

## பருமனறி பகுப்பாய்வின் தத்துவங்கள் (PRINCIPLES OF VOLUMETRIC ANALYSIS)

பருமனறி பகுப்பாய்வில், கொடுக்கப்பட்ட கனஅளவுள்ள ஒரு கரைசலுடன் முழுவதும் வினைபுரியத் தேவைப்படும் மற்றொரு கரைசலின் கனஅளவை, நிர்ணயிக்கிறோம். பெரும்பாலும் இரு கரைசல்களின் இரு ஒன்றின் திறன் தெரிந்திருக்கும். இவற்றின் மதிப்புகளிலிருந்து மற்ற கரைசலின் திறனைக் கணக்கிடுகிறோம். இதற்காக தரம்பார்த்தல் (titration) என்ற செயல்முறையை மேற்கொள்கிறோம். இதுவே, பருமனறி பகுப்பாய்வின் தத்துவமாகும்.

### கரைசலின் செறிவு (Concentration of a solution)

ஒரு கரைசலின் செறிவை பெரும்பாலும் —

- (i) மோலாரிட்டி (M)
- (ii) மோலாலிட்டி (m)
- (iii) நார்மாலிட்டி (N)

என்ற மூன்று அலகுகளால் குறிப்பிடுகிறார்கள். இவற்றுள், நார்மாலிட்டியே பெரும்பாலும் பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுகின்றது.

### தரம்பார்த்தலின் வகைகள் (Types of Titrations)

தரம்பார்த்தலை பெரும்பாலும் இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

**முதல் வகை :** வினைபுரியும் பல்வேறு பொருட்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளில் எவ்வித மாற்றமும் ஏற்படுவதில்லை. இவை, அயனிகள் இணைவதைப் பொருத்து அமையும்.

**இரண்டாவது வகை :** ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் மாற்றம் ஏற்படுகின்றன.

செயல்முறை அடிப்படையில் தரம்பார்த்தலை பின்வரும் நான்கு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம் —

- 1) அமில கார தரம்பார்த்தல்
- 2) அணைவுச் சேர்மமாக்கி தரம்பார்த்தல்
- 3) வீழ்படிவாக்கித் தரம்பார்த்தல்
- 4) ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்கத் தரம்பார்த்தல்

அமில கார தரம்பார்த்தல்

இத்தகைய தரம்பார்த்தல்களில், ஒரு அமிலம் ஒரு காரத்தாலோ அல்லது ஒரு காரம் ஒரு அமிலத்தாலோ நடுநிலையாக்கப்படுகிறது. இத்தரம்பார்த்தல்களை —

(i) கார அளவியல் (alkalimetry)

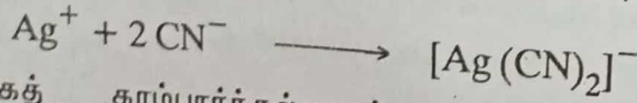
(ii) அமில அளவியல் (acidimetry) என இரு வகைப்படுத்தலாம்.

கார அளவியலில், ஒரு அமிலம், நிர்ணயிக்கப்பட்ட திட்ட காரத்துடன் தரம்பார்க்கப்படுகிறது.

அமில அளவியலில், காரம் ஒன்று, நிர்ணயிக்கப்பட்ட திட்ட அமிலத்துடன் தரம்பார்க்கப்படுகிறது.

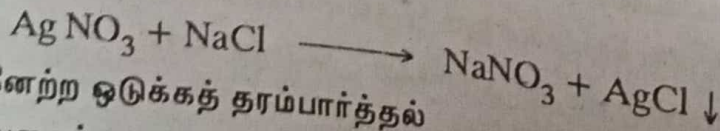
அணைவுச் சேர்மமாக்கித் தரம்பார்த்தல்

இவ்வகைத் தரம்பார்த்தல்களில்,  $H^+$  மற்றும்  $OH^-$  அயனிகள் தவிர, பிற அயனிகள் தகுந்த வினைக்கரணியை தரம்பார்த்தலின்போது சேர்ப்பதால் அணைவுச் சேர்மமாக மாறுகின்றன. சான்றாக, வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலை பொட்டாசியம் சயனைடிற்கு எதிராகத் தரம்பார்க்கும்போது, நீரில் கரையும் தன்மையுடைய  $[Ag(CN)_2]^-$  அணைவு அயனி உண்டாகிறது.



இவ்வகைத் தரம்பார்த்தல்களுள் முதன்மையானது, EDTA (எதிலன்டைஅமின்டெட்ரா அசிட்டிக் அமிலம்) தரம்பார்த்தலாகும். வீழ்படிவாக்கித் தரம்பார்த்தல்

இவ்வகைத் தரம்பார்த்தல்களில் பங்கேற்கும் இரு அயனிகளில் ஒன்று வீழ்படிவாக மாற்றப்படுகிறது. சான்றாக, வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலுக்கு எதிராக சோடியம் குளோரைடு கரைசலைத் தரம்பார்க்கும்போது, வெள்ளி குளோரைடு வீழ்படிவாக படுகிறது.



ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்கத் தரம்பார்த்தல்

இவ்வகைத் தரம்பார்த்தலின்போது பங்கேற்கும் அயனிகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்களில் மாற்றம் நிகழும். அதாவது, தரம்பார்த்தலின்போது ஒரு அயனியிலிருந்து மற்றொன்றிற்கு எலக்ட்ரான் மாற்றம் நிகழும். எடுத்துக்காட்டுகள்

- 1) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் + ஆக்சாலிக் அமிலம்
- 2) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் + மோர் உப்பு
- 3) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் + பெரஸ் சல்பேட்
- 4) பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட் + பெரஸ் சல்பேட்



- 5) காப்பர் சல்பேட் + ஹைப்போ  
 6) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் + ஹைப்போ  
 7) அயோடின் + ஆர்சினஸ் ஆக்ஸைடு
- இத்தகைய தரம்பார்த்தல்களில் பயன்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் மற்றும் ஒடுக்கிகளை பின்வரும் அட்டவணையில் காணலாம்.

எண்	ஆக்ஸிஜனேற்ற கரணிகள்	எண்	ஒடுக்கக் கரணிகள்
1)	பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்	1)	ஆக்சாலிக் அமிலம்
2)	பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட்	2)	பெரஸ் சல்பேட்
3)	அயோடின்	3)	மோர் உப்பு
4)	காப்பர் சல்பேட்	4)	ஹைப்போ
		5)	சோடியம் ஆர்சினேட்
		6)	ஆர்சினஸ் ஆக்ஸைடு

### இணைதிறன் (Valency)

இதனை பின்வரும் வழிகளில் வரையறுக்கலாம் -

- (i) ஒரு தனிமத்தின் இணைதிறன் என்பது அத்தனிமம் பிற தனிமங்களுடன் இணையும் திறனைக் குறிக்கும் ஒரு எண் ஆகும்.
- (ii) இதனையே, அத்தனிமத்தின் ஒரு அணு, எத்தனை ஹைட்ரஜன் அணுக்களுடன் இணைவதையும் கருதலாம்.
- (iii) தனிமத்தின் ஒரு அணு, எத்தனை ஒற்றைப் பிணைப்புகளை உருவாக்க இயலும் என்பதையும் குறிக்கும்.
- (iv) தனிமத்தின் ஒரு அணு பங்கிட்டுக் கொள்ளும்வகையில் பெற்றுள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையாகும்.

எனவே, இணைதிறன் என்பது ஒரு எண் ஆகும். இதற்கு, நேர்குறியோ, எதிர்குறியோ கிடையாது.

எ.கா. (i) மீத்தேனில் ( $\text{CH}_4$ ) கார்பனின் இணைதிறன் 4.

(ii) நீரில் ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ஆக்ஸிஜனின் இணைதிறன் 2.

### ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் (Oxidation number)

வரையறை : விதிக்கட்டுப்பாடின்றி (arbitrary) உருவாக்கப்பட்ட சில விதிகளின்படி, எலக்ட்ரான்கள் எண்ணப்படும்போது, ஒரு அணு பெற்றிருப்பதாகக் கருதப்படும் மின்கமைகளின் எண்ணிக்கை ஆகும்.

இது நேர்குறியோ, எதிர்குறியோ கொண்டிருக்கலாம்.  
ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையை (oxidation state) ஒரு அணுவிற்கான ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் எனக்கொள்ளலாம்.  
விளக்கம்

- (i) அம்மோனியாவில் ( $\text{NH}_3$ ) நைட்ரஜனின் -  
(அ) இணைதிறன் 3 (ஆ) ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் - 3
- (ii) மீத்தேனில் ( $\text{CH}_4$ ) கார்பனின் -  
(அ) இணைதிறன் 4 (ஆ) ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் - 4
- (iii) குளோரோபாமில் ( $\text{CHCl}_3$ ) கார்பனின் -  
(அ) இணைதிறன் 4 (ஆ) ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் + 2

அயனிச்சேர்மங்களில், ஒரு தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் / நிலை என்பது, அத்தனிமத்தின் ஒரு அணுவிலிருந்து உருவாகும் அயனியினுடைய மின்சுமையின் எண்ணிக்கையாகும்.

எ.கா

- (i)  $\text{KBr}$ -ல், K-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை +1; Br ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை - 1
- (ii)  $\text{P}_2\text{O}_5$  - ல், P-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை +5; O-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை -2.

இணைதிறனுக்கும் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணிற்குமிடையிலான வேறுபாடுகள்

எண்	இணைதிறன்	ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்
1)	ஒரு தனிமத்தின் ஒரு அணுவின் இணையும் நைட்ரஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை	விதிக்கட்டுப்பாடின்றி உருவாக்கப்பட்ட விதிகளின்படி எலக்ட்ரான்கள் எண்ணப்படும்போது, ஒரு அணு பெற்றிருப்பதாகத் தோன்றும் மின்சுமைகளின் எண்ணிக்கை
2)	இது ஒரு எண் மட்டுமே	இது நேர்குறி அல்லது எதிர்குறி கொண்டிருக்கலாம்.
3)	இதன் மதிப்பு எப்போதுமே ஒரு முழு எண்ணாகும். பூஜ்யமோ, பின்னமோ இல்லை.	இதன் மதிப்பு பூஜ்யம், பின்னம், முழு எண்ணாக இருக்கும்.
4)	ஒரு தனிமத்தின் இணைதிறன், மாறாத ஒரு மதிப்புடையது.	ஒரு தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் மதிப்புகள் (சேர்மம்) மாறுபடலாம்.



ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்களை எளிதாகக் கணக்கிடுவதற்கான விதிகள் -  
1) இணையாமல் இருக்கும் ஒவ்வொரு தனிமத்திற்கும் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் மதிப்பு, பூஜ்யமாகும்.

எ.கா : Na, Ca, Al, C, X<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Ne போன்றவற்றின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் பூஜ்யம்.

2) ஒரு அயனியின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண், அதன் மின் கமைக்குச் சமமாகும்.

எ.கா. (i) Na<sup>+</sup>-ல், Na-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +1

(ii) O<sup>2-</sup>-ல், O-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் -2

3) உலோக ஹைட்ரைடுகள் தவிர, அனைத்து ஹைட்ரஜன் சேர்மங்களிலும் ஹைட்ரஜனின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண், ஒரு அணுவிற்கு +1.

4) பெராக்சைடுகள் தவிர, அனைத்து ஆக்ஸிஜன் சேர்மங்களிலும் ஆக்ஸிஜனின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண், ஒரு அணுவிற்கு -2.

ஒரு மரபாக, நாம் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணினை அதன் தக்க குறியுடன், தனிமத்தின் குறியீட்டின் மேலே குறிப்பிடுகிறோம்.

(i) NaCl-ல், Na-யை Na<sup>+</sup> எனக் குறிப்பதால், அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +1 ஆகும்.

(ii) CaO-ல், O-யை O<sup>2-</sup> எனக் குறிப்பதால், அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் -2 ஆகும்.

(iii) AlP-ல், P-யை P<sup>-3</sup> எனக் குறிப்பதால், அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் -3 ஆகும்.

(iv) CO<sub>2</sub>-ல், C-யை C<sup>4+</sup> எனக் குறிப்பதால், அதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +4 ஆகும்.

