_6H_5 -ఆధోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

vii) ఎసిటో ఫీనోను : 



ఎసిటోఫీనోన్ PMR వర్ణపటము

a) శిఖరముల సంఖ్య :

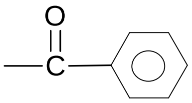
టొలీను నందు మూడు రకముల ప్రోటానులు కలవు. కనుక nmr వర్ణ పటమునందు మూడు శిఖరములు ఏర్పడును.

b) శిఖరముల విభజన : (భ్రమణ - భ్రమణ సంధానం)

1) ఇతర ప్రోటానులతో సంపర్కము లేకుండ - CH_3 (a) ఏకైకముగా ఏర్పడినది.

2) మెటా మరియు పారా (b) మరియు ఆర్థో (c) ఆరొమాటిక్ ప్రోటానులు రెండు బహుళ శిఖర సముదాయములుగా ఏర్పడినవి.

c) రసాయనిక విస్థాపనము :

1) 2.47 δ వద్ద ఏర్పడిన ఏకైకము - CH_3 సమూహమును తెలుపును. ఇది  సమూహముతో కలిసి యుండుట వలన అథోముఖ విస్థాపనము చెందినది.

2) 7.50 δ వద్ద ఏర్పడిన బహుళ శిఖరముల సముదాయము మెటా మరియు పారా (b) ప్రోటానులను తెలుపును. బెంజీను వలయము నందలి π - ఎలక్ట్రానుల ఆస్థానీ కరణము వలన ఇవి అధిక ఆర్థోముఖ విస్థాపనము చెందినవి.

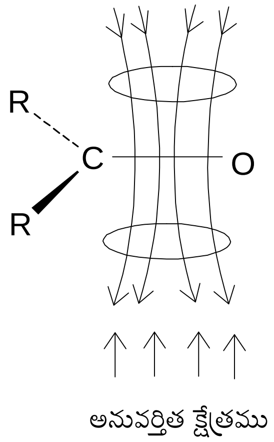
3) 7.90 δ వద్ద ఏర్పడిన బహుళ శిఖరముల సముదాయము ఆర్థో (c) ప్రోటానులను తెలుపును. ఇది C = O సమూహము విషమదైశిక ప్రభావము వలన అత్యధిక అథోముఖ విస్థాపనము చెందినవి.

2.7.9. విషమదైశిక ప్రభావము (Anisotropic effect) :

ఏక బంధము యొక్క భ్రమణము వలన అందలి ఎలక్ట్రానులు ప్రోటాను పరిరక్షణ ప్రభావమును ప్రభావితం చేయలేవు.

π - బంధములలో భ్రమణము ఉండదు. కనుక అందలి ఎలక్ట్రానులు ప్రోటాను పరిరక్షణ లేదా విరక్షణ ప్రభావములను ప్రభావితము చేయగలవు. ఇది ప్రేరేపితి అయస్కాంత క్షేత్రముతో ప్రోటానుల స్థాననిర్దేశకత పై ఆధార పడియుండును. దీని వలన రసాయని కవిస్థాపనము జరుగును. దీనినే విషమదైశిక ప్రభావము అందురు.

ఉదా :



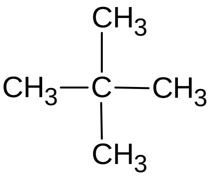
విషమదైశిక ప్రభావము

కార్బొనిల్ సమూహము నందలి π - ఎలక్ట్రానులు బాహ్య అయస్కాంత క్షేత్రదిశకు లంబముగా ప్రవాహము ఏర్పరచినపుడు విషమదైశిక ప్రభావము వలన ఆర్ధోముఖ విస్థాపనము చెందును.

2.7.9. నమూనా ప్రశ్నలు :

1. nmr వర్ణపట సూత్రమును వివరింపుము.
2. రసాయనిక విస్థాపనము అనగానేమి ?
3. nmr వర్ణపటము నందలి పరిరక్షణ మరియు విరక్షణ ప్రభావములను సోదాహరణముగా వివరింపుము.
4. శిఖరముల విభజన, శిఖరముల సంఖ్యలను సోదాహరణముగా వివరించుము.
5. క్రింది వాని పై లఘువ్యాఖ్య వ్రాయుము -
   a) సమ - అసమ ప్రోటానులు
   b) nmr వర్ణపటములో ప్రామాణికముగా T M S
   c) యుగళ స్థిరాంకము.

6. భ్రమణ - భ్రమణ సంధానము అనగానేమి ? క్రింది సమ్మేళనముల nmr వర్ణపటములను వర్ణించుము.

i) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ii) 

7. nmr వర్ణపటసాయముతో క్రింది జంటలను ఎట్లు గుర్తించువచ్చును.

i) $CH_3 - O - CH_3$ మరియు $CH_3 - CH_2OH$

ii) $CH_3COOC_2H_5$ మరియు $C_2H_5COOCH_3$

8. క్రింది nmr వర్ణపట సమాచారము ఆధారముగా సమ్మేళనము నిర్మాణము వ్రాయుము.

అణుఫార్ములా $C_{10}H_{14}$

i) ఏకైకము τ 7.12 5H

ii) యుగ్మము τ 2.45 2H

iii) బహుళము τ 1.86 1H

iv) యుగ్మము τ 0.86 6H

9. TMS ప్రామాణికముగా క్రింది సమ్మేళనముల nmr వర్ణపటము సమాచారమును ప్రతిపాదించుము.

a) ఈథైల్ బ్రోమైడు

b) ఇథనోల్

c) ఈథైల్ ఎసిటేట్

d) ఎసిటోఫీనోన్

డా॥ శాఖమూరి శివరామబాబు M.Sc., Ph.D.
రసాయన శాఖధిపతి
జే.కే.సి. కళాశాల
గుంటూరు.

యూనిట్ - III

రసాయన శాస్త్రము

పాఠము - 1

రసాయన గతిక శాస్త్రము
(Chemical Kinetics)

3.1.1. పరిచయం :

ఉపోద్ఘాతము, చర్యరేటు, రసాయన చర్య వేగమును ప్రభావితము చేయు అంశాలు - గాఢత, ఉష్ణోగ్రత, పీడనం, ద్రావణి, కాంతి మరియు ఉత్ప్రేరకము. గాఢత పై ఆధారపడిన చర్యరేటు.

కొన్ని రసాయన చర్యల గణితాత్మక వివరణ, సున్న క్రమాంక చర్య , ప్రథమ క్రమాంక చర్య , మిథ్యా క్రమాంక చర్య , ద్వితీయ క్రమాంక చర్య, అర్ధాయువు.

(Introduction, Rate of a reaction, factors influencing the rate of a reaction – concentration, temperature, pressure, solvent, light and catalyst. Concentration dependence of rates, mathematical characteristics of simple chemical reactions - zero order, first order, second order, pseudo first order, radio active decay as first order phenomena, half life and mean life.)

3.1.2. :

కాలంతో పాటు, రసాయన చర్యలలో జరుగు మార్పులను రసాయన గతిక శాస్త్రం వివరిస్తుంది. నిర్దిష్ట ఉష్ణోగ్రత పీడనం, గాఢతల వద్ద జరిగే రసాయన చర్యల వేగాలను గురించి తెలియచేసే శాస్త్రాన్ని రసాయన గతిక శాస్త్రం అంటారు. రసాయన చర్యల వేగాలకు, చర్యా విధానానికి గల సంబంధాన్ని, రసాయన గతిక శాస్త్రం ద్వారా తెలుసుకోవచ్చు.

రసాయన చర్య జరిగినపుడు, క్రియాజనక అణువులలోని పరమాణువుల మధ్య గల పాత బంధాలు (old bonds) తెగి, తిరిగి క్రొత్త బంధాలు ఏర్పడి, క్రియాజన్యాలు ఏర్పడతాయి. క్రియాజనకాల, క్రియాజన్యాలలోగల బంధాల సంఖ్య, వాటి స్వభావం భిన్నంగా ఉండుట వలన, వివిధ రసాయన చర్యల రేటులు లేదా చర్యావేగాలు భిన్నంగా ఉంటాయి. అన్ని రసాయన చర్యల వేగాలను నిర్ణయించలేము. అయానిక చర్యలు లిప్తపాటులో (instantaneous). అత్యధిక వేగాలతో జరిగిపోతాయి. ఉదాహరణకు సోడియం క్లోరైడ్ ద్రావణానికి సిల్వర్ నైట్రేట్ ద్రావణాన్ని కలిపినపుడు లిప్తపాటు సమయంలో అవక్షేపము ఏర్పడతుంది. కాబట్టి, అయానిక చర్యలవేగాన్ని నిర్ణయంచలేము. వీటిని అతివేగ చర్యలు అంటారు. కాని, కర్బన సమ్మేళనాల మధ్య చర్యలు నెమ్మదిగా జరుగుతాయి. వీటిని మితవేగ చర్యలు అంటారు.

ఉదా - సుక్రోజ్ జలద్రావణాల ఆమ్ల, విలోమక్రియ.

3.1.3. రసాయన చర్య వేగము లేదా చర్యరేటు (Veloctiy or Rate of reaction) :

ఏకాంక కాలములోని క్రియాజనకాల గాఢతలోని తగ్గుదలను లేదా క్రియా జన్యాల గాఢతలోని పెరుగుదలను చర్య వేగంగా, పరిగణించవచ్చు. ఏకాంక కాలములో గాఢతలో కలిగే మార్పును చర్య వేగంగా నిర్వచించ వచ్చును.

$$\text{చర్యరేటు} = \frac{\text{వినియోగింపబడిన క్రియా జనకాల పరిమాణం}}{\text{నిర్ణీతకాలము}}$$

$$\text{చర్యరేటు} = \frac{\text{విడుదలైన క్రియాజన్యము పరిమాణం}}{\text{నిర్ణీతకాలము}}$$

రసాయన చర్యరేటుని పరిశీలించడానికి, క్రియాజనకాలు, క్రియాజన్యాలు, తుల్యం చేసిన రసాయన సమీకరణము తెలియాలి.

ఉదా - జింక్, హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లం మధ్య జరుగు చర్య తీసుకొందాం.

$$Zn + 2HCl \rightarrow Zn\,Cl_2 + H_2$$

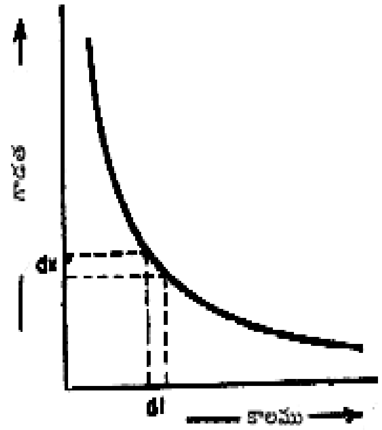
ఒకమోల్ జింక్‌లోహం, హైడ్రోక్లోరిక్ ఆమ్లములో కరిగి, ఒక మోల్ హైడ్రొజన్ వాయువును ఇస్తుంది. జింక్ ఎంత వేగంతో వినియోగింప. బడుచున్నదో, అంతే వేగంతో హైడ్రొజన్ వాయువు ఏర్పడుతుంది. కాబట్టి, నిర్ణీతకాలములో, వినియోగించబడిన లేదా అదృశ్యమైన జింక్ గాఢతను బట్టి లేదా విడుదలైన హైడ్రొజన్ గాఢతనుబట్టి చర్య రేటును కనుగొనవచ్చును.

$$\text{చర్యరేటు} = \frac{\text{అదృశ్యమైన జింక్ పరిమాణం}}{\text{పట్టిన కాలము}}$$

$$\text{చర్యరేటు} = \frac{\text{విడుదలైన హైడ్రొజన్}}{\text{పట్టిన కాలము}}$$

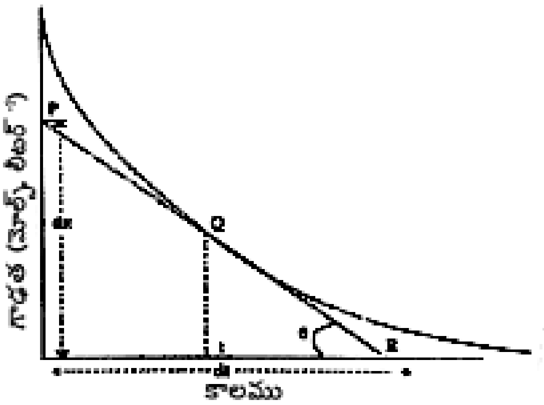
చర్య వేగము లేదా చర్యరేటుని, నిర్ణయించుట (Determination of rate or velocity of a reaction) :

ఏకాంక కాలములో, క్రియాజనకాల లేదా క్రియాజన్యాల, గాఢతలోని మార్పుని, చర్య వేగంగా భావించవచ్చును, కాలము గడిచిన కొలదీ గాఢత తగ్గిపోవుట వలన చర్యవేగము మార్పు చెందుతుంది.



చర్యవేగమును నిర్ణయించుట

అత్యల్పకాలము, (dt), లో క్రియాజనకాల లేదా క్రియా జన్యాల గాఢతలో మార్పు (dx) అనుకుంటే, చర్య వేగము లేక రేటు $\frac{dx}{dt}$. అవుతుంది t, కాలములో చర్య వేగము నిర్ణయించుటకు వక్రమునకు, ఒక స్పర్శ రేఖను గీయవలెను. సర్శ రేఖవాలు (slope) ' t' కాలము వద్ద చర్య వేగాన్ని తెలుపుతుంది. Q బిందువు వద్ద, వక్రమునకు ఒక స్పర్శరేఖను గీసి, చర్య వేగాన్ని ఆ బిందువు వద్ద నిర్ణయించవచ్చును.



చర్యవేగమును నిర్ణయించుట

స్పర్శరేఖ X ,Y అక్షములను R , P ల వద్ద ఖండించు విధముగా పొడిగించవలెను Y అక్షము వెంబడి దూరము గాఢత (dx) లోని తగ్గుదలను, X - అక్షము వెంబడి దూరము, కాలము (dt) ని సూచించును. $\frac{dx}{dt}$ నిష్పత్తి, స్పర్శరేఖ వాలును (slope of the tangent) సూచించును.

$$\text{చర్యరేటు, } r = \frac{dx}{dt}$$

చర్య వేగ స్థిరాంకము లేదా చర్య రేటు స్థిరాంకము (Velocity Constant) :

ద్రవ్యరాశి క్రియానియమము ప్రకారం, చర్య వేగము, క్రియాజనకాల క్రియాశీల ద్రవ్యరాశుల లేక మోలార్‌గాఢతల లబ్ధానికి అనులోమాను పాతములో ఉంటుంది.

$$A \rightarrow B$$

పై రసాయన చర్యలో A , గాఢత C , $\frac{dx}{dt}$ చర్య వేగము లేదా చర్యరేటు, అయితే

$$\frac{dx}{dt}\ \alpha\ C \text{ (లేక) } \frac{dx}{dt} = K.C$$

K చర్య వేగ స్థిరాంకము లేక రేటు స్థిరాంకము లేక విశిష్టరేటు స్థిరాంకము (specific rate constant)

నిర్ణీత ఉష్ణోగ్రత వద్ద, క్రియా జనకము మోలార్ గాఢత ఏకాంక ప్రమాణము,1 M అయినప్పుడు, చర్య వేగము లేదా చర్య రేటు, రసాయన చర్య వేగ స్థిరాంకము లేక రేటు స్థిరాంకము లేక విశిష్టరేటు స్థిరాంకమునకు సమానము.

గాఢత (dx) ను మోల్స్. లీ$^{-1}$, dt ప్రమాణం కాలము అయితే

$$K = \frac{dx/dt}{c} = \text{మోల్స్. లీ}^{-1}\text{, కాలము}^{-1}$$

3.1.4 రసాయన చర్య వేగమును, ప్రభావితం చేసే అంశాలు (Factors influencing the rate of a reaction) :

రసాయన చర్య వేగంను. ఈ క్రింది అంశాలు ప్రభావితం చేస్తాయి -

1. క్రియా జనకాల, క్రియా జన్యాల స్వభావం
2. గాఢత
3. ఉష్ణోగ్రత
4. పీడనము
5. క్రియానజనకాల ఉపరితల వైశాల్యము
6. ఉత్ప్రేరకము
7. కాంతి వికిరణము (Light radiations)

1. క్రియా జనకాల మరియు క్రియా జన్యాల స్వభావము :

అయానిక చర్యలు, లిప్తపాటు (instantaneously) కాలంలో, అత్యధిక వేగాలతో జరుగును. కాని, సమయోజనీయ సమ్మేళనాల మధ్య చర్యలు నెమ్మదిగా జరుగుతాయి. అధిక సంఖ్యలో బంధాలు గల సమ్మేళనాల మధ్య చర్య నెమ్మదిగా జరుగుతుంది. బంధాల పునరమరిక వలన, చర్య నెమ్మదిగా జరుగుతుంది.

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, మొదటి చర్యలో బంధాలు తక్కువ కావడం వలన, చర్య త్వరితగతిని జరుగుతుంది.

2. గాఢత :

గాఢత పెరిగినప్పుడు చర్య వేగం పెరుగుతుంది. చర్య రేటు, క్రియాజనకాల గాఢతకు, అనులోమాను పాతంలోనూ, కాలమునకు విలోమాను పాతంలోనూ, ఉంటుంది.

3. ఉష్ణోగ్రత :

సాధారణంగా, ఉష్ణోగ్రత పెరిగితే, చర్య వేగం పెరుగుతుంది. అనేక చర్యలలో క్రియాజనకాల ఉష్ణోగ్రత 10°c, కు పెంచితే చర్య వేగము 2-3 రెట్లు పెరుగుతుంది. ఉష్ణోగ్రత ప్రభావమును, ఉష్ణోగ్రత గుణకము (temperature coefficient) తో సూచిస్తారు. 10°c భేదం గల రెండు నిర్ణీత ఉష్ణోగ్రతల వద్ద, రేటు స్థిరాంకముల నిష్పత్తిని ఉష్ణోగ్రతా గుణకము అంటారు.

ఉష్ణోగ్రతాగుణకము $= \dfrac{K_{35^\circ}}{K_{25^\circ}} = 2$ లేక 3.

4. పీడనము :

వాయు చర్యల పై, పీడన ప్రభావము అధికముగా ఉంటుంది. ఘన, ద్రవాల, చర్య వేగము పై పీడన ప్రభావము ఉండదు. పీడన ప్రబావము, చర్య స్వభావము పైన ఆధారపడుతుంది.

$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

అణువుల సంఖ్య తక్కువగా ఉన్న వైపున, పీడన ప్రభావం హెచ్చు గా ఉంటుంది. పై, చర్యలో సమతాస్థితి దగ్గర పీడనాన్ని పెంచుట వలన, క్రియాజన్యాల అణువుల సంఖ్య తక్కువ కావడం వలన, పురోగామి చర్య వేగము ఎక్కువగా ఉంటుంది.

$$N_2O_5 \rightleftharpoons N_2O_4 + {}^1/{}_2O_2$$

పై, చర్యలో సమతాస్థితిపై, పీడనాన్ని పెంచితే క్రియాజనకాల అణువుల సంఖ్య తక్కువ కావడం వలన తిరోగామి చర్య వేగము పెరుగును.

5. క్రియాజన కాల ఉపరితల వైశాల్యము :

విజాతీయ రసాయన చర్యలలో, క్రియా జనకాల ఉపరితల వైశ్యాల్యము, ప్రాముఖ్యతను, కలిగి ఉంటుంది. ఘన రూపంలో ఉన్న క్రియాజనకాల, ఉత్ప్రేరకాల, కణాల పరిమాణం తగ్గిన కొలది, వాని ఉపరితల వైశ్యాలము పెరుగుతుంది. విజాతీయ ఉత్ప్రేరణ

చర్యలలో పెద్దకణముల కన్న చిన్న కణములు, చర్యలో త్వరగా పాల్గొంటాయి. పదార్థము సూక్ష్మవిభాజిత స్థితిలో (finely divided state) ఉన్నపుడు చర్య వేగముగా జరుగుతుంది. ఉదాహరణకు బొగ్గు పెద్ద ముక్కలుగా కన్న బొగ్గు ధూళి (coal dust) రూపంలో ఉన్నపుడు, గాలిలో వేగంగా మండుతుంది.

6. ఉత్ప్రేరకము (Catalyst) :

రసాయన చర్యలో పాల్గొనకుండా, చర్యవేగాన్ని మార్చగల పదార్థాలను, ఉత్ప్రేరకాలు అంటారు.

ఉదా - పొటాషియం క్లోరేట్ వియోగ చర్యలో, MnO_2 ధన ఉత్ప్రేరకం (Positive catalyst) గా పని చేస్తుంది.

$$2\,KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\,KCl + 3O_2$$

కొన్ని రసాయన చర్యలలో, ఉత్ప్రేరకం చర్య వేగాన్ని తగ్గించును. వీటిని ఋణఉత్ప్రేరకాలు (negative catalysts) అంటారు.

ఉదా - హైడ్రోజన్ పెరాక్సైడ్ వియోగ చర్యలో ఫాస్ఫారిక్ ఆమ్లం (phosphoric acid) ఋణ ఉత్ప్రేరకంగా పనిచేసి, చర్య వేగాన్ని తగ్గించును.

7. కాంతి వికిరణము (Light radiations) :

కాంతి రసాయన చర్యల (photochemical reactions) లో కాంతిని శోషించు కొనడం వలన రసాయన చర్య వేగం పెరుగుతుంది.

3.1.5 చర్య అణుత (Molecularity of a reaction) :

రేటు నిర్ధారక దశలో పాల్గొనే అణువుల సంఖ్యను అచర్య యొక్క అణుత అంటారు. రసాయనికంగా తుల్యమైన సమీకరణంలో చూపిన విధముగా, చర్యలో పాల్గొనిన మొత్తం అణువుల సంఖ్యను, చర్య అణుత అంటారు. సంశ్లిష్ట రసాయన చర్యలలో రేటు నిర్ధారణ చర్యలో పాల్గొనిన మొత్తము అణువుల సంఖ్య, చర్య అణుత అవుతుంది. చర్యలో పదార్థము యొక్క ఒకే అణువు పాల్గొనిన ఏకాణుక (uni molecular) చర్య అని, రెండు క్రియా జనక పదార్థపు అణువులు పాల్గొనిన, ద్వి అణుక (bi molecular) చర్య అని మూడు అణువులు పాల్గొనిన త్రి అణుక (trimolecular) అని అంటారు.

చర్య అణుత, పూర్ణ సంఖ్యగా ఉంటుంది. భిన్నాంకముగాని, సున్నగాని ఉండదు. చర్య అణుత, సాధారణంగా ‘ 3 ’ కు మించి ఉండదు.

3.1.6 చర్య క్రమాంకము (Order of a reaction) :

రసాయన చర్యలో, గాఢతలో మార్పును సూచించు అణువుల సంఖ్యను, చర్య క్రమాంకము అని అంటారు.

రేటు సమీకరణము యొక్క భేదాత్మక రూపంలో క్రియాజనకాల గాఢత పదాల ఘాతముల మొత్తమును చర్య క్రమాంకము అంటారు.

చర్యవేగము, క్రియాజనకం' A ', యొక్క గాఢత మొదటి ఘాతమునకు, అను లోమానుపాతంలో ఉంటే, ' A ' కు సంబంధించి చర్య - ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

$r = k [A]$ – ప్రథమ క్రమాంక చర్య

' A' , యొక్కగా గాఢత రెండు లేదా మూడవ ఘాతమునకు అనులోమాన పాతంలో ఉంటే

$r = k [A]^2$ – ద్వితీయ క్రమాంక చర్య

$r = k [A]^3$ – తృతీయ క్రమాంక చర్య

క్రియాజనకాలు B, C లను కూడా తీసుకుంటే

$r = k [A] [B]$ – ద్వితీయ క్రమాంక చర్య

క్రియాజనకాలు ' A ' , ' B ' లకు సంబంధించి, వేర్వేరుగా ప్రథమ క్రమాంకంను సూచిస్తాయి. కాని, పై సమీకరణము మొత్తం, ద్వితీయ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

$r = k [A]^2 [B]$ – తృతీయ క్రమాంక చర్య

పై సమీకరణములో ' A ' కు సంబంధించి ద్వితీయ క్రమాంకమును ' B ' కు సంబంధించి ప్రథమ క్రమాంకం సూచించును. కాని మొత్తం చర్య, తృతీయక్రమాంక చర్య అవుతుంది.

$r = k [A] [B]^2$ – తృతీయ క్రమాంక చర్య

' A ' కు, సంబంధించి, ప్రథమ క్రమాంకాన్ని, 'B' కు సంబంధించి, ద్వితీయ క్రమాంకాన్ని సూచించును, చర్య మొత్తం, తృతీయ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

$r = k [A] [B] [C]$ – తృతీయ క్రమాంక చర్య

A, B, C ల పరంగా, వేర్వేరుగా ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది. కాని మొత్తం చర్య, తృతీయ క్రమాంక చర్య అవుతుంది. కనుక, చర్య యొక్క క్రమాంకం, గాఢత పదాల ఘాతముల మొత్తానికి సమానమవుతుంది. చర్య క్రమాంకాన్ని, ప్రయోగాల నుంచి నిర్ణయించ వలసిందే గాని, రసాయన సమీకరణము నుంచి తెలుసుకోవడం కుదరదు.

$$2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$$

సమీకరణము ప్రకారము, నైట్రస్ ఆక్సైడ్ వియోగచర్య, ద్వితీయ క్రమాంక చర్య అవుతుంది. కాని, ఆచర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్యగా నిర్ధారించబడినది.

$$r = K [N_2O]$$

$$N_2O \xrightarrow{\text{నెమ్మది}} N_2 + O_2$$

$$2 O \xrightarrow{\text{ఎక్కువ వేగము}} O_2$$

రెండవ చర్య, అత్యధిక వేగంతో జరుగుతుంది. కనుక, మొదటి చర్య ప్రకారం, నైట్రస్ ఆక్సైడ్ వియోగ చర్య, ప్రథమ క్రమాంకచర్య అవుతుంది.

కొన్ని చర్యలలో, చర్య పరిస్థితులను బట్టి చర్య క్రమాంకము, మారుతుంది.

ఉదా - ఆమ్ల సమక్షంలో ఎస్టర్ జలవిశ్లేషణ చర్య.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

చర్యలో రెండు క్రియా జనకాలున్నప్పటికి, ఒక క్రియజనకాన్ని, నీటిని అధికంగా తీసుకోవడం వలన, చర్య గతిపరంగా తక్కువగా తీసుకొన్న క్రియాజన కం, ప్రకారం ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

$$r = K [CH_3COOC_2H_5] [H_2O]$$

ఇటు వంటి చర్యలను మిథ్యా ఏకాణుక చర్య లంటారు.

3.1.7 సున్న క్రమాంక చర్యలు(Zero order reactions) :

సున్నా క్రమాంక చర్యలలో, చర్య రేటుకీ లేదా చర్య వేగానికి, చర్యలో పాల్గొన్న పదార్థాల గాఢతకు ఎట్టి సంబంధము ఉండదు. ఇటు వంటి చర్యల, చర్యరేటు స్థిరంగా ఉంటుంది.

చర్యరేటు = స్థిరము

$$\frac{dx}{dt} = K$$

K = సున్నా క్రమాంక చర్య, రేటు స్థిరాంకము.

$$dx = k.\, dt$$

పై సమీకరణమును, సమాకలనం చేస్తే

$$\int dx = \int K.dt$$

$x = Kt + c$ c = సమాకలన స్థిరాంకము

$t = 0$, $x = 0$ అయిన, $c = 0$ అవుతుంది కనుక

$x = K . t$

దీనిని, సున్న క్రమాంక చర్య అంటారు.

చర్యలో పాల్గొనిన పదార్థం పరిమాణం α కాలం.

సున్నక్రమాంకచర్య, యూనిట్లు

$x = K.t$

$$k = \frac{x}{t} = \frac{\text{మోల్స్ / లీ}}{\text{కాలము}}$$

= మోల్స్. లీ$^{-1}$. కాలము$^{-1}$

అర్థాయువు (Half Life) :

ఒక చర్య, సంగం (50%) పూర్తి కావటానికి పట్టేకాలాన్ని, అర్థాయువు అంటారు.

$x = {}^{a}/_{2}$, $t = t\,{}^{1}/_{2}$ అయిన.

a = పదార్థ తొలి గాఢత

x, t విలువలను, సున్న క్రమాంకచర్యలో ప్రతిక్షేపిస్తే.

$$x = K.t$$

$${}^{a}/_{2} = K \times t\,{}^{1}/_{2}$$

$$t\,{}^{1}/_{2} = {}^{a}/_{2k}$$

సున్న క్రమాంక చర్యకు ఉదాహరణలు :

1) కాంతి రసాయన చర్యలు

కాంతి సమక్షంలో, హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌తో కలిసి హైడ్రోజన్ క్లోరైడ్‌ను ఏర్పరచును.

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{సూర్యరశ్మి}} 2HCl$$

2) విజాతీయ చర్యలు **(Heterogeneous reactions)-**

గోల్డ్ ఉపరితలంపై, హైడ్రోజన్ అయోడైడ్ వియోగచర్య.

$$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$$

మాలిబ్డినమ్ లేక టంగ్‌స్టన్ సమక్షంలో, అమ్మోనియా విఘటనం చెందడం.

$$2NH_3 \xrightarrow{\text{Mo or W}} N_2 + 3H_2$$

భిన్నాంక చర్య క్రమాంకాలు (Fractional orders) :

చర్య క్రమాంకము, పూర్ణ సంఖ్య గాని భిన్నాంకం గాని, సున్న (0) గాని అయి ఉంటుంది.

భిన్నాంక చర్య క్రమాంకమునకు ఉదాహరణలు -

i) ఆర్థోహైడ్రొజన్, పారా (para) హైడ్రొజన్‌గా మార్పు చెందుతుంది. దీని చర్య క్రమాంకము 3/2 కు సమానము.

$$r = \frac{dx}{dt} = K [H_2]^{3/2}$$

ii) వాయుస్థితిలో ఎసిటాల్డిహైడ్ వియోగం చెందే చర్య యొక్క చర్య క్రమాంకము 3/2 కు సమానము.

$$\frac{dx}{dt} = K [CH_3CHO]^{3/2}$$

3.1.8 ప్రథమ క్రమాంక చర్యలు (First order reactions) :

ప్రథమక్రమాంక చర్యలలో, చర్యరేటు ఒక అణువు గాఢత మీదనే ఆధారపడుతుంది.

A → ఉత్పన్నాలు

A + B (అధికంగా ఉంటుంది) → ఉత్పన్నాలు

A క్రియాజనకపు, ప్రారంభ గాఢత 'a ' మోల్‌లు లీటర్$^{-1}$ అను కొనుము. t కాలం తర్వాత , x మోల్‌ల ఉత్పన్నం ఏర్పడుతుంది. t కాలం తర్వాత A గాఢత (a - x) మోల్స్. లీ$^{-1}$.

ద్రవ్యరాశి క్రియానియమము ప్రకారం

చర్యరేటు, $\frac{dx}{dt} \alpha (a - x)$

లేదా $\frac{dx}{dt} = K [a - x]$

లేదా $\frac{dx}{(a - x)} = K . dt$

పై సమీకరణమును, సమాకలనం చేస్తే

$$\int \frac{dx}{a - x} = \int K.dt$$

$$- \log (a - x) = Kt + C$$

C = సమాకలన స్థిరాంకము

t = 0 ; x = 0

పై, సమీకరణములో, t ; x ల విలువలను ప్రతిక్షేపించిన

$$- \log a = C$$

$$- \log (a - x) = Kt - \log a$$

$$\log a - \log (a - x) = Kt$$

$$\log e \frac{a}{a-x} = Kt$$

$$K = \frac{1}{t} \log e \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x} \times 2.303$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

పై, సమీకరణమును, ప్రథమ క్రమాంక చర్య రేటు సమీకరణము అంటారు. 'k ' ప్రథమ క్రమాంక చర్య రేటు స్థిరాంకము.

ప్రథమ క్రమాంక చర్య లక్షణములు (Characteristics of first order reactions) :

a) అర్థాయువు (Half life period) :

ఒక చర్యలో, ఖచ్చితంగా సగం చర్య జరగడానికి, పట్టే కాలాన్ని అర్థాయువు అంటారు. ప్రథమ క్రమాంక చర్యలో అర్థాయువు, ప్రారంభగాఢత పైన ఆధారపడదు.

సగం చర్య జరిగినపుడు

$$K = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{0.5\,a}$$

$$= \frac{2.303}{t_{1/2}} \log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

పై సమీకరణములో ప్రారంభగాఢతకు సంబంధించిన పదము 'a' లేనందున అర్థాయువు ($t_{1/2}$), ప్రారంభ గాఢత (a) పైన ఆధారపడలేదని తెలుస్తుంది.

b) గాఢతను మార్చినప్పటికీ, రేటు స్థిరాంకము విలువ మారదు (Change in concentration unit will not change the value of rate constant) **:**

ప్రారంభ గాఢత (a) ను 'm' రెట్లు పెంచిన, a విలువ ma గాను, (a - x) విలువ m(a - x) గాను మారుతాయి.

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{ma}{m(a-x)}$$

$$t = \frac{1}{K} \log \frac{a}{a-x}$$

'k ' విలువలలో మార్పు ఉండదు. పై సమీకరణమునకు, ప్రథమ క్రమాంక సమీకరణమునకు తేడాలేదు.

ప్రథమ క్రమాంక చర్య, రేటు స్థిరాంకము,'k' కు ప్రమాణములు (Units of first order rate constant):

'k ' ప్రమాణాలు గాఢతా ప్రమాణాలపై ఆధారపడి లేదని, కాలంను వ్యక్త పరచిన ప్రమాణములకు విలోమముగా ఉండునని తెలియుచున్నది.

$$K = \frac{2.303}{t} \log 2$$

$$= \frac{2.303}{\text{కాలము}} \log \frac{\text{మోల్స్. లీ}^{-1}}{\text{మోల్స్. లీ}^{-1}}$$

$$\therefore K = \text{కాలము}^{-1}$$

ప్రథమ క్రమాంక చర్యకు ఉదాహరణలు (Examples of first order reactions) :

1. ఆమ్ల సమక్షంలో ఈథైల్ ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణ చర్య (Acid Hydrolysis of ethyl acetate) :

ఆమ్ల సమక్షంలో జరుగు ఈథైల్ ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణ చర్య, మిథ్యా ఏకాణుక చర్యకు ఉదాహరణ. H^+ అయాన్‌ల సమక్షంలో ఈథైల్ ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణ చెంది ఆమ్లం, ఆల్కహాల్‌లనిస్తుంది. చర్యలో రెండు అణువులు పాల్గొని నప్పటికీ, చర్యలో నీటి గాఢతలో మార్పు లేనందున, చర్య రేటు , ఈథైల్ ఎసిటేట్ గాఢత పైన మాత్రమే ఆధారపడుతుంది. చర్య క్రమాంకము ఒకటి, అవుతుంది.

ఒక నిర్దిష్ట కాల వ్యవధిలో, నిర్దిష్ట ఘన పరిమాణములో చర్యా మిశ్రమాన్ని ప్రమాణ ఆల్కలీ ద్రావణంతో అంశమాపనం చేసి చర్య పురోగతిని తెలుసు కొంటారు. 24 గంటల కాలం తర్వాత, అంతిమ దశలోని రీడింగ్‌ని తీసు కొనవలెను. చర్యలో వినియోగించబడిన ఆల్కలీ ద్రావణము ఘన పరిమాణము, ఏర్పడిన ఆమ్లం ఘన పరిమాణానికి సమానము.

$V_0 =$ t = 0 అయినప్పుడు, చర్యామిశ్రమము లోని ఆమ్లమును ఆంశమాపనం జరపడానికి పట్టిన అల్కాలీ ఘ.ప.

$V_t =$ ' t' కాలము తర్వాత, చర్యామిశ్రమాన్ని ఆంశమాపనం చేయడానికి పట్టిన ఆల్కాలీ ఘ.ప.

V_α = ఆల్కాలీ ఘ.ప, ఎస్టర్ ప్రారంభ గాఢతకు సమానము.

x = 't' కాలము తర్వాత ఏర్పడిన ఎసిటిక్ ఆమ్లము $\equiv (V_t - V)_o$.

a = ఎస్టర్ ప్రారంభగాఢత $V_\alpha - V_o$.

a-x= ' t' కాలము తర్వాత మిగిలి ఉన్న ఎస్టర్ గాఢత $\equiv (V_\alpha - V_o) - (V_t - V_o) = V_\alpha - V_t$.

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\alpha - V_0}{V_\alpha - V_t}$$

2. సుక్రోజ్, విలోమ క్రియ (Inversion of Cane Sugar) :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fructose}}{C_6H_{12}O_6}$$

't', కాలము దగ్గర వచ్చే ధ్రువణ భ్రమణంలోని మార్పు = ' x ' , వియోగం చెందిన చక్కెర విలువ.

చర్య పూర్తయిన తర్వాత భ్రమణంలో వచ్చే పూర్తి మార్పు = ' a' , చక్కెర ప్రారంభగాఢత. ప్రారంభ దశలో,

భ్రమణం విలువ $= r_0$.

' t' కాలం తర్వాత భ్రమణము $= r_t$.

చర్యానంతరము, భ్రమణము $= r_\alpha$

ప్రారంభ గాఢత, $a = (r_0 - r_\alpha)$

$(a - x) = r_t - r_\alpha$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{r_0 - r_\alpha}{r_t - r_\alpha}$$

3. హైడ్రోజన్ పెరాక్సైడ్ వియోగ చర్య (Decomposition of hydrogen peroxide) :

ఇది మిథ్యా ఏకాణుక చర్య. చర్యలో రెండు అణువులు పాల్గొనడం వలన చర్య అణుత రెండు, చర్య క్రమాంకము, ఒకటి.

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$$

కాని H_2O_2 వియోగము రెండు దశలలో జరుగుతుంది.

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{నెమ్మది}} H_2O + O$$

$$O + O \xrightarrow{\text{వేగము}} O_2$$

నెమ్మదిగా జరుగు చర్య ప్రకారము, ఈ చర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది. విడుదలైన ఆక్సిజన్ వాయువు ఘన పరిమాణం తెలుసుకోవడం ద్వారా గాని, నిర్దిష్ట కాలవ్యవధిలో H_2O_2 ను $KMnO_4$ ద్రావణంతో ఆంశమాపనం చేయడం ద్వారా గాని, చర్య పురోగతి తెలుసుకోవచ్చు. 't' = '0' దగ్గర ఉపయోగపడిన $KMnO_4$ ద్రావణము ఘ.ప.= ప్రారంభ గాఢత ' a ' 't' కాలము దగ్గర ఉపయోగపడిన $KMnO_4$ ఘ.ప = 't' కాలము దగ్గర ఉన్న వియోగం చెందని H_2O_2 గాఢత (a-x).

4. N- క్లోరో ఎసిటానిలైడ్‌ను - పారా, క్లోరో ఎసిటానిలైడ్‌గా మార్చుట (Conversion of N - Chloro acetanilide into para - chloro acetanilide) :

$$C_6H_5N\ Cl\ COCH_3 + 2HI \rightarrow C_6H_5NH\ COCH_3 + I_2 + HCl$$

ఒక నిర్దిష్ట ఘ.ప. గల చర్యా మిశ్రమానికి, పొటాషియం అయోడైడ్ ద్రావణాన్ని, అధికంగా కలిపి, విడుదలైన అయోడిన్‌ని సోడియం థయోసల్ఫేట్ ద్రావణముతో ఆంశమాపనం చేసి, చర్య పురోగతిని తెలుసుకుంటారు. HCl ఆమ్లం, ఉత్ప్రేరకం సమక్షంలో చర్య జరుగుతుంది. 't' = '0' దగ్గర ఉపయోగించిన సోడియం థయోసల్ఫేట్ ద్రావణము ఘ.ప = ప్రారంభ గాఢత, ' a' .