இவ்விதிகளின் உதவியுடன் ஒரு சேர்மத்திலுள்ள ஒரு தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணைக் கணக்கிடலாம். இதற்கு, அச்சேர்மத்திலுள்ள மற்ற தனிமங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்கள் தெரிந்திருக்க வேண்டும்.

ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணைக் கணக்கிடும் முறை

1) சேர்மத்தின் சரியான வாய்பாட்டை, தனிமங்கட்கு இடையே போதுமான இடம் விட்டு எழுதவேண்டும்.

2) ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணிக்கப்படவேண்டிய தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணை X எனக் கொள்ளவேண்டும்.

3) ஒவ்வொரு தனிமத்தின் மேலும் அதனதன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணை எழுதவேண்டும்.

4) எடுத்துக்கொண்ட சேர்மத்தின் ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் அணு எத்தனை உள்ளதோ, அந்த எண்ணால் அத்தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணை பெருக்கி எழுதவேண்டும்.

- 5) மேலே கூறியவாறு கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள் அனைத்தையும் கூட்டி  
 (i) நடுநிலை மூலக்கூறுக்கு, பூஜ்யத்திற்கும்  
 (ii) அயனிக்கு, அதன் மின்சுமைக்கும் சமம் என எழுதவேண்டும்.
- 6) பின்னர், கிடைத்த சமன்பாட்டின் உதவியால், x-ன் மதிப்பை கணக்கிடவேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

- 1)  $\text{HNO}_3$ -ல், N-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணக்கிடுதல்

$$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{N} & \text{O}_3 \\ +1 & x & -2 \\ +1 + x + 3(-2) = 0 \\ 1 + x - 6 = 0 \\ x - 5 = 0 \\ x = +5 \end{array}$$

$\therefore \text{HNO}_3$  -ல், N-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் + 5

- 2)  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ -ல், S-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணக்கிடுதல்

$$\begin{array}{ccc} \text{Na}_2 & \text{S}_2 & \text{O}_3 \\ +1 & x & -2 \\ 2(+1) + 2x + 3(-2) = 0 \\ 2 + 2x - 6 = 0 \\ 2x - 4 = 0 \\ x = +2 \end{array}$$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ல், S-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் + 2.

- 3)  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ல், P-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணக்கிடுதல்

$$\begin{array}{ccc} \text{P}_2 & \text{O}_7^{4-} \\ x & -2 \\ 2x + 7(-2) = -4 \\ 2x - 14 = -4 \\ 2x = +10 \\ x = +5 \end{array}$$

$\therefore \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ல், P-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் + 5.



பின்வரும் சேர்மங்கள் / அயனிகளில் சல்பரின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்  
விபரங்கள்

சேர்மம்	ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்			
S	0			
H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> +1	S x	$\Rightarrow 2(+1) + x = 0 \Rightarrow x = -2$	
SO <sub>2</sub>	S x	O <sub>2</sub> -2	$\Rightarrow x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +4$	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S x	O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -2	$\Rightarrow x + 4(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$	
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> +1	S <sub>2</sub> x	O <sub>7</sub> -2	$\Rightarrow 2(+1) + 2x + 7(-2) = 2x - 12 = 0$ $\Rightarrow x = +6$
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> +1	S x	O <sub>5</sub> -2	$\Rightarrow 2(+1) + x + 5(-2) = 0$ $\Rightarrow x = +8$
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	K <sub>2</sub> +1	S <sub>2</sub> x	O <sub>8</sub> -2	$\Rightarrow 2(+1) + 2x + 8(-2) = 0$ $\Rightarrow 2x - 14 = 0 \Rightarrow x = +7$

பின்வருவனவற்றில் தடிமனாக தரப்பட்டுள்ள அணுக்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணைக் கணக்கிடுக.

- |                                  |                                  |  |   |
|----------------------------------|----------------------------------|--|---|
| a) B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | b) HBO <sub>2</sub>              | c) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | d) Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> |
| e) NO                            | f) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | g) HNO <sub>4</sub>                              | h) H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   |
| i) HClO                          | j) NaClO <sub>4</sub>            | k) Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                | l) ICl <sub>3</sub>                               |
| m) PH <sub>3</sub>               | n) P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | o) H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  | p) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                  |

விடை:

- |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a) +3 | b) +3 | c) +3 | d) +3 | e) +2 | f) +3 |
| g) +7 | h) +1 | i) +1 | j) +7 | k) +6 | l) +3 |
| m) +3 | n) +3 | o) +5 | p) +5 |       |       |

I. வேதிச் சமன்பாடுகளை ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் முறையால் சமன்செய்தல்

இதற்கான படிகள் -

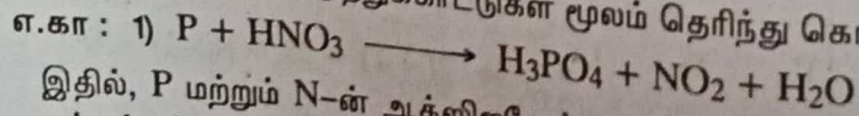
- 1) ஒவ்வொரு சேர்மத்திலும் உள்ள தனிமங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்கள் அதனதன் குறியீடுகளின் மேல் எழுதவேண்டும்.
- 2) எந்தெந்த தனிமங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்களில் மாற்றங்கள் உண்டாகின்றன என்பது குறிக்கப்படுகிறது.

இருப்பினும், ஒரு வேதி வினையில் பங்கேற்கும் இரு தனிமங்கள் மட்டுமே, இத்தகைய மாற்றங்கட்கு உள்ளாகும். இவற்றில் ஒன்றின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் உயரும் (ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்). எனவே, அத்தனிமம், ஒடுக்கக் காரணியாகும்.

மற்ற தனிமத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் குறையும் (ஒடுக்கமடையும்). எனவே, அத்தனிமம், ஆக்ஸிஜனேற்ற காரணியாகும்.

- 3) ஆக்ஸிஜனேற்ற மற்றும் ஒடுக்கக் காரணிகளின் குணகங்களில் தக்க மாற்றம் செய்து, ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்களில் தோன்றும் உயர்வும் தாழ்வும் சமன் செய்யப்படுகின்றன. பெறுதிகளின் குணகங்களும் தக்கவாறு சமன் செய்யப்படுகின்றன.
- 4) ஏனைய தனிமங்கள் அனைத்தும் சமன் செய்யப்பட்டபின், இறுதியாக ஹைட்ரஜனும் ஆக்ஸிஜனும் சமன் செய்யப்படுகின்றன. இவ்வாறாக, ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் முறையால் சமன் செய்யப்பட்ட வேதிச் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

இதனை பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகள் மூலம் தெரிந்து கொள்ளலாம்.



- 1) இதில், P மற்றும் N-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்கள் வினைபடுபொருள் மற்றும் விளைபொருட்களில் கணக்கிடப்படுகின்றன.

அ) P-ல், P-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் = 0

ஆ)  $HNO_3$ -ல், N-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் =  $1 + x + 3(-2) = 0$   
 $x = +5$

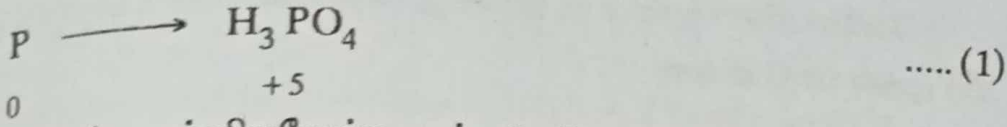
இ)  $H_3PO_4$ -ல், P-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்  
 $= 3(+1) + x + 4(-2) = 0$   
 $3 + x - 8 = 0$   
 $x = +5$

ஈ)  $NO_2$ -ல், N-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் =  $x + 2(-2) = 0$   
 $x = +4$

மேலேயுள்ள சமன்பாடு, இரண்டு பாதி வினைகளாகப் பிரிக்கப்படுகிறது



(i) முதல் பாதி வினை



இதில், P-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் 0 லிருந்து +5 ஆக மாறுகிறது. அதாவது, ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது. இதில் 5 எலக்ட்ரான்கள் நீக்கப்படுகின்றன.

(ii) 2-வது பாதி வினை

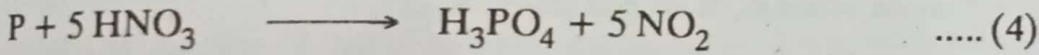


இதில், N-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +5 லிருந்து +4 ஆக மாறுகிறது. அதாவது, ஒடுக்க வினை நிகழ்கிறது. இதில், ஒரு எலக்ட்ரான் சேர்க்கப்படுகிறது.

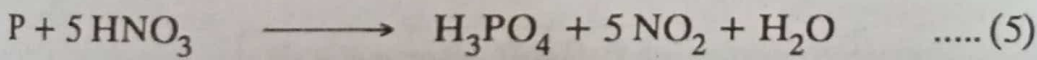
எலக்ட்ரான் இழப்பு மற்றும் சேர்க்கையை சமன் செய்ய, சமன்பாடு (2) (N-தொடர்புடைய பாதி வினை), 5-ஆல் பெருக்கப்படுகிறது.



சமன்பாடு (3) யுடன், சமன்பாடு (1) கூட்டப்படுகிறது.

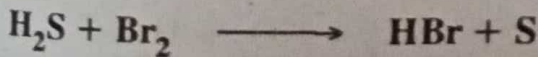


இச்சமன்பாட்டில், H மற்றும் O-ன் எண்ணிக்கையை சமன் செய்ய, விளைபொருளாக நீர் ( $\text{H}_2\text{O}$ ) எழுதப்பட்டு பின்னர், அவற்றின் (H மற்றும் O) எண்ணிக்கை சமன் செய்யப்படுகிறது.



இதுவே, ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் முறையால் சமன் செய்யப்பட்ட வேதிச் சமன்பாடாகும்.

எ.கா : 2



வினைபொருள் மற்றும் விளைபொருள் பகுதியில் S மற்றும் Br-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$\text{H}_2\text{S-ல், S-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண். } 2(+1) + x = 0$$

$$x = -2$$

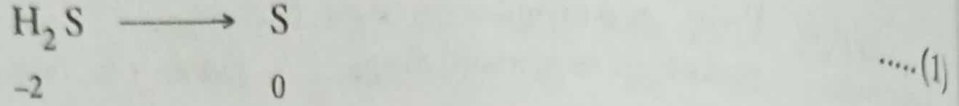
$$\text{Br}_2\text{-ல், Br-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண். } 2x = 0 \Rightarrow x = 0$$

$$\text{HBr-ல், Br-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண். } +1 + x = 0 \Rightarrow x = -1$$

S-ல், S-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்.  $x = 0$

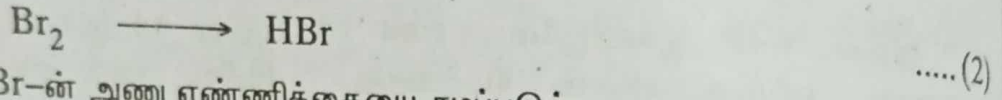
மேலேயுள்ள சமன்பாடு, இரண்டு பாதி வினைகளாகப் பிரிக்கப்படுகிறது.

(i) முதல் பாதி வினை

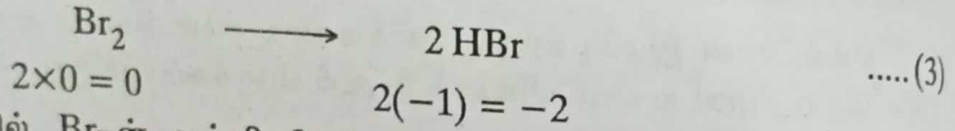


இதில், S-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் -2 லிருந்து 0-ஆக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தில் இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் நீக்கப்படுகின்றன. அதாவது, இவ்வினையால், S ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது.

(ii) இரண்டாவது பாதி வினை

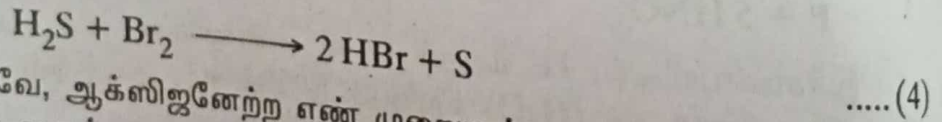


Br-ன் அணு எண்ணிக்கையை சமப்படுத்த,



இதில், Br-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் 0-லிருந்து -1 ஆக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தில் இரண்டு புரோமின் அணுக்கள் பங்கேற்பதால், இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன. இவ்வினையில், Br ஒடுக்கமடைகிறது.

சமன்பாடுகள் (1) மற்றும் (3)-ஐ கூட்ட,



இதுவே, ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் முறையால் சமன் செய்யப்பட்ட வேதிச் சமன்பாடு ஆகும்.

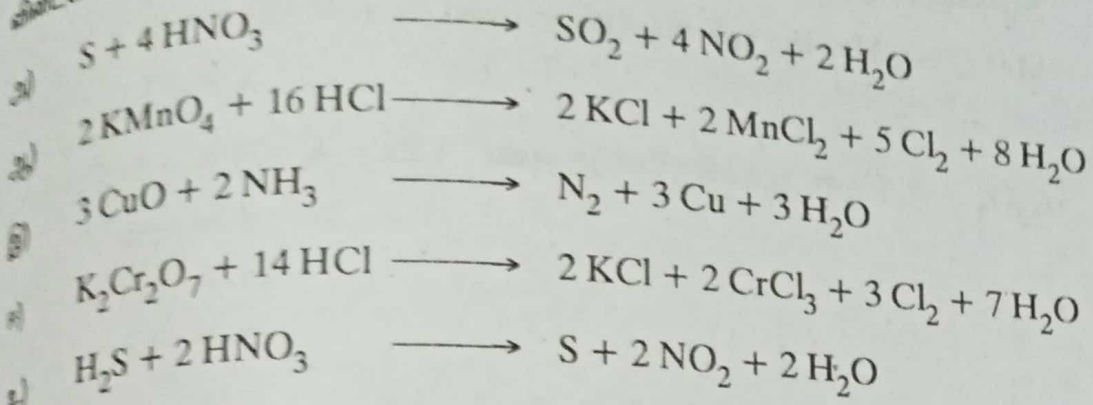
### பயிற்சி வினாக்கள்

பின்வரும் வேதிச் சமன்பாடுகளை ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் முறையால் சமன் செய்க.

- அ)  $\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 ஆ)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 இ)  $\text{CuO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$   
 ஈ)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 உ)  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



வினைகள்



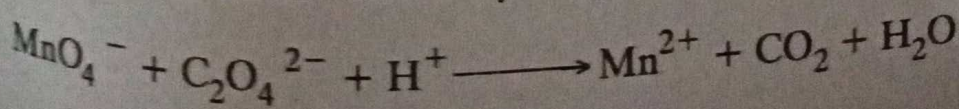
II. அயனி - எலக்ட்ரான் முறை

இந்த முறை பெரும்பாலும் நீர்க்கரைசல்களில் நிகழும் ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க வினைகளில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதற்கான படிக்கள் -

- 1) சமன்பாடு இரு பாதிகளாகப் பிரிக்கப்படுகிறது.
  - ஒரு பாதி, ஆக்ஸிஜனேற்ற கரணியில் ஏற்படும் மாற்றங்களைக் கொண்டது. மற்றது, ஒடுக்கக் கரணியில் ஏற்படும் மாற்றங்களைக் கொண்டது.
- 2) ஒவ்வொரு பாதி வினையிலும் அணுக்களின் எண்ணிக்கை, நேர்மின் சுமை மற்றும் எதிர்மின் சுமை ஆகியவை சமன் செய்யப்படுகின்றன. இதற்காக -
  - அ) H மற்றும் O தவிர ஏனைய தனிமங்கள், தக்க குணகங்களை பயன்படுத்திச் சமன் செய்யப்படுகின்றன.
  - ஆ) ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் குறைவாக உள்ள பக்கத்தில், தேவையான எண்ணிக்கையில்  $\text{H}_2\text{O}$  சேர்க்கப்படுகிறது.
  - இ) அமிலக் கரைசல்களில் நடைபெறும் வினைகளுக்கு H குறைவாக உள்ள பக்கத்தில், தேவையான எண்ணிக்கையில்  $\text{H}^+$  சேர்க்கப்படுகிறது.
  - எ) எலக்ட்ரான்கள் குறைவாக உள்ள பக்கத்திற்கு தேவையான எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன.
- 3) இரண்டு பாதி வினைகளையும் கூட்டும்போது எலக்ட்ரான்கள் சமமாகும் வகையில், ஒரு பாதி வினையோ, இரண்டு பாதி வினைகளுமே தக்க குணகங்களால் பெருக்கப்படுகின்றன.
- 4) பின்னர், இரு சமன் செய்யப்பட்ட பாதி வினைகளும் கூட்டப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டுகள் : அமிலக் கரைசலில் நிகழும் வினைகள்

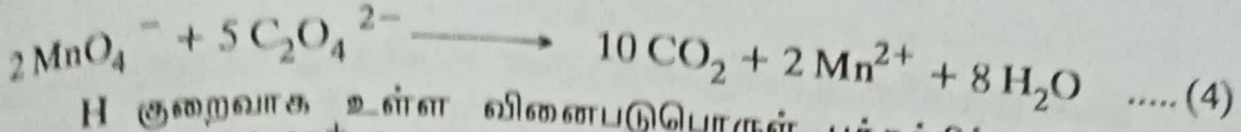
1) அமிலக் கரைசலில் பெர்மாங்கனேட்டின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை



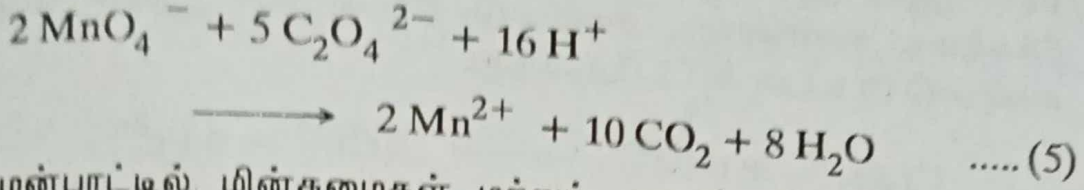




சமப்படுத்துவதற்கு, தேவையான எண்ணிக்கையில் நீர் மூலக்கூறுகள் விளைபொருள் பகுதியில் சேர்க்கப்படுகின்றன.

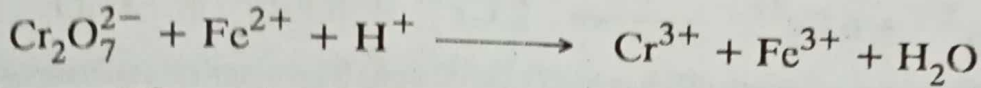


H குறைவாக உள்ள விளைபொருள் பக்கத்திற்கு, போதுமான எண்ணிக்கையில்  $\text{H}^+$  சேர்க்கப்படுகிறது.



இச்சமன்பாட்டில் மின்சமையல் மற்றும் அணுக்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருப்பதால் இதுவே, அயனி எலக்ட்ரான் முறையால் சமன் செய்வதாகும்.

2) அமிலக் கரைசலில் டைகுரோமேட்டின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை



விளைபொருள் மற்றும் விளைபொருள் பகுதியில் Cr மற்றும் Fe-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணக்கிடப்படுகிறது.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ல், Cr ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்

$$2x + 7(-2) = -2$$

$$2x - 14 = -2$$

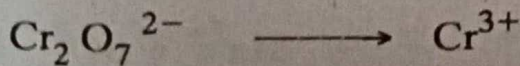
$$x = +6$$

$\text{Fe}^{2+}$ -ல், Fe-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்,  $x = +2$

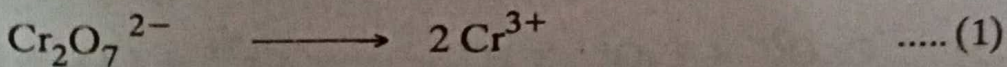
$\text{Cr}^{3+}$ -ல், Cr-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்,  $x = +3$

$\text{Fe}^{3+}$ -ல், Fe-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்,  $x = +3$

பிறகு, தரப்பட்ட சமன்பாடு இரு பாதி வினைகளாகப் பிரிக்கப்படுகிறது.



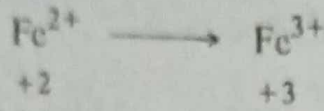
இதில், Cr-ன் அணு எண்ணிக்கையைச் சமப்படுத்த,



$$2(+6) = +12$$

$$2 \times (+3) = +6$$

இதில், Cr ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +6 லிருந்து +3 ஆக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தில் இரண்டு Cr அணுக்கள் பங்கேற்பதால், வினையின் போது 6 எலக்ட்ரான்கள் சேர்க்கப்படுவதால், குரோமியம் ஒடுக்கமடைகிறது.



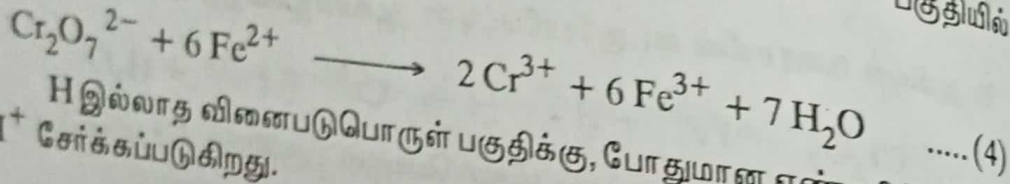
.....(2)

இதில், இரும்பின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +2 லிருந்து +3 ஆக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தில், ஒரு எலக்ட்ரான் நீக்கப்படுவதால், இரும்பு ( $\text{Fe}^{2+}$  லிருந்து  $\text{Fe}^{3+}$  ஆக) ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது. எலக்ட்ரான் சேர்க்கை மற்றும் நீக்கத்தை சமன்செய்ய, சமன்பாடு (2) மட்டும் ஆறால் பெருக்கப்பட்டு, சமன்பாடு (1) உடன் கூட்டப்படுகிறது.

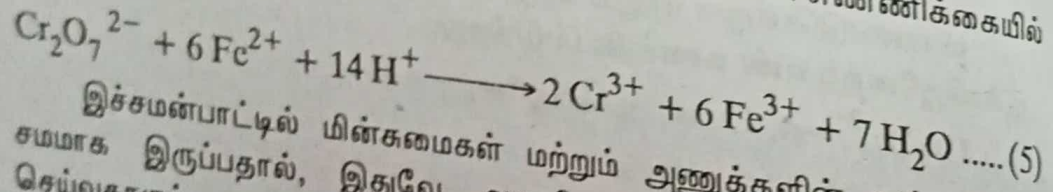


.....(3)

மேலேயுள்ள சமன்பாட்டில் வினைபடுபொருள் பகுதியில் மட்டுமே ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் உள்ளன. இதனை சமப்படுத்துவதற்கு தேவையான எண்ணிக்கையில் நீர் மூலக்கூறுகள் விளைபொருள் பகுதியில் சேர்க்கப்படுகின்றன.



H இல்லாத வினைபடுபொருள் பகுதிக்கு, போதுமான எண்ணிக்கையில்  $\text{H}^+$  சேர்க்கப்படுகிறது.



இச்சமன்பாட்டில் மின்சமையல் மற்றும் அணுக்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருப்பதால், இதுவே அயனி-எலக்ட்ரான் முறையால் சமன் செய்வதாகும்.

### பயிற்சி வினாக்கள்

- 1)  $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- 5)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{NO}_2^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



## விடைகள்

- 1)  $2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{Fe}^{2+} + 16 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O}$
- 2)  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{NO}_2^- + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{NO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- 5)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 14 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{NO}_2^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{SO}_3^{2-} + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$

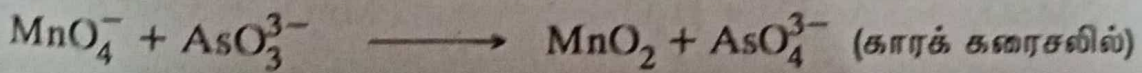
காரக் கரைசலில் நிகழும் வினைகள்

காரக் கரைசலில் வினை நடைபெறுவதால், சமன்பாட்டில்  $\text{H}^+$  இருக்க வாய்ப்பில்லை. சமன்பாட்டில்,  $\text{H}$  குறைவாக உள்ள பக்கத்திற்கு தேவையான எண்ணிக்கையில் ( $\text{H}^+$  சேர்ப்பதற்கு பதிலாக)  $\text{H}_2\text{O}$  சேர்க்கப்படுகிறது. இப்போது அதே எண்ணிக்கையில்,  $\text{OH}^-$  அயனிகள் சமன்பாட்டின் எதிர்புறத்தில் சேர்க்கப்பட்டு  $\text{H}$  மற்றும்  $\text{O}$  அணுக்களின் எண்ணிக்கை சமன்பாட்டின் இருபுறமும் ஒன்றாக இருக்குமாறு செய்யப்பட்டு சமன் செய்யப்படுகிறது.