't' కాలము దగ్గర, ఉపయోగించిన సోడియం థయోసల్ఫేట్ ద్రావణము ఘ.ప. = మార్పు చెందని N- క్లోరో ఎసిటానిలైడ్ (a - x) పారా. క్లోరో ఎసిటానిలైడ్, అయోడిన్‌తో చర్యకు లోనుగాదు.

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

5. నైట్రొజన్ పెంటాక్సైడ్ వియోగచర్య (Decomposition of nitrogen pentoxide) :

N_2O_5 , CCl_4 సమక్షంలో, N_2O_4 , NO_2 లు ద్రావణంలో ఉండిపోతాయి. విడుదలైన ఆక్సిజన్‌ని కొలవడం ద్వారా, చర్య పురోగతిని తెలుసు కోవచ్చు.

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$2NO_2$$

't' కాలము దగ్గర విడుదలైన ఆక్సిజన్ ఘ. ప V_t.

చర్య పూర్తయిన తర్వాత, ఆక్సిజన్ మొత్తము ఘ. ప = V_α = ప్రారంభగాఢత, 'a'

' t' దగ్గర వియోగం చెందని N_2O_5 = $(V_\alpha - V_t)$ = (a-x).

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\alpha}{(V_\alpha - V_t)}$$

6. జల ద్రావణంలో అమ్మోనియం నైట్రైట్ వియోగచర్య **(Decomposition of ammonium nitrite in aqueous solution) :**

$$NH_4NO_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$$

't' కాలము దగ్గర, పొందిన నైట్రొజన్ ఘ.ప = వియోగం చెందిన అమ్మోనియం నైట్రైట్ పరిమాణం.

పూర్తిగా చర్య జరిగిన తర్వాత, పొందిన మొత్తము నైట్రొజన్ ఘ.ప, V_α = ఆమ్మోనియం నైట్రైట్ ప్రారంభగాఢత, a

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\alpha}{V_\alpha - V_t}$$

7. సల్ఫ్యూరైల్ క్లోరైడ్ వియోగచర్య.

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

8. డైఎజో ఉత్పన్నాల జలవిశ్లేషణ **(Hydrolysis of diazo derivatives) :**

బెంజీన్ డయజోనియం క్లోరైడ్, నీటితో జల విశ్లేషణకు లోనై, ఫీనాల్, నైట్రొజన్, హైడ్రొజన్ క్లోరైడ్‌లనిచ్చును.

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

నిర్దిష్ట కాలవ్యవధులలో, నైట్రొజన్ ఘ.ప.ను లెక్కించి, చర్య పురోగతిని తెలుసుకోవచ్చు.

9. రేడియో ధార్మిక విఘటనము ప్రథమ క్రమాంకచర్య. రేడియోధార్మిక ఐసోటోప్ అర్థాయువు, గాఢత పై ఆధారపడక ఒకే విలువను కలిగి ఉంటుంది.

$$K = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$t_{1/2}$ = అర్థాయువు.

ఉదాహరణ -

$$Ra \rightarrow Rn + \alpha$$ - (ఆల్ఫా) కణము

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{R_0}{R_t}.$$

చర్య ప్రారంభ దశలో రేడియోధార్మికత = R_0

't', కాలము దగ్గర రేడియోధార్మికత = R_t

3.1.9 లెక్కలు (Problems) :

ఉదాహరణలు :

1. ఆమ్ల సమక్షంలో జరుగు ఈథైల్ ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణమును ప్రథమ క్రమాంక చర్యగా చూపుము.

కాలము (నిమిషములలో)	–	0	25	40	61	α
N	–	19.24	24.2	26.2	29.5	42.1

వివిధ కాలవ్య వధుల వద్ద, చర్యా మిశ్రమము నుండి 5 మి.లీ. తీసి, ఆల్కలీతో ఆంశమాపనం చేయ బడినది. ఆల్కలీ ఘ.ప, ను N విలువ సూచిస్తుంది.

సాధన :

ప్రారంభగాఢత 'a' = $(V_\alpha - V_0)$ = 42.1 - 19.24 = 22.86 c.c

నిర్దిష్టకాల వ్యవధులలో గాఢత, (a- x) = $(V_\alpha - V_t)$

25 నిమిషాల వద్ద (a- x) = 42.1 - 24 = 18.1 c.c

40 నిమిషాల వద్ద (a- x) = 42.1 - 26.2 = 15.9 c.c

61 నిమిషాల వద్ద (a- x) = 42.1 - 29.5 = 12.6 c.c

ప్రథమ క్రమాంక చర్య సమీకరణములో 'a' , (a - x) 't', విలువలు ప్రతిక్షేపించిన

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\alpha - V_0}{V_\alpha - V_t}$$

25 నిమిషాల వద్ద

$$K = \frac{2.303}{25} \log \frac{22.86}{18.1} = 0.009342 \text{ నిమిషం}^{-1}$$

40 నిమిషాల వద్ద

$$K = \frac{2.303}{40} \log \frac{22.86}{15.9} = 0.009080 \text{ నిమిషం}^{-1}$$

61 నిమిషాల వద్ద

$$K = \frac{2.303}{61} \log \frac{22.86}{12.6} = 0.009776 \text{ నిమిషం}^{-1}$$

K విలువలు స్థిరంగా ఉన్నవి, కనుక ఈ చర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

2. 0.9 N HCl ద్రావణములో సుక్రోజు ద్రావణము, నియమిత కాలవ్యవధులలో ఈ క్రింది ధ్రువణ భ్రమణమును కలిగి ఉన్నది.

కాలము – (నిమిషములలో)	0	7.18	18	27.05	α
భ్రమణకోణము – (డిగ్రీలు)	+24.09	+21.4	+17.7	+15	-10.74

$r_0 = +24.09$

$r_\alpha = -10.74$

సాధన :

ప్రారంభ గాఢత, 'a' = $(r_0 - r_\alpha)$ = 24.09 - (-10.74) = 34.83

' t' కాలము దగ్గర గాఢత (a- x) = $(r_t - r_\alpha)$

7.18 ని॥ల దగ్గర

$(a - x) = (r_t - r_\alpha) = 21.4 - (-10.74) = 32.14$

18 ని॥ల దగ్గర

$(a - x) = (r_t - r_\alpha) = 17.7 - (-10.74) = 28.44$

27.05 ని॥ల దగ్గర

$(a - x) = (r_t - r_\alpha) = 15.0 - (-10.74) = 25.74$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

$$K = \frac{2.303}{7.18} \log \frac{34.83}{32.14} = 0.01123 \text{ ని}^{-1}$$

$$K = \frac{2.303}{18} \log \frac{34.83}{28.44} = 0.01127 \text{ ని}^{-1}$$

$$K = \frac{2.303}{27.05} \log \frac{34.83}{25.74} = 0.01119 \text{ ని}^{-1}$$

3. ఈ క్రింది విలువల ఆధారంగా H_2O_2 వి యోగ చర్య , ప్రథమ క్రమాంక చర్యగా చూపుము.

t (ని॥ లలో) –	0	10	20
(a - x) – ($KMnO_4$ ద్రావణము ఘ.ఫ)	46.1	29.8	19.3

సాధన :

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

$$K = \frac{2.303}{10} \log \frac{46.1}{29.8} = 0.04375 \text{ ని}^{-1}$$

$$K = \frac{2.303}{20} \log \frac{46.1}{19.3} = 0.04356 \text{ ని}^{-1}$$

K విలువ స్థిరంగా ఉన్నది కనుక ఈ చర్య ప్రథమ క్రమాంక చర్య.

4. ఒక ప్రథమ క్రమాంక చర్య 30% పూర్తి అగుటకు 35 ని॥లు పట్టును. అయిన, ఈ చర్య 75% పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును ?

సాధన :

ప్రారంభ గాఢత, a = 100

చర్యకులోనైన పదార్థ పరిమాణము, x = 30

కాలము, t = 35 ని॥లు

(a-x) = 100 - 30 = 70

$$K = \frac{2.303}{35} \log \frac{100}{70} = 0.01019 \text{ ని}^{-1}$$

75% చర్య పూర్తి అగుటకు పట్టిన కాలము :

K = 0.01019 ని$^{-1}$

a = 100

x = 75

(a -x) = 100 - 75 = 25

K = 0.01019 min^{-1}

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$0.01019 = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{25}$$

$$t = \frac{2.303}{0.01019} \log \frac{100}{25} = 136.1 \text{ ని॥లు}$$

5. ఒక ప్రథమ క్రమాంక చర్య 15% పూర్తి అగుటకు 20ని॥లు పట్టును. అయిన, 50% చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును?

సాధన :

ప్రారంభ గాఢత, a = 100

చర్యకులో నైన పదార్థ పరిమాణంx= 15

చర్యలో పాల్గొనని పదార్థ పరిమాణం, (a-x) = 100 - 15 = 85

కాలము t = 20 minutes

$$K = \frac{2.303}{20} \log \frac{100}{85} = 0.00813 \text{ ని}^{-1}$$

50% చర్య పూర్తి అగుటకు పట్టిన కాలము :

a = 100

x = 50

a -x = 100 - 50 = 50

$K = 0.00813$ ని$^{-1}$

time , t = ?

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{50}$$

$$0.00813 = \frac{2.303}{t} \times 0.3010$$

$$t = \frac{2.303}{0.00813} \times 0.3010 = 85.26 \text{ ని॥లు}$$

3.1.10 ద్వితీయ క్రమాంక చర్య రేటు సమీకరణమును ఉత్పాదించుట (Derviation for rate constant for second order reactions) :

చర్య రేటు రెండు అణువుల గాఢత మార్పు పై ఆధారపడితే, అది ద్వితీయ క్రమాంక చర్య. రెండు అణువులు ఒకే క్రియ జన కానికి సంబంధించి ఉండ వచ్చును లేక భిన్న క్రియాజనకాల అణువులు అయి ఉండును.

a) $A + A \rightarrow$ క్రియాజన్యాలు

b) $A + B \rightarrow$ క్రియాజన్యాలు (Products)

' A ' యొక్క ప్రారంభగాఢత - ' a' , t కాలము వద్ద గాఢత = a - x

$$\frac{dx}{dt} \, \alpha \, (a - x)^2$$

లేదా $$\frac{dx}{dt} = K (a - x)^2$$

లేదా $$\frac{dx}{(a-x)^2} = K . dt$$

పై సమీకరణమును, సమాకలనం చేసిన

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = \int K.dt$$

లేదా $$\frac{1}{a-x} = Kt + C$$

C = సమాకలన స్థిరాంకము

t = 0 ; x = 0 అయిన, విలువలను పై సమీకరణములో ప్రతిక్షేపించిన $c = \frac{1}{a}$ అవుతుంది.

$$\frac{1}{a-x} = Kt + \frac{1}{a}$$

లేదా $$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = Kt$$

లేదా $$\frac{a-a+x}{a(a-x)} = Kt$$

లేదా $$K = \frac{1}{t} X \frac{x}{a(a-x)}$$

పై సమీకరణాన్ని, ద్వితీయ క్రమాంక చర్య రేటు సమీకరణము అంటారు.

b) భిన్న క్రియాజనకాలు అయితే

$$A + B \longrightarrow \text{క్రియాజన్యాలు}$$

i) A, B ల గాఢతలు సమానం A = B గా ఉన్నప్పుడు, చర్య రేటు సమీకరణము

$$K = \frac{1}{t} X \frac{x}{a(a-x)}$$

ii) A, B ల గాఢతలు భిన్నంగా ఉంటే t=0 వద్ద , A , B ల ప్రారంభ గాఢ తలు వరుసగా ' a ' , 'b' మోల్స్. లీ$^{-1}$.'t' కాలము దగ్గర x మోల్స్. లీ-1 ఉత్పన్నాలు ఏర్పడుతాయి.

't' కాలము దగ్గర, గాఢతలు వరుసగా (a-x), (b-x) మోల్స్,లీ$^{-1}$ అనుకొందాం.

$$\text{చర్యరేటు } \frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K \cdot dt$$

పై సమీకరణమును, సమాకలనము చేసి, ' C' విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\text{రేటు సమీకరణము} = \frac{1}{t(a-b)} X \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

ద్వితీయక్రమాంక చర్య లక్షణాలు (Characteristics of Second order reaction) :

i) అర్థాయువు విలువ .

అర్థాయువు ప్రారంభ గాఢత (a) కు విలోమాను పాతంలో ఉంటుంది.

50% చర్య జరిగినపుడు

కాలము $= t_{1/2}$

$$X = 0.5\,a$$

$$K = \frac{1}{t} X \frac{x}{a(a-x)}$$

$$= \frac{1}{t} X \frac{0.5\,a}{a \times 0.5\,a}$$

$$= \frac{1}{t \times a}$$

లేదా $t_{1/2} = \dfrac{1}{K.a}$

లేదా $t_{1/2} \; \alpha \; \dfrac{1}{a}$

ii) రేటు స్థిరాంకము విలువ, క్రియాజనకాల గాఢతా ప్రమాణాలపై ఆధారపడుతుంది.

ప్రారంభ గాఢతను ' m' రెట్లు పెంచితే, x ,(a -x) విలువలు కూడ అంతే ప్రమాణములలో పెరుగుతాయి.

$$K = \frac{1}{t} X \frac{x}{a(a-x)}$$

$$K = \frac{1}{t} X \frac{mx}{ma.m(a-x)}$$

$$K = \frac{1}{t} X \frac{x}{a(a-x)} X \frac{1}{m}$$

K విలువ, ప్రారంభ విలువ లో $\frac{1}{m}$ గా ఉంటుంది.

ద్వితీయ క్రమాంక చర్యల రేటు స్థిరాంకమునకు ప్రమాణములు (Units of second order rate constant) :

$$K = \frac{1}{t} X \frac{x}{a(a-x)}$$

$$= \frac{1}{\text{కాలము}} X \frac{\text{మోల్స్. లీ}^{-1}}{\text{మోల్స్. లీ}^{-1} X \text{ మోల్స్. లీ}^{-1}}$$

= (మోల్స్. లీ$^{-1}$, కాలము$^{-1}$) (moles litre^{-1} time^{-1})

ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలు - ఉదాహరణలు :

1) సోడియాం హైడ్రాక్సైడ్ సమక్షంలో ఎస్టర్ జల విశ్లేషణ.

$$CH_3OOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

2) బెంజోయిన్ సంఘననము - బెంజాల్డిహైడ్, బెంజోయిన్‌గామారుట.

$$2\ C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$$

3) అమ్మోనియం సయోనేట్ , యూరియాగా మారుట.

$$NH_4CNO \rightarrow H_2N.CO.NH_2$$

4) ఎసిటాల్డిహైడ్ ఉష్ణవియోగ చర్య.

$$2\ CH_3CHO \rightarrow 2CH_4 + 2CO$$

5) ఓజోన్ వియోగం చెంది ఆక్సిజన్ ఏర్పడుట.

$$2\,O_3 \rightarrow 3O_2$$

6) నైట్రస్ ఆక్సైడ్, ఉష్ణవియోగ చర్య

$$2\,N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

7) క్లోరిన్ మోనాక్సైడ్ ఉష్ణ వియోగం చెందడం.

$$2\,Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$$

3.1.11. లెక్కలు :

ఉదాహరణలు :

1. ఈ క్రింద ఇవ్వబడిన అంశములను పరిశీలించి, సమమోలార్ గాఢతగల ఎస్టర్, సోడియం హైడ్రాక్సైడ్‌ల జల విశ్లేషణ చర్యను, ద్వితీయ క్రమాంక చర్యగా చూపుము. 25 లి.లీ.ల చర్యా మిశ్రమాన్ని ప్రమాణ ఆమ్ల ద్రావణముతో అంశమాపనం చేసి, చర్య పురోగతిని, తెలుసుకోవచ్చు.

కాలము – (ని ॥లలో)	0	5	15	25	35
ఆమ్లము – (ఘ.ప.)	16.00	10.24	6.13	4.32	3.41

సాధన :

$$K = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)}$$

$$a = 16.00$$

t= 0 ; దగ్గర, ఉపయోగించ బడిన ఆమ్ల ద్రావణ ఘ.ప = ప్రారంభ గాఢత, ' a'

కాలము	(a- x)	x	$K = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)}$
5	10.24	5.76	$K = \frac{1}{16 \times 5} \times \frac{5.76}{10.24}$ = 0.007 మోల్స్. లీ$^{-1}$, నిమిషము$^{-1}$
15	6.13	9.87	$K = \frac{1}{16 \times 15} \times \frac{9.87}{6.13}$ = 0.0067 మోల్స్. లీ$^{-1}$, నిమిషము$^{-1}$

25	4.32	11.68	$K = \frac{1}{16 \times 25} \times \frac{11.68}{4.32} = 0.0069$ మోల్స్. లీ$^{-1}$,నిమిషము$^{-1}$
35	3.41	12.59	$K = \frac{1}{16 \times 35} \times \frac{12.59}{3.41} = 0.0066$ మోల్స్. లీ$^{-1}$,నిమిషము$^{-1}$

K విలువలు స్థిరంగా ఉన్నది కనుక, ఈ చర్య ద్వితీయ క్రమాంక చర్య.

2. a = b అయిన, ద్వితీయ క్రమాంక చర్య 20% పూర్తి కావడానికి 500 సెకన్లు పట్టును. 60% చర్య పూర్తి కావడానికి ఎంత కాలము పట్టును ?

సాధన :

$$K = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)}$$

a = 100

x = 20

(a-x) = 80

t = 500 సెకన్లు

$$K = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)}$$

$$K = \frac{1}{500} \times \frac{20}{100x80}$$

$$= \frac{1}{500} \times \frac{20}{8000}$$

$$= \frac{1}{200000}$$

60% చర్య పూర్తి కావడానికి పట్టుకాలము

a = 100

x = 60

(a-x) = 40

$$K = \frac{1}{200000}$$

t = ?

$$K = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)}$$

$$t = 200000 \times \frac{60}{100 \times 40}$$

t = 3000 సెకన్లు

3. ద్వితీయక్రమాంక చర్య, 50% పూర్తి కావడానికి 40 నిIIలు పట్టును. అయితే 75% పూర్తి కావడానికి ఎంత కాలము పట్టును ?

సాధన :

ద్వితీయ క్రమాంక చర్య, అర్థాయువు కాలం

$$K = \frac{1}{t_{1/2}.a}$$

$$K = \frac{1}{40.a}$$

75% చర్య పూర్తి కావడానికి పట్టుకాలము

$$x = \frac{75\,a}{100}$$

$$(a - x) = \frac{25\,a}{100}$$

$$K = \frac{1}{a.t} \times \frac{x}{(a-x)}$$

$$t = \frac{1}{(1/40\,a)} \times \frac{75a/100}{a\,(25\,a/100)}$$

$$t = 40a \times \frac{75a}{25a}$$

= 120 నిIIలు.

3.1.12 మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. చర్య క్రమాంకము, చర్య అణుత పదాలను నిర్వచించండి. ఏకాణుక చర్య యొక్క రేటు సమీకరణమును ఉత్పాదించుము.
2. చర్య క్రమాంకము అనగానేమి ? ద్వితీయ క్రమాంక చర్య, రేటు సమీకరణమును ఉత్పాదించండి.
3. ప్రథమ క్రమాంక చర్య, రేటు సమీకరణమును ఉత్పాదించుము. ప్రథమ క్రమాంక చర్య, రేటు స్థిరాంకము యూనిట్లు వ్రాయండి. గాఢత యూనిట్ల మార్పుతో, ప్రథమ క్రమాంక చర్య, రేటు స్థిరాంకములో మార్పు కలుగుతుందా వివరించుము.
4. చర్య స్థిరాంకము, అర్థాయువుకాలము పదాలను, నిర్వచించండి. అర్థాయువు కాలానికి, చర్య స్థిరాంకమునకు, గల సంబంధాన్ని, ప్రథమ, సున్న క్రమాంక చర్యలకు వ్రాయండి.
5. మిథ్యా ఏకాణుక చర్య, సున్న క్రమాంక చర్య అనగానేమి? సోదాహరణంగా వివరించండి.
6. ఒక్కొక్క ఉదాహరణతో, ప్రథము , ద్వితీయ, సున్న క్రమాంక చర్యలను వివరించి, వాటి, రేటు స్థిరాంకము యూనిట్లు వ్రాయండి.

Problems :

7. ఈ క్రింది విలువల ఆధారంగా, మిథైల్ ఎసిటేట్ జలవిశ్లేషణ చర్య, రేటు స్థిరాంకమును కనుగొనుము.

కాలము (ని॥లలో)	-	0	20	∞
NaOH ఘ.వ	-	24.5	25.85	47.15

[3 x 10^{-3}ని॥$^{-1}$]

8. నిర్దిష్ట కాల వ్యవధులలో సజల HCl సమక్షంలో సుక్రోజ్ ధృవణ భ్రమణ విలువలు, ఇవ్వబడినవి. ప్రథమక్రమాంక చర్య, రేటు స్థిరాంకాన్ని కనుగొనుము.

కాలము (ని॥లలో)	-	0	10	20	90	∞
ధృవణ	-	32.4	28.2	25.5	10.3	-14.1

(భ్రమణం డిగ్రీలు)

[0.007890 ని॥$^{-1}$]

9. రేడాన్ ఐసోటోప్ (పరమాణు భారం - 209) అర్థాయువు 31 ని॥లు. అయిన దాని వియోగ చర్యకు K, విలువను కనుగొనుము.

[2.336 x 10^{-2} ని॥$^{-1}$]

10. ప్రథమ క్రమాంక చర్య, సగం 50% పూర్తి అగుటకు ఒక గంట పట్టును. 75% చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును?

[2 గంటలు]

11. ప్రథమ క్రమాంక చర్య 50% పూర్తి అగుటకు ఒక గంట పట్టిన 90% చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును ?

[3.322 గంటలు]

12. ప్రథమక్రమాంక చర్య, 20% పూర్తి అగుటకు 10 ని॥లు పట్టును. అయిన 75% చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును?

[62.07 గంటలు]

13. ప్రథమ క్రమాంక చర్య 75% పూర్తి అగుటకు 32ని॥లు పట్టును. అయిన సగం (50%) చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును ?

[16 ని॥లు]

14. రెండు క్రియాజనకాల ప్రారంభ గాఢతలు సమానంగా ఉన్న, ద్వితీయ క్రమాంకచర్య 25% పూర్తి అగుటకు 600 సెకన్లు పట్టును. అయితే 60% చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును ?

[5400 సెకన్లు]

15. a = b, గా, గల ద్వితీయ క్రమాంక చర్య 20% పూర్తి అగుటకు 500 సెకన్లు పట్టును. అయిన, 60% చర్య పూర్తి అగుటకు ఎంత కాలము పట్టును ?

[3000 సెకన్లు]

16. ఒక ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలో అర్థాయువు 30 ని॥లు. ప్రారంభ గాఢత 0.1M. రేటు స్థిరాంకమును కనుగొనుము.

[0.333 మోల్స్. లీ$^{-1}$,నిమిషము$^{-1}$]

17. NaOH తో జరిపిన ఈథైల్ ఎసిటేట్ సపోనిఫికేషన్ చర్యలో, నిర్దిష్టకాల వ్యవధులలో, చర్యామిశ్రమాన్ని 0.043N HCl. తో అంశమాపనం చేయడమైనది. ఈ క్రింది విలువల ఆధారంగా, K విలువని, నిర్ధారించి, ద్వితీయ క్రమాంక చర్యగా చూపుము.

కాలము (ని॥లలో)	-	0	4.89	10.37	18.18	∞
NaOH ద్రావణపు ఘ.ప (మి.లీ.)	-	61.75	50.59	42.40	29.35	14.92

[6.983x10^{-4} మోల్స్. లీ$^{-1}$,నిమిషము$^{-1}$]

వి.మంగతాయారు
రిటైర్డ్, రసాయనశాఖధిపతి,
జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,
తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 2

రసాయన గతిక శాస్త్రము

(Chemical Kinetics)

3.2.1. పరిచయం :

చర్య క్రమాంకాన్ని, నిర్ణయించే పద్ధతులు, అవకలన పద్ధతి, ప్రతిక్షేపణ లేక సమాకలన పద్ధతి, ఆంశిక ఆయుష్కాలం పద్ధతి, ఐసోలేషన్ పద్ధతి. రేడియోధార్మిక విఘటనం ప్రథమ క్రమాంక చర్య. ఆర్హీనియస్ సమీకరణము - ఉత్తేజక శక్తి రసాయన గతిక శాస్త్ర సిద్ధాంతాలు, చర్యారేటు పైన ఉష్ణోగ్రత ప్రభావము, అభిఘాత సిద్ధాంతము.

(Determination of order of a reaction - differential method, method of integration, half life method and isolation method. Arrhenius equations and concept of activation energy. Theories of chemical kinetics, effect of temperature on rate of a reaction. Simple collision theory based on hard sphere model)

3.2.2. ప్రతిక్షేపణ లేక సమాకలన పద్ధతి :

చర్యా మిశ్రమంలో కొంత భాగాన్ని, నిర్దిష్టకాల వ్యవధులలో, విశ్లేషణ చేసి, క్రియాజనకాల గాఢతలను నిర్ణయిస్తారు. a,x మరియు (a-x) విలువలను కనుగొని, వివిధములైన రేటు సమీకరణములో ప్రతిక్షేపించి, ఏ క్రమాంక రేటు సమీకరణములో 'K' విలువలు స్థిరంగా వచ్చునో, గమనించి, ఆ చర్య క్రమాంకమును నిర్ణయించవచ్చు. ఈ పద్ధతి ఉజ్జాయింపు పద్ధతి (trial and error method) గా పరిగణించ బడుతుంది.

2) గ్రాఫికల్ పద్ధతి :

చర్యలో అన్ని క్రియాజనకాలు ఒకే గాఢతలో ఉన్నవని భావించాలి. ప్రతి ప్రయోగంలోను, ప్రారంభగాఢత, 'a' స్థిరంగా ఉన్నదన్నమాట. గాఢత యొక్క ఒక ప్రమేయాన్ని, కాలాన్ని కలిపే గ్రాఫ్ గీసినట్లైతే ఒక వక్రరేఖ ఏర్పడతుంది. log (a-x) నీ, కాలాన్ని కలిపే గ్రాఫ్ గీసినపుడు, ఒక సరళ రేఖ ఏర్పడిన, అది ప్రథమ క్రమాంక చర్య. అదే విధముగా $\frac{1}{(a - x)}$ నీ, కాలాన్ని కలిపే గ్రాఫ్ గీచినపుడు, సరళరేఖ ఏర్పడిన, అది ద్వితీయ క్రమాంక చర్య.

3) అవకలన పద్ధతి :

గాఢతలోని మార్పునకు, కాలానికి, గ్రాఫ్ గీసి, dc/dt విలువను ఏగాఢత వద్ద నైనా కనుగొనవచ్చును.

C_1 గాఢతకు

$$\frac{dC_1}{dt} = KC_1^n$$

C_2 గాఢతకు

$$\frac{dC_2}{dt} = KC_2^n$$

' n ' చర్యక్రమాంకము.

$$\frac{dC_1/dt}{dC_2/dt} = \left[\frac{C_1}{C_2}\right]^n$$

సంవర్గమాన విలువలు (logarithms) తీసుకుంటే

$$\log \frac{dC_1}{dt} - \log \frac{dC_2}{dt} = n\,[\log C_1 - \log C_2]$$

$$n = \frac{\log\left(dC_1/dt\right) - \log\left(dC_2/dt\right)}{\log C_1 - \log C_2}$$

4) అర్థాయువు పద్ధతి లేక ఆంశిక ఆయుష్కాల పద్ధతి :

ప్రథమక్రమాంక చర్యకు, అర్థాయువు క్రియాజనకాల ప్రారంభ గాఢత పైన ఆధారపడదు.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

ద్వితీయ క్రమాంక చర్యలో, క్రియా జనకాల ప్రారంభ గాఢతకు అర్థాయువు విలోమాను పాతములో ఉండును.

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

ఒక భిన్నాంక భాగము చర్య పూర్తిఅగుటకు పట్టుకాలము, చర్య క్రమాంకము కన్న ఒకటి తక్కువ గల ప్రారంభగాఢత ఘాతమునకు విలోమానుపాతములో ఉండును.

$$t_{1/2} \; \alpha \left[\frac{1}{a}\right]^{n-1}$$

n = చర్య క్రమాంకము

a = ప్రారంభగాఢత

$t_{1/2}$ = అర్థాయువు.

ఒక చర్యకు క్రియాజనకము గాఢతలు వరుసగా a_1 మరియు a_2 , వాటి అర్థాయువులు t_1 మరియు t_2 లు అయిన,

$$t_1 \alpha \frac{1}{a_1^{n-1}}$$

$$t_2 \alpha \frac{1}{a_2^{n-1}}$$

$$\frac{t_1}{t_2} \alpha \frac{a_2^{n-1}}{a_1^{n-1}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

$$\log\frac{t_1}{t_2} = (n-1)\log\frac{a_2}{a_1}$$

$$n = 1 + \frac{\log\frac{t_1}{t_2}}{\log\frac{a_2}{a_1}}$$

$$n = 1 + \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log a_2 - \log a_1}$$

a_1, a_2, t_1, t_2 ల విలువలను ఉపయోగించి,'n' (చర్య క్రమాంకము) విలువ కనుగొనవచ్చును.

లెక్కలు :

1. ఒక నిర్దిష్ట గాఢతగల పదార్థము అర్థాయువు కాలము 50 ని॥లు. ప్రారంభ గాఢతను ఖచ్చితంగా సగానికి (50%) తగ్గించినపుడు, అర్థాయువు కాలము 25 ని॥లు. అయిన చర్య క్రమాంకమును కనుగొనుము.

సాధన :

ప్రారంభ గాఢత , a = a

అర్థాయువు కాలము, t_1 = 50 ని॥లు

రెండవ ప్రయోగములో

ప్రారంభ గాఢత , $a_2 = \frac{a}{2}$ or 0.5a

అర్థాయువు కాలము, t_1 = 25 ని॥లు

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

$$\frac{50}{25} = \left(\frac{a/2}{a}\right)^{n-1}$$

$$2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}$$

$$\log 2 = (n-1)\log\frac{1}{2}$$

$$= -(n-1)\log 2$$

$$1 = -(n-1)$$

$$n = 0$$

2. ఒక వాయు స్థితిలోని పదార్థము ఉష్ణ వియోగము చెందిన చర్యలో వివిధ పీడనము, అర్థాయువులు ఈ క్రింది విధముగా ఉన్నవి. అయిన చర్య క్రమాంకము ఎంత ?

పీడనము (మి.మీ)	–	250	300	450
అర్థాయువు ని॥లు	–	120	100	66.66

సాధన :

అర్థాయువు కాలము, స్థిరముగా లేనందు వలన, ప్రథమ క్రమాంక చర్య కాదు. ద్వితీయ క్రమాంక చర్యకు

$t_{1/2}$ x a = స్థిరము

120 x 250 = 30000

100 x 300 = 30000

66.66 x 450 = 29970

$t_{1/2}$ x a విలువ స్థిరంగా ఉన్నందువలన, ద్వితీయ క్రమాంక చర్య అవుతుంది.

ఆస్వాల్డ్ ఐసోలేషన్ విధానము :

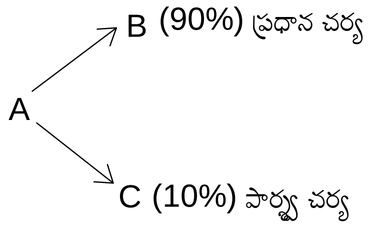
చర్యలో పాల్గొనే క్రియాజనకాలలో ఒక దానిని తప్ప, మిగతా వాటిని, అత్యధిక గాఢతలో తీసుకుని, చర్య క్రమాంకమును నిర్ణయిస్తారు. ఇటు వంటి చర్యలలో, చర్య క్రమాంకము, మామూలు గాఢతలో తీసుకున్న క్రియాజనకానికి సంబంధించినది అవుతుంది. ఉదాహరణకు, ఒక చర్యలో A, B ,C లు పాల్గొంటున్నాయను కొందాం. A క్రియాజనకాన్ని మామూలు గాఢతలో తీసుకొన్నప్పుడు, చర్య క్రమాంకము, n_1 అదేవిధంగా B ,C లను తీసుకొన్నపుడు చర్య క్రమాంకము, వరుసగా n_2 మరియు n_3 అయిన, చర్య యొక్క మొత్తం చర్యక్రమాంకము, $n_1 + n_2 + n_3$ కు సమానము.

3.2.3 చర్య క్రమాంక నిర్ణయానికి అంతరాయం కలుగ చేసే అంశాలు (Disturbing factors in the determination of order of a reaction) :

చాలా రసాయన చర్యలు సంశ్లిష్ట చర్యలు. ఇటువంటి చర్యల, చర్యక్రమాంకము నిర్ణయించుట క్లిష్టమగు చున్నది. a,x (a-x) , t విలువలను రేటు సమీకరణములలో ప్రతిక్షేపించిన, K విలువలు స్థిరంగా ఉండవు. ఈ విధముగ, రసాయన చర్య, నిరాటంకంగా (Smooth) జరిగే, అవకాశానికి, అంతరాయం కల్పించే అంశాలు చాలా ఉన్నాయి.

1) పార్శ్వ చర్యలు (Side reactions) :

క్రియాజనకము, ఒకేసారి రెండు మూడు చర్యలలో పాల్గొని, క్రియాజన్యాలనిచ్చే చర్యను, ప్రధాన (major) చర్య అని, మిగిలిన వాటిని పార్శ్వ చర్యలుగాను తీసుకొంటారు.



ప్రయోగ పరిస్థితులను మార్చి, పార్శ్వచర్యల వేగమును తగ్గించవచ్చును లేదా నిర్లక్ష్యము చేయవచ్చును. తగిన పరిస్థితులను కల్పించి పార్శ్వచర్యను, ప్రధాన చర్యగా మార్చవచ్చును.

ఉదాహరణ :

i) ఈథైల్ క్లోరైడ్, KOH తో చర్య జరిపి ఇథిలీన్, ఈథైల్ ఆల్కహాల్‌లను ఏర్పరచ వచ్చు.

$$C_2H_5Cl + KOH \rightarrow C_2H_5OH + KCl$$

$$C_2H_5Cl + KOH \rightarrow H_2C = CH_2 + KCl + H_2O$$

ii) బెంజీన్, క్లోరిన్‌తో చర్య జరిపి, క్లోరో బెంజీన్, హెక్సాక్లోరో బెంజీన్‌ను ఏర్పరచవచ్చు.

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

2) క్రమానుగత చర్యలు (Consecutive reactions) :

ఏదైనా, చర్యలో, క్రియాజన్యాలు ఏర్పడేలోపుగా, ఒకటి కంటే ఎక్కువ మాధ్యస్థదశలు ఉండి, నెమ్మదిగా జరుగు దశ నుండి చర్య స్థిరాంకమును నిర్ణయించిన, అటువంటి చర్యలను క్రమానుగత చర్యలు అంటారు.

ఉదాహరణ :

i) H_2O_2 చే, హైడ్రొఅయొడిక్ ఆమ్లము ఆక్సీకరణము, ద్వితీయక్రమాంక చర్య. కాని, తుల్యం చేయబడిన సమీకరణము ప్రకారము తృతీయక్రమాంక చర్య అవుతుంది.

$$H_2O_2 + 2HI \rightarrow 2\,H_2O + I_2$$

పై, రసాయన చర్య, ఈ క్రింది దశలలో జరుగును.

$$H_2O_2 + I^- \rightarrow 2\,H_2O + IO^-$$

$$IO^- + 2H^+ + I^- + 2HI \rightarrow H_2O + I_2$$

మొదటి దశ నెమ్మదిగా జరగడం వలన, చర్య క్రమాంకమును, నిర్ధారిస్తుంది.

ii) హైడ్రొజన్, నైట్రిక్ ఆక్సైడ్‌ను క్షయకరణం చెందించడం.

$$2NO + 2\,H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$ – తృతీయ క్రమాంక చర్య.

చర్య, రెండు దశలలో జరుగుతుంది.

$$2\,NO + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O_2$$ (నెమ్మదిగా)

$$H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2\,H_2O$$ (త్వరితగతిని జరుగును)

3) ద్విగత చర్యలు (Reversible reactoins) :

ఏర్పడిన క్రియాజన్యాలు, చర్యకు లోనై తిరిగి క్రియాజనకాలను ఏర్పరచును. ఒకే చర్యా పరిస్థితులలో, పురోగామి, చర్యతో పాటు తిరోగామి చర్య కూడా జరగడం వలన, చర్య వేగం కనుక్కోవడం కష్టం అవుతుంది.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

3.2.4 చర్య రేటు లేక చర్య వేగము పై ఉష్ణోగ్రత ప్రభావము(Effect of temperature on reaction rates) :

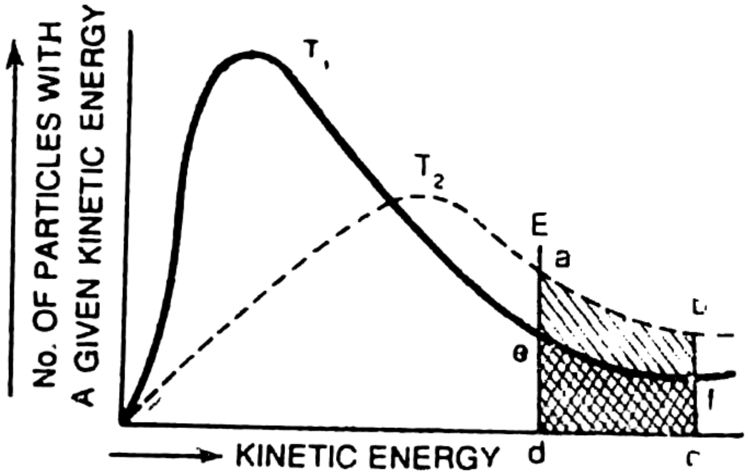
కొన్ని చర్యలు మినహాయించి, సాధారణంగా చర్య వేగం, ఉష్ణోగ్రతతో పాటు పెరుగుతుంది. ఉష్ణోగ్రత 10°c కు పెంచితే. చర్య వేగము 2 -3 రెట్లు పెరుగుతుంది.

ఉష్ణోగ్రత ప్రభావమును, ఉష్ణోగ్రత గుణకముతో సూచిస్తారు. 10°c భేదం గల రెండు నిర్ణీత ఉష్ణోగ్రతల వద్ద, రేటు స్థిరాంకముల నిష్పత్తిని ఉష్ణోగ్రతా గుణకము (temperatures Coefficient) అంటారు.

$$\text{ఉష్ణోగ్రతాగుణకము} = \frac{K_{35^\circ}}{K_{25^\circ}}$$

ఉదాహరణ :

హైడ్రోజన్ అయొడైడ్ విఘటన చర్య ఉష్ణోగ్రతా గుణకము 1.8. సోడియం ఇథాక్సైడ్, మిథైల్ అయొడైడ్‌ల మధ్య జరిగే చర్య, ఉష్ణోగ్రతా గుణకము 2.9. అభిఘాత సిద్ధాంతము ప్రకారం, తాడనం జరిపే అణువులకు కొంత కనీస శక్తి ఉన్నపుడే చర్య జరుగుతుంది. దీనినే త్రెష్‌హోల్డ్ (Thershold) శక్తి అంటారు. వాయువులో ఉన్న, అన్ని అణువులు, ఒకేగతి శక్తిని, కలిగి ఉండవు. T_1 ఉష్ణోగ్రత వద్ద, అన్ని అణువులమధ్య గతి శక్తి వితరణ చేయబడినది. T_1, వద్ద కొన్ని అణువులకు తక్కువ గతిశక్తి, మరికొన్ని అణువులకు అత్యధిక గతిశక్తి, ఎక్కువ అణువులకు ఈ రెండింటికి మధ్యస్థంగా గతి శక్తి కలదు.