எ.கா. பெர்மாங்கனேட் அயனியின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினை

கார பெர்மாங்கனேட் அயனி, ஒரு சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றக் கரணியாகும். காரக் கரைசலில் பெர்மாங்கனேட் ( $\text{MnO}_4^-$ ) அயனி, மாங்கனீஸ் டை ஆக்சைடாக ( $\text{MnO}_2$ ) ஒடுக்கமடைகிறது.

கார பெர்மாங்கனேட்டால், ஆர்சினைட் ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) ஆர்சினேட்டாக ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதை விளக்குவோம்.



வினைபடு பொருள் மற்றும் வினைபொருள் பகுதியில்  $\text{Mn}$  மற்றும்  $\text{As}$  ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் கணக்கிடப்படுகிறது.

$\text{MnO}_4^-$ -ல்,  $\text{Mn}$ -ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்

$$x + 4(-2) = -1; \quad x = +7$$

$\text{AsO}_3^{3-}$ -ல்,  $\text{As}$ -ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்

$$x + 3(-2) = -3; \quad x = +3$$

$MnO_4^-$ -ல், Mn-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்

$$x + 2(-2) = 0$$

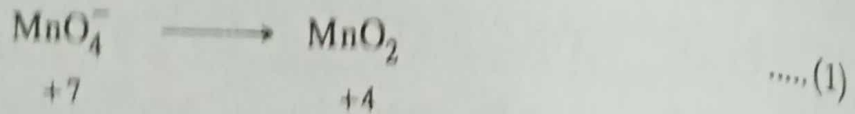
$$x = +4$$

$AsO_3^{3-}$ -ல், As-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்

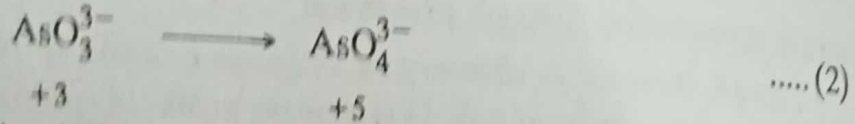
$$x + 4(-2) = -3$$

$$x = +5$$

பிறகு, தரப்பட்ட சமன்பாடு இரண்டு பாதி வினைகளாகப் பிரிக்கப்படுகிறது.

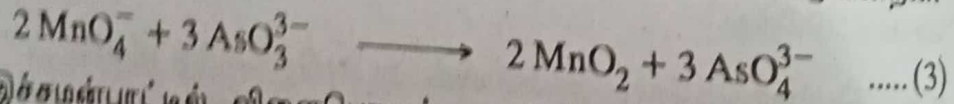


இதில், Mn-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +7 லிருந்து +4 ஆக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தில், 3 எலக்ட்ரான்கள் சேர்க்கப்படுகின்றன.



இதில், As-ன் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +3 லிருந்து +5 ஆக மாறுகிறது. இம்மாற்றத்தில், இரண்டு எலக்ட்ரான்கள் நீக்கப்படுகின்றன.

எலக்ட்ரான் சேர்க்கை மற்றும் நீக்கத்தை சமன் செய்ய, சமன்பாடு (2) மூன்றாலும், சமன்பாடு (1) இரண்டாலும் பெருக்கப்பட்டு கூட்டப்படுகின்றன.



இச்சமன்பாட்டில் விளைபொருள் பகுதியில் ஒரு ஆக்ஸிஜன் அணு குறைவாக இருப்பதால், ஹைட்ராக்சில் அயனி சேர்க்கப்படுகிறது. இதனை ஈடுகட்டுவதற்கு நீர் மூலக்கூறு விளைபொருள் பகுதியில் சேர்க்கப்படுகிறது.



இச்சமன்பாட்டில் மின்சமன்பாடு மற்றும் அணுக்களின் எண்ணிக்கை சமமாக இருப்பதால், இதுவே அயனி-எலக்ட்ரான் முறையால் சமன் செய்வதாகும்.

இதே போன்றே, கார ஊடகத்தில் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்-

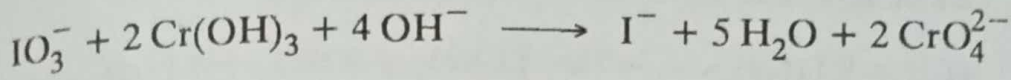
அ) அயோடைடே, அயோடேட்டாகவும்

ஆ) அம்மோனியாவை, நைட்ரஜனாகவும்

இ) நைட்ரோடொலுனீனை, நைட்ரோபென்சோயிக் அமிலமாகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கிறது.



கார அயோடேட் ( $\text{IO}_3^-$ ), குரோமிக் ஹைட்ராக்சைடை, குரோமேட்டாக ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கிறது.



### பயிற்சி வினாக்கள்

பின்வரும் சமன்பாடுகளை ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் முறை மற்றும் அயனி எலக்ட்ரான் முறை மூலம் சமன் செய்க.

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
- 2)  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 3)  $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7)  $\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2$
- 8)  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9)  $\text{Ag} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- 10)  $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

### விடைகள்

- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{I}_2$
- 2)  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 $\longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 3)  $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4)  $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \longrightarrow 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

- 6)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 7)  $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$
- 8)  $\text{H}_2\text{S} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 9)  $3\text{Ag} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Ag}^+ + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 10)  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

பருமனறி பகுப்பாய்வு கணக்கீடுகள்

பருமனறி பகுப்பாய்வு செயல்முறைகள் அனைத்திலும் பின்வரும் இரு அடிப்படை வாய்பாடுகள் பயன்படுகின்றன —

(i)  $V_1 N_1 = V_2 N_2$

(ii) ஒரு லிட்டரில் எடை = சமான எடை X நார்மாலிட்டி

விளக்கம்

இரு கரைசல்களைத் தரம்பார்ப்பதாகக் கொள்வோம். இக்கரைசல்களை இனங்காண 1 மற்றும் 2 என குறித்துக்கொள்வோம். இக்கரைசல்களுள் ஒன்றினை பிப்பெட்டின் உதவியால் எடுத்துக் கொள்கிறோம். எனவே, இக்கரைசலின் கனஅளவு ( $V_1$  மிலி) தெரிந்ததாகி விடுகிறது. மற்றொரு கரைசலை பியூரெட்டில் எடுத்துக் கொள்கிறோம். தரம்பார்த்தலின்போது பிப்பெட் செய்து எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட கரைசலுக்கு எதிராக பியூரெட்டிலுள்ள கரைசலை இறுதி நிலை அடையும்வரை சேர்க்கிறோம். இதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட பியூரெட் கரைசலின் கனஅளவை  $V_2$  மிலி என்போம். எனவே, இப்போது இரு கரைசல்களின் கனஅளவுகளும் ( $V_1$  மிலி மற்றும்  $V_2$  மிலி) தெரியும். இக்கரைசல்களின் நார்மாலிட்டியை முறையே  $N_1$  மற்றும்  $N_2$  எனக் கொள்வோம். இப்போது —

(i)  $N_1$  தெரிந்திருந்தால்,  $N_2$  வையும்

(ii)  $N_2$  தெரிந்திருந்தால்,  $N_1$  வையும்

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

என்ற சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம்.

- (1) 20 மிலி 0.1 N சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைத் தரம்பார்க்க 21.2 மிலி ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் தேவைப்பட்டதெனில், அமிலத்தின் செறிவைக் கணக்கிடுக.

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

$$V_1 = \text{சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் கனஅளவு} = 20 \text{ மிலி}$$

$$N_1 = \text{சோடியம் ஹைட்ராக்சைடின் செறிவு} = 0.1 \text{ N}$$



$$V_2 = \text{ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் கன அளவு} = 21.2 \text{ மி.லி}$$

$$N_2 = \text{ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் செறிவு} = (V_1 N_1) / V_2$$

$$= \frac{20 \times 0.1}{21.2} = 0.09434 \text{ N}$$

(2) ஒரு லிட்டரில் 30 கிராம் கரைந்துள்ள படிக பெரஸ் சல்பேட்டின் செறிவைக் கணக்கிடுக. படிக பெரஸ் சல்பேட்டின் சமான எடை 278 ஆகும்.

$$1 \text{ லிட்டரில் எடை} = \text{சமான எடை} \times \text{நார்மாலிட்டி}$$

$$\text{நார்மாலிட்டி} = \frac{1 \text{ லிட்டரில் எடை}}{\text{சமான எடை}}$$

$$= \frac{30}{278} = 0.1079 \text{ N.}$$

(3) 400 மி.லி 0.04N செறிவுள்ள கரைசலில் கரைந்துள்ள ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் எடையைக் கணக்கிடுக.

$$\text{ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் சமான எடை} = 63$$

$$\text{ஒரு லிட்டரில் எடை} = \text{சமான எடை} \times \text{நார்மாலிட்டி}$$

$$= 63 \times 0.04 = 2.52 \text{ கிராம்}$$

$$400 \text{ மி.லிட்டரில் எடை} = \frac{2.52}{1000} \times 400 = 1.008 \text{ கிராம்}$$

பலவித பருமனறி பகுப்பாய்வு வினைகளுக்கான சமான எடைகளைக் கணக்கிடுதல் (Calculation of equivalent weight for various volumetric analysis)

பருமனறி பகுப்பாய்வில் பயன்படுத்தப்படும் சேர்மத்தின் வாய்பாடு தெரிந்திருந்தால், அதனைப் பயன்படுத்தியும், மூலக்கூறு எடையிலிருந்தும் சேர்மத்தின் சமான எடையைக் கணக்கிடலாம்.

அமிலத்திற்கான சமான எடை

ஒரு அமிலத்தின் சமான எடையைக் கணக்கிட, அதன் மூலக்கூறு எடையும் காரத்துவமும் தெரிந்திருக்கவேண்டும். காரத்துவம் என்பது ஒரு மூலக்கூறு அமிலத்திலிருக்கும் பதிலீடு செய்யத்தக்க ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையாகும்.

$$\text{அமிலத்தின் சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{\text{காரத்துவம்}}$$

சில அமிலங்களின் சமான எடையைப் பின்வரும் அட்டவணையில் காணலாம்.

அமிலம்	மூலக்கூறு எடை	காரத்துவம்	சமான எடை
HCl	36.45	1	36.45
HNO <sub>3</sub>	63	1	63
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	2	49
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (ஆக்ஸாலிக் அமிலம்)	126	2	63

காரத்திற்கான சமான எடை

ஒரு காரத்தின் சமான எடையைக் கணக்கிட, அதன் மூலக்கூறு எடையும், அமிலத்துவமும் தெரிந்திருக்க வேண்டும். அமிலத்துவம் என்பது ஒரு மூலக்கூறு காரத்திலிருக்கும் பதிலீடு செய்யத்தக்க OH தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையாகும்.

$$\text{காரத்தின் சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{\text{அமிலத்துவம்}}$$

சில காரங்களின் சமான எடையைப் பின்வரும் அட்டவணையில் காணலாம்.

காரம்	மூலக்கூறு எடை	அமிலத்துவம்	சமான எடை
NaOH	40	1	40
KOH	56	1	56
Ca(OH) <sub>2</sub>	74	2	37
Ba(OH) <sub>2</sub>	171.34	2	85.67

உப்பின் சமான எடை

அமில கார தரம்பார்த்தல்களில் பயன்படுத்தப்படும் உப்பின் சமான எடை பின்வரும் வாய்பாடு மூலம் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$\text{உப்பின் சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{\text{மொத்த நேர்மின் இணைதிறன்}}$$

சில உப்புக்களின் சமான எடையைப் பின்வரும் அட்டவணையில் காணலாம்.

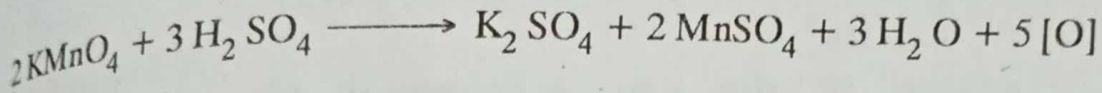
உப்பு	வாய்பாடு	மூலக்கூறு எடை	மொத்த நேர்மின் இணைதிறன்	சமான எடை
சோடியம் பை கார்பனேட்	Na HCO <sub>3</sub>	84	1	84
சோடியம் கார்பனேட்	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	2	53
கால்சியம் கார்பனேட்	CaCO <sub>3</sub>	100	2	50



ஆக்ஸிஜனேற்றியின் சமான எடை

ஆக்ஸிஜனேற்றக் கரணி ஒன்றின் சமான எடை என்பது, 8 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனைத் தரும் பொருளின் பங்கு எடை ஆகும். இங்கு, அமில பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட், அமில-பொட்டாசியம் டைகுரோமேட் ஆகியவற்றின் சமான எடையைக் கணக்கிடுவது விளக்கப்பட்டுள்ளது.

அமில பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் வேதிவினை —



இவ்வினையில்,

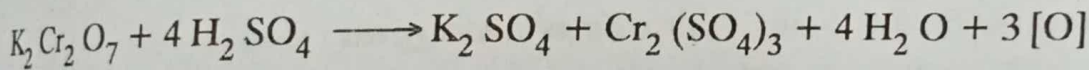
$$2(39 + 55 + 64) = 316 \text{ பங்கு எடை KMnO}_4,$$

$$(5 \times 16) = 80 \text{ பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனைத் தருகிறது.}$$

∴ 8 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனைத் தரும் KMnO<sub>4</sub> ன் எடை

$$= \frac{316}{80} \times 8 = 31.6 = \text{KMnO}_4 \text{ ன் சமான எடை}$$

இதேபோல், பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட் அமிலத்துடன் நிகழ்த்தும் வினை —



$$(78 + 104 + 112) = 294 \text{ கிராம் பொட். டைக்குரோமேட்,}$$

$$(3 \times 16) = 48 \text{ பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனைத் தருகிறது.}$$

∴ 8 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனைத் தரும் K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - ன் எடை

$$= \frac{294}{48} \times 8 = 49 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ன் சமான எடை}$$

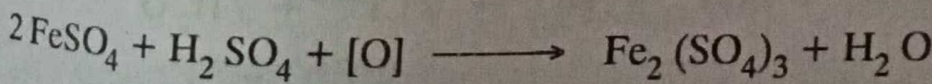
ஒடுக்கும் கரணியின் சமான எடை

ஒடுக்கும் கரணியின் சமான எடை என்பது, 8 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனுடன் இணையும் சேர்மத்தின் பங்கு எடை ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டுகள்

(i) அமிலந்தோய்ந்த பெரஸ் சல்பேட்டைக் கருதுவோம்.

இதன் வினை —



அதாவது, 2 மூலக்கூறு எடை = 16 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜன்

∴ 1 மூலக்கூறு எடை = 8 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜன்

= சமான எடை

$$\therefore \text{FeSO}_4 \text{ ன் சமான எடை} = 152$$

$$\text{இவ்வாறே, FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O ன் சமான எடை} = 278$$

$$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O ன் சமான எடை} = 392$$

(ii) ஆக்ஸாலிக் அமிலத்திற்கான சமன் செய்யப்பட்ட சமன்பாடு —



அதாவது, 16 பங்கு எடை ஆக்ஸிஜனுடன் ஒரு மூலக்கூறு எடை ஆக்ஸாலிக் அமிலம் இணைகிறது.

$$16 \text{ பங்கு எடை ஆக்ஸிஜன்} = 1 \text{ மூலக்கூறு எடை}$$

$$\therefore 8 \text{ பங்கு எடை ஆக்ஸிஜன்} = \frac{1}{16} \times 8 = \frac{1}{2} \text{ மூலக்கூறு எடை}$$

$$\therefore \text{ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் சமான எடை} = \frac{90}{2} = 45$$

$$\text{படிக ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் (H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O) சமான எடை} \\ = 126/2 = 63$$

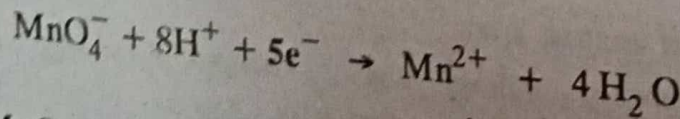
வினையிலீடுபடும் எலக்ட்ரான் எண்ணிக்கை மூலம்

வினையில் ஈடுபடும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையிலிருந்தும் ஒரு பொருளின் சமான எடையைக் கணக்கிடலாம்.

$$\text{ஏனெனில், சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{\text{எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை}}$$

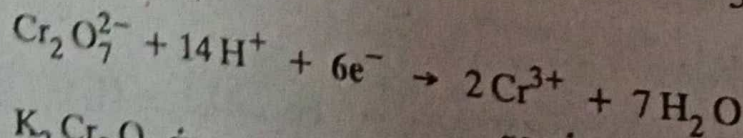
எடுத்துக்காட்டுகள்

(i) அமில  $\text{KMnO}_4$



$$\therefore \text{KMnO}_4 \text{ ன் சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{5} = \frac{158}{5} = 31.6$$

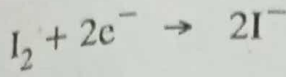
(ii) அமில  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ன் சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{6} \\ = \frac{294}{6} = 49$$



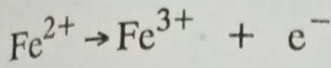
(iii) அயோடின்



$$\therefore \text{அயோடின் சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{2}$$

$$= \frac{254}{2} = 127$$

(iv) பெரஸ் சல்பேட்



$$\therefore \text{சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{1}$$

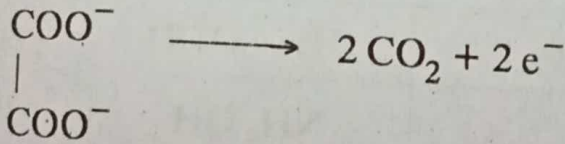
$$\text{அதாவது, சமான எடை} = \text{மூலக்கூறு எடை}$$

$$\therefore FeSO_4 \text{ ன் சமான எடை} = 152$$

$$FeSO_4 \cdot 7H_2O \text{-ன் சமான எடை} = 278$$

$$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2 O \text{ ன் சமான எடை} = 392$$

(v) ஆக்ஸாலிக் அமிலம்



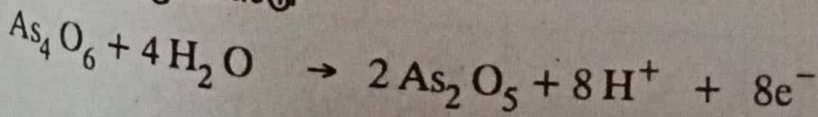
ஆக்ஸலேட் அயனி

$$\therefore \text{சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{2}$$

$$H_2C_2O_4 \text{-ன் சமான எடை} = 90/2 = 45$$

$$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \text{-ன் சமான எடை} = 126/2 = 63$$

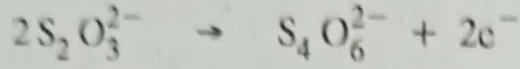
(vi) ஆர்சீனியஸ் ஆக்ஸைடு



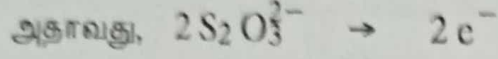
$$\therefore As_4O_6 \text{ சமான எடை} = \frac{\text{மூலக்கூறு எடை}}{8}$$

$$= \frac{396}{8} = 49.5$$

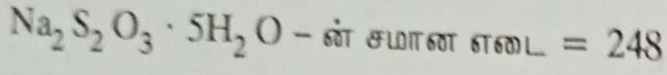
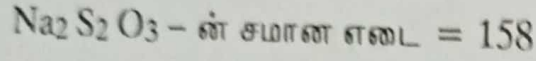
(vii) ஹைப்போ



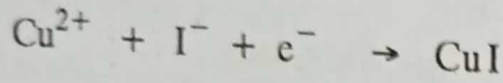
தயோசல்பேட் அயனி



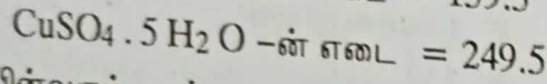
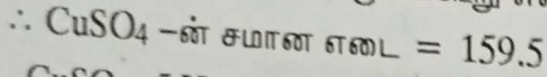
∴ சமான எடை = மூலக்கூறு எடை



(viii) காப்பர் சல்பேட்



∴ சமான எடை = மூலக்கூறு எடை



பின்வரும் அட்டவணையில் சில சேர்மங்களின் சமான எடை தரப்பட்டுள்ளது.

எண்	சேர்மத்தின் பெயர்	மூலக்கூறு வாய்பாடு	மூலக்கூறு எடை	சமான எடை
1)	அசிட்டிக் அமிலம்	$\text{CH}_3\text{COOH}$	60	60
2)	அம்மோனியம் ஹைட்ராக்சைடு	$\text{NH}_4\text{OH}$	35	35
3)	நீரற்ற சோடியம் கார்பனேட்	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	106	53
4)	படிக ஆக்ஸாலிக் அமிலம்	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126	63
5)	படிக காப்பர் சல்பேட்	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.5	249.5
6)	படிக பெரஸ் சல்பேட்	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278	278
7)	மோர் உப்பு	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392	392
8)	சோடியம் தயோசல்பேட்	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248.2	248.2
9)	ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்	$\text{HCl}$	36.45	36.45



10)	நைட்ரிக் அமிலம்	HNO <sub>3</sub>	63	63
11)	சல்பூரிக் அமிலம்	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	49
12)	சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு	NaOH	40	40
13)	பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு	KOH	56	56
14)	சோடியம் பைகார்பனேட்	NaHCO <sub>3</sub>	84	84
15)	கால்சியம் கார்பனேட்	CaCO <sub>3</sub>	100	50
16)	வெள்ளி நைட்ரேட்	AgNO <sub>3</sub>	169.9	169.9
17)	சோடியம் குளோரைடு	NaCl	58.45	58.45
18)	பொட்டாசியம் குளோரைடு	KCl	74.45	74.45
19)	நீர்	H <sub>2</sub> O	18	9
20)	அமில பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்	KMnO <sub>4</sub> /H <sup>+</sup>	158	31.6
21)	அமில பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட்	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /H <sup>+</sup>	294	49
22)	அயோடின்	I <sub>2</sub>	254	127
23)	ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடு	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	396	49.5
24)	பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு	Ba(OH) <sub>2</sub>	171.34	85.67
25)	கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு	Ca(OH) <sub>2</sub>	74	37

முதல் நிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை திட்டப் பொருட்கள்  
(Primary and secondary standards)

இப்பாடத்தின் ஆரம்பத்தில் தரம்பார்த்தலின்போது, இரு கரைசல்களையும்,  $V_1 N_1 = V_2 N_2$  என்ற வாய்பாட்டையும் பயன்படுத்துகிறோம் எனக் கண்டோம். பயன்படுத்தும் இரு கரைசல்களும் ஒன்றை பிப்பெட் செய்வதால், அதன் கனஅளவு ( $V_1$ ) தெரிந்ததாகி விடுகிறது. மற்றொரு கரைசலினை பியூரெட்டில் எடுத்துக்கொண்டு

தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலைவரை, அக்கரைசலைச் சேர்ப்பதால் அதன் கனஅளவும் ( $V_2$ ) தெரியவருகிறது. பயன்படுத்தப்பட்ட இரு கரைசல்களில் ஏதேனும் ஒன்றின் செறிவு தெரிந்திருந்தால்,  $V_1 N_1 = V_2 N_2$  என்ற வாய்பாட்டின் மூலம் மற்ற கரைசலின் செறிவைக் கணக்கிடலாம். எனவே, தரம்பார்த்தலில் பயன்படுத்தப்படும் இரு கரைசல்களுள் ஏதேனும் ஒன்றின் செறிவாவது தெரிந்திருக்கவேண்டுமென்பது அவசியமாகிறது. ஒன்றின் கரைசலின் செறிவு தெரியுமோ, அதுவே திட்டக் கரைசல் எனப்படும். எந்தக் முதல் நிலை திட்டப்பொருள்

ஒரு பொருளைத் துல்லியமாக ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு எடை எடுத்து, அதனைச் சிறிதளவு நீரில் கரைத்து, பின்னர் அதனைத் திட்டக் குடுவையிலிட்டு, கவனமாக நீர் சேர்த்து, குறிப்பிட்ட கனஅளவுள்ள கரைசலைத் தயாரிக்கிறோம். இக்கரைசல், திட்டக் கரைசல் எனப்படும்.