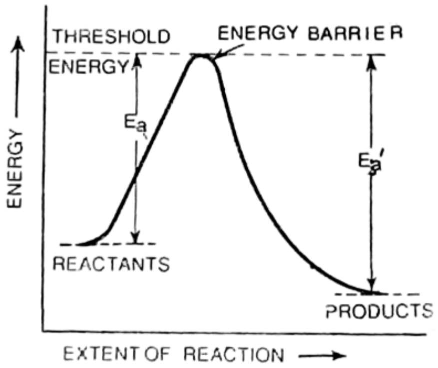


Energy distribution in molecule at two different temperatures (T2 >T1) ; Shaded portions of the curves represent the molecules having more than threshold energy (E)

T_1 దగ్గర అత్యధిక గతిశక్తి గల అణువులు α c d e f వక్ర వైశాల్యము T_2 , హెచ్చు ఉష్ణోగ్రత వద్ద అధిక గతి శక్తి గల అణువులు α a b c d వక్ర వైశాల్యము T_1 నుండి T_2 కు ఉష్ణోగ్రత పెరగడం వలన, అధిక గతి శక్తి గల అణువుల సంఖ్యలో పెరుగుదల α a b f e వక్ర వైశాల్యము చర్యలో పాల్గొనే అణువులు పొందే అధిక శక్తిని ఉత్తే జకశక్తి (activation energy) అంటారు.

ఉత్తేజక శక్తి = త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తి - క్రియా జనకాల సగటుశక్తి.

త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తి కన్న, తక్కువ శక్తి గల అణువులు, అధిక శక్తిని, అంటే ఉత్తే జకశక్తిని గ్రహించి, ఉత్తేజపరచ బడతాయి. క్రియా జనకాల శక్తి కన్న, తక్కువయితే, అది ఉష్ణమోచక చర్య, ΔH విలువ ఋణాత్మకం.



Concept of energy barrier in chemical reaction

భిన్న చర్యలకు వేర్వేరు ఉత్తేజక శక్తి విలువలు ఉంటాయి. నిర్దిష్ట ఉష్ణోగ్రత దగ్గర అధిక ఉత్తేజక శక్తి గల అణువుల చర్య నెమ్మదిగానూ, స్వల్ప ఉత్తేజక శక్తి గల అణువుల మధ్య చర్య త్వరితగతిని జరుగుతాయి.

ఆర్హీనియస్ ప్రకారం, ఉష్ణోగ్రత T దగ్గర చర్య ఉత్తేజక శక్తిని, ఈ క్రింది అనుబావిక సమీకరణము ద్వారా, కనుగొనవచ్చును.

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

K = రేటు స్థిరాంకము

A = ఆర్హీనియస్ స్థిరాంకము

Ea = ఉత్తేజక శక్తి

T = పరమ ఉష్ణోగ్రత

R = మోలార్ వాయు స్థిరాంకం.

e = 2.718

రెండు వైపులా సంవర్గమాన విలువలు తీసుకొంటే

$$\log K = \log A - \frac{Ea}{RT\ 2.303}$$

K_1 ,K_2 లు T_1 ,T_2, ఉష్ణోగ్రతల వద్ద రేటు స్థిరాంకములు అనుకొంటే

$$\log K_1 = \log A - \frac{Ea}{RT_1\ 2.303} \qquad (1)$$

$$\log K_2 = \log A - \frac{Ea}{RT_2\ 2.303} \qquad (2)$$

సమీకరణము (1) ని (2) నుండి తీసివేస్తే

$$\log K_2 - \log K_1 = -\frac{Ea}{RT_2\,2.303} + \frac{Ea}{RT_1\,2.303}$$

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{Ea}{R.2.303}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{Ea}{R.2.303}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

పై సమీకరణమును ఉపయోగించి T_1 , T_2 ఉష్ణోగ్రతల వద్ద K_1,K_2 విలువలు తెలిసిన, చర్య ఉత్తేజక శక్తిని, తెలుసుకొన వచ్చును. అలాగే K విలువ, ఉత్తేజక శక్తి, ఒక ఉష్ణోగ్రత వద్ద తెలిసినట్లైతే వేరొక ఉష్ణోగ్రత వద్ద K విలువ తెలుసుకోవచ్చును.

లెక్కలు :

1. 283°k మరియు 313K ల వద్ద రేటు స్థిరాంకాలు వరుసగా 2.40 x 10^{-5} ని॥$^{-1}$ మరియు 1.6x 10^{-5} ని॥$^{-1}$ అయిన, చర్య, ఉత్తేజక శక్తిని కనుగొనుము.

సాధన :

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{Ea}{R.2.303}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

$$\log\frac{1.6 \times 10^{-4}}{2.40 \times 10^{-5}} = \frac{Ea}{4.606}\left[\frac{313 - 283}{283 \times 313}\right]$$

$$0.8239 = \frac{Ea}{4.606}\left[\frac{30}{283 \times 313}\right]$$

$$Ea = \frac{4.606 \times 283 \times 313}{30}$$

= 13599.8 కాలరీ. మోల్$^{-1}$

3.2.5 చర్యరేటు సిద్ధాంతాలు (Theories of reaction rates) :

i) అభిఘాత సిద్ధాంతము (Collision theory)

ii) పరివర్తన స్థితి సిద్ధాంతము లేక ఉత్తేజిక జటిల సిద్ధాంతము (Transition state theory)

i) అభిఘాత సిద్ధాంతము (Collision theory) :

చర్య జరగవలెనన్న క్రియాజనకపు అణువుల మధ్యతాడనము జరుపుకొనవలెను. తాడనం జరిపే అణువులు, కొంత కనీస శక్తి, త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తిని, స్థాన నిర్దేశ్యకతను కలిగి ఉండవలెను. అణువుల మధ్యతాడనాలు జరిగినపుడు, పాతబంధాలు వీగిపోయి, పరమాణువుల మధ్య క్రొత్త బంధాలు ఏర్పడతాయి.

అన్ని తాడనాలు, చర్యకు దోహద పడవు. చర్యకు అనుకూలించే తాడనాలను ఫలప్రద తాడనాలు (effective or fruitful collisions) అంటారు. రసాయన చర్య జరుగుటకు దోహదపడే క్రియాజనకపు అణువులకున్న, కనీసశక్తిని త్రెష్‌హోల్డ్‌శక్తి అంటారు. ఈ శక్తి కన్న తక్కువ శక్తి గల అణువుల మధ్య జరుగు తాడనముల వలన, చర్య జరగదు.

అణుచలన సిద్ధాంతము, ప్రకారం అన్ని అణువులకు ఒకే రకమైన గతి శక్తి ఉండదు. అనేక అణువులకు, త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తి కన్న, తక్కువ శక్తి ఉంటుంది. ఉష్ణోగ్రత పెంచితే త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తి గల అణువుల సంఖ్య పెరుగుతుంది. కనుక, చర్య రేటు, ఉష్ణోగ్రతతో పెరుగును. త్రెష్ హోల్డ్ శక్తికి, క్రియాజనకాల సగటుశక్తికి, మధ్యగల తేడాని ఉత్తే జకశక్తి (activation energy) అంటారు. త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తి, కన్న తక్కువశక్తి గల అణువులు, త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తిని పొందుటకు, కొంత అదనపుశక్తిని గ్రహించును. ఈ విధంగా, గ్రహించబడిన కనీస అదనపు శక్తిని " ఉత్తేజశ శక్తి " అంటారు.

ఉత్తేజక శక్తి = త్రెష్‌హోల్డ్ శక్తి – క్రియా జనకాల సగటుశక్తి.

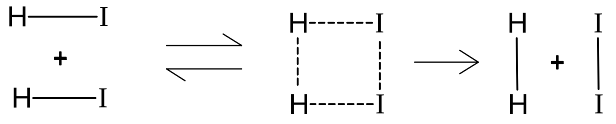
ఉత్తేజక శక్తి గల అణువులు, అనుకూల మైన స్థాననిర్దేశ్యకతతో, తాడనాలు జరిపితే, చర్య జరిగి, క్రియాజన్యాలు ఏర్పడును.

ii) పరివర్తన స్థితి సిద్ధాంతము లేక ఉత్తేజిక జటిల సిద్ధాంతము :

ఈ సిద్ధాంతము ప్రకారం, క్రియాజనకాలు నేరుగా క్రియాజన్యాలను ఏర్పరచవు. క్రియాజనకాలు, ముందుగా ఒక ఉత్తేజిత జటిలాన్ని ఏర్పరచును, ఇది అస్థిరమైన మధ్యస్థ సంశ్లిష్టము. ఉత్తేజిత జటిలం, అధిక శక్తిని, కలిగి ఉండుట వలన అస్థిరమై, వియోగం చెంది క్రియాజన్యాలను ఇస్తుంది. ఉత్తేజిత జటిలం, క్రియాజన్యాలుగా విడిపోయే వేగం పైన, చర్య వేగం ఆధార పడుతుంది.

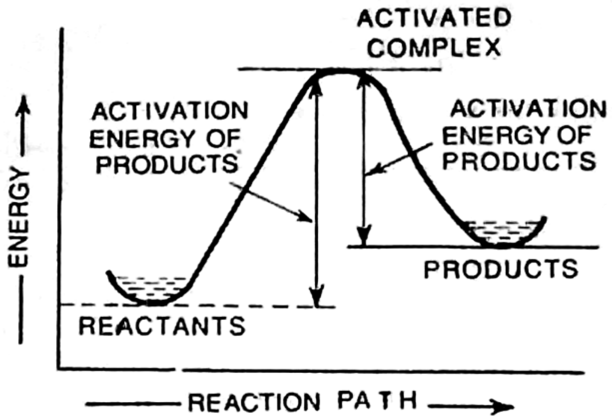
$$\text{క్రియాజనకాలు} \rightleftharpoons \text{ఉత్తేజిత జటిలం} \rightarrow \text{క్రియాజన్యాలు}$$

ఉదాహరణ : H_2 ; I_2 ల మధ్య జరిగే చర్య.



క్రియాజనకాలు ఉత్తేజిత జటిలం క్రియాజన్యాలు

ఉత్తేజిత జటిలం లేదా ఉత్తేజిత సంశ్లిష్టము ఏర్పడుటకు, క్రియాజనకపు అణువులు, కొంత కనీస అదనపు శక్తిని పొందవలెను. ఈ కనీస అదనపు శక్తిని " ఉత్తేజక శక్తి " అంటారు.



Energy changes during the reaction path

క్రియాజనకాల అణువులు దగ్గరగా వచ్చినపుడు, వాటి స్థితిశక్తి ఒక గరిష్ఠవిలువకు చేరి, ఉత్తేజిత సంశ్లిష్టము ఏర్పడుతుంది. ఉత్తేజిత సంశ్లిష్టము ఏర్పడినపుడు, క్రియాజన్యాల శక్తి, క్రియా జనకాల శక్తి కన్న, ఎక్కువ అయినప్పుడు ఆచర్య ఉష్ణగ్రాహక చర్య, అదే తక్కువైతే ఉష్ణమోచక చర్య అవుతుంది.

3.2.6. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. ద్విఅణుక చర్యల అభిఘాత సిద్ధాంతమును వివరించుము.
2. చర్యక్రమాంకమును కనుగొనుటకు ఏదేని మూడు పద్ధతులను వ్రాయుము.
3. చర్యరేటుపై ఉష్ణోగ్రత ప్రభావమును వ్రాయుము. ఉత్తేజకశక్తిని, నిర్వచించుము. ఉత్తేజక శక్తిని ఎలానిర్ణయిస్తారు ?
4. ఒక రసాయన చర్యకు, 17°c మరియు 50°c వద్ద రేటు స్థిరాంకాలు వరుసగా 6.0×10^{-6} మరియు 9.0×10^{-3}. అయిన, చర్య యొక్క ఉత్తేజక శక్తిని కనుగొనుము.

   [50.53 కి.కాలరీలు]
5. గోల్డ్ ఉపరితలముపై, జరిగిన ఫార్మిక్ ఆమ్లము వియోగచర్య, ప్రథమ క్రమాంక చర్య, 140°c వద్ద K_1 విలువ 5.5×10^{-4} సెకన్$^{-1}$ మరియు 185°c వద్ద K_2 విలువ 9.2×10^{-3} అయిన చర్య, ఉత్తేజక శక్తిని కనుగొనుము.

   [23.54 కి.కాలరీలు]

వి.మంగతాయారు
రిటైర్డ్, రసాయనశాఖాధిపతి,
జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,
తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 3

కాంతి రసాయన శాస్త్రము
(PHOTO CHEMISTRY)

3.3.1. పరిచయం :

ఉపోద్ఘాతము, పదార్థంతో వికిరణాల పరస్పర చర్యలు, వికిరణము - శక్తి, ఉష్ణీయశక్తి, కాంతిరసాయన శక్తికి, మధ్య భేదాలు, కాంతి రసాయన శాస్త్రనియమాలు - గ్రోధస్ - డ్రాపర్ నియమము, స్టార్క్ - ఐన్ స్టైన్‌ల కాంతి రసాయన తుల్యతానియమము, క్వాంటమ్ దక్షత, హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగము, హైడ్రోజన్, బ్రోమిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగము, జబ్లోన్‌స్కీపటం, వివిధ సంభావ్య ప్రక్రియలు, ప్రతిదీప్తి, స్ఫురదీప్తి, అంతర్ పరివర్తనం, అంతర్ వ్యవస్థ పరివర్తనం, ఫోటో సెన్సిటైజేషన్ కొన్ని ఉదాహరణలు -

(Interaction of radiation with matter, difference between thermal and photochemical processes. Laws of photochemistry : Grothus - Draper law. Stark - Einstein law, Quantum yield, photochemical combinations of hydrogen - chlorine and hydrogen - bromine. Jablonski diagram depicting various processes occuring in the excited state, qualitative description of fluorescence, phosphorescence, non - radiative processes (internal conversion, intersystem crossing), photosensitized reactions - energy transfer processes (simple examples)).

3.3.2. :

కాంతి వికిరణములను శోషించు కొనడం ద్వారా జరుగు రసాయన చర్యల గురించిన విజ్ఞానమే కాంతి రసాయన శాస్త్రము. విద్యుదయస్కాంత వికిరణ శోషణం లేదా ఉద్గారం వలన అణువులలో కాంతి రసాయన చర్యలు జరుగుతాయి. కాంతి రసాయన శాస్త్రంలో 2000°A ల నుంచి 8000°A ల వరకు తరంగదైర్ఘ్యం గల దృగ్గోచర (visible), అతినీలలోహిత (ultraviolet) ప్రాంతమే ముఖ్యమైనది. క్వాంటమ్ సిద్ధాంతం రూపొందినప్పటి నుంచి, కాంతి రసాయన శాస్త్రవిభాగం బాగా అభివృద్ధి చెందినది.

క్వాంటంసిద్ధాంతం ప్రకారం, అణువు శోషించు కొన్న శక్తి క్వాంటీ కరణం చెంది ఉంటుంది. శక్తిని శోషించినప్పుడు మార్పులు ఫోటాన్‌ల రూపంలో జరుగుతుంది. ఒక్కొక్కఫోటాన్ శక్తి $E = h\upsilon$ కి సమానము, h= ప్లాంక్ స్థిరాంకము, υ= శోషించు కొనబడిన కాంతి ఫ్రీక్వెన్సీ లేదా పౌనః పున్యము, పరమాణువు లేదా అణువుపై ముఖ్యంగా దృగ్గోచర్ మరియు అతినీల లోహిత ప్రాంతములోని కాంతి ప్రసారం జరిగినప్పుడు, అవి ఉత్తేజ పరచబడతాయి. వాటి ఎలక్ట్రానిక్ శక్తి స్థాయిలలో మార్పులు జరుగుతాయి. బంధక అణు ఆర్బిటాల్ నుండి అపబంధక అణు ఆర్బిటాల్‌లోనికి, ఎలక్ట్రాన్ చేరుతుంది. భూస్థాయికంటె, పరమాణువులేదా అణువు ఉత్తేజితస్థాయి లేదా ప్రేరిత స్థాయిలో ఉన్నప్పుడు, రసాయన చర్యలు తేలికగా జరుగుతాయి. కాంతి రసాయన చర్యలన్నింటిలో, కాంతిశక్తి, రసాయన శక్తిగా మారుతుంది.

అణువుకు ఉండే, మొత్తం శక్తి, ఎలక్ట్రానిక్ శక్తి, ప్రకంపన శక్తి, భ్రమణశక్తి, స్థానాంతరీకరణ శక్తులకు సమానము. వికిరణాన్ని శోషించినపుడు ఎలక్ట్రాన్ ఉద్రిక్తస్థితికిలోనుకావడమే కాకుండా, అణువులోని ప్రకంపన శక్తియందు కూడా మార్పును తెస్తాయి. తక్కువ తరంగ దైర్ఘ్యం ఉన్న వికిరణానికి, అధికశక్తి ఉంటుంది.

3.3.3. :

కాంతి వికిరణాలను శోషించుకొనడం వలన జరుగుప్రక్రియలను ఫోటోప్రక్రియలు అంటారు. అవి రెండు రకాలు, కాంతి భౌతిక ప్రక్రియలు (photophysical processes) మరియు కాంతి రసాయన ప్రక్రియలు (photochemical processes) .

1) కాంతి భౌతిక ప్రక్రియలు (Photo physical processes) :

ఈ ప్రక్రియలో, పదార్థము, కాంతి వికిరణాలను శోషించుకొని, ఎటువంటి రసాయన చర్యకులోను కాకుండా, తిరిగి ఉద్గారం చేస్తుంది.

ఉదాహరణ - ప్రతిదీప్తి, స్ఫురదీప్తి, కాంతి విద్యుత్ ఫలితము.

ప్రతిదీప్తిలో కాంతి శోషణం, కాంతి ఉద్గారం ఏకకాలంలో జరుగుతాయి. స్ఫురదీప్తిలో, కాంతి ఉద్గారం చాలా నెమ్మదిగా జరుగుతుంది.

కాంతి విద్యుత్ ఫలితంలో, పరమాణువుకున్న కాంతి అధికశక్తి వంతమైనది, అయితే, ఎలక్ట్రాన్లు బాహ్యకర్పరం లోనికి ప్రవేశించటమే కాకుండా, కొన్నిసార్లు పరమాణువు నుండి వైదొలగి పోవును.

2) కాంతి రసాయన ప్రక్రియలు లేదా కాంతి రసాయన చర్యలు :

కాంతి రసాయన చర్యలలో పదార్థము శోషించుకున్న కాంతి, రసాయన చర్యకు దారితీస్తుంది.

ఉదాహరణకు :

$$H_{2(\text{వా})} + Cl_{2(\text{వా})} \xrightarrow{\text{కాంతి}} 2HCl_{(\text{వా})}$$

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{క్లోరోఫిల్}]{\text{కాంతి}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

ఉష్ణప్రక్రియలకు కాంతి రసాయన ప్రక్రియలకు మధ్య భేదాలు (Differences between thermal and photo chemical processes) :

	ఉష్ణప్రక్రియ	కాంతి రసాయన ప్రక్రియ
1.	ఉష్ణ రసాయన చర్యలో ఉత్తేజిత శక్తి, అణువుల మధ్యజరిగే అభిఘాతాల ద్వారా లభ్యమగును.	దృశ్య, అతినీల లోహిత వికిరణాలు శక్తిని ఇచ్చును. కాంతి శోషణం ద్వారా శక్తి లభ్యమగును.
2.	ఉష్ణోగ్రత మార్పుల మీద, ఉష్ణరసాయన చర్యల రేటు, దక్షత ఆధారపడును. ఈ చర్యలను ఉష్ణోగ్రతా గుణకం చాల ఎక్కువ.	కాంతి రసాయన చర్య, రేటు, దక్షత, ఉష్ణోగ్రత పైన ఆధారపడదు. ఉష్ణోగ్రత గుణకము చాలా తక్కువ.

3.	ఉష్ణరసాయన చర్యలలో ఉష్ణరాశి వెలువడటం, శోషింపబడటం జరుగును.	కాంతి శోషణం జరుగును.
4.	ఉష్ణరసాయన చర్యలకు, కాంతి వికిరణం అవసరం లేదు. వీటిని చీకటి చర్యలు అంటారు.	ఈ చర్యలకు కాంతి వికిరణ శోషణం అత్యవసరం.
5.	ఎలక్ట్రానిక్ స్థానాంతరీ కరణాలలో మార్పులతో పాటు, ప్రకంపన, భ్రమణస్థాయిలలో కూడ మార్పుజరుగును.	దృశ్య, అతినీల లోహిత వికిరణాలు ఎలక్ట్రానిక్ స్థాయిలో స్థానాంత రీకరణం జరుపుతుంది.
6.	శోషించినశక్తి దాదాపు అన్ని అణువులకు సమానంగా వితరణం అవుతుంది.	శోషింపబడిన వికిరణం ఒక్కొక్క అణువులోని ఎలక్ట్రానిక్ స్థాయిలలో ఉద్రిక్తతను కలిగించును.
7.	స్వేచ్ఛాశక్తి ఎల్లప్పుడు ఋణాత్మకం (negative) గా ఉంటుంది.	చాలా కాంతి రసాయన చర్యలలో, స్వేచ్ఛాశక్తి ధనాత్మకంగా ఉంటుంది. **Eg :** కిరణజన్య సంయోగక్రియ.

3.3.4. కాంతి శోషణము - కాంతిశోషణ నియమాలు :

శోషణయానకము (absorbing medium) ద్వారా ఏకవర్ణ కాంతి పుంజము (monochromatic light) ను, ప్రసరింప చేసినపుడు, కొంత కాంతిని ఫోటాన్‌ల రూపంలో యానకము శోషించు కుంటుంది. విద్యుదయస్కాంత వికిరణము, యూనిట్ ఫోటాన్. ఫోటాన్ శక్తిని, ఈ క్రింది సమీకరణం ద్వారా తెలుసుకోవచ్చు.

$$E = h\upsilon \qquad \text{---------- (i)}$$

h = ప్లాంక్ స్థిరాంకము,

υ = శోషణ కాంతి పౌనః పున్యము

కాని,

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda} \qquad \text{---------- (ii)}$$

C = కాంతి వేగము

λ = కొంతి తరంగ దైర్ఘ్యం

సమీకరణాలు, (i) మరియు (ii) నుండి

$$E = h\frac{c}{\lambda}$$

లాంబర్ట్ నియమం (Lambert's law) :

ఈ నియమాన్ని, లాంబర్ట్, 1760 సం॥లో ప్రతిపాదించాడు. నియమం సజాతీయ యానకమునకు మాత్రమే వర్తిస్తుంది. లాంబర్ట్‌నియమము, శోషిత కాంతికి, శోషణ పదార్థపు మందంనకు గల సంబంధమును వివరిస్తుంది. ఒక సజాతీయ, యానకము ద్వారా ఏక వర్ణకాంతి పుంజాన్ని ప్రసరింపచేసినప్పుడు, ఆ ఏకవర్ణ వికిరణతీ వ్రత, తగ్గుదల భాగము, యానకము యొక్క మందమునకు అనులో మానుపాతములో ఉంటుంది.

గణితాత్మకంగా -

$$-\frac{dI}{dx} \alpha I$$

$$-\frac{dI}{dx} = KI$$

లేదా $$\frac{dI}{dx} = -Kdx \qquad \text{-------- (i)}$$

I = పతనకాంతి కిరణ తీక్ష్ణత

dx = మందం విలువ

k = శోషణ గుణకము

సమీకరణము (i) ని, సమాకలనము చేస్తే $I = I_0$ to I and x = 0 , x = x,

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{x=0}^{x=x} -K\,dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -K\,x \qquad \text{----------- (ii)}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-K\,x}$$

$$I = I_0 e^{-K\,x} \qquad \text{----------- (iii)}$$

$$I = I_0\, 10^{-k^1} x.$$

K^1 = శోషణ యానకము, విలుప్త గుణాంకము(extinction coefficient)

$$K^1 = \frac{K}{2.303}$$

బీర్ నియమము (Beer's law) :

శోషణ పదార్ధము, ద్రావణ రూపంలో ఉంటే కాంతి తీక్షత ఏ విధంగా మారుతుంది అనే విషయాన్ని, బీర్‌నియమము తెలియజేస్తుంది.

శోషణ పదార్ధ ద్రావణము ద్వారా ఏకవర్ణ కాంతి ప్రసరణం జరిగినప్పుడు, కాంతి తీక్ష్ణత తగ్గుదల రేటు శోషితకాంతి, శోషణపదార్ధ ద్రావణం గాఢతకు అనులోమాను పాతంలో ఉంటుంది.

$$-\frac{dI}{dx} = \in IC$$

లేదా $$\frac{dI}{I} = -\in^{1} Cdx \qquad \text{----------- (i)}$$

పై సమీకరణమును సమాకలనము చేయగా

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{x=0}^{x=x} -\in C\,dx$$

$$\ln\frac{I}{I_0} = -\in C\,x \qquad \text{----------- (ii)}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\in C\,x}$$

$$I = I_0 e^{-\in^1 Cx} \qquad \text{----------- (iii)}$$

$$I = I_0 \times 10^{-\in^1 Cx}$$

$$\in^1 = \frac{\in}{2.303}$$

3.3.1. గ్రోథస్ - డ్రాపర్ నియమము (Grotthus - Draper Law) :

సిద్ధాంతరీత్యా గ్రోథస్ 1817లో కనుక్కొన్నాడు. తరువాత ప్రయోగాల ద్వారా డ్రాపర్, 1841లో నిరూపించినాడు. అందువలన, దీనిని గ్రోథస్ - డ్రాపర్ నియమము అంటారు. వ్యవస్థ శోషించిన వికిరణం మాత్రమే రసాయన చర్యకు దారి తీస్తుంది. అలాగని, శోషితమైన ప్రతి వికిరణము రసాయన చర్యకు దోహద పడుతుందని అనుకోకూడదు.

వికిరణములో కొంత భాగము ఉష్ణరూపంలో వెలువడవచ్చు.

ఉదా - ద్రావణంలో, కాంతి వికిరణమును శోషించుకొన్న తరువాత ఎటువంటి రసాయన మార్పు కనపడదు. కొన్ని చర్యలలో ఆవికిరణము అదే ఫ్రీక్వెన్సీతో గాని లేదా వేరొక ఫ్రీక్వెన్సీతో గాని ఉద్గారం కావచ్చు.

చర్యలో ప్రత్యక్షంగా పాల్గొనకుండా కావలసిన శక్తిని, తనకాంతి శోషణం ద్వారా క్రియాజనకాలకు అందించి, చర్యజరగడానికి దోహద పడుతుంది. ఇటువంటి క్రియాజనేతర పదార్థాలను ఫోటోసెన్సిటైజర్‌లు అంటారు.

ఉదా - కిరణ జన్య సంయోగ క్రియలో క్లోరోఫిల్ ఫోటోసెన్సిటైజర్‌గా వ్యవహరిస్తుంది.

స్టార్క్ - ఐన్‌స్టీన్‌ల కాంతి రసాయనిక తుల్య తానియమము (Stark - Einstein' s law of photochemical equivalence) :

ఐన్‌స్టీన్, కాంతి రసాయన చర్యలకు క్వాంటమ్ సిద్ధాంతాన్ని అను వర్తించినాడు. కాంతి రసాయన చర్యలో, రసాయన చర్య పరిమితి (extent) కీ, శోషితమైన కాంతికి ఉండే సంబంధాన్ని ప్రతిపాదించేటందుకు, ఐన్‌స్టీన్, స్టార్క్‌లు ప్రయత్నించినారు. ఈ నియమాన్ని తిరిగి 1916లో ఐన్‌స్టీన్, బోర్ పరమాణు నమూనా నుంచి ఉత్పాదించినాడు.

కాంతి ప్రేరితమైన రసాయనిక చర్యలు పాల్గొనే ప్రతి అణువు ఒక క్వాంటమ్ కాంతిని శోషించుకొంటుంది.

చర్యలో పాల్గొనే ప్రతి అణువు $h\upsilon$ శక్తిని శోషించు కొంటుంది.

$$E = h\upsilon$$

h = ప్లాంక్ స్థిరాంకము

υ = శోషించిన కాంతి పౌనఃపున్యము.

ఒక మోల్ శోషించుకొన్న శక్తి

$$E = N\,h\upsilon$$

N = ఆవొగాడ్రొ సంఖ్య (ఒక మోల్‌లో ఉన్న అణువుల సంఖ్య).

$$E = N\,h\frac{c}{\lambda}$$

C = కాంతి వేగం

λ = శోషిత కాంతి తరంగ దైర్ఘ్యం

N, h & C ల విలువలను సమీకరణంలో ప్రతిక్షేపించినపుడు.

N = 6.023×10^{23} మోల్$^{-1}$

h = 6.624×10^{-27} ఎర్గ్.సె.

C = 3×10^{10} సెం.మీ.సె$^{-1}$

$$E = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 6.624 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{\lambda}$$

$$= \frac{11.97 \times 10^{6}}{\lambda} \text{ ఎర్గ్‌లు. మోల్}^{-1}$$

$$= \frac{11.97 \times 10^{6}}{4.184 \times 10^{7}\lambda} \text{ కాలరీలు. మోల్}^{-1}$$

$$= \frac{2.86}{\lambda} \text{ కాలరీలు. మోల్}^{-1}$$

λ విలువను ఆంగ్‌స్ట్రామ్ (Angstrom) యూనిట్ల (1A° = 10^{-8} సెం.మీ) లో ఉన్నపుడు.

$$E = \frac{2.86}{\lambda} \times 10^{8} \text{ కాలరీలు. మోల్}^{-1}$$

$$= \frac{2.86 \times 10^{5}}{\lambda} \text{ కి. కాలరీ. మోల్}^{-1} \text{ (1 కి.కా = } 10^{3} \text{ కాలరీ)}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{9}}{\lambda} \text{ జౌల్. మోల్}^{-1} \text{ (} 10^{7} \text{ ఎర్గ్‌లు = 1 జౌల్)}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{6}}{\lambda} \text{ కి.జౌ. మోల్}^{-1}$$

ఒక మోల్ క్రియాజనకాలు శోషించుకున్న శక్తిని, ఒక “ ఐన్ స్టైన్ ” అని కూడా అంటారు. ఐన్‌స్టైన్ విలువ వికిరణ తరంగ దైర్ఘ్యము (λ) నకు విలోమాను పాతంలో ఉంటుంది. తరంగ దైర్ఘ్యము తక్కువగా ఉన్న, శోషించుకున్న శక్తి, అంటే ఐన్ స్టైన్ విలువ ఎక్కువగా ఉంటుంది.

లెక్కలు :

1) 600 nm తరంగ దైర్ఘ్యం గల ఒక క్వాంటమ్ కాంతి యొక్క శక్తిని ఎర్గ్‌లలో కనుగొనుము.

సాధన :

λ = 600nm = 600 x 10^{-7} సెం.మీ ($\because$ 1 nm = 10^{-7}సెం.మీ)

λ విలువ సెం.మీలలో అయితే

$$E = \frac{2.86}{\lambda} \text{ కాలరీ. మోల్}^{-1}$$

$$= \frac{2.86}{600 \times 10^{-7}} \text{ కాలరీ. మోల్}^{-1}$$

$= \frac{2.86}{600 \times 10^{-7}}$ x 4.183 x 10^{7} ఎర్గ్. మోల్ $^{-1}$ ($\because$ 1 కాలరీ = 4.183 x 10^{7}ఎర్గ్‌లు)

$= \frac{2.86 \times 4.183}{600}$ ఎర్గ్. మోల్ $^{-1}$

= 0.01993 ఎర్గ్. మోల్ $^{-1}$

2) 4500A° తరంగ దైర్ఘ్యం ఉన్న ఒక ఐన్‌స్టైన్ లోని శక్తిని కనుగోనుము.

సాధన :

ఒక ఐన్‌స్టైన్‌లోని శక్తి = $E = N h \frac{c}{\lambda}$

N = 6.023 x 10^{23}

h = 6.624 x 10^{-27} ఎర్గ్. సె.

C = 3 x 10^{10} సెం.మీ.సె $^{-1}$

λ = 4500 A° = 4500 x 10^{-8} సెం.మీ.

$$E = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 6.624 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4500 \times 10^{-8}}$$

= 2.659 x 10^{12} ఎర్గ్. మోల్ $^{-1}$

3) 7000 A° తరంగ దైర్ఘ్యమున్న ఉన్న కాంతి యొక్క ఐన్‌స్టైన్ విలువ కనుగొనుము.

సాధన :

$E = \frac{2.86 \times 10^{5}}{\lambda}$ కి.కాలరీ. మోల్ $^{-1}$

$= \frac{2.86 \times 10^{5}}{7000}$ కి.కాలరీ. మోల్ $^{-1}$

$= \frac{2.86 \times 10^{2}}{7}$ కి.కాలరీ. మోల్ $^{-1}$

= 40.86 కి.కాలరీ. మోల్ $^{-1}$

4) 2000A° తరంగ దైర్ఘ్యం గల క్వాంటమ్ శక్తిని జౌల్‌లు మరియు కాలరీలలో కనుగొనుము.

సాధన :

$$E = \frac{2.86 \times 10^8}{\lambda} \text{ కాలరీ. మోల్}^{-1}$$

$$= \frac{2.86 \times 10^8}{2000} \text{ కాలరీ. మోల్}^{-1}$$

$$= 1.43 \times 10^5 \text{ కాలరీ. మోల్}^{-1}$$

$$= 1.43 \times 10^5 \times 4.183 \text{ జౌల్. మోల్}^{-1}$$

$$= 5.98 \times 10^5 \text{ జౌల్. మోల్}^{-1}$$

3.3.6. క్వాంటమ్ దక్షత లేదా క్వాంటమ్ ప్రాప్తి :

ఐన్‌స్టీన్, నియమము ప్రకారం, కాంతి ప్రేరితమైన రసాయన చర్యలో పాల్గొనే ప్రతి అణువు ఒక క్వాంటమ్ వికిరణాన్ని శోషించుకొంటుంది. కనుక చర్యలో పాల్గొనే అణువుల సంఖ్య, శోషణం చెందిన క్వాంటమ్‌ల సంఖ్యకు సమానము కావలెను. అనేక కాంతి రసాయన చర్యలకు క్వాంటమ్ దక్షత ఒకటి లేదా ఏకాంకం కంటె ఎక్కువగాని, తక్కువ గాని ఉన్నది. కాంతి రసాయన చర్యలు, ప్రాథమిక దశ (primary process) మరియు ద్వితీయ దశ (secondary process) అను రెండు దశలలో జరుగుచున్నవని, ఈ కారణంగా క్వాంటమ్ దక్షతలో తేడా వచ్చుచున్న దని వివరించారు.

ప్రాథమిక దశ (Primary process) :

ఈ దశలో అణువు, ఫోటాన్‌ను గ్రహించి ఉత్తేజిత అణువు లేదా ఫ్రీరాడికల్ అణువు ఏర్పడుతుంది. ఉతేజిత అణువు, చర్యలో పాల్గొన వచ్చు లేక పాల్గొనక పోవచ్చును.

ద్వితీయ దశ (Secondary process) :

ఉద్రిక్త పరమాణువు లేదా అణువు ద్వితీయ దశలో రసాయన మార్పునకు, లోనయి, చర్య పూర్తవుతుంది. ఉద్రిక్త అణువు శోషించిన శక్తిని, చర్యలోని ఇతర అణువులకు అందించి, రసాయన చర్య జరుగునట్లు చేయును. ఒకే క్వాంటమ్ శక్తితో అనేక అణువుల మధ్య, శృంఖల చర్య మాదిరిగా చర్య జరుగును. కొన్ని సందర్భములలో, చర్య పాక్షికంగా జరిగి, ఆ తరువాత అణువులు నిత్తేజితమై, చర్య పూర్తికాకపోవచ్చు. ద్వితీయ దశలో చర్య చీకటిలో కూడ జరుగవచ్చు. కనుక చర్య మొత్తం దక్షతను, క్వాంటమ్ దక్షత లేక క్వాంటమ్ ప్రాప్తి (ϕ) తో సూచిస్తారు. వియోగం చెందిన అణువుల సంఖ్యకు, శోషితమైన క్వాంటమ్‌ల సంఖ్యకు గల నిష్పత్తిని, క్వాంటమ్ ప్రాప్తి లేదా క్వాంటమ్ దక్షత అంటారు.

$$\phi = \frac{\text{వియోగం చెందిన అణువుల సంఖ్య}}{\text{శోషితమైన క్వాంటమ్‌ల సంఖ్య}}$$

$$= \frac{\text{వియోగం చెందిన మోల్‌ల సంఖ్య}}{\text{శోషితమైన ఐన్‌స్టైన్‌ల సంఖ్య}}$$

$$= \frac{\text{ఏర్పడిన క్రియా జన్య అణువుల సంఖ్య}}{\text{శోషితమైన క్వాంటమ్‌ల సంఖ్య}}$$

$$= \frac{\text{ఏర్పడిన క్రియా జన్య మోల్‌ల సంఖ్య}}{\text{శోషితమైన ఐన్‌స్టైన్‌ల సంఖ్య}}$$

ఐన్‌స్టీన్ కాంతి రసాయన తుల్యతానియమమును పాటించిన, చర్యలన్నింటికీ, క్వాంటమ్ దక్షత విలువ ఏకాంకము అయిఉండాలి. దీనినే సాధారణ క్వాంటమ్ దక్షత (normal quantum yield) అంటారు. కాని, అనేక కాంతి రసాయన చర్యలకు, క్వాంటమ్ దక్షత ఒకటి కన్న ఎక్కువగాని, తక్కువ గాని ఉన్నది. ఐన్ స్టీన్ కాంతి రసాయన తుల్య తానియమము ప్రాథమిక దశలకు మాత్రమేవర్తిస్తుంది. ఐన్‌స్టీన్ తుల్యతా నియమాన్ని, ఈ విధంగానిర్వచింవచ్చు. “ ప్రాథమిక దశలో ఒక పరమాణువు లేదా అణువు ఒక క్వాంటమ్ శక్తిని గ్రహించి ఉత్తేజిత పరమాణువు లేదా అణువు లేదా ఫ్రీరాడికల్ ఏర్పడుతుంది.

అసాధారణ క్వాంటమ్ ప్రాప్తి (Abnormal quantum yield) :

అనేక కాంతి రసాయన చర్యలకు క్వాంటమ్ ప్రాప్తి లేక క్వాంటమ్ దక్షత ఒకటి (ఏకాంకం) కంటె ఎక్కువగాని, తక్కువగాని ఉన్నది. దీనినే అసాధారణ క్వాంటమ్ దక్షత లేక క్వాంటమ్ ప్రాప్తి అంటారు.

పట్టిక 3.1 - కొన్ని కాంతి రసాయన చర్యల క్వాంటమ్ దక్షత

Reaction	Incident wavelength A°	Quantum yield (ϕ)
(A) Reaction of very small (< 1) ϕ.		
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	5100	0·01
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	2000	0·25
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	3100	0·70
(B) Reactions in which ϕ is a small integer		
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	4200	1·0
$H_2S \rightarrow H_2 + S$	2080	1·0
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	2070—2530	2·0
$2HI \rightarrow H_2 \rightarrow I_2$	2070—2820	2·0
$3O_2 \rightarrow 2O_3$	1700—1900	3·0
(C) Reactions having very large ϕ		
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	4000—4360	10^3
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	4000—4360	10^6

అధిక క్వాంటమ్ దక్షతకు కారణాలు శృంఖల చర్యలు -

శోషణం చెందిన కాంతి, ఒకటి కన్న ఎక్కువ క్రియాజనకాలను చర్యలో పాల్గొనేటట్లు చేయును. ప్రాథమిక దశలో ఒక పరమాణువులేదా అణువు ఒక క్వాంటమ్ శక్తిని గ్రహించి ఉద్రిక్తత చెంది, శోషించిన శక్తిని, మిగిలిన అణువులకు అందించి, రసాయన మార్పు జరుగునట్లు చేయును.

ఉత్తేజిత అణువు శృంఖల చర్యలలో పాల్గొనును. కనుక ఒకే క్వాంటమ్ శక్తి వలన అనేక అణువుల మధ్య చర్య జరుగును. అందువలన, ఇటువంటి చర్యలకు క్వాంటమ్ దక్షత ఒకటి కన్న ఎక్కువగా ఉంటుంది.

అల్పక్వాలటమ్ దక్షతకు కారణములు -

శోషించుకున్న ఫోటాన్‌ల సంఖ్యకన్న చర్యలో పాల్గొనిన అణువుల సంఖ్య చాలా తక్కువ. అందు చేత, క్వాంటమ్ దక్షత ఒకటి కన్న తక్కువగా ఉంటుంది. దీనికి, కారణములు

i) ఉత్తేజిత అణువులు చర్యలో పాల్గొనక ముందే నిస్తేజము చెందును.

ii) కొన్ని అణువులకు, చర్యలో పాల్గొనుటకు అవసరమైనంత శక్తి, లభ్యం కాకపోవడం.

iii) ఉత్తేజిత అణువుల నుండి, విడిపోయిన భాగాలు కలిసిపోయి, తిరిగి ప్రారంభ అణువులు ఏర్పడటం.

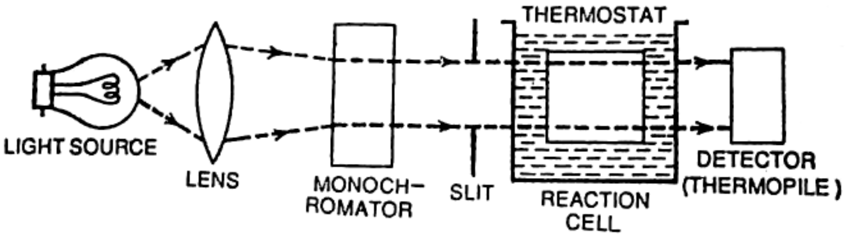
క్వాంటమ్ దక్షత ఆధారంగా, కాంతి రసాయన చర్యలను, మూడు రకములుగా వర్గీకరింపబడినది -

i) క్వాంటమ్ దక్షత లఘు సరళ పూర్ణాంకాలు.

ii) అత్యల్ప క్వాంటమ్ దక్షత గల చర్యలు.

iii) అత్యధిక క్వాంటమ్ దక్షత గల చర్యలు.

క్వాంటమ్ దక్షతను ప్రయోగ పూర్వకంగా నిర్ణయించుట (Experimental determination of quantum yield) :



కాంతి వికరణ తీక్షణతను కొలుచు పరికరం

ఒక కాంతి రసాయన చర్య, క్వాంటమ్ దక్షత నిర్ణయించడానికి, నిర్దిష్ట కాలములో, వియోగం చెందిన పదార్థ పరిమాణం, శోషణంచెందిన కాంతి వికిరణ భాగము తెలియాలి. చర్యా క్రమాంకమును, నిర్ణయించే పద్ధతిని ఉపయోగించి, వియోగం చెందిన పదార్థము పరిమాణాన్ని తెలుసుకోవచ్చు. చర్యా మిశ్రమమును, ఒక ఘటములో తీసుకుని, దానిని, ఏక వర్ణకాంతి పుంజము జనకస్థానము, (source) ముందుంచినపుడు, కాంతి ప్రసారము జరుగును. ఆక్టినోమీటర్ లేదా థర్మోపైల్‌ను ఉపయోగించి, ప్రసారిత

కాంతి(transmitted light) తీక్ష్ణతను కొలుస్తారు. ఖాళీఘటము (empty cell) ను ఉపయోగించి, తిరిగి ప్రసారిత కాంతి తీక్షతను నిర్ణియిస్తారు. రెండు విలువల మధ్య భేదము, చర్యామిశ్రమము శోషణం చేసుకున్న కాంతి తీక్ష్ణతకు సమానము. ఈ విలువలను పయోగించి, క్వాంటమ్ దక్షతను, క్రింది విధంగా నిర్ణయిస్తారు.

$$\text{క్వాంటమ్ దక్షత, } \phi = \frac{\text{చర్య రేటు}}{\text{శోషితమైన కాంతి తీక్ష్ణత (I abs)}}$$

లెక్కలు :

1) ఒక వ్యవస్థ, సెకనుకు 3×10^{20} క్వాంటమ్‌ల కాంతిని శోషించు కుంటుంది. రెండు నిమిషాలు ఉద్యోతితం (irradiation) చేయగా 0.03 మోల్‌ల క్రియాజనకము చర్యకులోనయిన, క్వాంటమ్ దక్షత ఎంత ?

సాధన :

0.03 మోల్‌ల క్రియాజనకం లోని అణువుల సంఖ్య $= 0.03 \times 6.023 \times 10^{23}$

సెకను కాలంలో శోషించుకున్న క్వాంటమ్‌ల సంఖ్య $= 3 \times 10^{20}$

రెండు నిమిషాలలో చర్యకు లోనైన అణువుల సంఖ్య $= 0.03 \times 6.023 \times 10^{23}$

$$\text{సెకను కాలంలో చర్యకు లోనైన అణువుల సంఖ్య} = \frac{0.03 \times 6.023 \times 10^{23}}{2 \times 60}$$

$$= 1.506 \times 10^{20}$$

$$\text{క్వాంటమ్ దక్షత, } \phi = \frac{\text{వియోగం చెందిన అణువుల సంఖ్య}}{\text{శోషితమైన క్వాంటమ్‌ల సంఖ్య}}$$

$$= \frac{1.506 \times 10^{20}}{3 \times 10^{20}} = 0.5$$

3.3.7. కాంతి రసాయన చర్యలు :

ఉదాహరణలు -

హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగము (Photochemical combination of hydrogen and chlorine):

హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగము, క్వాంటమ్ దక్షత 10^4 - 10^6 వరకు ఉండును.

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

నెర్నెస్ట్ (Nernst) పరిశీలన ప్రకారం, హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగము, శృంఖల చర్య.

ప్రాథమిక దశలో క్లోరిన్ అణువు 4800 A° తరంగ దైర్ఘ్యంగల, ఒక క్వాంటమ్ కాంతిని శోషించు కొని, రెండు క్లోరిన్ పరమాణువులుగా విడిపోతుంది. దీనిని

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$

శృంఖలాంకుర దశ (chain initiating step) అంటారు.

ద్వితీయ దశలో ఈ క్రింది చర్యలు చరుగును.

$$\text{i) } Cl + H_2 \xrightarrow{\text{ఉష్ణమోచక}} HCl + H$$

$$\text{ii) } H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌ల మధ్య చర్య, పూర్తిగా జరుగునంత వరకు(i), (ii) చర్యలు పునరా వృత్తముగా జరుగును. (i),(ii) చర్యలను శృంఖల ప్రసరణ దశలు (chain propagating steps) అంటారు. క్లోరిన్ పరమాణువులు సంయోగము చెంది, క్లోరిన్ అణువులు ఏర్పడుట వలన, చర్య ఆగిపోవును. దీనిని

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$

శృంఖాంతక దశ (chain propagating steps) అంటారు. హైడ్రోజన్, క్లోరిన్‌ల కాంతి రసాయన చర్య, అధిక క్వాంటమ్ దక్షతకు కారణము, (ii) వ చర్య ఉష్ణమోచక చర్య కావడం అనవచ్చు.

చర్యామిశ్రమములో, ఆక్సిజన్ వాయువు ఉన్నట్లయితే, క్వాంటమ్ దక్షత తగ్గును. దీనికి కారణము, శృంఖల చర్యలో ఏర్పడిన హైడ్రోజన్, ఆక్సిజన్‌తో కలిసి HO_2 రాడికల్‌లు ఏర్పడి, చర్య ఆగిపోవును.

$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$

చర్యను కేశనాళిక (Capillary tube) లో జరిపిన, శృంఖల వాహకాలు (Cl) కేశ నాళిక ఉపరితలంపైన అంతమగును.

హైడ్రోజన్, బ్రోమిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగం (Photo chemical combination of hydrogen and bromine) :

హైడ్రోజన్, బ్రోమిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగం క్వాంటమ్ దక్షత చాలా తక్కువ, 0.01 - 0.02.

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

ప్రాథమిక దశలో 5100A° ల కన్న తక్కువ తరంగ దైర్ఘ్యంగల కాంతి వికిరణమును శోషించుకుని, బ్రోమిన్ పరమాణువులుగా మారును.

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2\,Br$$

ద్వితీయ దశలు :

$$Br + H_2 \xrightarrow{\text{ఉష్ణగ్రాహక}} HBr + H \quad \text{---------}(i)$$

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br \quad \text{---------}(ii)$$

$$H + HBr \rightarrow H_2 + Br \quad \text{---------}(iii)$$

$$Br + Br \rightarrow Br_2 \quad \text{---------}(iv)$$

(i), (ii) చర్యలు పునరావృతముగా జరిగిన చర్య అధిక క్వాంటమ్ దక్షతను పొందును. కాని (i) వ చర్య, ఉష్ణగ్రాహక చర్య కావడం వలన, చర్య నెమ్మదిగా జరుగును. చర్యలు (ii), (iii) హైడ్రోజన్ కొరకు (i) వ చర్యపై ఆధారపడి ఉన్నందు వలన చర్యలునెమ్మదిగా జరుగును. ద్వితీయ దశలోను (i) వ, చర్య ప్రాథమిక దశలోని చర్యకు వ్యతిరేకము. కనుక ప్రాథమిక దశలో ఏర్పడిన బ్రోమిన్ పరమాణువులు హైడ్రొజన్ బ్రోమైడ్ ఏర్పడుటకు సహకరించవు. కనుక, చర్యకు క్వాంటమ్ దక్షత, తక్కువ కాని, ఉష్ణోగ్రతను పెంచిన క్వాంటమ్ దక్షత పెరుగును.

3.3.8. కాంతి స్పందనము (Photosensitization) :

కొన్ని కాంతి రసాయన చర్యలలో క్రియాజనకాలు ప్రత్యక్షంగా కాంతిని శోషించుకోవు. కాని చర్యామిశ్రమములోని వేరొక పదార్థము కాంతిని ప్రత్యక్షంగా శోషించుకుని, ఉత్తేజితస్థితికి చేరుకుని, వికిరణశక్తిని, క్రియాజనకాలకు అందించును. చర్యలో ప్రత్యక్షంగా పాల్గొనకుండా చర్య జరగడానికి కావలసిన శక్తిని, కాంతి శోషణం ద్వారా క్రియా జనకాలకు అందించే పదార్థాలను కాంతి స్పందన కారులు లేదా ఫోటో సెన్సిటైజర్‌లు అంటారు. ఫోటో సెన్సిటైజర్‌లు, రసాయన చర్యలో పాల్గొనవు. కాంతి స్పందన చర్యలు స్వచ్ఛందంగా, స్వేచ్ఛాశక్తి పెరిగే దిశలో జరుగును.

ఉదాహరణలు :

1) కిరణ జన్యసంయోగ క్రియ (Photosynthesis) :

మొక్కలు, ఆకులలోని క్లోరోఫిల్ సహాయంతో, వాతావరణంలోని కార్బన్‌డయాక్సైడ్, నీటి ఆవిరిల నుంచి కార్బోహైడ్రేట్‌లను, తయారు చేసుకొనే ప్రక్రియను కిరణ జన్యసంయోగ క్రియ " అంటారు. కిరణ జన్య సంయోగ క్రియలో, క్లోరోఫిల్‌ని ఫోటోసెన్సిటైజర్ అంటారు.

$$\text{క్లోరోఫిల్} + h\nu \rightarrow \text{క్లోరోఫిల్}^*$$

$$CO_2 + H_2O + \text{క్లోరోఫిల్}^* \rightarrow 1/_n(CH_2O)_n + O_2$$

2) యురనైల్ సల్ఫేట్ సమక్షంలో ఆగ్జాలిక్ ఆమ్లం వియోగము :

యురనైల్ రంగు అయాన్‌లు, కాంతిని శోషించుకుని, ఆగ్జాలిక్ ఆమ్ల అణువులకు అందచేస్తే, అప్పుడు అవి, వియోగం చెందుతాయి. యురనైల్ అయాన్‌లు, చర్యలో ఫోటోసెన్సి టైజర్‌గా పని చేస్తాయి.

$$UO_2^{2+} + h\nu \rightarrow UO_2^{2+*}$$

$$UO_2^{2+*} + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow UO_2^{2+} + CO_2 + CO + H_2O$$

3) హైడ్రొజన్ అణువు, విఘటన చర్యలో మెర్క్యురి ఫోటో సెన్సిటైజర్‌గా పని చేస్తుంది. 2537A° తరంగ దైర్ఘ్యంగల, అతినీల లోహిత కిరణాలను హైడ్రొజన్, మెర్క్యురి మిశ్రమము లోనికి ప్రసరింప చేసిన, హైడ్రొజన్ అణువు, హైడ్రొజన్ పరమాణువులుగా విఘటన చెందుతుంది.

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*$$

$$Hg^* + H_2 \rightarrow H_2^* + Hg$$

$$H_2^* \rightarrow 2H$$

4) ఇథిలీన్ విఘటన చర్యలో మెర్క్యురి ఫోటోసెన్సిటైజర్‌గా పనిచేస్తుంది.

$$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*$$

$$Hg^* + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^* + Hg$$

$$C_2H_4^* \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

5) ఓజోన్ వియోగ చర్యలో క్లోరిన్, ఫోటోసెన్సి టేజర్‌గా పనిచేస్తుంది.

$$Cl_2^* + O_3 \rightarrow Cl_2 + O_2 + O$$

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2$$

6) అమ్మోనియా, ఫాస్ఫీన్‌ల వియోగ చర్యలు, H_2, O_2 లనుండి H_2O ఏర్పడు చర్య N_2, H_2 ల నుండి NH_3 ఏర్పడు చర్యలలో మెర్క్యురి ఫోటో సెన్సిటైజర్‌గా వ్యవహరిస్తుంది.

3.3.9. కాంతి నిరోధకాలు (Photo - inhibitors) :

కాంతి రసాయన చర్యల, క్వాంటమ్ దక్షతను తగ్గించే పదార్ధాలను కాంతి నిరోధకాలు అంటారు.

ఉదా - హైడ్రొజన్, క్లోరిన్‌ల కాంతి రసాయన సంయోగము చర్యలో, ఆక్సిజన్ కాంతి నిరోధకముగా పనిచేయును.

కాంతి భౌతిక చర్యలు (Photo physical phenomena) :

ఇనుప కడ్డీని వేడి చేసినపుడు మొదట ఎర్రగా మారును. వేడిచేసిన కొలది, తెల్లగా మారి, చివరకు కాంతి వంతంగా మెరుస్తుంది. తగినంత ఉష్ణోగ్రతకు వేడి చేసినపుడు కాంతిని ఉద్గారం చేస్తుంది. అంటే ఉష్ణశక్తి, కాంతి శక్తిగా మారుతుంది. ఉష్ణశక్తి లేకుండా కూడా కొన్నిసార్లు కాంతి ఉద్గారం జరుగుతుంది. ఉదాహరణకు, ప్రేరిత ఎలక్ట్రాన్ (excited electron) భూస్థాయికి చేరునపుడు, కాంతి ఉద్గారం జరుగుతుంది. ఉష్ణశక్తి కాకుండా, ఇతర పద్ధతులలో జరిగిన కాంతి ఉద్గారాన్ని దీప్తి (Leminiscence) అంటారు. ఈ కాంతి ఉద్గారం, ఉష్ణోగ్రత మార్పువలన కాదు. కనుక దీప్తిని చల్లని కాంతి (Cold light) అని కూడా అంటారు. ప్రేరిత ఎలక్ట్రాన్‌లు, భూస్థాయికి అనేక రకాలుగా చేరవచ్చు. దీప్తి , ప్రతిదీప్తి (Fluorescence), స్ఫురదీప్తి (Phosphorescence) అని రెండురకాలు.

ప్రతిదీప్తి :

ఒక పదార్థము వికిరణములను శోషించుకుని, వెంటనే భిన్న తరంగ దైర్ఘ్యంగల వికిరణములుగా ఉద్గారము చేయు ప్రక్రియను ప్రతి దీప్తి అంటారు. కాంతి శోషణ, కాంతి ఉద్గారం ఏక కాలంలో జరుగుతాయి. ప్రతిదీప్తి విలీన ద్రావణాలలో అధికంగా ప్రదర్శిత మవుతుంది. కాంతి ఉత్పత్తిస్థానాన్ని తొలగించిన వెంటనే ప్రతి దీప్తి, ఉద్గారం కూడా ఆగిపోయింది. పదార్థపు అణువులు లేదా పరమాణువులలోని ఎలక్ట్రాన్‌లు కాంతి శక్తిని శోషించి ఉత్తేజితస్థితికి చేరుకుంటాయి. ఈ ఉత్తేజిత ఎలక్ట్రాన్‌లు 10^{-7} లేదా 10^{-8} సెకన్ల కాలంలో తిరిగి సాధారణ శక్తి స్థాయికి దశల వారీగా (steps) చేరుతాయి. సాధారణ శక్తిస్థాయికి దూకుట (jump) లో, రెండు శక్తిస్థాయిల శక్తి భేదం, విభిన్న తరంగ దైర్ఘ్యంగల వికిరణముగా ఉద్గారము చేయును. ఈ విధంగా వెలువడిన కాంతి తరంగ దైర్ఘ్యం విలువ శోషింపబడిన కాంతి తరంగ దైర్ఘ్యం విలువ కంటె ఎక్కువగా ఉంటుంది.

ఉదాహరణలు :

i) ఫ్లోరైట్ (CaF_2)

ii) కర్బన్ అద్దకం రంగులు, ఫ్లోరోసీన్, యూసీన్.

iii) యురనైల్ సల్ఫేట్

iv) క్లోరోఫిల్

v) సోడియం, మెర్క్యురి, అయొడిన్ బాష్పములు.

రెజొనెన్స్ ప్రతిదీప్తి (Resonance fluorescence) :

కొన్ని సందర్భములలో, శోషణ కాంతి, ఉద్గారకాంతి యొక్క తరంగ దైర్ఘ్యము సమానముగా ఉంటుంది. అంటే శోషించుకొన్న కాంతి పౌనః పున్యం వెలువడిన కాంతి పౌనః పున్యం, ఒకే విలువను కలిగి ఉంటాయి. ఇటు వంటి ప్రతిదీప్తిని, రెజొనెన్స్ ప్రతి దీప్తి అంటారు.

ఉదా - మెర్క్యురి బాష్పము.

స్ఫురదీప్తి (Phosphorescence) :

ఒక పదార్థము కాంతిని శోషించుకొని, తిరిగి కాంతిని నెమ్మదిగా ఉద్గారించును. కాంతి ఉత్పత్తి స్థానాన్ని తొలగించి నప్పటికి, ఉద్గారం కొంత వరకు కొనసాగుతుంది. ఈ ప్రక్రియను స్ఫురదీప్తి అంటారు.

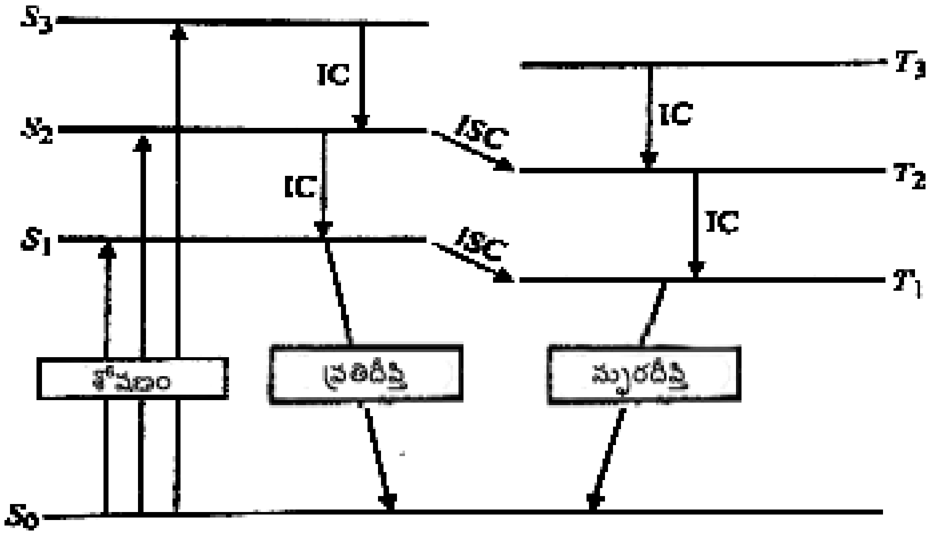
జింక్‌సల్ఫైడ్, క్షారమృత్తికలోహ సల్ఫైడ్‌లు కూడ స్ఫురదీప్తిని ప్రదర్శించును. స్వల్ప ప్రమాణంలో, వీటికి భారలోహాలను కలిపిన, స్ఫురదీప్తి పెరుగును.

3.3.10. జబ్లోన్‌స్కీ చిత్రాలు (Jablonski diagram) :

అంతర్గతమార్పు (internal conversion) అంతర వ్యవస్థమార్పు (intersystem crossing) ప్రతిదీప్తి, స్ఫురదీప్తి మొదలైన కాంతి భౌతిక ప్రక్రియలను, జబ్లోన్‌స్కీ చిత్రాన్ని ఉపయోగించి వివరించవచ్చు.

అణువు కాంతిని శోషించుకుని ఉత్తేజిత అణువుగా మారిన తరువాత, అనేక భౌతిక ప్రక్రియలకు లోనవుతుంది. అంటే ఉద్రిక్తస్థాయిలో ఉన్న ఎలక్ట్రాన్ తిరిగి భూస్థాయికి చేరునప్పుడు జరుగు వివిధ ప్రక్రియలను జబ్లోన్స్కి చిత్రాలు వివరిస్తాయి.

భూస్థాయిలో చాలా అణువులలో ఎలక్ట్రాన్‌లు జత పరచబడి ఉంటాయి. వీటి మొత్తం భ్రమణ స్థితి (2s+1) గా సూచిస్తారు. దీని విలువనను సరించి భ్రమణ బాహుళ్యత (spin multiplicity) ఉంటుంది.శోషణం



జబ్లోన్స్కి చిత్రం - వివిధ కాంతి భౌతిక ప్రక్రియలు

పటములో మాదిరిగా, జత కూడిన ఎలక్ట్రాన్ స్థితి (↑↓) కి, (2s+1) విలువ.

$S = 0$

$S_1 = \frac{1}{2}$

$S = -\frac{1}{2}$

$\therefore\ S = S_1 + S_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$

$2 \times 0 + 1 = 1$ అవుతుంది.

$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ దీన్ని సింగ్లెట్ స్థితి అంటారు. దీన్ని 'S' తో సూచిస్తారు. అణువు సింగ్లెట్ స్థితిలో ఉన్న దన్నమాట.

ఒక ఫోటాన్ శక్తి $h\nu$, ని శోషించుకొని, ఒక ఎలక్ట్రాన్ పై శక్తి స్థాయిలోనికి చేరును. అప్పుడు రెండు ఎలక్ట్రాన్‌లు జత కూడనివిగా, సమాంతరంగా పటము (b) గాని ప్రతి సమాంతరంగా పటము (c) కాని, ఉంటాయి. రెండు ఎలక్ట్రాన్‌లు స్పిన్‌లు సమాంతరంగా ఉంటే, భ్రమణ బాహుళ్యత, 2S + 1 = 3 అవుతుంది. దీన్ని 'T' ట్రిప్లెట్ స్థితి అంటారు, దీన్ని తో సూచిస్తారు.

$$S = S_1 + S_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$\therefore\ 2S + 1 = 3$$

రెండు ఎలక్ట్రాన్‌ల స్పిన్‌లు ప్రతి సమాంతరంగా ఉంటే భ్రమణ బాహుళ్యత, 2S + 1 = 1 అవుతుంది. అణువు సింగ్లెట్ స్థితిలో ఉంటుంది.

$$S = S_1 + S_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$\therefore\ 2S + 1 = 1$$

శోషితమైన ఫోటాన్ శక్తిని బట్టి, ఎలక్ట్రాన్, పై శక్తి స్థాయిల లోనికి దూకవచ్చును. ఎలక్ట్రాన్ ప్రధాన క్వాంటమ్ సంఖ్య విలువ n = 1,2,3, లేదా 4 ఉండవచ్చు. n విలువ ఆధారంగా Sn స్థితులను తెలుపుతారు. S_1,S_2,S_3,S_4 లను ఉత్తేజిత సింగ్లెట్ స్థితులు అంటారు. అదే విధంగా Tn స్థితులు T_1, T_2, T_3,T_4 లను, ఉత్తేజిత ట్రిప్లెట్ స్థితులు అంటారు. ఒక ఉత్తేజిత సింగ్లెట్ స్థితిశక్తి, అనురూపక ట్రిప్లెట్ స్థితిశక్తి కన్న ఎక్కువ.

$$E\,S_1 > E\,T_1$$

$$E\,S_2 > E\,T_2$$

$$E\,S_3 > E\,T_3$$

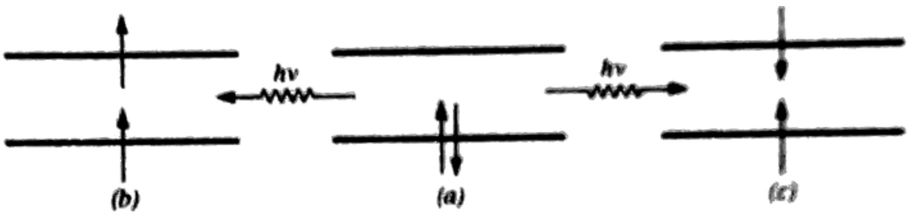
$E\,S_4 > E\,T_4$ and so on .

శోషితమైన కాంతి శక్తిని బట్టి ఎలక్ట్రాన్ S_0 నుంచి S_1, S_2, S_3 ,S_4 ఉత్తేజిత సింగ్లెట్ స్థితి లోనికి దూకవచ్చును. సింగ్లెట్ స్థితిలో కానీ ట్రిప్లెట్ స్థితిలో గాని అణువు ఉత్తేజపరచబడినది.

$$X + h\nu \rightarrow X^*$$

భూస్థాయిలో అణువు ఉత్తేజిత అణువు

3.2.11 ఉత్తేజిత అణువు, శక్తిని కోల్పోయి భూస్థాయికి అనేక విధాలుగా చేరవచ్చు.



Spin orientation on the absorption of a light photon

వికిరణ రహిత మార్పులు (Non - radiative transitions) :

ఈ మార్పులో, వికిరణ ఉద్గారము జరుగదు. ఉత్తేజిత అణువు, S_3, S_2 లేదా T_3, T_2 వంటి అధిక ఉత్తేజిత స్థితుల నుండి S_1 లేదా T_1 ల వంటి ప్రథమ ఉత్తేజిత స్థితికి చేరుతుంది. విడుదలైన శక్తి ఉష్ణరూపంలో ఉంటుంది. దీనిని అంతర్ పరివర్తనం(internal

conversion) అంటారు. దీనిని (IC) అని వ్రాస్తారు. దీనిలో భ్రమణ బాహుళ్యత స్థితిలో మార్పు ఉండదు. 10^{-11} సెకన్‌ల కాలవ్యవధిలో జరుగుతుంది.

భ్రమణ బాహుళ్యస్థితిలో మార్పుతో అధిక శక్తి స్థితి నుంచి అల్పశక్తి స్థితికి మారును. అంటే S_1 నుండి T_1 కు లేదా S_2 నుండి T_2 కు మార్పు జరుగుతుంది. దీనిని అంతర్ వ్యవస్థ మార్పులేదా అంతర్ వ్యవస్థపరి వర్తనం (inter system crossing) అంటారు. ఈ మార్పును (ISC) గా వ్రాస్తారు. ఈ మార్పులు సామాన్యంగా జరగవు. సింగ్లెట్, ట్రిప్లెట్ స్థితుల మధ్యగల శక్తి భేదం పైన అంతర్ వ్యవస్థ మార్పు, దక్షత ఆధారపడుతుంది. శక్తి భేదం ఎక్కువైన అంతర్ వ్యవస్థ మార్పు, దక్షత తగ్గుతుంది. అదే విధంగా శక్తి భేదం తక్కువైతే, అంతర్‌వ్యవస్థమార్పు దక్షత పెరుగును.

వికిరణ పరివర్తనాలు (Radiative transitions) :

ఈ మార్పులలో కాంతి ఉద్గారం జరుగుతుంది. S_1 నుండి లేదా T_1 నుండి అణువు భూస్థాయి S_0 కు మారుతుంది. ఈ మార్పు 10^{-8} సెకన్‌ల కాల వ్యవధిలో అతిత్వరగా జరుగుతుంది. S_1 నుండి S_0 కు జరిగే మార్పుని వర్ణపట శాస్త్రం అంగీకరిస్తుంది. ఈ ఉద్గారాన్ని " ప్రతిదీప్తి " అంటారు. దీనిలో అంతర్ భ్రమణ బాహుళ్యతలో మార్పు ఉండదు. కాంతిని, నిరోధించగానే, ప్రతిదీప్తి ఆగిపోతుంది.

T_1 నుండి S_0 కు జరిగే మార్పు చాలా నెమ్మదిగా జరుగుతుంది. దీనిలో ఆత్మభ్రమణ బాహుళ్యతలో మార్పు జరుగుతుంది. ఈ మార్పును వర్ణపట శాస్త్రం అంగీకరించదు. కనుక $T_1 - S_0$ పరివర్తనను స్ఫురదీప్తి అంటారు. ఇది 10^{-3} సెకన్‌ల కాలవ్యవధిలో జరుగును.

అంతర్గత మార్పు (Ic) ని సింగ్లెట్ నుండి సింగ్లెట్ కు ($S_3 \rightarrow S_2$ లేదా $S_2 \rightarrow S_1$) జరిగేమార్పు.

అంతర్గత వ్యవస్థ మార్పు (ISC) ని సింగ్లెట్ నుండి ట్రిప్లెట్ ($S_2 \rightarrow T_2$ లేదా S_1 to T_1) జరిగేమార్పు.

ప్రతిదీప్తి S_1 నుండి S_0 కి ($S_1 \rightarrow S_0$) జరిగే వికిరణ శక్తి మార్పు.

స్ఫురదీప్తి - ట్రిప్లెట్ నుండి సింగ్లెట్ కు ($T_1 \rightarrow S_0$) జరిగే వికిరణ శక్తి మార్పు.

3.3.12. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. ఐన్‌స్టీన్ కాంతి రసాయన తుల్యతా నియమాన్ని వివరించండి. క్వాంటమ్ ప్రాప్తి అంటే ఏమిటి ?
2. కాంతి రసాయన చర్య యొక్క క్వాంటమ్ దక్షత అనగానేమి ? అధిక మరియు అల్ప క్వాంటమ్ దక్షతలను, సోదాహరణముగా వివరించండి.
3. ఉష్ణరసాయన చర్యలకు కాంతి రసాయన చర్యలకు గల భేదములు వ్రాయండి. $H_2 - Cl_2$ ల కాంతి రసాయన చర్యను వివరించండి.
4. క్వాంటమ్ ప్రాప్తి అనగానేమి ? $H_2 - Br_2$ ల కాంతి రసాయన చర్య క్వాంటమ్ ప్రాప్తి తక్కువ. $H_2 - Cl_2$ ల కాంతి రసాయన చర్య క్వాంటమ్ ప్రాప్తి ఎక్కువ. వివరించండి.
5. కాంతి శోషణ ఫలితాలను వ్రాయండి. జబ్లాన్ స్కీచిత్రాన్ని వివరించండి. వికిరణ మరియు వికిరణ రహిత మార్పుల గురించి వ్రాయండి.

6. ప్రతిదీప్తి, స్ఫురదీప్తి, ఫోటోసెన్సి టైజేషన్ పదాలను, సోదాహరణముగా వివరించండి.

7. ఈ క్రింది వాటికి లఘుటీక వ్రాయండి -

   i) క్వాంటమ్ దక్షత

   ii) ప్రతిదీప్తి , స్ఫురదీప్తి

8. 2573A° , తరంగ దైర్ఘ్యము గల ఒక మోల్ ఫోటాన్‌ల శక్తిని కి.కాలరీలలో కనుగొనుము.

(111.5 కి.కాలరీల)

9. 6000A° తరంగ దైర్ఘ్యముగల వికిరణమునకు ' ఐన్‌స్టైన్'' విలువను కనుగొనుము.

(47.66 కి.కాలరీలు మోల్ $^{-1}$)

10. 5000 A° తరంగ దైర్ఘ్యముగల వికిరణమునకు ఐన్‌స్టైన్ విలువను కనుగొనుము.

(57.22 కి.కాలరీలు. మోల్ $^{-1}$)

11. 2000 A° తరంగ దైర్ఘ్యముగల ఒక క్వాంటమ్ కాంతి శక్తిని కిలో జౌల్‌ల లోను, కి.కాలరీలలోను కనుగొనుము.

(598 కి.జౌ ; 142.91 కి.కాలరీలు)

వి.మంగతాయారు
రిటైర్డ్, రసాయనశాఖధిపతి,
జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,
తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 4

ఉష్ణగతిక శాస్త్రము
(THERMODYNAMICS)

ఉపోద్ఘాతము - ఉష్ణగతిక శాస్త్ర పదాల నిర్వచనాలు
(Introduction and Definition of Thermodynamic terms)

3.4.1.

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర పదాల నిర్వచనాలు : వ్యవస్థ , పరిసరాలు, వ్యవస్థలలోని రకాలు, గహన ధర్మాలు - విస్తీర్ణ ధర్మాలు, స్థితి మరియు మార్గ ఆధారిత ప్రమేయాలు, వాటి భేదాత్మక విలువలు, ఉష్ణగతిక శాస్త్రప్రక్రియలు, ఉష్ణం, పనిఃభావాలు.

(Definition of thermodynamic terms : System, Surroundings, types of systems, intensive and extensive properties, state and path functions and their differentials, thermodynamic process. Concept of heat and work).

3.4.2. :

ఉష్ణగతిక శాస్త్రము అను పదము రెండు పదముల కలయిక నుండి ఉద్భవించినది. అవి, ధర్మాస్ (thermos) అనగా ఉష్ణము, డైనమిక్స్ (dynamics) అనగా చలనము. ఉష్ణశక్తికి, యాంత్రిక శక్తికి మధ్యగల పరస్పర సంబంధాన్ని వివరించడానికి, ఆ రెండింటి పరస్పర పరిణామాలను సూచించే నియమాలను కనుక్కోవడానికి రూపొందించ బడిన శాస్త్రమే ఉష్ణగతిక శాస్త్రము. ఉష్ణశక్తికీ, యాంత్రిక శక్తికి మాత్రమే పరిమితము కాకుండా, భౌతిక, రసాయనిక ప్రక్రియలలో జరిగే అన్ని శక్తి మార్పులకూ, వాటిలోని పరివర్తనలను అధ్యయనం చేయడానికి, ఉష్ణగతిక శాస్త్రము ఉపయోగపడుచున్నది. పదార్థము యొక్క పరమాణులేదా అణునిర్మాణాలతో గానీ, పదార్థము మొత్తము శక్తితోగాని ఉష్ణగతిక శాస్త్రానికి ఎటు వంటి సంబంధం లేదు. రసాయన పదార్థాలలో జరిగే రసాయనిక మార్పులను సూచించేది రసాయన ఉష్ణగతిక శాస్త్రము.

ఉష్ణగతిక శాస్త్రము సరళమైన మూడు నియమాలపై ఆధారపడినది. ఈ నియమాలు అనుభవంతో సూచించబడినవి. ఇవి ప్రయోగాత్మకంగా తెలుసుకున్న నియమాలు.

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర అను వర్తనాలు :

ప్రారంభంలో ఉష్ణగతిక శాస్త్రము, కేవలం ఉష్ణయంత్రాలు కార్య దక్షతను పెంపొందించడానికి మాత్రమే పరిమితంగా ఉండేది. ఈ ప్రయోజనంతో పాటు భౌతిక, రసాయనిక శాస్త్రాల లోనూ ఇంజనీరింగ్ విభాగంలోనూ ఉష్ణగతిక శాస్త్ర అనువర్తనాల సంఖ్య క్రమంగా పెరిగింది. రసాయన శాస్త్రమునకు అనువర్తనాలు -

i) భౌతిక రసాయన శాస్త్రానికి చెందిన రౌల్ట్ నియమము, క్లాసియస్ - క్లాపిరాన్ సమీకరణము, ప్రావస్థానియమము, వాంట్ హాఫ్ సమీకరణము, వితరణనియమము, రసాయన సమతాస్థితి, బాష్పీభవన ఉన్నతి, బాష్పపీడన నిమ్నతము మొదలైనవి ఉష్ణగతిక శాస్త్రనియమాలపై ఆధారపడినవి.

ii) ఒక నిర్దిష్ట భౌతిక రసాయనిక ప్రక్రియ జరుగుతుందో లేదో ప్రాగుక్తం (predict) చేయడానికి ఉష్ణగతిక శాస్త్ర నియమాలు ఉపయోగపడతాయి.

iii) ఒక వేళ చర్య జరిగితే ఎంత మేరకు (extent) జరుగుతుందీ, ఏ పరిస్థితులలో సమతాస్థితిలో ఉంటుందో సూచిస్తుంది.

భౌతిక శాస్త్రం :

భౌతికశాస్త్రంలో, కాంతి, ఉష్ణము, విద్యుత్ మరియు అయస్కాంత క్షేత్రాలకు సంబంధింత దృగ్విషయాల అధ్యయనంలో ఉష్ణగతిక శాస్త్రభావాలు సహాయపడతాయి. ఇంజనీరింగ్ విభాగంలో, ఉష్ణయంత్రాల కార్యదక్షతను (efficiency of heat engines) ప్రాగుక్తం (predict) చెయ్యడానికీ, అలాగే ఒక ఇంధనం నుంచి ఎంత శక్తిని పొంద వచ్చునో ఉష్ణగతిక శాస్త్రం తెలుపుతుంది.

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర అవధులు (Limitations of thermodynamics) :

i) ఉష్ణగతిక శాస్త్రము స్థూలపదార్థాలకే వరిస్తుంది. స్థూలపదార్ధ ధర్మాలను మాత్రమే వివరిస్తుంది. ప్రత్యేకంగా ఒక అణువునకు గాని పరమాణువునకుగాని వర్తించదు.

ii) ఏదైనా, ఒక ప్రక్రియ నిర్దిష్ట పరిస్థితులలో జరుగుతుందో లేదో అనే విషయాన్ని ప్రాగుక్తం (predict) చెయ్యడానికి ఉష్ణగతిక శాస్త్రము ఉపయోగపడుతుంది. చర్యరేటు గురించి గాని, చర్య సమతాస్థానాన్ని చేరడానికి పట్టేకాలాన్ని గురించిగానీ వివరించదు.

iii) ఒక ప్రక్రియలో ప్రారంభ, అంతిమ స్థితులకే ఉష్ణగతిక శాస్త్రము పరిమితమవుతుంది. స్థితి మారు మార్గము గురించి వివరించదు.

3.4.3. ఉష్ణగతిక శాస్త్రపదాల నిర్వచనాలు (Definition of thermodynamic terms) :

ఉష్ణగతిక శాస్త్రంలో వాడే పదాల అర్థాలూ నిర్వచనాలు ఈ క్రింద పొందు పరచడమైనది.