வரையறை: ஒரு பொருளை நேரடியாக எடை எடுத்து தெரிந்த கனஅளவுள்ள கரைப்பானிலிட்டு கரைக்கும்போது, ஒரு திட்டக் கரைசலைக் கொடுத்தால், அந்தப் பொருள், முதன்மை திட்டப்பொருள் எனப்படும்.

- எ.கா. (1) நீர்ற்ற போராக்ஸ் (2) பென்சோயிக் அமிலம்  
 (3) நீர்ற்ற சோடியம் கார்பனேட் (4) மோர் உப்பு  
 (5) சக்சினிக் அமிலம் (6) வெள்ளி (7) ஆர்சீனியஸ் ஆக்ஸைடு  
 (8) பொட்டாசியம் டைக்குரோமேட் (9) அயோடின்  
 (10) சோடியம் குளோரைடு (11) ஆக்சாலிக் அமிலம்.

இரண்டாம் நிலைத் திட்டப்பொருள்

வரையறை

ஒரு பொருளைத் துல்லியமாக எடையிட்டு தெரிந்த கனஅளவுள்ள கரைப்பானிலிட்டு நேரடியாக ஒரு திட்டக் கரைசலைத் தயாரிக்க இயலவில்லையெனில், அந்தப் பொருளை, இரண்டாம் நிலை திட்டப் பொருள் எனலாம்.

இரண்டாம் நிலைத் திட்டப்பொருளை, முதல் நிலை திட்டப்பொருளின் உதவியால் திட்டப்படுத்துவது அவசியம்

சான்றாக, திட்ட சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை நேரடியாக தயாரிக்க இயலாது. ஏனெனில், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு காற்றிலுள்ள ஈரப்பசையை உறிஞ்சி கசிவுறுகிறது. எனவே, இது ஒரு இரண்டாம் நிலைத் திட்டப்பொருளாகும். இதனைத் திட்டப்படுத்துவதற்கு, ஆக்சாலிக் அமிலத்திற்கு எதிராக தரம்பார்ப்பது அவசியம்.

- எ.கா. (1) படிக கார்பர் சல்பேட் (2) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்  
 (3) படிக போராக்ஸ் (4) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு.



முதல்நிலைத் திட்டப்பொருளுக்கான சிறப்புப் பண்புகள் (அல்லது)  
முதல்நிலைத் திட்டப் பொருளைத் தேர்ந்தெடுத்தல்

ஒரு வேதிப்பொருள் முதல் நிலைத் திட்டப்பொருளாகத் திகழ வேண்டுமானால், பின்வரும் சிறப்புப் பண்புகளைக் கொண்டிருக்க வேண்டும் —

- 1) தூய நிலையில் உலர்ந்ததாக இருக்கவேண்டும்.
- 2) அறை வெப்பநிலையில் கிடைக்கக்கூடியதாக இருக்கவேண்டும்.
- 3) வளி மண்டலத்திலுள்ள காற்று, ஈரப்பசை, கார்பன் டைஆக்சைடால் பாதிப்படையக் கூடாது.
- 4) நீர் உறிஞ்சும் தன்மை கொண்டோ, நீர் வெளியேற்றும் பண்பு கொண்டோ இருக்கக்கூடாது.
- 5) பல நாட்கள் வைத்திருந்தாலும், திட்டப் பொருளின் இயைபில் மாற்றம் இருக்கக்கூடாது.
- 6) திட்டப் பொருளின் சமான எடை அதிகமாக இருக்கவேண்டும். ஏனெனில், அப்பொழுதுதான், எடை எடுக்கும்போது உருவாகும் பிழைகள் ஒதுக்கத்தக்கவையாக இருக்கும்.
- 7) திட்டப்பொருள் நீரில் நன்கு கரையக்கூடியதாக இருக்கவேண்டும்.
- 8) நீர்க் கரைசல் (சிதைவடையாது) நிலைத்ததாக இருக்கவேண்டும்.
- 9) எடை நிர்ணயம் செய்ய வேண்டிய கரைசலுடன் திட்டக் கரைசல் புரியும் வினை உடனடியாக நிகழக்கூடியதாகவும், ஸ்டாய்சியோமெட்ரிக் (சமன்பாடுகளின் அடிப்படையில் கணக்கிடப்பட்ட அளவுகளில் வினைபுரிதல்) ஆகவும் இருக்கவேண்டும்.

அமில கார தரம்பார்த்தல்களில் அடங்கியுள்ள தத்துவங்கள்  
(Principles involved in acid-base titrations)

அமில கார தரம்பார்த்தலில் பெரும்பாலும் ஒரு அமிலக் கரைசலை ஒரு திட்ட காரத்துடன் தரம்பார்க்கிறோம். இதன் நோக்கம் யாதெனில், தரப்பட்ட கன அளவு அமிலத்தை முழுமையாக நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படும் திட்ட காரக் கரைசலின் கன அளவை நிர்ணயிப்பதாகும். எந்தப்புள்ளியில் ஒரு காரம், ஒரு அமிலத்தை முழுமையாக நடுநிலையாக்கம் செய்கிறதோ அது, சமானப் புள்ளி (equivalent point) அல்லது இறுதி நிலை அல்லது முடிவுப் புள்ளி (end point) எனப்படுகிறது. இறுதி நிலையில் ஈடான உப்பின் நீர்க் கரைசல் கிடைக்கிறது.

தரம்பார்த்தலுக்குப் பயன்படுத்தப்படும் அமில காரங்களின் தன்மையைப் பொருத்து, அமில கார தரம்பார்த்தலை பின்வரும் வகைகளாகப் பிரிக்கலாம் —



(i) வீரியம் மிகுந்த அமிலம் ஒன்றிற்கும், வீரியம் மிகுந்த காரம் ஒன்றிற்கும் இடையேயான தரம்பார்த்தலின்போது இறுதி நிலையில் கிடைக்கும் கரைசல், நிலையானதாகவும், pH மதிப்பு 7 எனவும் இருக்கும்.

(ii) வீரியம் மிகுந்த அமிலத்தை, வீரியம் குறைந்த காரத்திற்கு எதிராக தரம்பார்க்கும்போது இறுதி நிலையில் கிடைக்கும் கரைசல் அமிலத்தன்மை கொண்டிருக்கும். எனவே, இதன் pH மதிப்பு, 7 ஐ விட குறைவாக இருக்கும்.

(iii) வீரியம் குறைந்த அமிலத்தை, வீரியம் மிகுந்த காரத்திற்கு எதிராக தரம்பார்க்கும்போது இறுதி நிலையில் கிடைக்கும் கரைசல் காரத்தன்மை கொண்டிருக்கும். எனவே, இதன் pH மதிப்பு, 7 ஐ விட அதிகமாக இருக்கும்.

இவ்வாறாக, அமிலகார தரம்பார்த்தலின்போது இறுதி நிலைக்கு அருகாமையில் தரம்பார்க்கப்படும் கரைசலின் pH-ல் திடீர் மாற்றம் ஏற்படும். எந்த நிலைக்காட்டியைத் (indicator) தரம்பார்த்தலின்போது பயன்படுத்தினால், அது இறுதி நிலைக்கு அருகாமையில் தோன்றும் pH மாற்ற எல்லைக்குள் தனது நிறத்தை மாற்றிக்கொள்ளும் என்ற கருத்தின் அடிப்படையில் நிலைக்காட்டி தெரிவு செய்யப்படுகிறது.

தரம்பார்க்கும் (பியூரெட்) கரைசலைச் சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்து ஒவ்வொரு முறையும் சேர்த்த பின்னர், கரைசலின் pH-க்கும் சேர்க்கப்பட்ட கரைசலின் கன அளவிற்கும் இடையில் வரைபடம் வரையப்படுகிறது. இந்த வரைபடத்தின் உதவியாலும் இறுதி நிலையைக் குறிக்க இயலும். ஏனெனில், வரைபடத்தில் திடீர் உயர்வு அல்லது தாழ்வு ஒன்று இருக்கும். இதுவே இத்தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலை. தரம்பார்த்தலின்போது தோன்றும் pH மதிப்புகளை அளவிட மின்னழுத்தமானி பயன்படுத்தப்பட்டு, மின்னழுத்தமானி காட்டும் மதிப்பையே கணக்கீட்டிலும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

அமில கார தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையைக் கண்டறிய மூன்று வழிகள் உண்டு அவை —

(i) நிலைக்காட்டியைப் பயன்படுத்துதல்

(ii) pH மீட்டர் அல்லது மின்னழுத்தமானியைப் பயன்படுத்துதல்

(iii) கடத்துதிறன் மதிப்பின் வாயிலாக : இதில் தரம்பார்க்கப்படும் கரைசலின் கடத்துதிறனை அளவிட்டு அவ்வாறு அளவிடப்பட்ட கடத்துத்திறனுக்கும் சேர்க்கப்பட்ட கரைசலின் கன அளவிற்கும் இடையில் வரைபடம் வரையப்படுகிறது. வரைபடத்தில் முறிவு காட்டும் புள்ளியே, (break point) இறுதி நிலையாகும்.

வீழ்ப்படிவாக்கித் தரம்பார்த்தலின் தத்துவங்கள்  
(Principles involved in precipitation titration)

இத்தகைய தரம்பார்த்தல்களின் அடிப்படை, தரம்பார்த்தலின்போது ஒரு வீழ்ப்படிவு உருவாவது ஆகும்.



கொடுக்கப்பட்டுள்ள கன அளவுள்ள ஒரு கரைசலிலிருக்கும் நிர்ணயிக்கப்படவேண்டிய, அயனியை முழுவதுமாக வீழ்படிவாக்கத் தேவையான அளவு தரம்பார்க்கவேண்டிய கரைசல் முழுவதையும் சேர்த்து முடிக்கப்பட்ட புள்ளியே, இத்தகைய தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையாகும்.

இத்தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலை பின்வருவனவற்றின் உதவியுடன் எளிதில் கண்டறியலாம்.

(i) நிலைக்காட்டி (ii) மின்னழுத்தமானி (iii) கடத்துதிறன் மதிப்பு

அணைவாக்கித் தரம்பார்த்தல்களின் தத்துவங்கள்  
(Principles involved in complexometric titrations)

கரைசல்களிலுள்ள உலோக அயனிகளை, தக்க கரணிகளை தரம்பார்த்தலின்போது சேர்த்து, அணைவுச் சேர்மமாக மாற்றுவதே, இத்தகைய தரம்பார்த்தல்களின் அடிப்படையாகும்.

இதற்காக தரம்பார்க்கப்படவேண்டிய கரைசலுடன் தகுந்த pH கொண்டுள்ள தாங்கல் கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. நிலைக்காட்டியும் சேர்க்கப்படுகிறது. பின்னர் இவை தகுந்த திட்ட அணைவாக்கும் கரணியுடன் தரம்பார்க்கப்படுகிறது. இத்தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையில் கூரிய நிறமாற்றம் தோன்றுகிறது.

இவ்வகை தரம்பார்த்தல்களே, பிறவகை தரம்பார்த்தல்களை விட தற்பொழுது பெருமளவில் பயனாகின்றன. ஏனெனில் —

- (i) இத்தரம்பார்த்தல்கள் வசதியானவை
- (ii) விரைவில் நிகழ்ந்து முடியும்
- (iii) அனைத்து உலோக அயனிகளையும் (கார உலோக அயனிகள் தவிர) தக்க அணைவாக்குக் கரணிகளின் உதவியால் நிர்ணயிக்க இயலும். சான்றாக, EDTA என்ற அணைவாக்குக் கரணியைக் கொண்டு ஏராளமான உலோக அயனிகள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

### நிலைக்காட்டிகள் (Indicators)

பலதரப்பட்ட தரம்பார்த்தல்களின் இறுதி நிலையை அறிய பயன்படும் பொருள்களை, நிலைக்காட்டிகள் அல்லது குறிப்பான்கள் என்று அழைக்கின்றோம்.

### அமில கார நிலைக்காட்டிகள் (Acid-base indicators)

இவற்றை நாம் எக்கரைசலில் சேர்க்கின்றோமோ அக்கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவிற்குத் தகுந்தவாறு நிலைக்காட்டிகள் குறிப்பிட்ட நிறத்தைப் பெற்றிருக்கின்றன. மேலும், நடுநிலையாதல் வினை முடிவறும் தறுவாயில் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு மாறுவதால், நிலைக்காட்டியின் நிறமும் மாற்றம் அடைகின்றது. இவ்வாறு தோன்றும் நிறமாற்றத்தைக் கொண்டே நாம் அமில கார வினைகளின் இறுதி நிலைகளைச் சோதித்து அறிகிறோம். பொதுவாக, நாம் பினால்ப்தல்னையும், மெத்தில் ஆரஞ்சையும் அமில கார நிலைக்காட்டிகளாகப்



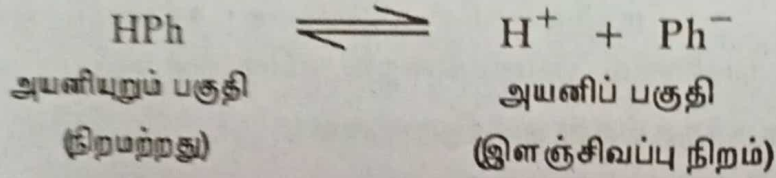
யன்படுத்துகிறோம். நிலைக்காட்டிகளின் நிறம் மாறுபாட்டிற்கான விளக்க இரு முக்கிய கொள்கைகள் வெளியிடப்பட்டுள்ளன. அவை —

(i) ஆல்வால்டு கொள்கை (Ostwald's theory)

(ii) குயினோனாய்டு கொள்கை (Quinonoid theory)

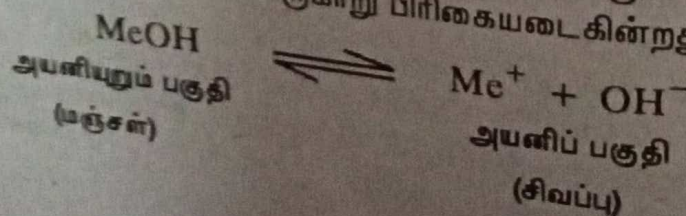
ஆல்வால்டின் கொள்கை (Ostwald's Theory)

நிலைக்காட்டிகள் பற்றிய இக்கொள்கையை ஆல்வால்டு என்ற வேதியியலர் 1891 ஆம் ஆண்டில் வெளியிட்டார். இக்கொள்கைப்படி, நிலைக்காட்டிகள் ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலமாகவோ அல்லது வீரியம் குறைந்த காரமாகவோ வினைப்படுகின்றன. எனவே, நிலைக்காட்டியின் அயனியாதல் வீதத்தைப் பொருத்து நிறமாற்றம் நிகழ்கின்றது. இக்கொள்கைப்படி நிலைக்காட்டிகளின் அயனிப்பகுதியும், அயனியுறும் பகுதியும் வெவ்வேறு நிறங்களைப் பெற்றுள்ளன. நிலைக்காட்டி அயனியுறும் வீதம், கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைப் பொருத்து அமைவதால், இச்செறிவு மாற்றத்திற்கேற்ப நிறமாற்றம் நிகழ்கின்றது. சான்றாக, பினால்ப்தலீன் நிலைக்காட்டியைக் கருதுவோம். இது வீரியம் குறைந்த அமிலமாகும். இதனை HPh எனக் குறிப்பிட்டால், அது பின்வருமாறு பிரிகை அடைகின்றது.



பினால்ப்தலீன் மூலக்கூறு நிறமற்றும், அயனிப்பகுதி இளஞ்சிவப்பு நிறத்தையும் பெற்றுள்ளது. மேலே குறிப்பிட்ட சமநிலைக் கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைப் பொருத்து நிலைக்காட்டியின் நிறமாற்றம் நிகழ்கின்றது. கரைசலில் அமிலம் தரும் ஹைட்ரஜன் அயனி, பினால்ப்தலீன் பிரிகை அடைவதைத் தடுக்கின்றது. இவ்விளைவு, பொது அயனி விளைவால் ஏற்படுகிறது. எனவே, அமிலக் கரைசலில் மூலக்கூறு நிலையிலுள்ள பினால்ப்தலீன் நிறமற்று விளங்குகின்றது. காரக் கரைசலில் பிரிகை வினை நிகழ்ந்து கிடைக்கும் ஹைட்ராக்சில் அயனிகள், பினால்ப்தலீனின் ஹைட்ரஜன் அயனிகளை ஏற்பதால், நிலைக்காட்டி பெருமளவு பிரிகையைடைந்து,  $\text{Ph}^-$  அயனியை அளிக்கின்றது. இந்த அயனி, இளஞ்சிவப்பு நிறத்தை பெற்றுள்ளது.

மெத்தில் ஆரஞ்சு ஒரு வீரியங் குறைந்த காரமாகும். இதனை MeOH எனக் குறிப்பிடலாம். இது பின்வருமாறு பிரிகையடைகின்றது.





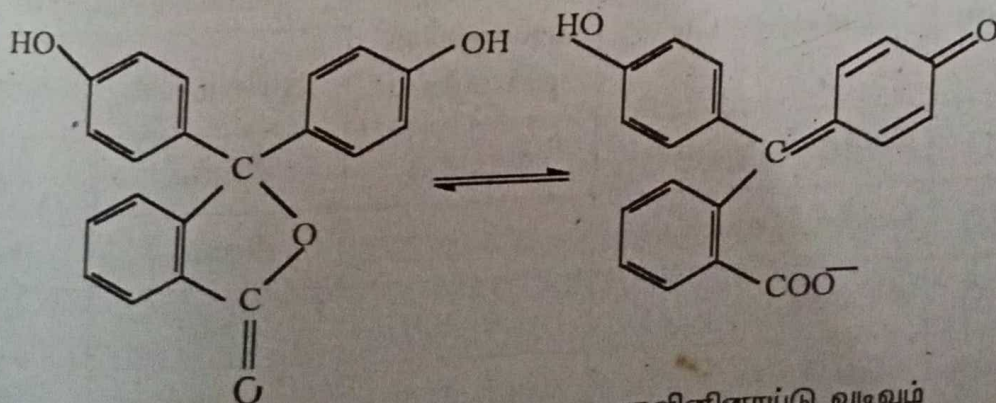
காரக் கரைசலில், பொது அயனி விளைவால், மெத்தில் ஆரஞ்சு பிரிகை அடைவது தடுக்கப்படுகின்றது. எனவே, நிலைக்காட்டி மூலக்கூறு நிலையிருப்பதால், கரைசல் மஞ்சள் நிறமாக காட்சியளிக்கின்றது. ஆனால், அமில முன்னிலையில், அமிலம் தரும் ஹைட்ரஜன் அயனி, நிலைக்காட்டி பிரிகையடைந்து தரும் ஹைட்ராக்சில் அயனியை ஏற்கின்றது. எனவே, அமிலக் கரைசலில் நிலைக்காட்டி  $Me^+$  அயனியாக இருப்பதால், கரைசல் சிவப்பு நிறமாகக் காட்சியளிக்கின்றது.

மேலும், இக்கொள்கையை பின்பற்றி பினால்ப்தல்னை ஒரு வீரிய மிகுந்த அமிலத்தையும், ஒரு வீரியம் குறைந்த காரத்தையும் தரம்பார்க்கும் வினைக்கு பயன்படுத்த இயலாது என எடுத்துக்கூறலாம். ஏனெனில், தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையில் வீரியம் குறைந்த காரம் தரும் ஹைட்ராக்சில் அயனி, பினால்ப்தல்னை பிரிகையுறச் செய்ய போதுமானதன்று. எனவே, இத் தரம்பார்த்தலுக்கு பினால்ப்தல்னை நிலைக்காட்டியாகப் பயன்படுத்தினால், இளஞ்சிவப்பு நிறம் சரியாக இறுதி நிலையில் தோன்றாது. அதிகப்படியாக வீரியங்குறைந்த காரத்தைச் சேர்த்தவுடன்தான் நிலைக்காட்டி பிரிகையடைந்து, இளஞ்சிவப்பு நிறத்தை அளிக்கின்றது.

இவ்வாறே, மெத்தில் ஆரஞ்சை ஒரு வீரியங் குறைந்த அமிலத்தையும் வீரியம் மிகுந்த காரத்தையும் தரம்பார்க்கும் வினையில் பயன்படுத்த இயலாது. வீரியம் குறைந்த அமிலம் தரும் ஹைட்ரஜன் அயனி, நிலைக்காட்டியின் பிரிகைக்கு போதுமானதன்று. எனவே, நிலைக்காட்டியின் நிறமாற்றம் (இளஞ்சிவப்பு தோன்றுதல்) அதிகப்படியாக சேர்த்த உடனேயே நிகழ்கின்றது. சரியாக தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையில் நிகழ்வதில்லை.

### குயினோனாய்டு கொள்கை (Quinonoid Theory)

இக்கொள்கையின்படி, அமில கார தரம்பார்த்தலில் பயன்படும் நிலைக்காட்டிகள் அநேகமாக அரோமெட்டிக் சேர்மங்களாகும். நிலைக்காட்டிகள் இரண்டு வெவ்வேறு நிறத்தைப் பெற்று இருக்கும், இயங்கு சமநிலை வடிவங்களாகும் (tautomeric forms). இவ்விரு அமைப்புகளும் சாதாரணமாக-பென்சினாய்டு, குயினோனாய்டு அமைப்புகளாகும். ஏதேனும், ஓர் அமைப்பு, வீரியங் குறைந்த அமிலமாகவோ அல்லது காரமாகவோ உள்ளது.



பென்சினாய்டு வடிவம்  
அமில ஊடகம்  
(நிறமற்றது)

குயினோனாய்டு வடிவம்  
கார ஊடகம்  
(இளஞ்சிவப்பு)



கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு மாறும்போது, நிலைக்காட்டியின் ஓர் இயங்கு சமநிலை அமைப்பு, மற்றொன்றாக மாறுகின்றது. சாதாரணமாக, குயினோனாய்டு அமைப்பு அடர் நிறத்தையும், பென்சினாய்டு அமைப்பு வெளிரிய நிறத்தையும் பெற்றுள்ளது.

சான்றாக, பினால்பதலீன் அமில நிலையில் பென்சினாய்டு அமைப்பிலும், கார நிலையில் குயினோனாய்டு அமைப்பிலும் உள்ளது. பென்சினாய்டு அமைப்பு நிறமற்று விளங்குகின்றது. குயினோனாய்டு அமைப்பு. இளஞ்சிவப்பு நிறத்தைப் பெற்றுள்ளது.

ஒவ்வொரு நிலைக்காட்டியும் ஒரு குறிப்பிட்ட pH எல்லைக்குள் நிறமாற்றம் புரிகின்றது. இதனை நிலைக்காட்டியின், பணியாற்று எல்லை (working range) என்கிறோம்.