(i) వ్యవస్థ మరియు పరిసరాలు (System and Surroundings) :

ఉష్ణగతిక పరిశీలనకు ఎంపిక చేసుకున్న విశ్వంలోని భాగాన్ని వ్యవస్థ అనీ, విశ్వంలోని మిగిలిన భాగాన్ని పరిసరాలు అనీ అంటారు. వ్యవస్థను దాని పరిసరముల నుండి వేరు చేయుతలము (surface) ను సరిహద్దు (boundary) అంటారు. ఈ సరిహద్దు వాస్తవికం లేదా ఊహాత్మకం ఈ సరిహద్దు గుండా పదార్ధ ద్రవ్యము (matter) శక్తి (energy) పరస్పరం ఇరు వైపుల ప్రవహించి వచ్చును. ద్రావణిస్థితిలో రెండు పదార్థాల మధ్య చర్య జరుగుతుందనుకుందాం. బీకరులోని ద్రావణాన్ని వ్యవస్థగానూ, బీకరు, దాని చుట్టు ప్రక్కల ఉన్న ప్రదేశాన్ని పరిసరాలు అనీ, బీకరు యొక్క గోడలు సరిహద్దుగానూ పరిగణించబడతాయి.

వ్యవస్థలోని రకాలు (Classification of systems) :

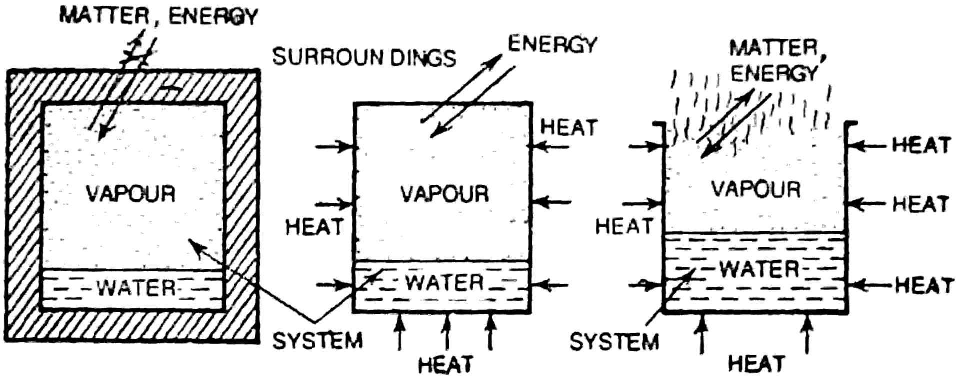
సరిహద్దు స్వభావం లేదా వ్యవస్థ, పరిసరాల మధ్య గల అన్యోన్య చర్య పైన ఆధారపడి వ్యవస్థలు మూడురకాలుగా వర్గీకరించబడినవి. అవి వివృత లేదా తెరచి ఉన్న వ్యవస్థ (open system) , సంవృత లేదా మూసి ఉన్న వ్యవస్థ (closed system), మరియు వివిక్త వ్యవస్థ (isolated system).

i) వివిక్త వ్యవస్థ :

వ్యవస్థ సీలు చేయబడుటయేగాక ఉష్ణబంధకము కూడ చేయబడుతుంది. ఈ వ్యవస్థలో, వ్యవస్థ, పరిసరాల మధ్య ద్రవ్యం (matter) మరియు శక్తి రెండూ కూడా వినిమయం చెందవు.

ఉదాహరణకు - (1) ఒక సీలు చేయబడిన ఉష్ణబంధకం చేయబడిన పాత్రలో నీరు దాని బాష్పం వ్యవస్థగా ఉన్నాయనుకుందాం. పాత్ర ఉష్ణబంధకం గావించి మూసి ఉండటం వలన ద్రవ్యం, శక్తి రెండు కూడా వ్యవస్థ పరిసరాలు మధ్యవినియమం చెందవు.

(2) మూసి ఉంచిన థర్మాస్ ఫ్లాస్క్‌లో ఉన్న వేడిద్రవం.



వివిక్త వ్యవస్థ సంవృత వ్యవస్థ వివృత వ్యవస్థ

ii) సంవృత లేదా మూసి ఉన్నవ్యవస్థ :

వ్యవస్థలో పరిసరాలు, వ్యవస్థల మధ్య కేవలం శక్తి మాత్రమే వినిమయం అవుతుంది. ద్రవ్యం వినియయం చెందదు. ఉష్ణబంధకం కాని, మూసి ఉ్న పాత్రలో నీరు నీటి ఆవిరి గల వ్యవస్థను తీసుకుందాం. ప్రాత్ర మూసి ఉండటం వలన ద్రవ్యం వినిమయం కాదు. పాత్ర ఉష్ణబంధకం కావించబడ నందున వ్యవస్థ, పరిసరాలు మధ్య శక్తి వినిమయం చెందుతుంది.

iii) వివృత లేదా తెరచి ఉన్న వ్యవస్థ :

వివృత లేదా తెరచి ఉన్న వ్యవస్థలో ద్రవ్యం, శక్తి రెండూ కూడా వినిమయం చెందుతాయి. ఉదాహరణకు, ఒక వ్యవస్థలో నీరు, పరిసరముల నుండి ఉష్ణమును గ్రహించి ఆవిరిగా మారి బాష్పాన్ని పరిసరాలకు ఇచ్చే వ్యవస్థ.

స్థూలవ్యవస్థ (Macroscopic system) :

అధిక సంఖ్యలో అణువులు లేదా పరమాణువులు లేదా అయాన్‌లను కలిగి ఉన్న వ్యవస్థను స్థూలవ్యవస్థ అంటారు. ఈ వ్యవస్థకు సంబంధించిన ధర్మాలను స్థూల ధర్మాలు అంటారు. పీడనము, ఘన పరిమాణం, ఉష్ణోగ్రత, సాంద్రత, స్నిగ్ధత, తలతన్యత, వక్రీభవన గుణకము మొదలైనవి స్థూలవ్యవస్థ ధర్మాలు.

సజాతీయ, విజాతీయ వ్యవస్థలు (Homogeneous and heterogeneous system) :

ఒక వ్యవస్థ అంతటా ఏకరీతిగా ఉంటే దానిని సజాతీయ వ్యవస్థ అంటారు. ఈ వ్యవస్థలో ఒక ప్రావస్థ మాత్రమే ఉంటుంది.

ఉదాహరణ - ద్రావణము, శుద్ధఘనం లేదా ద్రవం లేదా వాయువు లేదా వాయుమిశ్రమము (గాలి) మొదలైనవి.

రెండుగాని అంత కన్నా ఎక్కువ గాని ప్రావస్థలున్న వ్యవస్థని విజాతీయ వ్యవస్థ అంటారు. ఈ వ్యవస్థ ఏకరీతిగా ఉండదు.

ఉదాహరణ -

మంచు - నీరు వ్యవస్థ (రెండు ప్రావస్థలు), మంచు - నీరు - నీటి ఆవిరి (మూడు ప్రావస్థలు), అమిశ్రణీయ ద్రవాలు నీరు - CCl_4- , రెండు గాని అంతకన్న ఎక్కువ గాని ఘనవ్యవస్థలు.

వ్యవస్థ యొక్క స్థితి (State of a system) :

వ్యవస్థ యొక్క స్థూలధర్మాలకు స్థిరమైన విలువలు ఉంటే ఆ వ్యవస్థకి నిర్దిష్ట విలువలు ఉంటాయి. ఏదైనా ఒక స్థూల ధర్మములో మార్పు వస్తే, ఆ వ్యవస్థ వేరొక స్థితిలోనికి మారుతుంది. స్థూల ధర్మాలు ఒక నిర్దిష్ట విలువలను కలిగి ఉంటే, వ్యవస్థ ఒక ప్రత్యేక మైన స్థితిలో ఉన్న దన్నమాట. వ్యవస్థ యొక్క తొలి, తుది స్థితులను ప్రారంభ మరియు అంతిమ స్థితులు అంటారు.

స్థితి చరాంశాలు (State variables) :

పీడనము, ఘన పరిమాణము, ఉష్ణోగ్రత, ద్రవ్యరాశి, సంఘటనము అనుస్థూల ధర్మాల ఆధారంగా ఒక వ్యవస్థని నిర్వచించవచ్చు. ఈ స్థూల ధర్మాల పరిమాణము, ఒక వ్యవస్థలోని మార్పుని సూచిస్తుంది. కాబట్టి ఏ స్థూలధర్మం మారినా వ్యవస్థ స్థితి మారుతుంది. ఈ స్థూల ధర్మాలను స్థితి చరాంశాలు (state variables) లేదా ఉష్ణగతిక స్థితి ప్రమేయాలు (thermodynamic variables) లేదా ఉష్ణగతిక పరామితులు (thermodynamic parameters) అంటారు. ఈ స్థూల ధర్మాల మార్పు వలన నేవ్యవస్థ ప్రారంభ స్థితి (initial state) నుండి అంతిమస్థితి (final state) కి మార్పు చెందుతుంది. సంఘటనము (Composition C); పీడనము (P); ఘనపరిమాణము (V) ఉష్ణోగత (T) స్థిర చరాంశాలు, వ్యవస్థ స్థితిని నిర్వచించును. కాని వ్యవస్థని, నిర్వచించడానికి, అన్ని స్థిర చరాంశాలు అవసరములేదు. ఒక వ్యవస్థను పూర్తిగా నిర్వచించుటకు అవసరమగు స్థిర చరాంశాలను స్వతంత్రస్థితి ప్రమేయాలు లేదా స్వేచ్ఛా ప్రమేయాలు (independent state variables) అని, మిగిలిన వాటిని ఆధారిత ప్రమేయాలు (dependent variables) అని అంటారు.

ఉదా - స్థిరసంఘటనమున్న ఒక శుద్ధ వాయువ్యవస్థని పరిశీలించిన స్థిరంగా ఉంటుంది. అంటే అది 100% వాయువు. దాని స్థితి ప్రమేయాలు పీడనము, ఘన పరిమాణము, ఉష్ణోగ్రత. అవిస్థితి సమీకరణము$Pv= RT$ ప్రకారము, అన్యోన్య సంబంధాన్ని సూచిస్తాయి. P,T విలువలను స్థిరపరచిన V విలువ దానంతటదే స్థిరపడును. కనుక ఈ వ్యవస్థకు P, T లు స్వతంత్రస్థితి ప్రమేయాలు, 'V' ఆధారిత ప్రమేయము.

విస్తీర్ణ ధర్మాలు (Extensive and Intensive properties) :

పదార్థం పరిమాణం మీద ఆధారపడే ధర్మాలను విస్తీర్ణ ధర్మాలు అంటారు. ఇవి, ద్రవ్యరాశి(Mass), ఘనపరిమాణం (Volume), శక్తి (energy), ఎంథాల్పి (enthalpy) మొదలైనవి.

పదార్థపరిమాణం మీద కాకుండా, పదార్థ స్వభావం పై ఆధారపడి ఉండే ధర్మాలను గహన ధర్మాలు (intensive properties) అంటారు. సాంద్రత (density) పీడనము, ఉష్ణోగ్రత, గాఢత, స్నిగ్ధత, తలతన్యత, ఉష్ణధారణ, ద్రవీభవన గుణకం మొదలైనవి గహనధర్మాలు. ఒక పదార్థం యొక్క విస్తీర్ణ ధర్మాలు, ఆ పదార్థ మోల్ సంఖ్య (n) పీడనం, ఘన పరిమాణం, ఉష్ణోగ్రతలలోని ఏవేని రెండు చరాంశాల పైన ఆధారపడతాయి. రెండు అంతకన్న ఎక్కువ పదార్థాలు కలిసి ద్రావణస్థితి లోగల వ్యవస్థ యొక్క విస్తీర్ణ ధర్మాలు మోల్‌ల సంఖ్య (n), రెండు స్వేచ్ఛాప్రమేయాల (independent variables) పైన విస్తీర్ణధర్మాలు ఆధారపడతాయి. గహన ధర్మాలయితే పదార్థాలగాఢత, రెండు స్వేచ్ఛా ప్రమేయాలపైన ఆధారపడతాయి.

ఉష్ణగతిక సమతాస్థితి (Thermodynamic equilibrium) :

కాలంతోపాటు వ్యవస్థ యొక్క స్థూల ధర్మాలు మార్పు చెందకుండా ఉంటే ఆవ్యవస్థ ఉష్ణగతిక సమతాస్థితిలో ఉన్న దన్నమాట. వ్యవస్థ మూడురకాల ఉష్ణగతిక సమతాస్థితులను కనపరచును. అవి ఉష్ణసమతా స్థితి (thermal equilibrium) యాంత్రిక సమతాస్థితి (mechanical equilibrium) రసాయన సమతాస్థితి (chemical equilibrium).

వ్యవస్థలో ఉష్ణం, ఒక భాగం నుండి వేరొక భాగానికి ప్రవహించనపుడు, వ్యవస్థ ఉష్ణసమతాస్థితిలో ఉంటుంది. ఇది ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉన్నపుడు మాత్రమే సాధ్యమవుతుంది.

వ్యవస్థ యొక్క ఒక భాగం, వేరొక భాగం పై, యాంత్రిక మైన పని జరుపనపుడు, ఆవ్యవస్థ యాంత్రిక సమతాస్థితిలో ఉంటుంది. ఇది, పీడనం స్థిరంగా ఉన్నపుడు సాధ్యమవుతుంది.

వ్యవస్థలోని ప్రావస్థలన్నింటి యొక్క సంఘటనం స్థిరంగా ఉన్నపుడు, వ్యవస్థ రసాయన సమతాస్థితిలో ఉంటుంది.

3.4.4. ఉష్ణగతిక ప్రక్రియ (Thermodynamic process) :

ఉష్ణగతిక వ్యవస్థ, ఒక స్థితి నుండి వేరొక స్థితికి మార్పు చెందు పద్ధతిని ఉష్ణగతిక ప్రక్రియ అంటారు. ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రక్రియలు నాలుగు రకాలు.

i) సమోష్ణోగ్రత ప్రక్రియ (Isothermal process) :

ఒక వ్యవస్థలో జరిగే ప్రక్రియ స్థిర ఉష్ణోగత వద్ద జరిగితే దానిని సమోష్ణోగ్రత ప్రక్రియ అంటారు. ఉష్ణబంధకం కావించబడకుండా మూసి ఉన్న పాత్రలో రసాయన చర్య జరిగితే, ఆవ్యవస్థ పరిసరాలతో ఉష్ణ సమతాస్థితిలో ఉంటుంది. ఉష్ణమోచక చర్య జరిగితే, విడుదలైన ఉష్ణాన్ని, వ్యవస్థ పరిసరాలకు ఇస్తుంది. దానితో, వ్యవస్థ ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉంటుంది. అదే చర్య, ఉష్ణగ్రాహక చర్య అయితే, ఉష్ణాన్ని వ్యవస్థ పరిసరాల నుండి గ్రహిస్తుంది. ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉంచడానికి, వ్యవస్థను థర్మోస్టాట్ (thermostat) లో ఉంచుతారు.

సమోష్ణోగ్రత ప్రకియకు $dT = 0$

ii) స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ (Adiabatic Process) :

వ్యవస్థకు పరిసరాలకు మధ్య ఉష్ణ వినిమయము జరగనపుడు ఆప్రక్రియను స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ అంటారు. వ్యవస్థ నుండి పరిసరానికి లేదా పరసరం నుంచి వ్యవస్థకి ఉష్ణం వినిమయము కాదు. కాబట్టి స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలో వ్యవస్థ ఉష్ణోగ్రతలో మార్పుని సూచిస్తుంది. వ్యవస్థలో జరిగే ఉష్ణమోచక లేదా ఉష్ణగ్రాహక చర్యలను బట్టి, వ్యవస్థ యొక్క ఉష్ణోగ్రత పెరగడం లేదా తగ్గడం జరుగుతుంది. స్థిరోష్ణక ప్రక్రియను జరుపడానికి, వ్యవస్థను థర్మోస్ ఫ్లాస్క్‌లో ఉంచవలెను.

ఈ ప్రక్రియకు $dq = 0$

iii) సమపీడన ప్రక్రియ (Isobaric Process) :

ప్రక్రియలో వ్యవస్థ పీడనం స్థిరంగా ఉంటే, దానిని సమపీడన ప్రక్రియ అంటారు. ఉదాహరణ - నీటిని మరుగు ఉష్ణోగ్రతకు వేడి చేయడం, బాష్పంగా మారడం వాతావరణ పీడనం వద్ద జరుగును.

ఈ ప్రక్రియకు $dp = 0$

iv) సమఘన పరిమాణ ప్రక్రియ (Isochoric Process) :

చర్యలో వ్యవస్థ ఘన పరిమాణం స్థిరంగా ఉంటే, దానిని సమఘనపరిమాణ ప్రక్రియ అంటారు.

ఉదా - వ్యాకోచం చెందని పరిస్థితిలో పదార్థాన్ని వేడిచేయడం.

ఈ ప్రక్రియకు dv = 0

v) చక్రీయ ప్రక్రియ (Cyclic Process) :

వ్యవస్థలో చిన్న చిన్న ప్రక్రియల ద్వారా చర్య జరిగి, తిరిగి ప్రారంభ స్థితికి చేరితే, ఆ ప్రక్రియను చక్రీయ ప్రక్రియ అంటారు.

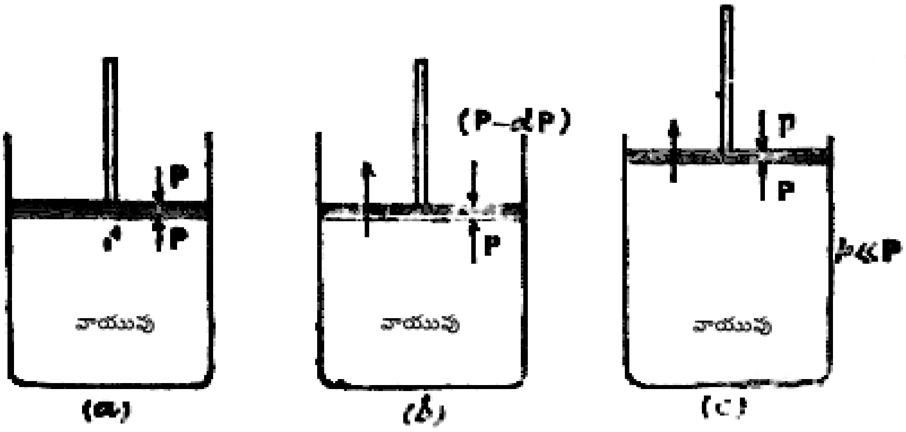
ఈ ప్రక్రియకు, dE = 0 ; dH = 0.

3.4.5. ఉత్క్రమణీయ మరియు అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలు (Reversible and Irreversible Processes) :

అతి నెమ్మదిగా జరిపించే ప్రక్రియలను ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలు అంటారు. వ్యవస్థలో ఏ భాగములో నైనాసరే, పీడనము, ఉష్ణోగ్రత వంటి చరాంశలలో చిన్న మార్పు ద్వారా, స్వల్ప మార్పును తిరోగామిదిశలో జరిపితే దానిని ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియ అంటారు. ఈ ప్రక్రియ ఊహాకల్పితము మరియు అవాస్తవికము. ఈ ప్రక్రియ పూర్తి అగుటకు అనంతకాలము పట్టును. ఈ ప్రక్రియలో ప్రోత్సహించే బలానికి దానిని నిరోధించే వ్యతిరేక బలానికి మధ్య తేడా చాలా తక్కువగా ఉంటుంది. వ్యవస్థ ప్రతి దశలోనూ సమతాస్థితిలో ఉంటుంది.

అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియ అతి నెమ్మదిగా జరుగదు. వ్యవస్థలో మార్పు ఒకే దిశలో జరుగును. తిరోగామి దశ ఉండదు. ఈ ప్రక్రియ అతి వేగంగా ఒకే దిశలో జరుతుంది.

భార రహితము, ఒత్తిడి లేని చలించే పిస్టన్ ఉన్న స్థూపంలో వాయువు ఉందనుకొందాము. బాహ్య పీడనం (పిస్టన్ పై ఒత్తిడి), వాయుపీడనమునకు సమానం అయితే వాయు ఘన పరిమాణము లోమార్పు ఉండదు. పిస్టన్ చలనంలో మార్పు ఉండదు. ఇప్పుడు బాహ్య పీడనాన్ని dp మేరకు తగ్గించినట్లయితే, బాహ్య పీడనము P -dp వాయుపీడనము కన్నా తక్కువ కాబట్టి పిస్టన్ పై జరుగుతుంది. అంటే వాయువు వ్యాకోచం చెందుతుంది. అదే విధంగా, బాహ్య పీడనము, వాయు పీడనము కన్న చాలా తక్కువ అయితే వాయువు అతి త్వరగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. అంటే అను త్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం జరుగుతుంది.



(a) (b) (c)

ఉత్క్రమణీయ, అను త్క్రమణీయ ప్రక్రియల మధ్య వ్యత్యాసం :

ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియ	అనుత్క్ర మణీయ ప్రక్రియ
1. అతి నెమ్మదిగా జరుగును.	ఈ ప్రక్రియ వేగముగా జరుగును.
2. ప్రక్రియ పూర్తి కావడానికి అనంత కాలము పట్టును.	నియమిత కాలములో పూర్తి అగును.
3. ఈ ప్రక్రియ ఊహా కల్పితము.	ప్రక్రియ యదార్థమైనది.
4. ఉత్క్రమణీయ ప్రకియలో అనేక చిన్న చిన్న సమతా స్థితులు ఏర్పడతాయి.	ప్రారంభ, అంతిమ స్థితులలోనే సమతా స్థితిలో ఉంటుంది.
5. ఈ ప్రక్రియ పురోగామి, తిరోగామి దిశలలో జరుగుతుంది. సమతాస్థితిని పొందుతుంది.	ఈ ప్రక్రియ పురోగామి దిశలో మాత్రమే జరుగుతుంది.
6. ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో గరిష్ఠ మైన పనిని పొంద వచ్చును.	ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియతో పోలిస్తే, ఈప్రక్రియలో తక్కువ పని లభించును.

3.4.6. ఉష్ణం , పని :

ఉష్ణం, పని భావాలు ఉష్ణగతిక శాస్త్రంలో చాలా ప్రాముఖ్యతను సంతరించుకున్నవి. వ్యవస్థ ఒక స్థితి నుండి వేరొక స్థితికి మార్పు చెందినపుడు, శక్తి లో మార్పు వస్తుంది. ఈ శక్తిలోని మార్పు ఉష్ణం లేదా పని రూపంలో కనిపిస్తుంది.

పని, (Work) :

ఏదైనా బలాన్ని ఉపయోగించి, ఒక ఖాళీబండిని కదిలిస్తే, ఆబలం కొంత పనిని జరిపింది అంటాము. అదే, వస్తువులుగల బండిని కొంత దూరం నడపాలంటే, మరింత బలం అవసరం, అంటే పని, వస్తువుని కదిలించడానికి ఉపయోగించిన బలానికి, వస్తువు జరిగిన దూరానికి అనులోమాను పాతంలో ఉంటుంది. వస్తువును కదిలించటానికి ఉపయోగించిన బలం యొక్క పరిమాణాన్ని(f) వస్తువు కదిలిన దూరం (l) తో గుణిస్తే వచ్చే లబ్ధం పని అవుతుంది. పనిని W తో సూచిస్తారు.

$$W = F \times l$$

పనిలోని రకాలు :

1) గురుత్వాకర్షణ పని (Gravitational Work) : గురుత్వాకర్షణ శక్తికి వ్యతిరేకంగా, ఒక వస్తువును కదిలిస్తే, జరిగిన పనిని గురుత్వాకర్షణ పని అంటారు. g, గురుత్వ తరణం పొందిన గురుత్వాకర్షణ క్షేత్రంలో m, ద్రవ్యరాశిగల ఒక వస్తువును h, ఎత్తునకు పైకెత్తడంలో ఉపయోగపడిన.

బలం = mg.

జరిగినపని = mg x h.

2) విద్యుదాత్మక పని (Electrical Work) :

(విద్యుదాత్మక పని) Electrical work = Quantity of Current x E.M.F.

3) స్థిరపీడనానికి వ్యతిరేకంగా వాయువు వ్యాకోచంలో చేసే పని (Pressure Volume work or PV work or Expansion work) : ఉష్ణగతిక శాస్త్ర అధ్యయనంలో P v work ఎక్కువగా ఉపయోగపడుతుంది. బాహ్యపీడనం వాతావరణ పీడనం వద్ద ఒక వాయువు యొక్క వ్యాకోచంలేదా సంకోచంలో జరిగే పనిని. P v పని అంటారు. బాహ్య పీడనం వాయుపీడనాల లోని తేడా కారణంగా వాయువు వ్యాకోచం లేదా సంకోచం చెందుతుంది. ఈ పరిస్థితులలో వ్యవస్థకూ పరిసరాలకూ మధ్య వినిమయం చెందే శక్తి రూపమే పని అంటారు.

ఒత్తిడి లేని పిస్టన్ అమర్చిన స్థూపములో ఒక వాయువు ఉన్నది అనుకుందాము. వాయువు వ్యాకోచము చెందినపుడు పిస్టన్ dl సెం.మీ పైకి నెట్టబడుతుంది.

$$P_{బాహ్య} = \frac{f}{A}$$

$$f = P_{బాహ్య} \times A$$

f = వాయువు మీద పిస్టన్ కలిగించే బలము.

$P_{బాహ్య}$ = బాహ్య పీడనము

A = స్థూపం మధ్యచ్ఛేద వైశాల్యము.

వాయువు జరిపినపని (అంటే వ్యవస్థ జరిపినపని).

W = బలము x దూరం

$$W = f \times dl$$

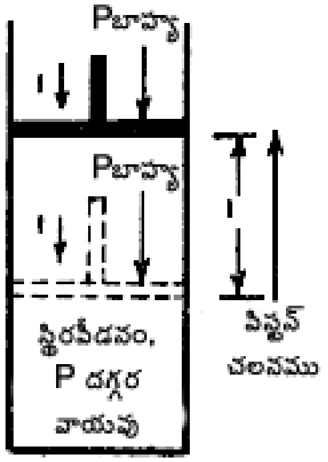
$$= P_{బాహ్య} \times A \times dl$$

A x dl = dv, వాయు ఘన పరిమాణము లోని పెరుగుదలను సూచించును. వాయువు జరిపిన అతి తక్కువ పని, δ w.

$$\delta w = P_{బాహ్య} \times dv$$

వాయువు ఉత్క్రమణీయంగా అతినెమ్మదిగా, అనేక చిన్న దశలలో తొలిఘన పరిమాణం V_1 నుండి తుది ఘన పరిమాణము, V_2, కి వ్యాకోచం చెందినపుడు జరిగిన మొత్తము పని

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{బాహ్య}\, dv$$



ఆదర్శ వాయువు వ్యాకోచంలో P-V పని

మొత్తం ప్రక్రియలో బాహ్య పీడనం, $P_{బాహ్య}$ స్థిరంగా ఉంటే, జరిగిన మొత్తం పని

$$W = P_{బాహ్య} \int_{V_1}^{V_2} dv$$

$$= P_{బాహ్య} (V_2 - V_1)$$

$$= P_{బాహ్య} \Delta V$$

ΔV ($V_2 - V_1$) ఘన పరిమాణములోని మొత్తము మార్పుని సూచిస్తుంది. వాయువు (వ్యవస్థ) పరిసరాల పై పనిని జరపడం వలన ధనాత్మక గుర్తుతో (+Ve) సూచిస్తారు. అంటే $+\Delta V$ ($V_2 > V_1$) అని అర్థము. వాయువు పై పరిసరాలు పని జరిపితే అంటే వాయువు సంకోచం చెందితే, $V_2 < V_1$ అయితే ఋణాత్మక గుర్తుతో, $-\Delta V$ సూచిస్తారు.

ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో గరిష్ఠమైన పనిని, W max పొంద వచ్చును.

వాయు పీడనము కన్న బహ్య పీడనము చాలా తక్కువ కనుక అయితే, వాయువు అనుత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెంది. తక్కువ పనిని ఇస్తుంది.

బాహ్యపీడనం సున్నా (0) అయితే వాయువు శూన్యప్రదేశంలోకి వ్యాకోచం చెందుతుంది. వాయువు వ్యాకోచాన్ని ప్రతిఘటించే శక్తి లేదని తెలుస్తుంది. ఈ వ్యాకోచంలో వాయువు పని చేయన వసరం లేదు. వాయువు స్వేచ్ఛగా వ్యాకోచం (free expansion of gas) చెందుతుంది. $P \Delta V$ విలువ సున్న అవుతుంది.

బాహ్య పీడనం, వాయువు పీడనం కంటే ఎక్కువగా ఉంటే, వాయువు ఉత్క్రమణీయంగా సంపీడనం (contraction) చెందుతుంది. కనిష్ఠమైన పనిని పొందగలుగుతాం.

పనికి ప్రమాణాలు (Units of Work) :

C.G.S పద్ధతిలో ఎర్గ్‌లు SI యూనిట్లలో జౌల్‌లు

1 జౌల్ = 10^7 ఎర్గ్‌లు

1 ఎర్గ్= 10^{-7} జౌల్‌లు.

3.4.7. లెక్కలు :

1. 2 ఎట్మాస్ఫియర్‌ల పీడనం వద్ద ఒకమోల్ వాయువు 5లీ నుండి 25 లీ. లకు వ్యాకోచం చెందిన, వాయువు చేసిన పని ఎంత ?

సాధన: W $= P\Delta V$

$= 2 (25 - 5)$

= 40 లీ. ఎట్మా.

2. 2 లీ.వాయువు 5 ఎట్మా. పీడనం వద్ద శూన్య ప్రదేశంలోకి వ్యాకోచం చెందితే వాయువు జరిపిన పని ఎంత ?

సాధన : W $= P\Delta V$

బాహ్య పీడనము శూన్య ప్రదేశము = 0

W $= 0 \times \Delta V$

$= 0$

వాయువు స్వేచ్ఛగా వ్యాకోచం చెందింది కాబట్టి వాయువు చేయుపని సున్న అవుతుంది.

3.4.8. ఉష్ణం (Heat) :

ఉష్ణం ఒక శక్తి రూపం. ఉష్ణాన్ని q (క్యూ) అనే సంకేతంలో సూచిస్తారు. ఉష్ణోగ్రతా భేదం వల్ల, వ్యవస్థ, పరిసరాల మధ్య ఉష్ణం వినిమయం చెందుతుంది. వ్యవస్థ, పరిసరాలకు ఉష్ణాన్ని విడుదల చేస్తే ఋణాత్మక గుర్తు -q, తోసూచిస్తారు. పరిసరాల నుండి వ్యవస్థ ఉష్ణాన్ని గ్రహిస్తే ధనాత్మక గుర్తు, +q తో సూచిస్తారు.

ఉష్ణానికి ప్రమాణాలు. :

SI యూనిట్లలో జౌల్‌లు.

1 కాలరీ = 4.184 జౌల్‌లు

1 జౌల్‌లు = 0.2390 కాలరీ

అంతరిక శక్తి (Internal Energy) :

పనిలోకి మార్చడానికి వీలున్న సామర్థ్యాన్ని ‘ శక్తి ’ అనవచ్చు. ఒక వ్యవస్థ యొక్క మొత్తం శక్తి గతిశక్తి (kinetic energy) మరియు స్థితి శక్తి (potential energy) అని రెండు విధాలు. నిర్ణీత పరిస్థితుల దగ్గర ఒక వ్యవస్థకు లేదా పదార్థానికి ఉండే శక్తిని

అంతరిక శక్తి అంటారు. ఈ శక్తి, పదార్ధపు రసాయన స్వభావము, పీడనము, ఘనపరిమాణము, ఉష్ణోగ్రతలపైన ఆధారపడి ఉండును. రసాయన ఉష్ణగతిక శాస్త్రము అంతరిక శక్తి పై ఆధారపడుతుంది. అంతరిక శక్తి స్థిరమైన విలువ, దీనిని'E' అనే గుర్తు తో సూచిస్తారు.

అంతరిక శక్తి, అణువుల స్థానాంతరణ, భ్రమణ, కంపన, చలనముల, అణువుల అమరిక, పరమాణువుల స్వభావము, కేంద్రకములో గల శక్తి మొదలగు వాటిపై ఆధారపడును. కాబట్టి పదార్థము లేదా వ్యవస్థ యొక్క నిజమైన అంతరిక శక్తి విలువను పొందలేము. కాని ఉష్ణగతిక శాస్త్రానికి, కేవలం ఒక వ్యవస్థలో జరిగే అంతరిక శక్తి మార్పుతోనే సంబంధముంది. అంతరిక శక్తిలోని మార్పు ΔE ని, ఈ క్రింది విధంగా సూచించ వచ్చును.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

E_1 = తొలిదశలో, వ్యవస్థ లేదా క్రియాజనకాల శక్తి అంతరిక శక్తి.

E_2 = తుది దశలో వ్యవస్థ లేదా క్రియాజనకాల అంతరిక శక్తి.

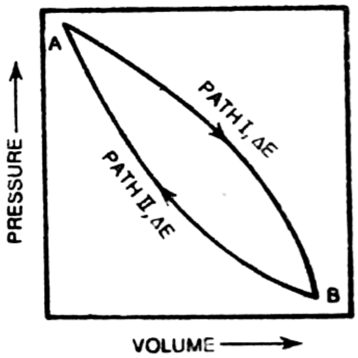
$E_1 > E_2$, అయినట్లయితే, తొలిదశలో వ్యవస్థలోని అధిక శక్తి విడుదలవుతుంది. అప్పుడు ΔE విలువ, ఋణాత్మక మవుతుంది.

$E_2 > E_1$, అయితే, శక్తి గ్రహించబడి ΔE విలువ ధనాత్మకం అవుతుంది. అంతరిక శక్తి, స్థితి ప్రమేయము. ఇది వ్యవస్థ యొక్క స్థితి పైన ఆధారపడుతుంది. అయితే, వ్యవస్థ ఏ విధంగా పై స్థితికి తీసుకొని రాబడిందనే విషయంతో దానిక సంబంధము లేదు. అంతరిక శక్తిలోని మార్పు, కేవలం దాని తొలి, తుది స్థితుల విలువలపై మాత్రమే ఆధారపడును.

ఒక వ్యవస్థ తొలి స్థితి A నుండి తుదిస్థితి, B కి మార్గము I (path I) గుండా మారినప్పుడు, వ్యవస్థ అంతరిక శక్తి లోని పెరుగుదల ΔE. అనుకొందాం. అలాగే తుదిస్థితి, B నుండి తొలిస్థితి, A కి మార్గము II (path II) గుండా మారినప్పుడు, వ్యవస్థ అంతరికశక్తి లోని పెరుగుదల ΔE^1 అనుకుంటే ΔE^1 విలువ ΔE విలువకు సమానంగా ఉండాలి.

$$A \xrightarrow{\text{Path I}} B \xrightarrow{\text{Path II}} A$$

వ్యవస్థను, A స్థితి నుంచి B స్థితికి. అనేక మార్గాలుగా మార్చవచ్చు. దీన్ని బట్టి, ఒక చక్రీయ చర్యలో $\Delta E = \Delta E^1$. ప్రమాణంలో అంతరిక శక్తి పెరిగింది అంటే శక్తి సృష్టించబడిందన్నమాట. ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమనియమానికి ఇది విరుద్ధం కనుక ΔE , ΔE^1కన్న భిన్నంగా ఉండటానికి వీలులేదు. అంటే $\Delta E = \Delta E^1$.

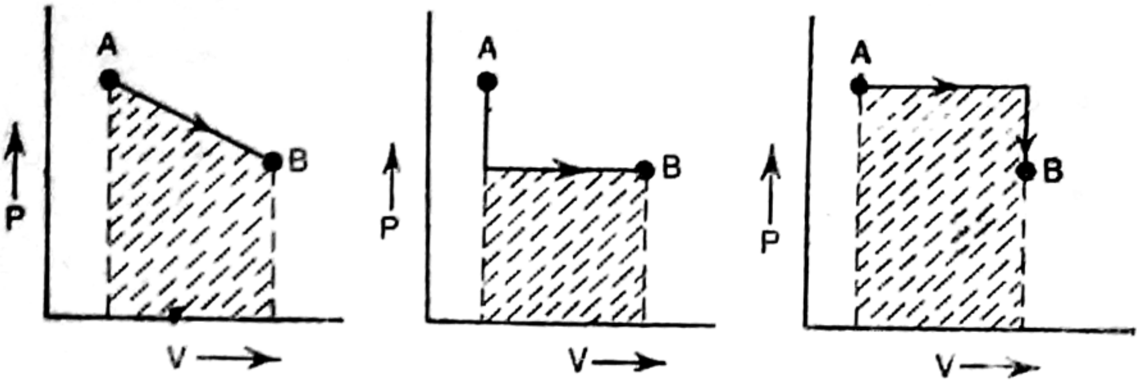


Change of internal energy in direct and reverse paths

వ్యవస్థ ఒక స్థితి నుంచి వేరొక స్థితికి మారినప్పుడు, అంతరికశక్తిలోని మార్పు, ఎప్పుడూ ఒకే విలువను కలిగి ఉంటుంది. అంతరికశక్తి విలువ దాని తొలి, తుది స్థితుల పైన, మాత్రమే ఆధారపడి ఉంటుంది. కాని స్థితి మార్పులో అనుసరించిన మార్గం పై ఆధారపడదు.

స్థితి మరియు మార్గప్రమేయాలు (State and Path functions) :

స్థితి చరాంశాలు, వ్యవస్థతొలి, తుదిస్థితుల పైనమీద మాత్రమే ఆధారపడి, స్థితి మార్పుజరిగే మార్గం మీద ఆధారపడకుండా, ఉంటే వాటిని స్థితి ప్రమేయాలు అంటారు. ద్రవ్యరాశి, పీడనం, ఘన పరిమాణం, అంతరికశక్తి, ఎంట్రోపి, స్థితి ప్రమేయాలు. వ్యవస్థలోని మార్గం మీద ఆధారపడిన చరాంశాలను మార్గ ఆధారిత ప్రమేయాలు అంటారు. పని, ఉష్ణం, మార్గ ఆధారిత ప్రమేయాలకు ఉదాహరణలు.



Different paths followed for the conversion of a system from state A to State B

స్థితి ప్రమేయాలను అవకలనం మరియు సమాకలనం చేయడానికి వీలవుతుంది. అదే మార్గ ఆధారిత ప్రమేయాలు సమకలనం గాని అవకలనం గాని చేయడానికి వీలుపడదు. స్థితి ప్రమేయాలలో అత్యల్ప మార్పు dT, dP, dE. గా సూచిస్తారు. స్థితి ప్రమేయాల అవకలనాలను యదార్థ అవకలనాలు అంటారు. మార్గ ఆధారిత ప్రమేయాల అత్యల్ప మార్పు δ W, $\delta\, v$ గా సూచిస్తారు.

3.4.9. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. ఉష్ణగతి శాస్త్రము అంటే ఏమిటి ? ఉష్ణ గతిశాస్త్ర అనువర్తనాలను, అవధులను వ్రాయండి.
2. వ్యవస్థ అనే పదాన్ని నిర్వచించండి. వ్యవస్థలు, ఎన్నిరకాలు? ఒక్కొక్క వ్యవస్థని, ఒక ఉదాహరణతో వివరించండి.
3. నాలుగు ఉష్ణగతి ప్రక్రియలను వ్రాసి, సమోష్ణోగ్రత, మరియు స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలలోని భేదాలను వివరించండి.
4. ఉత్క్రమణీయ, అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలను నిర్వచించి, రెండు ప్రక్రియల మధ్య గల తేడాలను వ్రాయండి.
5. విస్తీర్ణ ధర్మాలు, గహన ధర్మాలను గురించి వ్రాయండి. ఉదాహరణలివ్వండి.
6. వ్యవస్థస్థితి మరియు స్థితి చరాంశాలు అనగానేమి? ఆధారిత స్థితి చరాంశాలను వివరించండి.
7. PV పనిని, నిర్వచించి, ఆపని బాహ్య పీడనం, ఘన పరిమాణంలోని మార్పుల యొక్కలబ్దం అని, నిరూపించండి.

వి.మంగతాయారు
రిటైర్డ్, రసాయనశాఖాధిపతి,
జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,
తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 5

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమనియమము

(FIRST LAW OF THERMODYNAMICS)

3.5.1. పరిచయం :

అంతరిక శక్తి, ఎంథాల్పి, ఉష్ణధారణత్వము స్థిర ఘన పరిమాణం దగ్గర మరియు స్థిరపీడనం దగ్గర ఉష్ణధారణత్వమునకు గల సంబంధము, జౌల్ - థామ్సన్ ఫలితము, జౌల్- థామ్సన్ గుణకము, విలోమ ఉష్ణోగ్రత, సమోష్ణోగ్రత దగ్గర ఉత్క్రమణీ యంగా వాయు వ్యాకోచం, స్థిరోష్ణక పరిస్థితిలో ఉత్క్రమణీయంగా వాయువ్యాకోచం - w, q, dv , మరియు dH విలువలను కనుగొనుట, చర్య ఉష్ణతపై ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం - కిర్‌కాఫ్ సమీకరణము.

(Statement, definition of internal energy; enthalpy, heat capacity, heat capacities at constatnt volume and pressure and their relationship. Joule's law Joule - Thomson coefficient and inversion temperature. Calculation of w, q, dv and dH for the expansion of gases under isothermal and adiabatic conditions for reversible processes. Temperature dependence of enthalpy - Kirchoff's equation).

3.5.2. :

ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమము అనుభవాల నుండి వెలువడిన సర్వసాధారణ ధర్మము. **4.18** X 10^7 ఎర్గ్‌ల పనిఖర్చు అయినప్పుడు ఒక కాలర్ ఉష్ణం పుడుతుంది. ఈ ప్రథమ నియమాన్ని శక్తిని నిత్యత్వ నియమం అనికూడా అంటారు. ఈ నియమం ప్రకారం, శక్తిని సృష్టించడం గాని, నశింప చేయడంగాని, వీలుపడదు. శక్తిని ఒక రూపం నుంచి మరొక రూపంలోకి మార్చ వచ్చును.

ప్రథమ నియమాన్ని, ఈ క్రింది విధంగా నిర్వచించవచ్చు -

i) శక్తి ఒక రూపం నుండి వేరొక రూపంలోకి మారినప్పటికి, వివిక్త వ్యవస్థ (isolated system) యొక్క మొత్తం శక్తి స్థిరంగా ఉంటుంది.

ii) ఒక నిర్దిష్ట పరిమాణం గల శక్తి మాయమైనపుడు, ఖచ్చితంగా దానికి సమానమైన శక్తి వేరొక రూపంలో ఉత్పన్నమవుతుంది.

iii) వ్యవస్థ, దాని పరిసరాల మొత్తం శక్తి స్థిరంగా ఉంటుంది.

iv) శక్తి వినియోగం లేకుండానే పనిచేసే యంత్రాన్ని ఎవరూ కనుక్కోలేరు. అంటే ఒక ప్రమాణంలో శక్తిని ఖర్చు చేసి అంతకన్న ఎక్కువ ప్రమాణంలో శక్తిని ఉత్పన్నం చేసే యంత్రాన్ని ఎవరూ కనుక్కోలేరు.

v) ఉష్ణం, పని రెండూ శక్తికి భిన్న రూపాలని భావిస్తే, జౌల్ చేనిర్ధారించబడిన ఈ రెండింటి తుల్యతను, ప్రథమ నియమ ఫలితాంశంగా భావించవచ్చు.

vi) ద్రవ్య రాశిని నాశనంచేయడం ద్వారా శక్తిని పొంద వచ్చునని, ఐన్‌స్టీన్ స్థిరీకరించాడు. వాటి మధ్య గల సంబంధాన్ని, ఈ క్రింది విధంగా సూచించవచ్చు.

$E = mc^2$

E = శక్తి

m = ద్రవ్యరాశి

c = కాంతి వేగం

వివిక్త వ్యవస్థ యొక్క ద్రవ్యరాశి, శక్తి మొత్తం స్థిరంగా ఉంటుంది. కానీ ఈ సంబంధానికి, రసాయన ఉష్ణగతి శాస్త్రంలో ప్రాముఖ్యత లేదు.

ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమానికి ఉన్న గణితాత్మక వివరణ (Mathematical formulation of the first law of thermodynamics) :

ఒక వ్యవస్థ, 'Q' కాలరీల ఉష్ణరాశిని గ్రహించి తొలిస్థితి 'A ' నుండి తుదిస్థితి 'B', కి మారిందనుకుందాం. ఈ ఉష్ణరాశిలో కొంతభాగం,W పని చేయడంలో ఖర్చయితే మిగిలిన భాగం వ్యవస్థ అంతరిక శక్తి వృద్ధి చేయడానికి ఉపయోగపడుతుంది. శక్తి నిత్యత్వాన్ని పొందవలెనంటే

$Q = \Delta E + W$ కావలెను.

ΔE = వ్యవస్థ అంతరిక శక్తిలో పెరుగుదల

W = వ్యవస్థ జరిపిన పని.

అంటే $\Delta E = Q - W$

పై సమీకరణం ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమ నియమం యొక్క గణితాత్మక వివరణను సూచిస్తుంది.

అంతరిక శక్తిలోని మార్పు. అతి స్వల్పం అయినప్పుడు, పై సమీకరణాన్ని ఈ క్రింది విధంగా వ్రాయవచ్చు.

$$dE = \delta q + \delta W$$

స్థిర పీడనం, P (బాహ్య పీడనం) దగ్గర, వాయువు వ్యాకోచం చెందితే, వాయువు జరిపిన పని, δW.

$$\delta W = Pdv$$

dv = వాయుఘన పరిమాణంలో వృద్ధి.

కనుక $dE = \delta q - Pdv$

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమ నియమాన్ని ఈ క్రింది విధాలుగా కూడా నిర్వచించవచ్చు :

i) ఒక ప్రక్రియలో వాయువు సమోష్ణోగ్రతా వ్యాకోచం, చెందినపుడు.

$\Delta E = Q - W$

$\Delta E = 0$

$\therefore\ Q = W$

వాయువు జరిపిన పని, గ్రహించిన ఉష్ణరాశికి సమానం.

ii) స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ (adiabatic process)

అయితే $Q = 0$

$\therefore\ \Delta E = -W$

పరిసరాలు, వ్యవస్థ పై, పని చేయడం వలన, అంతరిక శక్తిలోని తగ్గుదల, జరిగిన పనికి సమానం.

iii) ఘన పరిమాణం స్థిరంగా ఉంటే పని జరగదు. i.e $W = 0$

$\Delta E = Q_v$

గ్రహించిన ఉష్ణరాశి అంతా వాయువు (వ్యవస్థ) అంతరిక శక్తిని పెంచుటకు ఉపయోగపడుతుంది. అంటే వాయు ఉష్ణోగ్రత పెరుగుతుంది.

iv) ఒక ప్రక్రియలో స్థిర పీడనం దగ్గర జరిపిన పని

$W = P.\Delta V$

Q , W స్థిరప్రమేయాలు కావు. కాని Q - W i.e ΔE విలువస్థిర ప్రమేయం.

v) ఒక చక్రీయ ప్రక్రియలో వ్యవస్థ అంతరిక శక్తిలో మార్పు ఉండదు.

3.5.3. ఎంథాల్పీ లేదా చర్య ఉష్ణత (Enthalphy or Heat content) :

ఒక ప్రక్రియ, స్థిర ఘన పరిమాణం దగ్గర జరిగితే, $dv = 0$.

ఉష్ణగతి ప్రథమనియమం ప్రకారం

$dE = \delta Q - PdV$

$dv = 0$ కనుక

$dE = \delta Q$

స్థిరఘన పరిమాణం వద్ద, ఆదర్శ వాయువు యొక్క అంతరిక శక్తిలోని పెరుగుదల, గ్రహించిన ఉష్ణరాశికి సమానం. అంటే వాయువు గ్రహించిన ఉష్ణరాశి అంతం దాని అంతరిక శక్తిని పెంచడానికి ఉపయోగ పడుతుంది.

So, $\Delta E = Qv$

చాలా వరకు రసాయన ప్రక్రియలు వాతావరణ పీడనం దగ్గర జరుగుతాయి. స్థిరపీడనం దగ్గర, గ్రహించబడిన ఉష్ణరాశి, δ Q అంతరిక శక్తి, dE ని పెంచడానికి, PdV పని జరుపడానికి ఉపయోగపడుతుంది. ఈ అంతరిక శక్తి, PdV పని కలిపి వ్యవస్థ, క్రొత్త ప్రమేయం, ఎంథాల్పీ లేదా చర్య ఉష్ణత H అవుతుంది. ఎంథాల్పీని గణితాత్మకంగా, ఈ క్రింది విధంగా సూచిస్తారు.

$$H = E + Pv$$

ఎంథాల్పీ, వ్యవస్థలోని మొత్తం శక్తిని సూచిస్తుంది P, V లు యదార్ధ ధర్మాలు కాబట్టి, H కూడా యదార్ధ ధర్మం అవుతుంది. ఎంథాల్పీ, స్థితి ప్రమేయం.

ఎంథాల్పీలోని మార్పు:

ఎంథాల్పీలోని మార్పుని లెక్కించవచ్చు. H_1, E_1, V_1 లు స్థిరపీడనం దగ్గర, వ్యవస్థ తొలిస్థితి యొక్క ఎంథాల్పీ, అంతరిక శక్తి ఘన పరిమాణం. వ్యవస్థ δ Q ఉష్ణరాశిని పరిసరాల నుండి గ్రహించి, తుదిస్థితికి మారినప్పుడు, H_2 , E_2 , V_2 లు, వ్యవస్థ ఎంథాల్పీ, అంతరిక శక్తి, ఘన పరిమాణాలు అవుతాయి.

వ్యవస్థ, ఎంథాల్పీ

$H_1 = E_1 + PV_1$ తొలిస్థితిలో

$H_2 = E_2 + PV_2$ తుదిస్థితిలో

ఎంథాల్పీలోని మార్పు, ΔH

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

H_1 ,H_2 విలువలు పై సమీకరణంలో ప్రతిక్షేపించితే

$$\begin{aligned}\Delta H &= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \\ &= (E_2 - E_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= \Delta E + P\Delta V \\ &= \Delta E + W \qquad (\because P\Delta V = W)\end{aligned}$$

స్థిరపీడన పరిస్థితులలో, ఎంథాల్పీలోని మార్పు, వ్యవస్థ అంతరిక శక్తి, PV పని మొత్తానికి సమానం.

స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద, $\Delta V = 0$, $P\Delta V = 0$, కాబట్టి $W = 0$ కనుక $\Delta H = \Delta E$.

ప్రథమనియమం ప్రకారం

$\Delta E = Q - W$

ΔE విలువను, $\Delta H = \Delta E + W$, సమీకరణంలో ప్రతిక్షేపిస్తే

$\Delta H = Q - W + W$

$\Delta H = Q$

$\Delta H = Qv$

స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద, వ్యవస్థలోని ఎంథాల్పీ మార్పు, గ్రహించిన ఉష్ణరాశికి సమానం.

కనుక

i) స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద , $Qv = \Delta E$

ii) స్థిర పీడనం వద్ద, $Qp = \Delta H$

$H_2 > H_1$, అయితే, ఉష్ణమోచక ప్రక్రియ, దాని ΔH విలువ ఋణాత్మకం అవుతుంది. అదే విధంగా $H_2 < H_1$ అయితే ఉష్ణగ్రాహక ప్రక్రియ, ΔH విలువ ధనాత్మకం అవుతుంది. ΔH యూనిట్లు కిలో కాలరీలు లేదా కిలో జౌల్‌లు.

ఒక ద్రవం బాష్పీ భవనం చెందినపుడు లేదా బాష్పం ద్రవంగా మారినప్పుడు కలిగే ఎంథాల్పీ మార్పును, బాష్పీ భవనము యొక్క ఎంథాల్పీ అంటారు. ఘన పదార్థం ఉష్ణాన్ని శోషించుకుని ద్రవంగా మారినపుడు ఎంథాల్పీ పెరుగుతుంది. ద్రవం ఘనీభవించి ఘన పదార్థంగా మారినప్పుడు, వ్యవస్థ ఎంథాల్పీ, తగ్గుతుంది.

3.5.4. స్థిరఘన పరిమాణం (Qv) మరియు స్థిరపీడనం (Qp) వద్ద, చర్యోష్ణమునకు గల సంబంధము [Relation between heat of reaction at constant volume (Qv) and at constant pressure(Qp)] :

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

$Qv = \Delta E$

$Qp = \Delta H$

$Qp = Qv + P\Delta V$

ఒక ఆదర్శ వాయువునకు

$Pv = n RT$

'v' = 'n' మోల్‌ల వాయువు ఆక్రమించిన ఘన పరిమాణం.

n_1, n_2 లు వరుసగా, వాయుక్రి.యా జనకాల, క్రియాజన్యాల మోల్‌ల సంఖ్య అయితే, వాటి మోల్‌ల మధ్య గల తేడా

$\Delta n = n_2 - n_1$

ఘన పరిమాణం లోని మార్పు, $\Delta V = \frac{V}{n} \Delta n$

స్థిర పీడనం వద్ద జరిగినపని

$$W = P \Delta V$$

$$= P \frac{V}{n} \Delta n$$

Pv = nRT కనుక

Pv విలువను, పై సమీకరణంలో ప్రతిక్షేపిస్తే,

$$= \frac{nRT}{n} \Delta n$$

$$W = RT \times \Delta n$$

$$P \Delta V = RT \times \Delta n$$

$$Qp = Qv + P \Delta V$$

$$Qp = Qv + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

పై సమీకరణం, వాయువులకు వర్తిస్తుంది. చర్యలో, పదార్థాలు ఘన లేదా ద్రవాలు అయితే, ఘన పరిమాణం లో గణనీయమైన మార్పు, ఉండదు కాబట్టి

$$Qp = Qv$$

పదార్థాలు ఘన లేదా ద్రవ రూపంలో చర్యలో పాల్గొనినప్పుడు, చర్యోష్ణము స్థిర పీడనం వద్ద, స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద దాదాపు, సమానం.

3.5.5. వ్యవస్థ (వాయువు) ఉష్ణధారణత్వం (Heat capacity of a system) :

వ్యవస్థ, ఉష్ణోగ్రతను ఒక డిగ్రీ (K లేదా °c) పెంచడానికి, అవసరమయ్యే లేదా గ్రహించిన, ఉష్ణరాశిని, వ్యవస్థ ఉష్ణధారణత్వము అంటారు.

Q కాలరీల ఉష్ణాన్ని గ్రహించి, వ్యవస్థ ఉష్ణోగ్రత T_1 నుండి T_2 కి పెంచితే, వ్యవస్థ ఉష్ణధారణత్వము, C

$$C = \frac{Q}{(T_2 - T_1)} = \frac{Q}{\Delta T}$$

ఉష్ణధారణత్వము, ఉష్ణోగ్రతతోపాటు మారుతుంది. వ్యవస్థ అత్యల్ప ఉష్ణరాశిని, δ Q ని గ్రహించినపుడు dT, విలువలో ఉష్ణోగ్రత పెరిగితే, వ్యవస్థ ఉష్ణధారణత్వము $C = \frac{\delta Q}{dT}$ అవుతుంది.

పెరిగిన ఉష్ణోగ్రతకు, గ్రహించిన ఉష్ణరాశికి గల నిష్పత్తిగా కూడా వ్యవస్థ ఉష్ణధారణత్వాన్ని నిర్వచించవచ్చు. ఒక గ్రాము ద్రవ్యరాశి గల పదార్థము యొక్క ఉష్ణధారణత్వమును. విశిష్టోష్ణము (specific heat) అనీ, ఒక మోల్ ద్రవ్యరాశిగల వాయువు ఉష్ణధారణత్వమును, మోలార్ ఉష్ణధారణత్వము అని అంటారు.

ఉష్ణధారణత్వము, యూనిట్లు కాలరీలు డిగ్రీ$^{-1}$ మోల్$^{-1}$ లేదా జౌల్లు డిగ్రీ$^{-1}$ మోల్$^{-1}$

Q స్థితి ప్రమేయము కాదు. కనుక C కూడా స్థితి ప్రమేయము కాదు. వాయువులు సులభంగా వ్యాకోచం, చెందుతాయి. కాబట్టి, కొలచే పద్ధతిని బట్టి, రెండు ఉష్ణధారణత్వాలు, ఉన్నాయి.

i) స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము.

ii) స్థిర పీడనం వద్ద, ఉష్ణధారణత్వము.

i) స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము (Heat capacity at constant Volume) :

ఉష్ణగతిక ప్రథమనియమము ప్రకారం

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = \Delta E + P\Delta V$$

స్థిరఘన పరిమాణం వద్ద, $\Delta V = 0$

$$\therefore Q = \Delta E$$

స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము = $Cv = \left(\frac{Q}{T_2 - T_1}\right)_v$

Q విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$Cv = \left(\frac{\Delta E}{T_2 - T_1}\right)_v$$

$$Cv = \left(\frac{dE}{dT}\right)_v$$

$$Cv = \frac{dE}{dT}$$

స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద, వాయువు ఉష్ణోగ్రతను ఒక డిగ్రీ పెంచినపుడు, ఏర్పడే వ్యవస్థ అంతరిక శక్తి లోని పెరుగుదలను స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము అంటారు.

స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఉష్ణోగ్రతతో పాటు కలుగు అంతరికశక్తి లోని మార్పుని స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము అని కూడ నిర్వచించవచ్చు.

ii) స్థిర పీడనం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము (Heat capacity at constant Pressure) :

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ప్రథమనియమము ప్రకారం

$$Q = \Delta E + P\Delta V$$

స్థిరపీడనం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము $= C_P = \left(\dfrac{Q}{T_2 - T_1}\right)_P$

Q విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$Cp = \left(\frac{\Delta E + P\Delta V}{T_2 - T_1}\right)_P$$

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ కనుక

$$\therefore\ Cp = \left(\frac{\Delta H}{T_2 - T_1}\right)_P$$

$$Cp = \left(\frac{\delta H}{dT}\right)_P$$

$$Cp = \frac{dH}{dT}$$

స్థిర పీడనం వద్ద, వాయువు ఉష్ణోగ్రతను ఒక డిగ్రీ పెంచినపుడు ఏర్పడే, వ్యవస్థ ఎంథాల్పీలోని పెరుగుదలను, స్థిర పీడనం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము అంటారు. స్థిర పీడనం వద్ద, ఉష్ణోగ్రత తోపాటు కలుగు, ఎంథాల్పీ లోని మార్పుని, స్థిర పీడనం వద్ద ఉష్ణ ధారణత్వము అని కూడా అంటారు.

3.5.6. Cp,Cv సంబంధము :

వాయువుని, స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద వేడి చేసినపుడు, వాయువు పని జరుపదు కాబట్టి గ్రహించిన ఉష్ణరాశి మొత్తం, వ్యవస్థ అంతరిక శక్తిని పెంచడానికి ఉపయోగ పడుతుంది. అదే, స్థిర పీడనం వద్ద, వాయువుని వేడి చేసినపుడు, వాయు ఘన పరిమాణంలో పెరుగుదల కనిపిస్తుంది. అంటే వాయువు వ్యాకోచం చెందుతుంది. కొంత పని జరిగిన దన్నమాట. స్థిర పీడనం వద్ద, స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద కూడా ఉష్ణోగ్రత ఒకే విలువలో పెరుగుతుంది. కనుక, స్థిర పీడనం వద్ద, వాయువు వ్యాకోచం చెందడానికి

అధిక ఉష్ణము కావలెను. కాబట్టి Cp > Cv. Cp,Cv విలువల మధ్యగల తేడా, ఉష్ణోగ్రత ఒక డిగ్రీ పెంచడానికి వేడి చేసినపుడు, ఒక మోల్ వాయువు జరిపిన వ్యాకోచం పని (expansion work) కి, సమానం.

$$C_p - C_v = W \qquad \text{-------------- (1)}$$

$$W = P\Delta V$$

ఒక మోల్ ఆ దర్శవాయువుకు

$$Pv = RT \qquad \text{-------------- (2)}$$

ఉష్ణోగ్రతను T నుండి T + 1, ఘన పరిమాణాన్ని V నుండి V + ΔV కు పెంచినపుడు

$$P(v + \Delta V) = R(T+1) \qquad \text{-------------- (3)}$$

సమీకరణం (2), (3) నుండి తీసివేస్తే

$$P\Delta V = R$$

$$W = R \qquad \text{-------------- (4)}$$

సమీకరణాలు (1), (4) లను తీసుకుంటే

$$C_p - C_v = R$$

స్థిర పీడనం, స్థిర ఘన పరిమాణంల వద్ద వాయువు మోలార్ ఉష్ణధారణత్వము లోని భేదము, వాయు స్థిరాంకము, R, నకు సమానం R, విలువ 1.987 కాలరీ లేదా 8.314 జౌల్.

ప్రత్యామ్నాయ పద్ధతి(Alternate method) :

$$C_v = \frac{dE}{dT} \qquad \text{-------------- (1)}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \qquad \text{-------------- (2)}$$

సమీకరణము (1)ని, (2) నుండి తీసివేస్తే

$$C_p - C_v = \frac{dH}{dT} - \frac{dE}{dT} \qquad \text{-------------- (3)}$$

ఎంథాల్పీ నిర్వచనం ప్రకారం H = E + Pv

ఒక మోల్ ఆదర్శ వాయువునకు

$$Pv = RT$$

$$\therefore H = E + RT$$

పై సమీకరణాన్ని ఉష్ణోగ్రతా పరంగా అవకలనం చేస్తే

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + R$$

$$\frac{dH}{dT} - \frac{dE}{dT} = R \qquad \text{-------------- (4)}$$

సమీకరణాలు (3) , (4) నుండి

$$Cp - Cv = R$$

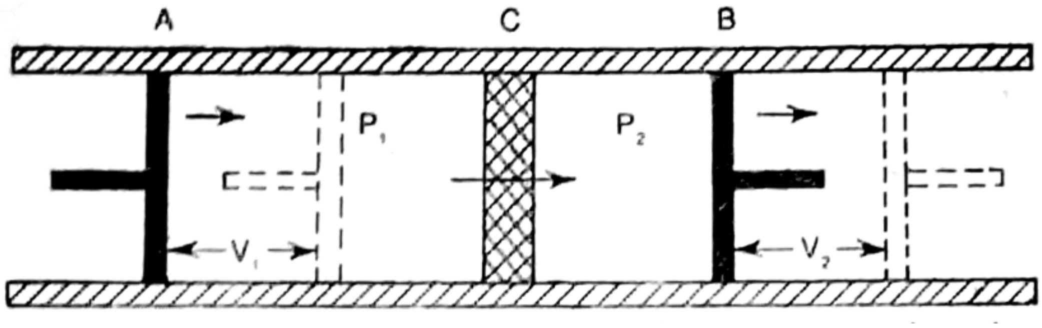
$$Cp = Cv + R$$

3.5.7. జౌల్ - థామ్సన్ ఫలితము (Joule - Thomson Effect) :

జౌల్, థామ్సన్ అను ఇద్దరు బ్రిటిష్ శాస్త్రజ్ఞుల ప్రయోగాల ఫలితమే జౌల్ - థామ్సన్ ఫలితము. సంపీడన స్థితి లోని వాయువు, స్థిరోష్ణక పరిస్థితులలో శూన్యం లోనికి లేదా తక్కువ పీడన ప్రాంతం లోనికి వ్యాకోచం చెందితే వాయువు చల్లబడుతుంది. ఈ పరిస్థితులలో హైడ్రొజన్, హీలియం వాయువులు వెచ్చబడతాయి. H_2 వాయువు (– 80°c) మరియు He (–240°c) కంటె తక్కువ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద సాధారణ వాయువుల వలె ప్రవర్తిస్తాయి.

ఒక వాయువు అధిక పీడన ప్రాంతము నుండి అల్పపీడన ప్రాంతములోనికి స్థిరోష్ణక పరిస్థితులలో, వాయువు వ్యాకోచంలో వాయువు చల్ల బడటాన్ని జౌల్ - థామ్సన్ ఫలితము అంటారు.

ఉష్ణబంధక ద్రవ్యం తో నిర్మితమైన ఒక పొడవైన నాళికలో మధ్యలో పోరస్ ప్లగ్, (porous plug) అమర్చబడి ఉన్నది.



జౌల్ - థామ్సన్ ప్రయోగము

ప్లగ్ నాళికను రెండు భాగాలుగా చేయును. ఈ బాగాలలో వాయు పీడనము P_1 మరియు P_2 గా ఉంటుంది. $P_1 > P_2$ గా గుర్తించాలి. ప్లగ్‌కి రెండు వైపులా A B అను, రెండు పిస్టన్‌లు అమర్చబడినవి. పీడనం P_1 దగ్గర V_1 ఘన పరిమాణం గల వాయువును పోరస్ ప్లగ్ ద్వారా తక్కువ పీడనం, P_2 గల ప్రాంతములోనికి పంపినపుడు, వాయువు వ్యాకోచం చెంది, ఘన పరిమాణం,

V_2 కి మారుతుంది. ఉష్ణోగ్రతలోని మార్పుని, రికార్డు చేయబడినది. సాధారణ ఉష్ణోగ్రతల వద్ద H_2, He మినహా మిగిలిన వాయువులు వ్యాకోచంలో, ఉష్ణోగ్రతలో తగ్గుదలను సూచిస్తాయి. అంటే వాయువులు చల్లబడతాయి.

జౌల్ - థామ్సన్ ప్రయోగము, స్థిరోష్ణక ప్రక్రియ కనుక

$$Q = O$$

ఉష్ణగతి ప్రథమనియమము ప్రకారం

$$\Delta E = Q - W$$

Q విలువను, పై సమీకరణములో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\Delta E = o - w$$

లేదా $\Delta E = - W$ ---------------- (1)

లేదా $E_2 - E_1 = - W$

లేదా $W = - \Delta E$

స్థిరోష్ణక ప్రకియలో వాయువు అంతరిక శక్తిని ఉపయోగించి పని జరుపుతుంది. స్థిరోష్ణక వాయు వ్యాకోచంలో వాయువు అంతరిక శక్తి , ఉష్ణోగ్రత కూడా తగ్గును. ప్రయోగంలో, ప్లగ్‌కి ఎడమ వైపున వ్యవస్థపైన పని జరుగుతుంది (వాయు సంపీడనము) అదే విధంగా, కుడి వైపు, వ్యవస్థ పని (వాయు వ్యాకోచం) జరుపుతుంది.

ఎడమవైపున వాయువు పైన జరిగినపని = $- P_1 V_1$

కుడివైపున, వాయువు జరిపిన పని = $P_2 V_2$

వాయువు జరిపిన మొత్తము పని, $W = P_2 V_2 - P_1 V_1$ -------------- (2)

W విలువను సమీకరణము (1) లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\Delta E = - (P_2 V_2 - P_1 V_1) = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\therefore E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1 \qquad (\because H = E + Pv)$$

$$\Delta H = 0$$

ఈ ప్రక్రియలో ఎంథాల్పీ మార్పు సున్న (0) అంటే ఎంథాల్పీ స్థిరంగా ఉన్న దని అర్థము. కాబట్టి, స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం లో, ఎంథాల్పీ స్థిరంగా ఉంటుంది. దీనిని ఐసో ఎంథాల్పిక్ అంటారు.

ఈ వ్యాకోచంలో, వాయువు ఉష్ణోగ్రతలో తగ్గుదల, తొలి ఉష్ణోగ్రత, పీడనాల పైన ఆధారపడి ఉంటుంది.

జౌల్ - థామ్సన్ గుణకము (μ) :

స్థిర ఎంథాల్పీ వద్ద, వాయువు వ్యాకోచం చెందినపుడు, ప్రతి ఎట్మాస్ఫియర్ పీడనమునకు, తగ్గిన ఉష్ణోగ్రతను, జౌల్ - థామ్సన్ గుణకము అంటారు.

$$\mu = \left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_H$$

i) μ విలువ ధనాత్మక మైతే, వాయువు వ్యాకోచంలో చల్ల బడుతుంది. అట్టి వాయువులను తేలికగా ద్రవీ భవించ బడతాయి.

ii) μ విలువ, ఋణాత్మక మైతే, వాయువు వ్యాకోచంలో వెచ్చబడుతుంది.

Eg : H_2 మరియు He

iii) μ విలువ సున్న (0) అయితే స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో వాయువు చల్ల బడుటగాని వేడెక్కుటగాని జరుగదు.

μ విలువ సున్న గా మారే ఉష్ణోగ్రతను విలోమ ఉష్ణోగ్రత (inversion temperature) అంటారు. ఈ ఉష్ణోగ్రతకు పైన, μ విలువ ఋణాత్మకంగానూ, క్రింద μ విలువ ధనాత్మకంగాను ఉంటుంది. జౌల్ - థామ్సన్, వాయువ్యాకోచంలో, ఎంథాల్పీ స్థిరంగా ఉండటం వలన, Pv పనిలోని పెరుగుదల కారణంగా అంతరిక శక్తి తగ్గి, ఉష్ణోగ్రత తగ్గుతుంది. $T_2 < T_1$.H_2 ,He వాయువుల విషయంలో, పీడనం తగ్గుదలతో Pv పని తగ్గి, అంతరిక శక్తి పెరుగుతుంది. కనుక $T_2 > T_1$.

3.5.8. సమోష్ణోగ్రత వద్ద ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో ఆదర్శ వాయువు చేసేపని (Work done in a reversible isothermal expansion of an ideal gas):

వాయు వ్యాకోచంలో వాయువు చేసేపని, బాహ్య పీడనం పై ఆధారపడి ఉంటుంది. భార రహితము, ఘర్షణ రహిత మైన పిస్టన్ గల స్థూపంలో, ఒక ఆదర్మ వాయువు తీసుకుని, ఉష్ణోగ్రత స్థిరముగా ఉండుటకు, స్థూపాన్ని ఉష్ణతాపకంలో ఉంచవలెను. గరిష్ఠమైన పనిని పొందడానికి, వాయు వ్యాకోచాన్ని మెల్లమెల్లగా జరుపవలసి ఉంటుంది. ఉత్క్రమణీయ వాయువ్యాకోచం నిర్దిష్టమైన, అనంత సూక్ష్మ మైన దశలలో జరుగుతుంది. బాహ్య పీడనం, వాయు పీడనానికి సమానమైనప్పుడు, పిస్టన్ స్థానంలో మార్పు ఉండదు. అంటే వాయు ఘన పరిమాణము, స్థిరంగా ఉంటుంది. బాహ్య పీడనాన్ని, అనంత సూక్ష్మ పరిమాణం dP లో తగ్గిస్తే, అంటే Pబాహ్య = P - dp అవుతుంది. ఈ పరిస్థితిలో పిస్టన్ పైకి dl దూరం జరుగుతుంది. వాయువు వ్యాకోచం చెంది, ఘన పరిమాణము dv విలువలో పెరుగుతుంది. ఘన పరిమాణము V నుండి V + dv కి పెరుగుతుంది. ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో ఏదశ అయినా, సమతాస్థితికి దగ్గరలో ఉంటుంది.

ఒక దశలో వాయువు జరిపిన పని పీడనం x ఘ.న పరిమాణములో మార్పు.

$$\delta W = (P-dP)\, dv$$

$$= Pdv - dP\, dv \text{ ------------ } (1)$$

dp, dv లు చాలా స్వల్పం కనుక dp, dv లబ్ధమును వదిలి వేయవచ్చు.

$$\delta W = Pdv \quad \text{------------ (2)}$$

ఇటు వంటి, అనేక దశలు జరిగి వాయువు ఘన పరిమాణం V_2 కి చేరుకుంటుంది. వాయువు V_1 నుండి V_2 కు వ్యాపించుటలో వాయువు చేసే, మొత్తం పని, సమీకరణము (2) ని సమాకలనము చేసి పొందవచ్చును.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} Pdv \quad \text{------------ (3)}$$

n మోల్‌ల ఆదర్శ వాయువుకు

$$Pv = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{------------ (4)}$$

P విలువను, సమీకరణము (3) లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv \quad \text{------------ (5)}$$

సమోష్ణోగ్రతా ప్రక్రియలో, T స్థిరంగా ఉంటుంది. అదే విధంగా n మరియు R విలువలు కూడా స్థిరం కనుక, సమీకరణము (5)ని, ఈ క్రింది విధంగా వ్రాయవచ్చు.

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{------------ (6)}$$

$$= nRT\ 2.303 \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{------------ (7)}$$

స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఆదర్శ వాయువుకు

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{------------ (8)}$$

$\frac{V_2}{V_1}$ విలువను, సమీకరణము (7)లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$W = nRT\ 2.303 \log \frac{P_1}{P_2} \text{ ------------ } (9)$$

సమోష్ణోగ్రత వద్ద, ఆదర్శ వాయువు ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో గ్రహించిన ఉష్ణరాశి (Heat absorbed during isothermal reversible expansion of an ideal gas) :

స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, వాయు అంతరిక శక్తి స్థిరంగా ఉంటుంది. కారణం, ఆదర్శ వాయువు అంతరిక శక్తి కేవలం ఉష్ణోగ్రత మీద ఆధార పడి ఉంటుంది. కనుక ΔE విలువ సున్న (0) గా ఉంటుంది. ఉష్ణగతిక ప్రథమనియమము ప్రకారం

$$\Delta E = Q - W$$

లేదా $Q = \Delta E + W$

కనుక $Q = W$.

అంటే స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర వాయువు జరిపే పని అది, గ్రహించిన ఉష్ణరాశికి సమానం.

$$Q = nRT\ 2.303 \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = nRT\ 2.303 \log \frac{P_1}{P_2}$$

సమోష్ణోగ్రత ప్రక్రియకు, ΔT మరియు ΔE లేదా ΔU విలువ సున్న (0) కనుక ΔH విలువ కూడా సున్న ($\Delta H=0$) అవుతుంది.

3.5.9. సమోష్ణోగ్రత దగ్గర ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో వాయువు సంకోచం లో చేసే పని (Work done in reversible isothermal compression of a gas) :

$$P_{బాహ్య} > P_{వాయువు}$$

పిస్టన్ క్రిందికి జరుగుట వలన, వాయువు సంకోచం చెందుతుంది. అంటే బాహ్య పీడనం, P_2 వాయుపీడనం P_1 కంటే అధికం కావడం వలన, వాయువు సంకోచనం చెందుతుంది. వాయు ఘన పరిమాణం V_2 నుంచి V_1 కు తగ్గుతుంది. వాయు సంకోచంలో జరిగిన పని

$$W = nRT\ 2.303 \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$= nRT\ 2.303 \log \frac{P_2}{P_1}$$

3.5.10. సమోష్ణోగ్రతా అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో, ఆదర్శ వాయువు, వ్యాకోచంలో చేసే పని (Work done in irresversible isothermal expansion of an ideal gas) :

అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో గరిష్ఠమైన పనిని పొందడానికి వీలు పడదు. వాయువు పైనున్న పీడనాన్ని, Pబాహ్య P_2 కి తగ్గించినపుడు, వాయు వ్యాకోచం,తుది పీడనం, P_2 కి వ్యతిరేకంగా జరుగుతుంది. వాయు ఘన పరిమాణం దాదాపు స్థిరంగా ఉండి, వాయువు జరిపిన పని చాలా తక్కువగా ఉంటుంది.

$$W = P_{బాహ్య} \int_{V_1}^{V_2} dv$$

$$= P_2 (V_2 - V_1)$$

$$= P_2\, dv$$

లెక్కలు :

ఉదాహరణలు:

1. 5 మోల్‌ల ద్రవ్య రాశిగల వాయువు 300k ఉష్ణోగ్రత దగ్గర 5 లీటర్ల ఘన పరిమాణం నుంచి 50 లీటర్ల ఘన పరిమాణం నుంచి 50 లీటర్ల ఘన పరిమాణం వరకు ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. అప్పుడు వాయువు జరిపిన పని ఎంత ?

సాధన : $W = 2.303\, nRT \log \frac{V_2}{V_1}$

$$= 2.303 \times 5 \times 0.0821 \times 300 \times \log \frac{50}{5}$$

$$= 2.303 \times 5 \times 0.0821 \times 300 \times 1$$

= 283.61 లీటర్. అట్మాస్ఫియర్‌లు.

2. 2 మోల్‌ల ద్రవ్యరాశి గల వాయువు 27°c ఉష్ణోగ్రత దగ్గర 2లీ. ఘన పరిమాణం నుంచి 20 లీ. ఘన పరిమాణం వరకు వ్యాకోచం చెందుతుంది. అప్పుడు వాయువు జరిపిన పని ఎంత ?

సాధన : n = 2 మోల్‌లు

T = 300°A

V_1 = 2 లీ

V_2 = 20 లీ

R = 2 కాలరీలు

$$W = 2.303\, nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$= 2.303 \times 2 \times 2 \times 300 \times \log \frac{20}{2}$

= 2763.6 కాలరీలు

3. 5 మోల్‌ల ద్రవ్యరాశి గల ఆదర్శ వాయువు 27°c ఉష్ణోగ్రత వద్ద 5 అట్మాస్ఫియర్‌ల పీడనం నుంచి 2 అట్మాస్ఫియర్‌ల పీడనం వరకు వ్యాకోచం చెందిన, వాయువు జరిపిన పని ఎంత ?

సాధన : n = 5 మోల్‌లు

R = 0.0821

P_1 = 5 అట్మా

P_2 = 2 అట్మా

T = 27° = 27 + 273 = 300°A

$W = 2.303\ nRT \log \frac{P_1}{P_2}$

$= 2.303 \times 5 \times 0.0821 \times 300 \log \frac{5}{2}$

= 112.88 లీ. అట్మా.

4. ఒక మోల్ ద్రవ్యరాశి గల ఆదర్శ వాయువు 25°c స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, 10 లీటర్ల ఘన పరిమాణం నుంచి 20 లీటర్ల ఘన పరిమాణం వరకు, ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. అప్పుడు వాయువు జరిపిన పని జౌల్‌లలో ఎంత ?

సాధన : n = 1

V_1 = 10 లీ

V_2 = 20 లీ

T = 25° = 25 + 273 = 298 K

R = 8.314 జౌల్‌లు

$W = 2.303\ nRT \log \frac{V_2}{V_1}$

$= 2.303 \times 1 \times 8.314 \times 298 \log \frac{20}{10}$

= 1718 జౌల్‌లు

5. 3 మోల్‌ల ద్రవ్యరాశి గల ఆదర్శవాయువు 27°c స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, 10 లీటర్ల ఘన పరిమాణం నుంచి 50 లీటర్ల ఘన పరిమాణం వరకు ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందిన వాయువు జరిపిన పని కాలరీలలో ఎంత ?

సాధన : $n = 3$

$V_1 = 10$ లీ

$V_2 = 50$ లీ

$T = 27° = 27 + 273 = 300\ K$

$R = 2$ కాలరీలు

$$W = 2.303\ nRT \log \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2.303 \times 3 \times 2 \times 300 \log \frac{50}{10}$$

$= 2897.6$ కాలరీలు

3.5.11. ఆదర్శ వాయువులలో స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలు - స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో ఆదర్శ వాయువు వ్యాకోచం (Adiabatic reversible expansion of an ideal gas) :

స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలో వ్యవస్థకు, దాని పరిసరాలకు మధ్య ఉష్ణవినిమయం జరగడానికి వీలుపడదు. వాయువు ఉన్న పాత్ర గోడలు, ఉష్ణబంధక ద్రవ్యంతో నిర్మితమ యినప్పుడు, వాయువు నుంచి ఉష్ణరాశి బహిర్గతం కావడం గాని, పరిసరాల నుంచి గ్రహించడం గాని జరుగదు. అప్పుడు Q విలువ సున్న అవుతుంది.

$$\delta Q = O$$

ప్రథమనియమంలో Q విలువని ప్రతిక్షేపిస్తే

$$dE = \delta Q - \delta W$$

$$dE = - \delta W \quad \text{----------- (1)}$$

అతిస్వల్పమైన వ్యాకోచంలో వాయువు జరిపిన పని, $W = P\ dv$

dv వాయు ఘన పరిమాణంలో స్వల్పమైన పెరుగుదల

$$\delta W = P\ dv \quad \text{----------- (2)}$$

$$d\ E = - Pdv \quad \text{----------- (3)}$$

స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద ఆదర్శ వాయువు యొక్క మోలార్ ఉష్ణధారణత్వము, Cv

$$Cv = \frac{dE}{dT}$$

$$dE = Cv\, dT \qquad \text{-----------} \; (4)$$

(3) మరియు (4) సమీకరణాల నుండి

$$Cv\, dT = -Pdv \qquad \text{-----------} \; (5)$$

వ్యవస్థ ఉష్ణ బంధకం కావించ బడటం వలన, స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం జరగడానికి వ్యవస్థ నుండి శక్తి వినియోగించబడాలి. అంటే వాయువు జరిపిన పనిలో దాని అంతరిక శక్తి తగ్గుతుంది. అంతరిక శక్తి తగ్గితే వాయు ఉష్ణోగ్రత కూడా తగ్గవలె. కాబట్టి, స్థిరోష్ణక " ŒÉËKÇ..Õ" ŒÉÇ L‘ ëÇ®Ç Ç®¼Çk. JO>ë" ŒÉÇ=ôKÇÁ_È Çk. ‹ q¶H÷} O(1) x „ Hj eÀëdE మరియు δW లు వ్యతిరేక గుర్తుని సూచించును.

δW ఋణాత్మక విలువ ఉన్నపుడు, వ్యవస్థపై పని జరుగుతుంది. dE ధనాత్మకం. అంటే వ్యవస్థ అంతరిక శక్తి పెరుగుతుంది. దానితో పాటు ఉష్ణోగ్రత పెరుగుతుంది. అదే విధంగా δW ధనాత్మకం అయితే వాయువు పని జరుపుతుంది. dE ఋణాత్మకం అవుతుంది. అంతరిక శక్తి తగ్గుదలతో పాటు ఉష్ణోగ్రత కూడా తగ్గుతుంది.

ఉష్ణోగ్రత, ఘన పరిమాణం మధ్య సంబంధము (Relation between temperature and volume) :

ఒక మోల్ ఆదర్శవాయువును పీడనం, P మరియు ఘన పరిమాణం V వద్ద తీసుకుందాం. ఆదర్శవాయు సమీకరణం ప్రకారం.

$$Pv = RT$$

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

P విలువను సమీకరణం (5) లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$Cv\, dT = -\frac{RT}{V}dv$$

$$Cv \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{V} \qquad \text{-----------} \; (6)$$

T_1 దగ్గర వాయు ఘన పరిమాణం V_1 అయి, T_2 దగ్గర V_2 అయితే, ఈ అవధుల మధ్య సమాకలనం చేయవచ్చు. Cv విలువ స్థిరాంకము.

$$Cv \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$Cv \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_v \ln\frac{T_2}{T_1} = R \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$C_v \ln\frac{T_2}{T_1} = (C_p - C_v) \ln\frac{V_1}{V_2} \quad \text{-----------} (7)$$

($\because$ $C_p - C_v = R$)

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = (r - 1) \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r-1}$$

పై సమీకరణంలోని అంశాలకు ప్రతి సంవర్గమానాలు (antilogarithms) తీసుకుంటే

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r-1} \quad \text{-----------} (8)$$

$$T_1V_1^{r-1} = T_2V_2^{r-1}$$

$T\,V^{r-1}$ = స్థిరాంకము ----------- (9)

పీడనం, ఘన పరిమాణంల మధ్య సంబంధము (Relation between pressure and volume) :

ఆదర్శ వాయు సమీకరణం ప్రకారం

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2V_2}{P_1V_1} \quad \text{-----------} (10)$$

సమీకరణాలు (8) మరియు (10) లను సమానంగా భావిస్తే

$$\frac{P_2V_2}{P_1V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r-1}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r}$$

$$P_1 V_1^r = P_2 V_2^r$$

$PV^r =$ స్థిరాంకము ----------- (11)

స్థిరోష్ణక, ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో ఆదర్శ వాయువు జరిపిన పని **(Work done in an adiabatic reversible expansion of ideal gas) :**

$$\delta W = Pdv$$

$$Pdv = - CvdT \qquad \text{---------- (12)}$$

T_1 దగ్గర వాయు ఘన పరిమాణం V_1 అయి, T_2 దగ్గర V_2 అయితే, ఈ అవధుల మధ్య సమాకరణం (12) ని సమాకలనం చేస్తే

$$W = \int_{V_1}^{V_2} Pdv = -\int_{T_1}^{T_2} CvdT \qquad \text{---------- (13)}$$

Cv స్థిరాంకం. పై సమీకరణాన్ని క్రింది విధంగా వ్రాయవచ్చు.

లేదా $W = -Cv\int_{T_1}^{T_2} dT$

లేదా $Pdv = - Cv (T_2 - T_1)$ ---------- (14)

$T_2 > T_1$ అయితే W విలువ ఋణాత్మకం. కనుక వాయువు సంకోచం చెందుతుంది.

అదే విధంగా, వాయువు పని జరిపితే W విలువ ధనాత్మకం. వాయు ఉష్ణోగ్రత తగ్గుతుంది. $T_2 < T_1$ కనుక వాయువు చల్ల బడుతుంది.

3.5.12. లెక్కలు :

ఉదాహరణలు:

1. హీలియం వాయువు 0°c స్థిరోష్ణక సంకోచంలో దాని ఘన పరిమాణం సగానికి తగ్గిన, ఉష్ణోగ్రతలోని పెరుగుదలను లెక్కించుము.

సాధన: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r-1}$

$\frac{V_2}{V_1} = 2$

$r = 1.66$

$T_1 = 0°c = 273\ k$

$T_2 = ?$

$\frac{T_2}{273} = 2^{0.66}$

$T_2 = 273 \times 2^{0.66}$

$= 433.7k$

ఉష్ణోగ్రతలోని పెరుగుదల = 160.7°c

2. ఒక మోల్ హీలియం వాయువు 27°c ఉష్ణోగ్రత, ఒక అట్మాస్ఫియర్ పీడనం వద్ద, దాని ఘన పరిమాణం 100 రెట్లు పెరిగే వరకు ఉత్క్రమణీయ స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం చెందుతుంది. తుది పీడనం, ఉష్ణోగ్రతలను కనుగొనుము.

సాధన :

$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^r$

$= 1 \times \left(\frac{1}{100}\right)^{1.67}$

$P_2 = 4.57 \times 10^{-4}$ అట్మా

$T_2 V_2^{r-1} = T_1 V_1^{r-1}$

$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r-1}$

$= 300 \times \left(\frac{1}{100}\right)^{1.67-1}$

$T_2 = 13.7k = -259.3°c$

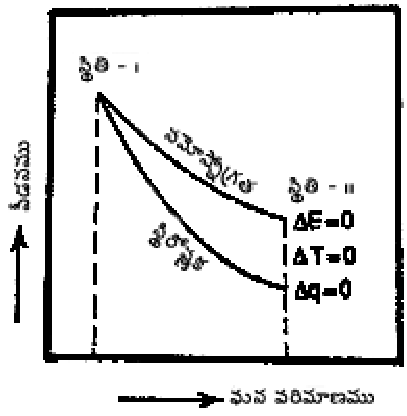
3.5.13. ఆదర్శ వాయువు సమోష్ణోగ్రత మరియు స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో భేదము (Comparison between isothermal and adiabatic expansion of an ideal gas) :

సమోష్ణోగ్రత ప్రక్రియలో ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉంటుంది. స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలో ఉష్ణోగ్రత మార్పు చెందుతుంది. సమోష్ణోగ్రత ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో పీడనం, ఘన పరిమాణం ల యొక్క లబ్ధం స్థిరంగా ఉంటుంది.

$$Pv = \text{స్థిరాంకము}$$

స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో

$$Pv^{r} = \text{స్థిరాంకము}$$



సమోష్ణోగ్రత మరియు స్థిరోష్ణక వ్యాకోచాన్ని సూచించే వక్రాలు

$\frac{Cp}{Cv} = r$ నిష్పత్తి, ఒకటి కంటె ఎక్కువ. కనుక పీడనంలోని తగ్గుదలకు, ఘన పరిమాణంలోని పెరుగుదల, సమోష్ణోగ్రత వ్యాకోచంలో కంటె స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో తక్కువ. కాబట్టి స్థిరోష్ణక Pv వక్రానికి, సమోష్ణోగ్రత Pv వక్రము కన్న వాలు ఎక్కువ. దీనిని, వేరొక విధంగా కూడా వివరించవచ్చు. అంతరిక శక్తిని ఉపయోగించి, స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం జరగడం వలన ఉష్ణోగ్రత, తగ్గి వాయువు చల్ల బడుతుంది. చల్ల బడుటవలన, ఘన పరిమాణం తగ్గిపోవును. కనుక స్థిరోష్ణక వ్యాకోచంలో కన్న సమోష్ణోగ్రత వ్యాకోచంలో, ఆదర్శ వాయువు జరిపే పని ఎక్కువ.

3.5.14. చర్య ఉష్ణతపై ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం (variation of heat of reaction with temperature) - కిర్ కాఫ్ సమీకరణము :

చర్య ఉష్ణత ఉష్ణోగ్రతతో పాటు మారుతుంది. భౌతిక, రసాయనిక ప్రక్రియలన్నింటిలోనూ ఎంథాల్పీ లేదా చర్య ఉష్ణత (విడుదలైన లేదా గ్రహించిన ఉష్ణరాశి), ఉష్ణోగ్రతతో పాటు మారుతుంది. క్రియాజనకాల, క్రియాజన్యాల ఉష్ణధారణత్వాలు వేరుగా ఉండటమే దీనికి కారణం అవుతుంది. ఒక ఉష్ణోగ్రత దగ్గర తెలుసుకున్న చర్య ఉష్ణతను, వేరొక ఉష్ణోగ్రతతో ఎట్లా మారుతుందో తెలుసుకోవాలి. ఈ సంబధాన్ని కిర్‌కాఫ్ అనే శాస్త్రజ్ఞుడు ఒక సమీకరణం రూపంలో వ్యక్తం చేసెను. దీనిని కిర్‌కాఫ్ సమీకరణం అంటారు.

చర్యోష్ణం పై ఉష్ణోగ్రత ప్రభావం వేరుగా ఉండును. చర్య యొక్క పరిస్థితులపై ఆధారపడుతుంది. అవి (1) స్థిరఘనపరిమాణం వద్ద (2) స్థిర పీడనం వద్ద.

1) స్థిర పీడనం వద్ద :

$A \rightarrow B$ అనే రసాయన చర్యను తీసుకుందాం. A క్రియాజనకాలను, B క్రియాజన్యాలను సూచించును. నిర్దిష్ట ఉష్ణోగ్రత దగ్గర, చర్యోష్ణము, ΔH అనుకుందాం. H_A , H_B లు వరుసగా క్రియాజనకాల, క్రియాజన్యాల ఎంథాల్పీ విలువలు అయితే చర్య ఎంథాల్పీలోని మార్పు లేదా చర్యోష్ణత.

$$\Delta H = H_B - H_A$$

పై సమీకరణాన్ని, స్థిరపీడనం దగ్గర ఉష్ణోగ్రత పరంగా అవకలనం (differentiating) చేస్తే

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = \left(\frac{\delta H_B}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta H_A}{\delta T}\right)_P \quad \text{----------- (1)}$$

స్థిర పీడనం వద్ద ఉష్ణధారణత్వము, Cp

$$Cp = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P \quad \text{----------- (2)}$$

సమీకరణాలు (1), (2)ల నుండి

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT}\right)_P = (Cp)_B - (Cp)_A$$

$$(Cp)_B - (Cp)_A = \Delta Cp$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta Cp$$

$$d(\Delta H) = \Delta Cp.\, dT \quad \text{----------- (3)}$$

సమీకరణము (3)ని, అవధుల మధ్య సమాకలనం చేస్తే

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp.dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta Cp\,(T_2 - T_1) \quad \text{----------- (4)}$$

లేదా $\frac{\Delta H_2 - H_1}{(T_2 - T_1)} = \Delta Cp$ ----------- (5)

ప్రతి డిగ్రీ ఉష్ణోగ్రతలోని మార్పునకు స్థిరపీడనం వద్ద, చర్యోష్ణం లోని మార్పు, ఉష్ణధారణత్వంలోని మార్పునకు, సమానము.

2) స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద :

స్థిర ఘనపరిమాణం వద్ద, చర్యోష్ణం, ΔE

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

E_1 , E_2 లు క్రియాజనకాల, క్రియా జన్యాల అంతరిక శక్తి విలువలు. పై సమీకరణాన్ని, ఉష్ణోగ్రత పరంగా అవకలనం చేస్తే

$$\left(\frac{d(\Delta E)}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dE_1}{dT}\right)_V$$

కాని $\left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \Delta Cv$

$$\frac{d(\Delta E)}{dT} = (Cv)_B - (Cv)_A = \Delta Cv$$

$(Cv)_B$, $(Cv)_A$ లు వరుసగా, స్థిరఘన పరిమాణం దగ్గర క్రియాజన్యాల, క్రియాజనకాల ఉష్ణధారణత్వాలు.

ప్రతి డిగ్రీ ఉష్ణోగ్రతలోని మార్పునకు, స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద, చర్యోష్ణంలోని మార్పు, క్రియాజన్యాల, క్రియాజనకాల ఉష్ణధారణత్వంలోని మార్పునకు సమానము. కిర్‌కాఫ్ సమీకరణమును ఉపయోగించి ఒక ఉష్ణోగ్రత దగ్గర తెలుసుకున్న చర్యోష్ణంను, వేరొక ఉష్ణోగ్రతకు మార్చవచ్చును.

3.5.15. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. ఉష్ణగతిశాస్త్ర ప్రథమనియమమును నిర్వచించి, గణితాత్మక వివరణను వ్రాయుము.
2. వ్యవస్థ యొక్క అంతరిక శక్తిని నిర్వచించి, దానిని, స్థితి ప్రమేయంగా నిరూపించండి.
3. అంతరిక శక్తి, ఎంథాల్పి పదాలను నిర్వచించి, వాటి మధ్య గల సంబంధాన్ని వ్రాయండి.
4. స్థిర ఘ.ప. వద్ద మోలార్ ఉష్ణధారణత్వము, స్థిరపీడనం వద్ద మోలార్ ఉష్ణధారణత్వము అను పదాలను నిర్వచించండి. $Cp - Cv = R$ అని వివరించండి.
5. సమోష్ణోగ్రతా ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో ఒక ఆదర్శవాయువు చేసే గరిష్ఠమైన పనికి, సమీకరణం వ్రాయుము.

6. ఉష్ణగతి శాస్త్రంలో ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియ అనగానేమి ? ఆదర్శ వాయువు సమోష్ణోగ్రతా ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో చేసే పని, స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచంలో చేసే పని కంటె, ఎక్కువ. వివరించుము.

7. జౌల్ - థామ్సన్ ఫలితమును వివరింపుము.

8. స్థిర ఘ.ప. వద్ద, స్థిరపీడనం వద్ద, చర్యోష్ణతలో గల సంబంధాన్ని వివరించండి.

9. చర్యోష్ణతను నిర్వచించండి. చర్యోష్ణత, ఉష్ణోగ్రతతో పాటు ఎలా మారుతుంది ? కిర్‌కాఫ్ సమీకరణమును ఉత్పాదింపుము.

10. ఒక మోల్ ద్రవ్యరాశి గల ఆదర్శవాయువు 300K స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర 10 అట్మాస్ఫియర్‌ల నుంచి 1 అట్మాస్ఫియర్ వరకు వ్యాకోచం చెందుతుంది. అప్పుడు వాయువు జరిపిన పని ఎంత ?

(5.74 కి.జౌలులు)

11. 10, మోల్‌ల ద్రవ్యరాశిగల ఆదర్శ వాయువు 0^0c స్థిర ఉష్ణోగ్రత, దగ్గర ఒక (1) అట్మా నుంచి 0.1 అట్మా వరకు ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. అప్పుడు వాయువు జరిపిన పని ఎంత ?

(12492.6 కాలరీలు)

12. 2 మోల్‌ల ఆదర్శ వాయువు 20^0c స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర 2 లీటర్ల నుంచి 10 లీటర్ల వరకు వ్యాకోచం చెందుతుంది. అప్పుడు వాయువు జరిపిన పనిని కిలో జౌల్‌లలో కనుగొనుము.

(7.84 కి.జౌ)

13. 2 అట్మా స్థిరపీడనం వద్ద, ఒక వాయువు 5 లీటర్ల నుంచి 20 లీటర్ల వరకు వ్యాకోచం చెందుతుంది. వాయువు జరిపిన పని ఎంత?

(30 లీ.అట్మా)

14. 2 మోల్‌ల ద్రవ్య రాశి గల ఆదర్శవాయువు 25^0c స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద, 2 లీటర్ల నుంచి 10 లీటర్ల వరకు, ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. వాయువు జరిపిన పనిని కాలరీలలో లెక్కించండి.

(1906.4 కాలరీలు)

15. 27^0c ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఒకానొక ప్రమాణం గల గాలి (r = 1.4) , 3వ వంతు ఘన పరిమాణమునకు, స్థిరోష్ణకంగా సంకోచం చెందినది. సంకోచంలో జరిగే ఉష్ణోగ్రతలోని మార్పుని లెక్కించండి.

(192.5^0c)

16. 40 గ్రాముల ఆర్గాన్ వాయువు, 27^0c ఉష్ణోగ్రత దగ్గర 4 అట్మా. పీడనం నుంచి 1 అట్మా. పీడనం వరకు, ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. వాయువు జరిపిన పనిని, కాలరీలలో లెక్కించండి.

వి.మంగతాయారు
రిటైర్డ్, రసాయనశాఖాధిపతి,
జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,
తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.

పాఠము - 6

ఉష్ణగతిక శాస్త్ర ద్వితీయ నియమము

(SECOND LAW OF THERMODYNAMICS)

3.6.1.

ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమ పరిమితులు, స్వచ్ఛంద అనుత్క్రమణీయ చర్యలు, ఉష్ణగతి శాస్త్ర ద్వితీయనియమము, ఉష్ణాన్ని పనిలోనికి మార్చడం, కార్నోచక్రము, కార్నో సిద్ధాంతాంశము, కార్యదక్షత, ఎంట్రోపి, కార్నోచక్రము నుండి ఎంట్రోపిని ఉత్పాదించుట, V,T లు చరాంశాలు అయినప్పుడు ఎంట్రోపి మార్పు, P,T లు చరాంశాలు అయినప్పుడు ఎంట్రోపిలోని మార్పు, భౌతిక ప్రక్రియలలో ఎంట్రోపిమార్పు, గిబ్స్ - హెల్మ్‌హోల్ట్జ్ సమీకరణము, గిబ్స్ - హెల్మ్‌హోల్ట్జ్ ప్రమేయాలు, పనిప్రమేయము (A), స్వేచ్ఛాశక్తి ప్రమేయము (G) , P, V,Tచరాంశాలతో స్వేచ్ఛాశక్తి (G) మార్పు.

(Need for the law, different statements of the law, carnot cycle and its efficiency, carnot theorem, thermodynamic scale of temperature, concept of entropy, entropy as a function of V and T, entropy as a function of P and T, entropy change in physical processes. Gibbs-Helmholtz functions. Gibb's function (G) and Helmholtz function (A) as thermodynamic quantities, A and G as criteria for thermodynamic equilibrium and spontaneity, their advantage over entropy change, variation of G with P, V,T).

3.6.2. ఉష్ణగతిశాస్త్ర ప్రథమనియమ పరిమితులు, ద్వితీయనియమ ఆవశ్యకత (Limitations of first law of thermodynamics - Need for the second law) :

ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమం ప్రకారం శక్తి ఒక రూపం నుండి వేరొక రూపంలోనికి మారినప్పటికి, వ్యవస్థ మొత్తం శక్తి స్థిరంగా ఉంటుందని తెలుపు చున్నది. ఒక ప్రక్రియలో కొంత శక్తి, ఖర్చు అయితే, అదే పరిమాణం గల శక్తి వేరొక రూపంలో ఉత్పన్నం కావలెను. కాని ప్రక్రియ స్వచ్ఛందగా జరగడానికి వీలుందా అనే విషయాన్ని కానీ దాని దిశ (direction)ను గాని, ఒక వేళ ప్రక్రియ జరిగినట్లయితే, శక్తి ఎంత మేరకు (extent) వేరొక రూపం లోనికి మారుచున్నది, అనే విషయాలను తెలుప లేదు. ఉదాహరణకు, అంతటా ఒకే ఉష్ణోగ్రత గల ఇనుపకడ్డీ, దానంతట అదే ఒక ప్రక్క వేడిగాను, రెండవ ప్రక్క చల్లగాను మారడానికి అవకాశముందో లేదో ప్రథమనియమం వలన తెలియదు. ఒక వేళ ప్రక్రియ జరిగితే, ఇనుపకడ్డీ ఒక ప్రక్కన కోల్పోయిన ఉష్ణరాశి, రెండవ ప్రక్కన, పొందిన ఉష్ణరాశికి సమానమని, ప్రథమనియమం తెలుపుతుంది. పూర్తిగా శక్తిని, పనిలోకి మార్చడానికి దీలుందా అనే విషయాన్ని కూడా ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమ నియమం తెలియ పరచదు. ఈ విషయాలను, పూర్తిగా తెలుసు కోవడానికి, ద్వితీయనియమం అవసరమయినది.

3.6.3. స్వచ్ఛందలేదా ప్రకృతి సిద్ధమైన లేదా అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలు (Spontaneous or Natural or Irreversible process) :

ఎటువంటి సహాయం లేకుండా స్వచ్ఛందంగా జరిగే ప్రక్రియను స్వచ్ఛంద ప్రక్రియ అంటారు. ప్రకృతిలో జరిగే చర్యలన్నీ స్వచ్ఛంద (spontaneous) చర్యలే. ఈ చర్యలన్నీ సమతాస్థితిని చేరుకోవడానికి ప్రయత్నిస్తాయి. ప్రక్రియ వేగాన్ని వివరించదు.

స్వచ్ఛంద ప్రక్రియలు :

1) నీరు ఎప్పుడూ ఎత్తునుండి పల్లానికే ప్రవహిస్తుంది. పల్లంలో ఉన్ననీరు, ఎటువంటి సహాయం లేకుండా, దానంతట అదే ఎత్తు ప్రదేశానికి ప్రవహించదు.

2) ఉష్ణశక్తి అధిక ఉష్ణోగ్రతగల ప్రదేశం నుండి అల్ప ఉష్ణోగ్రతగల ప్రదేశానికి స్వచ్ఛందంగా ప్రవహిస్తుంది. వ్యతిరేక దిశలో, ఉష్ణశక్తి ప్రవహించాలంటే, వేరే శక్తిని వ్యవస్థకు అందించాలి.

3) రెండు ద్రావణాలను కలిపితే, సమతాస్థితిని చేరు వరకు, ద్రావితము (solute) హెచ్చు గాఢత గల ద్రావణం నుండి తక్కువ గాఢత గల ద్రావణంలోకి వ్యాపించును.

4) వాయువు హెచ్చు పీడనం ఉన్న ప్రాంతము నుండి తక్కువ పీడనం ఉన్న ప్రాంతము లోనికి వ్యాపించును.

5) ఉష్ణం ఎప్పుడూ, ఇనుప కడ్డీ యొక్క వేడిగా నున్న కొన నుండి చల్లగానున్న కొన వైపు, సమతాస్థితి చేరు వరకు ప్రవహిస్తుంది. వ్యతిరేక దిశలో జరగడానికి వీలుపడదు.

6) జింక్, ఆమ్లము తో స్వచ్ఛందంగా చర్య జరిపి హైడ్రొజన్, జింక్ లవణాన్ని ఏర్పరచును. వ్యతిరేక దిశలో చర్యజరగదు.

7) విద్యుత్, అధిక పొటన్షియల్ గల స్థానం నుండి అల్పపొటన్షియల్ గల స్థానం దగ్గరకు ప్రవహిస్తుంది.

8) వాతావరణ తేమ సమక్షంలో ఐరన్ స్వచ్ఛందంగా త్రుప్పుపడుతుంది.

3.6.4. ఉష్ణగతి శాస్త్ర ద్వితీయ నియమము (second law of thermodynamics) :

1) ప్రకృతి సిద్ధమైన చర్యలన్నీ అనుత్క్రమణీయ చర్యలు.

2) ఉష్ణశక్తి పూర్తిగా పనిలోకి పరివర్తనం చెందితే, ఆపని జరిగే వ్యవస్థలో శాశ్వతమైన మార్పు వచ్చి తీరుతుంది.

3) ఏదో ఒక బాహ్య వ్యవస్థ వలన యంత్రము పై పని జరుగకుండా, చల్లని వస్తువు నుండి వేడి వస్తువుకు ఉష్ణం ప్రసరించదు.

4) క్లాసియస్ ప్రకారం బాహ్య వ్యవస్థవలన యంత్రము పై పని జరుగకుండా, చక్రీయ విధానంలో వ్యవస్థలో అల్ప ఉష్ణోగ్రత ప్రదేశం నుండి అధిక ఉష్ణోగ్రత ప్రదేశంనకు ఉష్ణప్రసారం జరుగదు.

5) కెల్విన్ ప్రకారం, అధిక ఉష్ణోగ్రత గల ఉష్ణాశయం నుండి ఉష్ణంను గ్రహించి, దానిలో కొంత భాగాన్ని అల్ప ఉష్ణోగ్రత గల ఉష్ణాశయంనకు ప్రవహించ కుండా, చక్రీయ విధానంలో పూర్తిగా పనిలోకి మార్చడం అసంభవం. ఏ ఉష్ణయంత్రము 100% కార్య దక్షతను ప్రదర్శించదన్న మాట.

6) స్వచ్ఛంద ప్రక్రియలన్ని ఎంట్రోపి విలువ పెరిగే దిశలో జరుగుతాయి.

7) విశ్వం యొక్క ఎంట్రోపి ఒక గరిష్ఠమైన విలువ వైపునకు మారుతున్నది. (The entropy of the universe is continously increasing and tends towards a maximum).

3.6.5. కార్నో చక్రం (Carnot cycle) :

ఒక నిర్ణీతమైన ఉష్ణరాశి నుండి, చక్రీయ విధానంలో W, పనిని పొందగలిగితే, $\frac{W}{Q}$ ఉష్ణయంత్రం యొక్క కార్య దక్షత అవుతుంది.

$$\eta = \frac{W}{Q}$$

ఉష్ణాన్ని గ్రహించి, దానినుండి పనిని అందించే యంత్రాన్ని, ఉష్ణయంత్రం అంటారు. గ్రహించిన ఉష్ణరాశిలో కొంత భాగమే పనిలోకి పరివర్తితమవుతుంది. అధిక ఉష్ణోగ్రత దగ్గర ఉష్ణరాశిని గ్రహించి, కొంత పని జరిపిన తర్వాత, పనిలోకి మార్చడానికి వీలుకాని ఉష్ణరాశిని, తక్కువ ఉష్ణోగ్రత దగ్గర వదిలి వేస్తుంది. ఈ విధంగా, ఉష్ణయంత్రం, రెండు ఉష్ణోగ్రతల మధ్య పనిచేస్తుంది. ఆవిరియంత్రం, ఉష్ణయంత్రానికి ఉదాహరణ.

ఉష్ణయంత్రము, చక్రీయ విధానంలో పనిచేయవలెను. ఒక నిర్దిష్ట ఉష్ణరాశి నుంచి గరిష్ఠమైన పనిని పొందవలెనంటే, చక్రీయ విధానంలోని దశలన్నికూడా ఉత్క్రమణీయంగా జరగవలెను.

వ్యవస్థ, అంతరిక శక్తి, దాని స్థితిపై ఆధారపడుతుంది కాబట్టి చక్రీయ విధానంలో అంతరిక శక్తిలోని మార్పు సున్న (0) అవుతుంది. ఏ ఉష్ణయంత్రం, గ్రహించిన ఉష్ణరాశి నంతటినీ పనిలోకి మార్చలేదు.

1824వ సం॥లో సాది కార్నో (Sadi carnot) అనేశాస్త్రవేత్త, ఒక చక్రీయ విధానాన్ని కనుగొన్నాడు. దీనిలో పనిచేసే ఉష్ణయంత్రం, గరిష్ఠ కార్యదక్షతని ప్రదర్శిస్తుంది. అంటే గ్రహించిన ఉష్ణరాశి నుండి గరిష్ఠమైన పనిని పొందవచ్చునన్నమాట.

కార్నో యంత్రంలో గల స్థూపంలో ఒక మోల్ ద్రవ్యరాశి గల ఆదర్శవాయువును, పని చేసే పదార్థంగా వాడతారు. స్థూపానికి, భార రహితమైన, ఘర్షణ లేని పిస్టన్ అమర్చబడి ఉంటుంది. చక్రంలో వాయువు ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచ, సంకోచాలను జరుపుతుంది. స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలను జరపడానికి, స్థూపం ఇమడడానికి వీలైన ఉష్ణబంధిక కంచుకం (heat insulating jacket) ఉండవలెను. రెండు పెద్ద ఉష్ణాశయాలు ఉంటాయి. ఒకటి హెచ్చు ఉష్ణోగ్రత, T°_2 వద్ద (source), రెండోది దాని కన్న తక్కువ ఉష్ణోగ్రత,T°_1 (sink) వద్ద ఉంటాయి. ఇవి సమోష్ణోగ్రతా చర్యలు జరపడానికి ఉపయోగపడతాయి. కార్నో చక్రంలో నాలుగు దశలున్నాయి.

అవి -

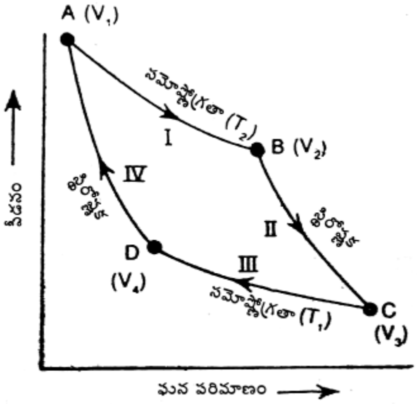
1) సమోష్ణోగ్రతా ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచం (Isothermal reversible expansion)

2) స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ వ్యాకోచం (Adiabatic reversible expansion)

3) సమోష్ణోగ్రతా ఉత్క్రమణీయ సంకోచం(Isothermal reversible compression)

4) స్థిరోష్ణక ఉత్క్రమణీయ సంకోచం (Adiabatic reversible compression)

పీడన, ఘన పరిమాణ మార్పులను క్రింది పటంలో చూడవచ్చు.



కార్నో చక్రం

దశ : 1 :

వాయువున్న స్థూపాన్ని $T°_2$ స్థిరోష్ణోగ్రత గల ఉష్ణాశయం (source) లో ఉంచుతారు. ఈ స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర వాయువును ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచింపచేస్తారు. (Q_2) కాలరీల ఉష్ణరాశిని గ్రహించుతుంది. వాయు ఘన పరిమాణంV_1 నుంచి V_2 కి పెరుగును. అప్పుడు వాయువు జరిపినపని సమోష్ణోగ్రతా వక్రం, AB వ్యక్తం చేస్తుంది.

ఇది, సమోష్ణోగ్రతా వ్యాకోచం కనుక $\Delta E = 0$ ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమ నియమం ($\Delta E = Q - W$) ప్రకారం, గ్రహించిన ఉష్ణరాశి (Q_2) వాయువు జరిపిన పని (W_1) కి సమానం.

$$Q_2 = W_1$$

$$W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{------------- (1)}$$

దశ : 2 - స్థిరోష్ణక వ్యాకోచం :

స్థూపాన్ని, స్థిరోష్ణాశయం నుండి తీసి ఉష్ణబంధక కంచుకంలో ఉంచుతారు. వాయువు V_2 ఘన పరిమాణం నుంచి V_3 ఘన పరిమాణానికి, స్థిరోష్ణకంగా ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. వాయువ్యాకోచం స్థిరోష్ణకంగా జరగడం వలన ఉష్ణోగ్రత $T°_2$ నుంచి $T°_1$ కు తగ్గుతుంది.

ఈ మార్పుని స్థిరోష్ణక వక్రం, BC వ్యక్తం చేస్తుంది.

వాయువు జరిపిన పని = W_2

ఈ దశలో గ్రహించిన ఉష్ణరాశి, $Q = 0$

ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమం ప్రకారం

$$\Delta E = Q - W$$

$$\Delta E = -W_2$$

$$\Delta E = Cv\,(T_2 - T_1)$$

$$\therefore\ W_2 = Cv\,(T_2 - T_1) \qquad \text{------------- (2)}$$

Cv , ఆదర్శవాయువు ఉష్ణ ధారణత్వము.

దశ : 3 - సమోష్ణోగ్రతా సంకోచం :

ఇప్పుడు స్థూపాన్ని, స్థిరోష్ణోగ్రత $T°_1$ గల ఉష్ణాశయం (సింక్)లో ఉంచుతారు. $T°_1$, స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర, వాయువు సంకోచం చెంది, వాయుఘన పరిమాణం V_3 నుంచి V_4 కు తగ్గుతుంది. ఈ మార్పుని CD వక్రం, వ్యక్తం చేస్తుంది. వాయువు పైన పని జరగడం వలన, విడుదలైన ఉష్ణం, సింక్‌కి ప్రసరిస్తుంది. వాయువు పైన పని జరగడం వలన, విడుదలైన ఉష్ణం, సింక్ కి ప్రసరిస్తుంది. (సమోష్ణోగ్రత సంకోచం కనుక $\Delta E = 0$. అవుతుంది. ఉష్ణోగ్రత, $T°_1$ దగ్గర విడుదలైన ఉష్ణం, (Q_1) (సింక్)

వాయువు పైన జరిపిన పని= W_3

V_4 విలువ V_3 కన్న తక్కువ, కనుక

W_3 విలువ ఋణాత్మకం అవుతుంది.

$$- Q_1 = - W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \text{------------- (3)}$$

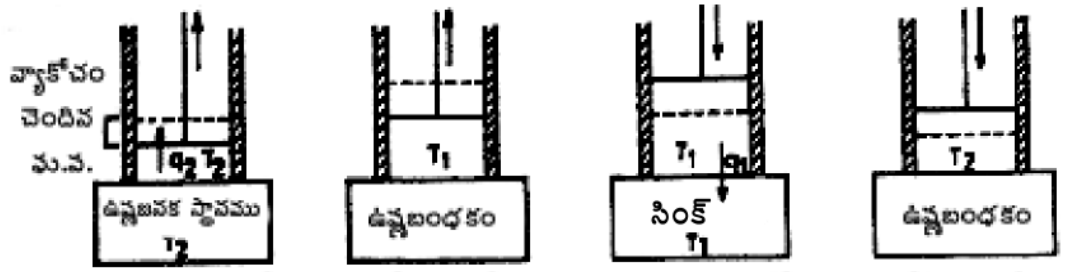
దశ : 4 - స్థిరోష్ణక సంకోచం :

స్థూపాన్ని, తిరిగి ఉష్ణబంధక కంచుకంలో ఉంచుతారు. స్థిరోష్ణక స్థితిలో, మొదటి స్థితి ($T°_1 V_1$) ఏర్పడే వరకు వాయువును ఉత్క్రమణీయంగా సంకోచం చెందిస్తారు. ఈ మార్పుని DA వక్రం వ్యక్త పరుస్తుంది.

వాయువు పైన జరిపినపని = $-W_4$.

$$\Delta E = Q - (-W_4)$$
$$= Q + W_4$$
$$Q = O$$

$$\Delta E = W_4 = Cv (T_2 - T_1)$$
$$- W_4 = -Cv (T_2 - T_1) \quad \text{------------- (4)}$$



సమోష్ణోగ్రతా వ్యాకోచం స్థిరోష్ణకవ్యాకోచం సమోష్ణోగ్రతా సంకోచం స్థిరోష్ణక సంకోచం

కార్నో చక్రం

ఈ విధంగా చక్రం పూర్తి అగును. చక్రంలో జరిగిన మొత్తం పని - W

$$W = W_1 + W_2 + (-W_3) + (- W_4)$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + Cv (T_2 - T_1) + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} – Cv (T_2 - T_1)$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \text{------------- (5)}$$

చక్రంలో గ్రహించిన మొత్తం ఉష్ణరాశి

$$Q = Q_2 + O + (-Q_1) + O$$

$$= O_2 + (-Q_1)$$

$$= Q_2 - Q_1 \quad \text{------------- (6)}$$

Q_2 మరియు $-Q_1$ విలువలు, 1,3 దశలలో వాయువు గ్రహించిన ఉష్ణరాశి.

$$Q = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - (-RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3})$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \text{------------- (7)}$$

మొత్తం పని = గ్రహించిన మొత్తం ఉష్ణరాశి.

స్థిరోష్ణక మార్పునకు TV^{r-1} = స్థిరాంకము.

రెండు స్థిరోష్ణక ప్రక్రియలకు

$$\therefore \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{r-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{------------- (8)}$$

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{r-1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{------------- (9)}$$

సమీకరణాలు (8), (9) లను పోల్చిన

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{r-1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{r-1}$$

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

$\frac{V_4}{V_3}$ విలువను, సమీకరణము (8)లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\text{మొత్తం పని, } W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{------------- (10)}$$

సమీకరణము (10)ని (1)వ సమీకరణముతో భాగిస్తే

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad \text{------------- (11)}$$

కార్నోచక్రంలో పనిచేసే యంత్రము కార్యదక్షత (efficiency) కేవలం రెండు. ఉష్ణోగ్రతల పైనే T_2° మరియు T_1° ఆధారపడుతుంది, కానీ, కార్యకారి పదార్థం యొక్క స్వభావం పైన కాదని, తెలుస్తుంది. రెండు ఉష్ణోగ్రతల మధ్య భేదం ఎంత ఎక్కువగా ఉంటే, కార్య దక్షత విలువ కూడా అంత ఎక్కువ ఉంటుంది.

చక్రీయ ప్రక్రియలో జరిగిన మొత్తం పనికి, గ్రహించిన ఉష్ణరాశికి, గల నిష్పత్తిని కార్య దక్షత అంటారు.

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{\text{మొత్తం పని}}{\text{గ్రహించిన ఉష్ణరాశి}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

T_1 విలువ శూన్యమైన, కార్య దక్షత విలువ 1 అవుతుంది. ఏ యంత్రం కార్యదక్షత విలువ కూడా ఏ కాంకము (1) కన్న తక్కువని పై సమీకరణము వలన తెలియుచున్నది.

3.6.6. కార్నో సిద్ధాంతాంశము (Carnot theorem) :

ఉత్క్రమణీయంగా పనిచేసే యంత్రము యొక్క కార్యదక్షత, source ,sink ల ఉష్ణోగ్రతల పైన మాత్రమే ఆధారపడుతుంది. కాని కార్యకారి పదార్థం స్వభావం మీద కాదు. దీనిని కార్నో సిద్ధాంతాంశము (theorem) గా రూపొందించ వచ్చును. దీని ప్రకారం రెండు నిర్ణీత ఉష్ణోగ్రతల మధ్య పని చేస్తున్న ఏ ఆదర్శయంత్ర మైనా ఒకే కార్య దక్షతను ప్రదర్శిస్తుంది.

3.6.7. లెక్కలు :

1) 110°c మరియు 25°c ల మధ్య పనిచేయు ఒక ఆవిరి యంత్రము, కార్య దక్షతను కనుగొనుము.

సాధన : కార్యదక్షత $= \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

$T_2 = 110°c = 110 + 273 = 383\ K$

$T_1 = 25°c = 25 + 273 = 298K$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{383 - 298}{383} = 0.22$$

$\eta = 22\ \%$

2) 105°c మరియు 55°c. ల మధ్య పనిచేయు ఒక ఆవిరి యంత్రము, కార్యదక్షతను కనుగొనుము. ఉష్ణాశయం యొక్క ఉష్ణోగ్రతను 135°c కు పెంచితే, యంత్రము కార్యదక్షత ఎంత పెరుగును ?

సాధన : కార్యదక్షత $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

$T_1 = 55°c = 55 + 273 = 328\ K$

$T_2 = 105°c = 105 + 273 = 378K$

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{378 - 328}{378} = 0.132$$

$\eta = 13.2\%$

$T_1 = 55°c = 55 + 273 = 328\ K$

$T_2 = 135°c = 135 + 273 = 408\ K$

$$\eta = \frac{408 - 328}{408} = 0.196$$

$\eta = 19.6\ \%$

3) 95°c మరియు 15°c, ల మధ్య పని చేయుచున్న కార్నో చక్రానికి, అందించిన ఉష్ణం విలువను కనుగొనుము. పొందిన గరిష్ఠపని 214 కాలరీలు.

సాధన : $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

T_1 = 15°c = 15 + 273 = 288 K

T_2 = 95°c = 95 + 273 = 368K

W = 214 కాలరీలు

$$\frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$Q_2 = \frac{W \times T_2}{T_2 - T_1}$$

$$Q_2 = \frac{214 \text{ X } 368}{368 - 328}$$

= 1977 కాలరీలు

4) ఒక ఉష్ణయంత్రము, 60% కార్యదక్షతతో పనిచేస్తుంది. 225 కి.జౌ.ల పని చేసిన, అదిగ్రహించిన ఉష్ణరాశిని, బహిర్గతం చేసిన ఉష్ణరాశి కనుగొనుము.

సాధన : η = 60% or 0.6

W = 225 కి.జౌ

$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$

గ్రహించిన ఉష్ణరాశి, $Q_2 = \frac{W}{\eta} = \frac{225}{0.6} =$ 375 కి.జౌ

బహిర్గతమైన ఉష్ణరాశి, Q_1 = 375 – 225 = 150 కి.జౌ

3.6.8. ఎంట్రోపి (entropy) :

ఒక కార్నోచక్రము T_2 and T_1, రెండు ఉష్ణోగ్రతల మధ్య, ఉత్క్రమణీయంగా పనిచేస్తున్నపుడు.

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \text{------------- (1)}$$

Q_2 = T_2 ల స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద గ్రహించిన ఉష్ణరాశి.

Q_1 = T_1 ల స్థిర ఉష్ణో గ్రత వద్ద ఉత్క్రమణీయంగా విడుదలైన ఉష్ణరాశి.

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \qquad \text{-------------} \ (2)$$

లేదా $\frac{Q}{T}$ = స్థిరాంకం

Q_2 = గ్రహించిన ఉష్ణరాశి (ధనాత్మకం +Ve)

Q_1 = విడుదలైన ఉష్ణరాశి (ఋణాత్మకం – Ve)

సమీకరణము (2) ని, క్రింది విధంగా వ్రాయవచ్చు

$$\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \qquad \text{-------------} \ (3)$$

కనుక చక్రీయ ప్రకియకు

$\frac{Q}{T}$ = స్థిరాంకం

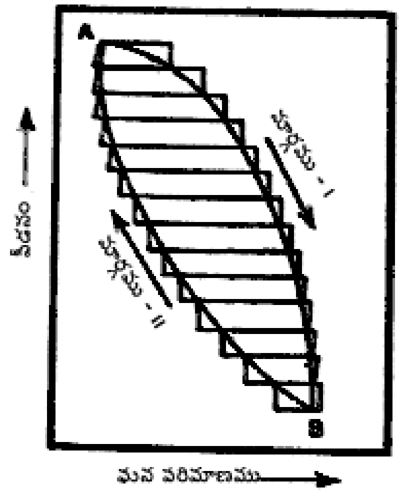
$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{-------------} \ (4)$$

ఒక చక్రీయ ప్రక్రియ, అనేక చిన్న చిన్న కార్నో చక్రముల చేత ఏర్పడినదని భావించవచ్చును.

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \text{-------------} \ (5)$$

ఒక కార్నోచక్రము రెండు మార్గాలలో జరుపబడినది అనుకుంటే (A నుండి B కు, B నుండి A కు) సమీకరణము (5) ని క్రింది విధంగా వ్రాయవచ్చు.

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{-------------} \ (6)$$



మూసి ఉన్న మార్గంలోని కార్నోచక్రములు

వ్యవస్థ A నుండి B కు (1వ మార్గము) మారినప్పుడు $\frac{\delta Q}{T}$ పదాల మొత్తం విలువ = $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$

వ్యవస్థ B నుండి A కు (2వ మార్గము) మారినప్పుడు $\frac{\delta Q}{T}$ పదాల మొత్తం విలువ = $\int_B^A \frac{\delta Q}{T}$

సమీకరణం (6) ని క్రింది విధంగా వ్రాయవచ్చు.

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \text{ (1వ మార్గము) } = \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \text{ (2వ మార్గము) } \quad \text{------------- (7)}$$

$\int \frac{Q}{T}$ ఒక స్థిరమైన విలువ. ఈ విలువ కేవలం, వ్యవస్థ తొలి, తుది స్థితుల పైనే ఆధారపడి ఉంటుంది. $\frac{Q}{T}$ విలువ ఒక స్థితిప్రమేయలక్షణము యొక్కరెండు విలువల భేదానికి తుల్యం కావలెను. ఈ స్థితి ప్రమేయ లక్షణాన్ని ఎంట్రోపి అంటారు. దీనిని S గుర్తుతో సూచిస్తారు. దీని విలువ మార్గము మీద ఆధారపడదు. వ్యవస్థ తొలిస్థితిలో ఎంట్రోపి S_A తుది స్థితిలో, ఎంట్రోపి S_B అని అనుకుంటే ఎంట్రోపి లోని మార్పు, ΔS .

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{------------- (8)}$$

అనంత సూక్ష్మ మార్పునకు $ds = \dfrac{\delta Q}{T}$ ------------- (9)

$$\therefore \; \Delta S = \frac{Q}{T}$$

ఒక వ్యవస్థ స్థితి A నుండి B కి మారినప్పుడు, దాని ఎంట్రోపిలోని మార్పు, ΔS ఎప్పుడూ ఒక స్థిర విలువలో ఉంటుంది. ఈ మార్పు ఉత్క్రమణీయంగా జరిగితే, వ్యవస్థ గ్రహించిన ఉష్ణరాశి, ఉష్ణోగ్రతల నిష్పత్తికి సమానం.

చిన్న మార్పులకు

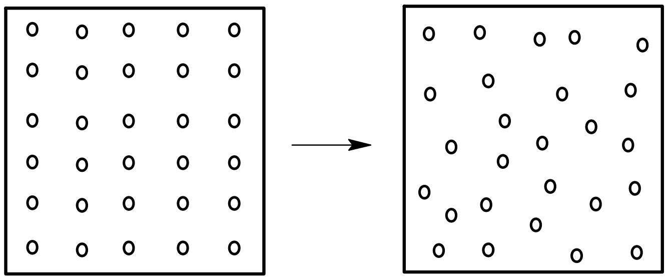
$$ds = \frac{\delta Q_{\text{ఉత్క్రమణీయం}}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయం}}}{T}$$

ఎంట్రోపి యూనిట్లు - కాలరీ. డిగ్రీ $^{-1}$ లేక జౌల్ డిగ్రీ$^{-1}$

ఎంట్రోపి భౌతిక ప్రాముఖ్యత (Physical significance of entropy) :

ఒక వ్యవస్థలోని క్రమ రాహిత్యానికి, కొలతగా ఎంట్రోపి విలువను తీసుకోవచ్చు. క్రమ రాహిత్యం (randomness) పెరిగితే , ఎంట్రోపి విలువ కూడా పెరుగుతుంది.



స్థితి (A)
తక్కువ క్రమరాహిత్యంలో అణువులు (తక్కువ ఎంట్రోపి)

స్థితి(B)
అణువుల క్రమ రాహిత్యం (అధిక ఎంట్రోపి)

ఎంట్రోపిలోని మార్పు, ఒక స్వచ్ఛంద చర్యకు గల అవకాశాన్ని సూచిస్తుంది. అన్ని స్వచ్ఛంద ప్రక్రియలలోను ఎంట్రోపి పెరుగుతుంది.

పైవ, పటంలో చూపినట్లుగా, ఒక అణువ్యవస్థని తీసుకొందాం. స్థితి A, లో అణువులన్నీ తక్కువ క్రమ రాహిత్యాన్ని కలిగి ఉంటాయి. స్థితి B, లో అణువులు అధిక క్రమరాహిత్యాన్ని కలిగి ఉంటాయి. అంటే, స్థితి A లోని ఎంట్రోపి విలువ స్థితి B లోని ఎంట్రోపి విలువ కన్న చాలా తక్కువ. A నుండి B స్థితికి, ఎంట్రోపి విలువ పెరుగుతుంది. అంటే, స్వచ్ఛంద చర్యల ఎంట్రోపి విలువ పెరుగుతుందని చెప్పవచ్చును. స్వచ్ఛంద ప్రక్రియ సమతాస్థితిని చేరుకొనే వరకు పెరిగి, సమతాస్థితి దగ్గర గరిష్ఠ విలువను చేరును.

వాయువులు హెచ్చుపీడనం ప్రాంతము నుండి తక్కువ పీడన ప్రాంతములోనికి వ్యాపించును. ఇది స్వచ్ఛంద చర్య. వాయువులోని అణువులు తక్కువ క్రమ రాహిత్యం నుండి హెచ్చు క్రమరాహిత్యమున్న స్థితికి చేరుతాయి. అంటే ఎంట్రోపి విలువ పెరుగుతున్నదని అర్థం. అలాగే ద్రవాలలో అణువుల మధ్య ఆకర్షణబలాలు ఉండుట వలన, క్రమరాహిత్యము, వాయువులకన్న తక్కువ. ద్రవం ఘనీభవించినపుడు, అణువుల క్రమారాహిత్యం చాలా తగ్గిపోతుంది. వాయువుల నుండి ద్రవాలకు, ద్రవాలనుండి ఘన పదార్థాలకు క్రమరాహిత్యం, తగ్గి పోవుచున్నది. అంటే ఎంట్రోపి తగ్గి పోతుంది.

ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో ఎంట్రోపి మార్పు (Entropy change in a reversible process) :

స్థిర ఉష్ణోగ్రత, T^0 వద్ద, ఒక వ్యవస్థ ఉత్క్రమణీయంగా స్థితిని మార్పుచెందుతుంది అనుకుందాం. వ్యవస్థ గ్రహించిన ఉష్ణరాశి Q ఉత్క్రమణీయ మరియు పరిసరాల నుండి బహిర్గతమైన ఉష్ణరాశి అయిన, వ్యవస్థ ఎంట్రోపిమార్పు.

$$\Delta S_{\text{వ్యవస్థ}} = \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T}$$

పరిసరాలలో ఎంట్రోపి మార్పు

$$\Delta S_{\text{పరిసరాలు}} = -\frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T}$$

ఎంట్రోపిలోని మొత్తం మార్పు

$$\Delta S_{\text{వ్యవస్థ}} + \Delta S_{\text{పరిసరాలు}} = \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T} + \left(-\frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T}\right)$$

$$\frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T} - \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T} = 0$$

అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో ఎంట్రోపి మార్పు (Entropy change in an irreversible Process) :

వ్యవస్థలోని ఎంట్రోపి మార్పు, కేవలం ఉత్క్రమణీయంగా గ్రహించబడిన ఉష్ణరాశి మీద మాత్రమే ఆధార పడుతుంది.

$$\Delta S_{\text{వ్యవస్థ}} = \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T}$$

ఎంట్రోపిలోని మొత్తం మార్పు

$$\Delta S_{\text{వ్యవస్థ}} + \Delta S_{\text{పరిసరాలు}} = \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T} - \frac{Q_{\text{అనుత్క్రమణీయ}}}{T}$$

$$W_{\text{ఉత్క్రమణీయ}} > W_{\text{అనుత్క్రమణీయ}}$$

అని, మనకు తెలుసు.

జరిగినపని, గ్రహించిన (లేదా బహిర్గతమైన) ఉష్ణరాశికి అనులోమానూ పాతంలో ఉంటుంది కనుక

$$\frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T} > \frac{Q_{\text{అనుత్క్రమణీయ}}}{T}$$

$$\frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T} - \frac{Q_{\text{అనుత్క్రమణీయ}}}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{వ్యవస్థ}} + \Delta S_{\text{పరిసరాలు}} > 0$$

అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో వ్యవస్థ మరియు పరిసరాల మొత్తం ఎంట్రోపి మార్పు, సున్న (0) కన్న ఎక్కువ.

స్వచ్ఛందంగా, జరిగే చర్యలన్నీ ఎంట్రోపి పెరిగే దిశలో జరుగుతాయి.

అనుత్క్రమణీయంగా జరిగే చర్యలన్నింటిలో వ్యవస్థ, పరిసరాల మొత్తం ఎంట్రోపి మార్పు ధనాత్మకంగా (పెరుగుతుంది) ఉంటుంది.

ప్రకృతిలో సహజంగా జరిగే చర్యలన్నీ స్వచ్ఛందంగానూ, అనుత్క్రమణీయంగానూ జరుగుతాయి. కాబట్టి విశ్వంలో అన్ని చర్యలూ ఎంట్రోపి పెరిగే దిశలో స్వచ్ఛందంగా జరుగుతాయి.

ఆదర్శ వాయువు యొక్క ఎంట్రోపి మార్పును లెక్కించుట (Calculation for entropy changes of an ideal gas) :

వ్యవస్థ స్థితితో ఎంట్రోపి విలువ మారుతుంది. శుద్ధ పదార్థం (pure substance) ఎంట్రోపి విలువ, P, V ,T లోని ఏవేని రెండు స్థితి చరాంశాలపైన ఆధారపడుతుంది.

V ,Tలు చరాంశాలు అయినప్పుడు ఎంట్రోపి లోని మార్పు (Entropy as a function of V & T) :

వ్యవస్థ ఎంట్రోపిలోని అత్యల్ప మార్పును క్రింద విధంగా సూచించవచ్చు.

$$ds = \frac{\delta Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T}$$

ఉష్ణగతిశాస్త్ర ప్రథమనియమము ప్రకారం

$$\delta Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}} = dE + PdV$$

$$Cv = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

$$dE = C_V . dT$$

$$\delta Q_{ఉత్క్రమణీయ} = C_V . dT + P\,dv$$

ఒక మోల్ ఆదర్శవాయువుకు

$$\delta Q_{ఉత్క్రమణీయ} = C_V . dT + RT\frac{dv}{V}$$

$$\frac{\delta Q_{ఉత్క్రమణీయ}}{T} = ds = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dv}{V}$$

వ్యవస్థలోని స్థితి మార్పుకు, పెరిగే ఎంట్రోపి విలువను, పై సమీకరణాన్ని, తొలి, తుది స్థితులకు V_1 , V_2 ల మధ్య T_1,T_2 ఉష్ణోగ్రతల మధ్య సమాకలనం చేయడం ద్వారా పొందవచ్చు.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = 2.303\ C_V\ \log\frac{T_2}{T_1} + 2.303\ R \log\frac{V_2}{V_1}$$

కనుక వ్యవస్థలోని స్థితి మార్పువలన పెరిగే ఎంట్రోపి విలువ, దాని తొలి, తుది ఘన పరిమాణం V_1 , V_2 ల పైన తొలి, తుది ఉష్ణోగ్రతల, T_1,T_2 ల పైన ఆధారపడును.

P,T లు చరాంశాలు అయినప్పుడు (When P and T are the two variables) :

$P_1 V_1 = R T_1$ – ఒక మోల్ వాయువు తొలిస్థితి

$P_2 V_2 = R T_2$ – తుది స్థితి

కాని

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1T_2}{P_2T_1}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$ సమీకరణంలో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$C_P - C_V = R$ (లేదా) $C_V + R = C_P$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = 2.303\ C_P \log \frac{T_2}{T_1} - 2.303\ R \log \frac{P_2}{P_1}$$

వ్యవస్థ స్థితిలోని మార్పుతో వచ్చే ఎంట్రోపి మార్పు, తొలి, తుది పీడనాలపైన, తొలి, తుది ఉష్ణోగ్రతల పైన ఆధార పడుతుంది.

3.6.9. గిబ్స్ - హెల్మ్‌హోల్ట్జ్ ప్రమేయాలు (Gibbs and Helmholtz functions) :

పని ప్రమేయము (Helmholtz fucntions) :

పని ప్రమేయము ' A ' తో సూచిస్తారు.

$A = E - T S$ ------------- (1)

A = పని ప్రమేయము

E = వ్యవస్థ, అంతరిక శక్తి

T = ఉష్ణోగ్రత

S = ఎంట్రోపి

E, S లు స్థితి ప్రమేయాలు. A కూడా స్థితి ప్రమేయము.

ఒక సమోష్ణోగ్రతా ప్రక్రియలో, A_1 ,E_1, S_1లు, వ్యవస్థ తొలి దశ, మరియు A_2 ,E_2, S_2లు తుది దశలోని పని ప్రమేయము, అంతరిక శక్తి, ఎంట్రోపిల విలువలు, అనుకుంటే

$A_1 = E_1 - T S_1$ ------------- (2)

$A_2 = E_2 - T S_2$ ------------- (3)

సమీకరణం (2) ని సమీకరణం (3) నుండి తీసివేస్తే

$A_2 - A_1 = (E_2 - E_1) - T (S_2 - S_1)$

$\Delta A = \Delta E - T\,\Delta S$ ------------- (4)

స్థిర ఉష్ణోగ్రత, T^0 దగ్గర ఉత్క్రమణీయంగా మార్పు జరిగితే, గ్రహించిన ఉష్ణరాశి Q ఉత్క్రమణీయకు సమానము.

ఎంట్రోపిలోని పెరుగుదల

$$\Delta S = \frac{Q\ \text{ఉత్క్ర వ ుణీ ు}}{T} \qquad \text{-------------}\ (5)$$

సమోష్ణోగ్రతా ఉత్క్ర మణీయ ప్రక్రియకు ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమాన్ని అనువర్తింపచేస్తే

$$\Delta E = Q\ \text{ఉత్క్రమణీయ} - W\ \text{గరిష్ఠ} \qquad \text{-------------}\ (6)$$

సమీకరణాలు (5), (6) లోని విలువలను (4) లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\Delta A = (\,Q\text{ఉత్క్రమ} - W\text{గరిష్ఠ}\,) - T\ \frac{Q\ \text{ఉత్క్ర వ ుణీ ు}}{T}$$

$$\Delta A = -W\text{గరిష్ఠ}$$

$$-\ \Delta A = W\text{గరిష్ఠ} \qquad \text{------------}\ (7)$$

స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర, ఒక ప్రక్రియ జరిగిన పని ప్రమేయము (A) లోని తగ్గుదల, గరిష్ఠ మైన పనిని సూచించును.

స్వేచ్ఛాశక్తి ప్రమేయము (Free energy function) :

స్వేచ్ఛాశక్తి ప్రమేయాన్ని, G తో సూచిస్తారు.

$$G = H - TS \qquad \text{-------------}\ (8)$$

H, T, S లు వ్యవస్థ యొక్క స్వేచ్ఛాశక్తి, ఉష్ణోగ్రత, ఎంట్రోపి విలువలు. H, S లు స్థితి ప్రమేయాలు. G కూడా స్థితి ప్రమేయము స్థిర ఉష్ణోగ్రత T^0, దగ్గర జరిగే ప్రక్రియలో వ్యవస్థ తొలిస్థితి నుంచి తుది స్థితికి మార్పుచెందితే

$$G_1 = H_1 - TS_1 \qquad \text{తొలిస్థితి -------------}\ (9)$$

$$G_2 = H_2 - TS_2 \qquad \text{తుదిస్థితి-------------}\ (10)$$

సమీకరణము (9)ని (10) నుండి తీసివేస్తే

$$G_2 - G_1 = (\,H_2 - H_1\,) - T\,(\,S_2 - S_1\,)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \text{-------------}\ (11)$$

Δ G = స్వేచ్ఛాశక్తి లోనిమార్పు

Δ H = ఎంథాల్పీ లోనిమార్పు

Δ S = ఎంట్రోపి లోనిమార్పు

సమోష్ణోగ్రతా, ఉత్క్రమణీయ మార్పుకు

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}}{T}$$

$T\Delta S = Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}$ ------------- (12)

స్థిరపీడనం దగ్గర

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ ------------- (13)

ΔH; $T\Delta S$ విలువలను, సమీకరణము (11)లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}$

$= (\Delta E - Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}}) + P\Delta V$ ------------- (14)

ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమము ప్రకారం, సమోష్ణోగ్రతా, ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియకు

$\Delta E = Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}} - W_{\text{గరిష్ఠ}}$

$\Delta E - Q_{\text{ఉత్క్రమణీయ}} = - W_{\text{గరిష్ఠ}}$ ------------- (15)

సమీకరణము (15) విలువను (14)లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$\Delta G = - W_{\text{గరిష్ఠ}} + P\Delta V$

$- \Delta G = W_{\text{గరిష్ఠ}} - P\Delta V$ ------------- (16)

$P\Delta V$ విలువ, స్థిర పీడనం, P కి వ్యతిరేకముగా,వాయువ్యాకోచంలో జరిపిన పనికి సమానము.

స్థిర ఉష్ణోగ్రతా, పీడనాలవద్ద, జరిగిన ఒక ప్రక్రియలో స్వేచ్ఛాశక్తిలోని తగ్గుదల ($-\Delta G$) , వాయువ్యాకోచంలో జరిపిన పనికాక, వ్యవస్థ నుండి లభ్యమయ్యే గరిష్ఠ పనికి సమానము దీనినే ఫలితపని (Net work) అంటారు.

ఫలితపని (Net work) = పని గరిష్ఠ - వ్యాకోచంలో జరిపిన పని

ఫలితపని (Net work) = $W - P\Delta V = -\Delta G$

స్వేచ్ఛా శక్తి ప్రమేయాన్ని గిబ్స్ స్వేచ్ఛాశక్తి ప్రమేయము అంటారు. $-\Delta G$ స్వేచ్ఛాశక్తిలోని తగ్గుదలను సూచిస్తుంది. స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పు, ఫలితపనిని తెలుసుకోవడానికి ఉపయోగపడుతుంది.

ΔG ఋణ విలువ అయితే, చర్య అనుత్క్రమణీయంగా జరుగుతుంది. ఉత్క్రమణీయ చర్యలకు $\Delta G = 0$ అవుతుంది, అంటే ΔG విలువ స్థిరంగా ఉంటుందన్నమాట.

ఉష్ణోగ్రతా, పీడనాల తో స్వేచ్ఛా శక్తి మార్పు (Variation of free energy with temperature and pressure):

స్వేచ్ఛాశక్తి ఉష్ణోగ్రతా పీడనములతో మారునకు

స్వేచ్ఛాశక్తి $G = H - Ts$ --------------- (1)

ఎంథాల్పి

$$H = E + PV \quad \text{--------------- (2)}$$

$$G = E + PV - TS \quad \text{------------- (3)}$$

సమీకరణం (3) ని అవకలనం చేస్తే

$$dG = dE + P\,dV + VdP - TdS - SdT \quad \text{------------- (4)}$$

ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో అత్యల్ప మార్పునకు, ఎంట్రోపి మార్పు

$$ds = \frac{\delta Q_{\text{ఉత్క్రమణీయం}}}{T}$$

ఉష్ణగతిశాస్త్ర ప్రథమనియమం ప్రకారం

$$\delta Q_{\text{ఉత్క్రమ}} = dE + P\,dV$$

$$\therefore dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

$$TdS = dE + P\,dV \quad \text{-------------- (5)}$$

సమీకరణము (4)లో Tds విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$dG = dE + PdV + VdP - (dE + PdV) - SdT$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{-------------- (6)}$$

పీడనము, ఉష్ణోగ్రతలలోని మార్పుతో, వ్యవస్థ స్వేచ్ఛాశక్తి మార్పు చెందుతుందని, పై సమీకరణము వలన తెలుస్తుంది.

పీడనం స్థిరంగా ఉంటే, $dP = 0$, సమీకరణము (6) నుండి

$$dG = -SdT \quad \text{-------------- (7)}$$

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S \text{ -------------- } (8)$$

స్థిర ఉష్ణోగ్రత, $dT = 0$, వద్ద, సమీకరణము (6) నుండి

$$dG = VdP \text{ -------------- } (9)$$

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \text{ -------------- } (10)$$

అని తెలుస్తుంది.

G_1 = తొలి స్థితిలో స్వేచ్ఛాశక్తి

G_2 = తుది స్థితిలో స్వేచ్ఛాశక్తి విలువలుగా

ఉన్న వ్యవస్థలో, పీడనంలో మార్పు జరిగినపుడు, స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పును సమీకరణము (9)ని, సమాకలనం (integrating) చేయడం ద్వారా పొందవచ్చు.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP \text{ -------------- } (11)$$

P_1 = తొలి పీడనం

P_2 = తుది పీడనం

n మోల్‌ల ఆదర్శ వాయువుకు

$$PV = nRT$$

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

సమీకరణము (11)లో V విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} nRT \frac{dP}{P}$$

$$= nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$= nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ -------------- } (12)$$

సమోష్ణోగ్రతా ప్రక్రియకు

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$\frac{P_2}{P_1}$ విలువను, సమీకరణము (12)లో ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\Delta G = nRT \ln\frac{V_1}{V_2} \qquad \text{---------} (13)$$

$$\Delta G = 2.303\ nRT \log\frac{V_1}{V_2}$$

లెక్కలు :

1) 2మోల్‌ల ఆదర్శ వాయువు 300K స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర, 4 లీటర్ల్ నుండి 40 లీటర్ల వరకు, ఉత్క్రమణీయంగా, వ్యాకోచం చెందిన స్వేచ్ఛాశక్తి లోని మార్పును కనుగొనుము.

సాధన : n = 2 మోల్‌లు

T = 300K

R = 1.987 కాలరీ. డిగ్రీ$^{-1}$. మోల్ $^{-1}$

V_1= 4 లీటర్లు

V_2= 40 లీటర్లు

$$\Delta G = 2.303\ nRT \log\frac{V_1}{V_2}$$

$$= 2.303 \times 2 \times 1.987 \times 300 \times \log\frac{4}{40}$$

= – 2745.6 కాలరీలు

2) ఒక మోల్ ఆదర్శవాయువు 37°c స్థిర ఉష్ణోగ్రత దగ్గర 55లీ. నుండి 1000 లీటర్ల వరకు, ఉత్క్రమణీయంగా వ్యాకోచం చెందుతుంది. అయిన స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పు ఎంత ?

సాధన : n = 1

T = 37°c = 37 + 273 = 310K

R = 8.314 జౌల్‌లు

V_1= 55 లీటర్లు

V_2= 1000 లీటర్లు

$$\Delta G = 2.303\ nRT \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$= 2.303 \times 1 \times 8.314 \times 310 \times \log \frac{55}{1000}$$

$$= -7476.8$$ జౌల్‌లు

రసాయన చర్యల సమతాస్థితికి, స్వచ్ఛందతకు, లక్షణాలు :

స్వచ్ఛందతకు, లక్షణాలు :

ఎంట్రోపి లోని మార్పు :

అంతరిక శక్తి, ఘన పరిమాణం స్థిరంగా ఉన్నపుడు, సమోష్ణోగ్రతా ప్రక్రియకు

$$ds \geq 0$$

Equal to (=) గుర్తు, ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియను, ' greater than ' (>) గుర్తు అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియను సూచిస్తుంది. అంతరిశక్తి, ఘన పరిమాణం, స్థిరంగా ఉంటే, అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియ, చర్య స్వచ్ఛందంగా జరుగుతుంది. ఎంట్రోపి విలువలో మార్పులేకుంటే, అది ఉత్క్రమణీయంగా (సమతాస్థితి) జరిగిందన్నమాట. ఎంట్రోపిలో తగ్గుదల కనిపిస్తే, చర్య స్వచ్ఛందగా జరుగదు.

పని ప్రమేయము

$$A = E - TS$$

పై సమీకరణమును అవకలనం చేస్తే

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$TdS = dE - SdT - dA$$

$TdS \geq dE + PdV$, సమీకరణములో TdS విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$dE - SdT - dA \geq dE + PdV$$

$$-SdT - dA \geq PdV$$

$$SdT + dA \leq -PdV$$

ఉష్ణోగ్రత, ఘన పరిమాణం, స్థిరంగా ఉన్నట్లయితే పై సమీకరణము

$$dA \leq -PdV$$

$$dA \leq 0$$

సమానం గుర్తు (=) ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియను, తక్కువ గుర్తు (<) అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియను సూచిస్తుంది. పని ప్రమేయము (A) విలువలోని తగ్గుదల అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియను, పని ప్రమేయము విలువలో మార్పులేకుంటే ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియను సూచించును, పని ప్రమేయము విలువ పెరిగితే, స్వచ్ఛందంగా చర్య జరగదన్నమాట.

స్థిర ఉష్ణోగ్రత, పీడనాలవద్ద, స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పు.

వ్యవస్థ స్వేచ్ఛాశక్తి

$$G = H - TS$$

ఎంథాల్పీ

$$H = E + PV$$

$$G = E + PV - TS$$

పై సమీకరణాన్ని అవకలనం చేస్తే

$$dG = dE + P\,dV + VdP - TdS - SdT$$

$$dE + P\,dV = dG - VdP + TdS + SdT$$

$TdS \geq dE + PdV$ సమీకరణములో

$dE + PdV$ విలువను ప్రతిక్షేపిస్తే

$$TdS \geq dG - VdP + TdS + SdT$$

$$\geq dG - VdP + SdT$$

$$dG - VdP + SdT \geq 0$$

పీడనం, ఉష్ణోగ్రత స్థిరంగా ఉన్నపుడు

$$dG \geq 0$$

సమానం (=) గుర్తు, ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియను, తక్కువ (<) గుర్తు, అను త్క్రమణీయ ప్రక్రియను సూచిస్తుంది. ఉష్ణోగ్రత, పీడనం స్థిరంగా ఉన్నపుడు, ఉత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో, స్వేచ్ఛాశక్తిలో మార్పుఉండదు ($\Delta G = 0$) అనుత్క్రమణీయ ప్రక్రియలో స్వేచ్ఛా శక్తిలో తగ్గుదల ($\Delta G = +ve$) కనిపిస్తుంది. స్వేచ్ఛాశక్తి పెరిగితే, చర్య స్వచ్ఛందంగా జరుగదు.

3.6.10. గిబ్స్ - హెల్మ్ హోల్ట్జ్ సమీకరణము (Gibbs - Helmholtz equation) :

సమీకరణము రెండు రూపములలో ఉన్నది.

1. స్వేచ్ఛా శక్తి లోనిమార్పు, ఎంథాల్పి మార్పునకు గల సంబంధము, ఉష్ణోగ్రతతో స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పురేటును సూచించు సమీకరణము
2. అంతరిక శక్తి లోని మార్పు, పని ప్రమేయము మార్పునకు గల సంబంధము మరియు ఉష్ణోగ్రతతో పని ప్రమేయము మార్పు రేటును సూచించు సమీకరణము.

$G = H - TS$

స్థిర ఉష్ణోగ్రత, T^0 వద్ద, వ్యవస్థ తొలిస్థితి నుండి తుదిస్థితికి మార్పు చెందినది అనుకుందాం.

$G_1 = H_1 - TS_1$ – తొలిస్థితి -----------(1)

G_1, H_1,S_1 లు, వరుసగా వ్యవస్థ తొలి స్థితిలోని స్వేచ్ఛాశక్తి, ఎంథాల్పి, ఎంట్రోపి విలువలు.

$G_2 = H_2 - TS_2$ – తుదిస్థితి -----------(2)

G_2, H_2 ,S_2 లు, వరుసగా వ్యవస్థ తుది స్థితిలోని స్వేచ్ఛాశక్తి, ఎంథాల్పి, ఎంట్రోపి విలువలు.

సమీకరణము (1)ని, (2) నుండి తీసి వేస్తే

$$G2 - G1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

$$= (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ -----------(3)}$$

ΔG = స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పు

ΔH = ఎంథాల్పిలోని మార్పు

ΔS = ఎంట్రోపిలోని మార్పు

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S$$

dG = స్వేచ్ఛాశక్తిలోని స్వల్ప మార్పు

dT = ఉష్ణోగ్రతలోని స్వల్ప మార్పు

$$\left(\frac{dG_1}{dT}\right)_P = -S_1 \text{ – తొలి స్థితి -----------(4)}$$

$$\left(\frac{dG_2}{dT}\right)_P = -S_2 \text{ – తుది స్థితి -----------(5)}$$

సమీకరణము (4)ని, (5) నుండి తీసి వేస్తే

$$\left(\frac{dG_2}{dT}\right)_P - \left(\frac{dG_1}{dT}\right)_P = -S_2 - (-S_1)$$

$$\left(\frac{d(G_2 - G_1)}{dT}\right)_P = -S_2 + S_1$$

$$\left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_P = -(S_2 - S_1)$$

$$= -\Delta S \text{ -----------(6)}$$

$-\Delta S$ విలువను, సమీకరణము (3)ప్రతిక్షేపిస్తే

$$\Delta G = \Delta H - T\left(\frac{d(\Delta G)}{dT}\right)_P \text{ -----------(7)}$$

దీనినే గిబ్స్ - హెల్మ్‌హోల్ట్జ సమీకరణం అంటారు. ఈ సమీకరణము స్వేచ్ఛా శక్తిలోని మార్పు, ఉష్ణోగ్రతతో ఎట్లు మారునో సూచించును.

అంతరిక శక్తి , పని ప్రమేయముల మార్పు - గిబ్స్ హెల్మ్‌హోల్ట్జ్ సమీకరణము :

పని ప్రమేయము

$$A = E - TS$$

సమీకరణమును, పై విధముగనే, మార్పులకు లోను చేసిన

$$\Delta A = \Delta E + T\left(\frac{d(\Delta A)}{dT}\right)_V$$

ఈ సమీకరణము, స్థిర ఘన పరిమాణం వద్ద, జరుగు అన్ని చర్యలకు వర్తించును.

గిబ్స్ - హెల్మ్‌హోల్ట్జ్ సమీకరణాన్ని ఉపయోగించి, కొన్ని చర్యల ΔH విలువలను కనుగొనవచ్చును. ఈ చర్యలను విద్యుద్ఘటాలలో, జరిగేటట్లు చేసి ΔG విలువలను, నిర్ణయిస్తారు.

3.6.11. మాదిరి ప్రశ్నలు (Model Questions) :

1. ఉష్ణగతి శాస్త్ర ప్రథమనియమ పరిమితులు వ్రాయండి. ద్వితీయనియమ అవసరాన్ని వివరించిండి.
2. ఉష్ణగతి శాస్త్ర ద్వితీయనియమాన్ని నిర్వచించుము. వ్యవస్థ ఎంట్రోపి (ΔS) లోని మార్పుని వివరించుము.
3. చక్రీయ ప్రక్రియ అంటే ఏమిటి? కార్నో చక్రం సహాయంతో రెండు ఉష్ణోగ్రతల మధ్య (T^0_1, T^0_2) పని చేస్తున్న ఆదర్శయంత్రము యొక్క కార్యదక్షతను కనుగొనడానికి, సమీకరణాన్ని ఉత్పాదించండి. కార్యదక్షత ఒకటి (1) కావడానికి తక్కువ ఉష్ణోగ్రత గల ఉష్ణాశయం (సింక్) యొక్క ఉష్ణోగ్రత ఎంత ఉండవలెను ?

4. a) ఎంట్రోపిని, నిర్వచించి, దాని యూనిట్లు వ్రాయండి.

   b) " విశ్వం యొక్క ఎంట్రోపి ఒక గరిష్ఠ మైన విలువ వైపు మారుతున్నది". వివరించుము.

5. చర్యోష్ణత ఉష్ణోగ్రత తోపాటు ఎలా మారుతుంది ? కిర్‌కాఫ్ సమీకరణాన్ని ఉత్పాదించండి.

6. ఈ క్రింది వాని పై లఘుటిక వ్రాయండి.

   i) ఎంట్రోపి

   ii) కిరోకాఫ్ సమీకరణం

   iii) స్వేచ్ఛాశక్తి

7. A , G ప్రమేయాలు ఉష్ణగతి సమతాస్థితికి, స్వచ్ఛందతకు ప్రమాణాలుగా వివరించండి. ఎంట్రోపి కన్న, రెండు ప్రమేయాలు ఎలా లాభకరమైనవి ?

లెక్కలు :

8. 500°c మరియు 100°c ల మధ్య పనిచేయు ఒక ఆవిరియంత్రము కార్యదక్షతను కనుగొనుము.

   (51.75%)

9. 25°c మరియు 120°c ల మధ్య ఒక ఉష్ణయంత్రము పని చేయుచున్నది. అయిన దాని కార్యదక్షతను కనుగొనుము.

   (0.20)

10. 400K మరియు 27°c ల మధ్య పని చేయుచున్న ఉష్ణయంత్రము కార్యదక్షతను కనుగొనుము.

    (0.25)

11. కార్నొ చక్రము 373K మరియు 273K ల మధ్య పనిచేయు చున్నది. అధిక ఉష్ణోగ్రత దగ్గర (T^0_2) పనిచేసే ఉష్ణాశయం నుండి 840 జౌల్‌లు గ్రహిస్తుంది. అయిన అది జరిపిన పని, కార్యదక్షత, వెలువడిన ఉష్ణం ఎంత ?

    (225.8 జౌల్‌లు, 0.268, 615.05 జౌల్‌లు)

12. 200K మరియు 300 K ల మధ్య ఒక కార్నో చక్రము పనిచేయు చున్నది. ప్రతిచక్రీయ ప్రక్రియలోను 300కి.జౌల ఉష్ణాన్ని గ్రహిస్తుంది. అయిన ఉష్ణయంత్రము కార్యదక్షత, జరిపిన పని, వెలువడిన ఉష్ణం కనుగొనుము.

    (0.33 ; 100 కి.జౌ, 200 కి.జౌ)

13. 4 మోల్‌ల ద్రవ్యరాశి గల ఆదర్శ వాయువు 300 K స్థిర ఉష్ణోగ్రత వద్ద ఒక లీటరు నుంచి 10 లీటర్ల వరకు వ్యాకోచం చెందుతుంది. అయిన స్వేచ్ఛాశక్తిలోని మార్పును లెక్కించండి. R = 8.314 జౌ.డిగ్రీ$^{-1}$.మోల్ $^{-1}$.

    (2494.1 జౌల్‌లు)

వి.మంగతాయారు

రిటైర్డ్, రసాయనశాఖధిపతి,

జె.యం.జె మహిళా కళాశాల,

తెనాలి, గుంటూరుజిల్లా.