அமில கார நிலைக்காட்டிகளைத் தரம்பார்த்தலுக்குத் தேர்வு செய்யும் முறை (Choice of indicators)

ஒரு அமிலக் கரைசலுடன் சிறிது சிறிதாக ஒரு கார கரைசலைச் சேர்க்கும்போது அமிலம் பிரிகை அடைந்து தரும் ஹைட்ரஜன் அயனிகளைக் காரக் கரைசலிலிருந்து பெறப்படும் ஹைட்ராக்சில் அயனி படிப்படியாக ஈடு செய்கின்றது. எனவே, கரைசலின் ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவு குறைகின்றது. அதாவது, கரைசலின் pH மதிப்பு ஒவ்வொரு முறையும் சேர்க்கும் காரத்தின் அளவிற்கு ஏற்ப அதிகரித்துக்கொண்டே செல்கிறது. கரைசலின் pH ன் மதிப்புகளை அவற்றிற்குரிய காரத்தின் கனஅளவிற்கு எதிராக வரைகோடு மூலம் குறிப்பிட்டால் தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையில் pH-ன் மதிப்பு திடீரென்று உயருகின்றது. இந்த அமில கார தரம்பார்த்தலின் வரை கோட்டிலிருந்து, இத்தரம்பார்த்தலுக்கான சரியான நிலைக்காட்டியைத் தேர்ந்தெடுக்கலாம். ஒரு அமில கார தரம்பார்த்தல் வினைக்கு நாம் தேர்வு செய்யும் நிலைக்காட்டி, நடுநிலையாதல் வினையின் தன்மையையும் நிலைக்காட்டியின் பணியாற்று எல்லையையும் பொருத்து அமைகின்றது. பின்வரும் அட்டவணையில் சில நிலைக்காட்டிகளின் பண்புநலன்களைக் காணலாம்.

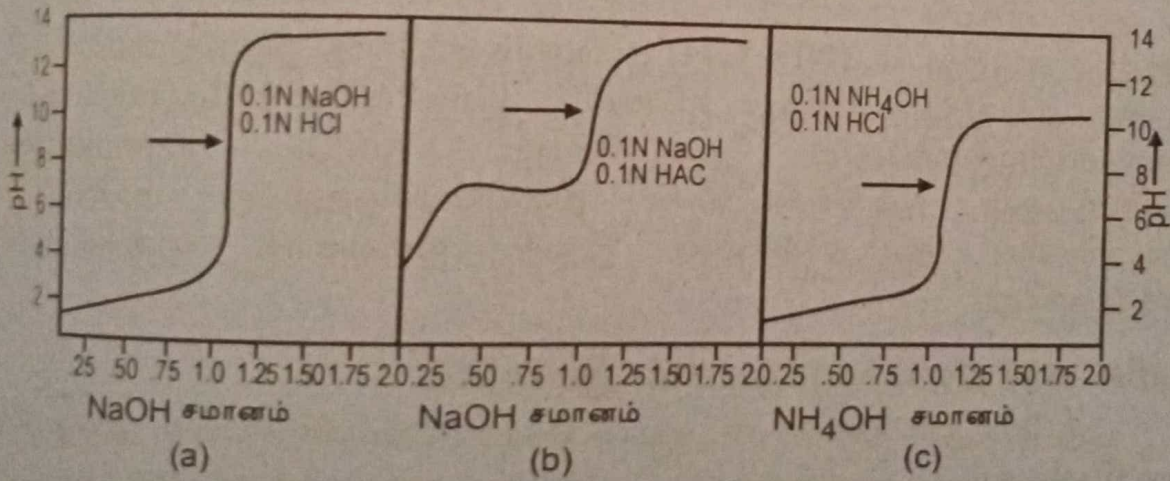
எண்	நிலைக்காட்டி	பணியாற்று எல்லையின் pH மதிப்பு	நிலைக்காட்டியின் நிறம்	
			அமிலத்தில்	காரத்தில்
1)	மெத்தில் ஆரஞ்சு	3.1-4.4	சிவப்பு	மஞ்சள்
2)	மெத்தில் சிவப்பு	4.4-6.2	சிவப்பு	மஞ்சள்
3)	லிட்மஸ்	5.0-8.0	நீலம்	சிவப்பு
4)	புரோமோ தைமால் நீலம்	6.0-7.6	மஞ்சள்	நீலம்



5)	பீனால் சிவப்பு	6.8 - 8.4	மஞ்சள்	சிவப்பு
6)	கிரசால் சிவப்பு	7.2 - 8.7	மஞ்சள்	சிவப்பு
7)	பினால்ப்தலீன்	8.3 - 10.0	நிறமற்றது	இளஞ்சிவப்பு
8)	தைமால்ப்தலீன்	8.3 - 10.5	நிறமற்றது	நீலம்
9)	அலிசரின் மஞ்சள்	10.0 - 12.0	மஞ்சள்	வெளிரிய ஊதா

ஒரு வீரிய மிகு அமிலத்தையும் வீரிய மிகு காரத்தையும் தரம்பார்த்தல் அல்லது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடையும் தரம்பார்த்தல்.

ஒரு வீரியம் மிகுந்த அமிலத்தை (HCl) ஒரு வீரியம் மிகுந்த காரத்துடன் (NaOH) தரம்பார்க்கும்போது, தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலை pH-யின் மதிப்பு 4 விருந்து 10 ஆக உயருகிறது. இதனை பின்வரும் படத்தில் காணலாம். நிறமாற்றம் அடையக்கூடியதொரு நிலைக்காட்டியே சிறந்தது. எனவே, மெத்தில் ஆரஞ்சு அல்லது லிட்மஸ் அல்லது பினால்ப்தலீன் சிறந்த நிலைக்காட்டியாகும்.



வீரியம் குறைந்த அமிலத்தையும் வீரிய மிகு காரத்தையும் தரம்பார்த்தல் அல்லது அசிட்டிக் அமிலத்தையும் ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HAC) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடையும் (NaOH) தரம்பார்த்தல்

ஒரு வீரியம் குறைந்த அமிலத்தை, வீரியம் மிகு காரத்துடன் தரம்பார்க்கும்போது தோன்றும் இறுதி நிலையில் pH மதிப்பு சுமார் 6.5 விருந்து 10க்கு மாற்றமடைகின்றது. இதனை படத்தில் காணலாம். தரம்பார்த்தலின்



முடிவில் உருவாகும் விளைபொருளான உப்பு, நீராற்பகுப்பு வினையில் ஈடுபடுவதால், கரைசல் சிறிதளவு காரத்தன்மை பெற்றிருக்கின்றது. இத்தகைய தரம்பார்த்தலுக்கு, pH 6.5-10 என்ற எல்லைக்குள் நிறமாற்றமடையக்கூடிய ஒரு நிலைக்காட்டியே தேவை. எனவே, பினால்ப்தலின் இத்தரம்பார்த்தலுக்குப் பொருத்தமான (pH 8.3 - 10.0) நிலைக்காட்டியாகும். மெத்தில் ஆரஞ்சின் பணியாற்று எல்லை pH 6-க்கு குறைவாக இருப்பதால், இது பொருத்தமற்றது.

வீரியம் மிகு அமிலத்தையும் வீரியங் குறைந்த காரத்தையும் தரம்பார்த்தல் (அல்லது) ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தையும் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடையும் தரம்பார்த்தல்.

ஒரு வீரியம் மிகு அமிலத்தை (HCl) ஒரு வீரியங் குறைந்த காரத்துடன் ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) தரம்பார்க்கும்போது இறுதி நிலையில் pH 3.5 - லிருந்து 7.0 ஆக உயருகிறது. இதனை படத்தில் காணலாம். தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையில் விளைபொருளாகக் கிடைக்கும் உப்பு நீராற்பகுப்படைவதால், கரைசல் அமிலத்தன்மை பெற்றிருக்கின்றது. எனவே, இத்தகைய தரம்பார்த்தலுக்கு pH 3 லிருந்து pH 7 க்கு நிறமாற்றம் அடையக்கூடிய எந்த நிலைக்காட்டியையும் பயன்படுத்தலாம். மெத்தில் ஆரஞ்சு அல்லது மெத்தில் சிவப்பு நிலைக்காட்டிகளை சாதாரணமாகப் பயன்படுத்துகின்றோம்.

வீரியம் குறைந்த அமிலத்தையும் வீரியம் குறைந்த காரத்தையும் தரம்பார்த்தல் (அல்லது) அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடையும் அசிட்டிக் அமிலத்தையும் தரம்பார்த்தல்.

ஒரு வீரியங் குறைந்த அமிலத்தை (HAc,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) வீரியங் குறைந்த காரத்துடன் ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) தரம்பார்க்கும்போது இறுதிநிலையில் pH மாற்றம் அதிகமிருப்பதில்லை. ஏனெனில், இவ்வினையில் தோன்றும் உப்பு பெருமளவில், நீராற்பகுப்பு அடைகின்றது. எனவே, சாதாரணமாக பயன்படுத்தும் நிலைக்காட்டிகள் இத்தரம்பார்த்தலுக்கு பயன்படாது. இம்முறையில் தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையைக் கணக்கிடுவது சாத்தியமன்று.

**அமில கார நிலைக்காட்டிகளின் இயல்புகள்**

ஒரு பொருள், நிலைக்காட்டியாக செயல்படவேண்டுமாயின் அஃது சில சிறப்பியல்புகளைப் பெற்றிருத்தல் வேண்டும். அவை பின்வருமாறு —

- ஒவ்வொரு நிலைக்காட்டியும் ஒரு குறிப்பிட்ட பணி ஆற்று எல்லையை பெற்றுள்ளது. அதாவது, ஒரு குறிப்பிட்ட pH எல்லைக்குள் நிறமாற்றம் அடைகின்றது.
- நிலைக்காட்டியின் நிறமாற்றம் தெளிவாக இருத்தல் வேண்டும். நிலைக்காட்டி பெற்றிருக்கும் இரு நிறங்களும் நன்கு வேறுபடுத்தி அறியக்கூடியதாய் இருத்தல் வேண்டும்.
- நிலைக்காட்டி, அமில கார தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையில் தொடர்புள்ள pH மதிப்பில் நிறமாற்றம் அடையவேண்டும்.

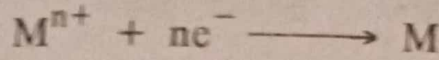


- (v) நிலைக்காட்டியின் நிறமாற்றம், குறிப்பிட்ட pH மதிப்பில் நன்கு தோன்றுதல் வேண்டும்.
- (vi) வெப்பநிலையைப் பொருத்து நிலைக்காட்டியின் நிறமாற்றம் பாதிப்படையக்கூடாது.

தரம்பார்த்தலின்போதும் அதன் முடிவிலும் pH-யைக் கணக்கிடுதல்  
(Calculation of pH during and at the end of titration)

தத்துவம்

மின் முனைகள் தொடர்பு கொண்டுள்ள மின்பகுளிக் கரைசலின் செறிவைப் பொருத்து மின்கலனின் மின் இயக்கு விசை (மி.இ.வி.) மாறுபடுகிறது. எனக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. எனவே, பின்வரும் மின்முனை விவரத்தைக் கருதுவோம்.



$M^{n+}$  ன் செறிவு மாறுபடும்போது அதன் ஈடாக மின்கலனில் மி.இ.வி. மாறுகிறது. இதுவே, மின்னழுத்தமானியின் உதவியால் தரம்பார்த்தலின் அடிப்படை தத்துவமாகும்.

$M^{n+}$  அயனியின் செறிவை (i) நடுநிலையாக்கல் (அமில-கார) முறையிலோ (ii) வீழ்ப்பிவாக்கல் முறையிலோ (iii) ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்க முறையிலோ மாற்றஇயலும்.

மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்க்கப் பயன்படும் இம்மின்முனை, காட்டி மின்முனை (Indicator electrode) எனப்படும்.

அமில கார (நடுநிலையாக்கல்) தரம்பார்த்தலின்போது ஹைட்ரஜன் மின்முனையினுடைய மின்னழுத்தம்,  $H^{+}$  அயனியின் செறிவைப் பொருத்து மாறுபடுகிறது எனக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இதனை விளக்கும் சமன்பாடு,

$$E_{(H^{+}, H_2)} = 0.0591 \log [H^{+}] = -0.0591 \text{ pH}$$

ஆகவே, மின்முனை அழுத்தம், ஹைட்ரஜன் அயனிச் செறிவைப் பொருத்து மாறும் தன்மையுடைய (i) ஹைட்ரஜன் மின்முனை (ii) குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை (iii) கண்ணாடி மின்முனை ஆகியவற்றில் ஏதேனும்ொன்றினை காட்டி மின்முனையாகப் பயன்படுத்தலாம்.

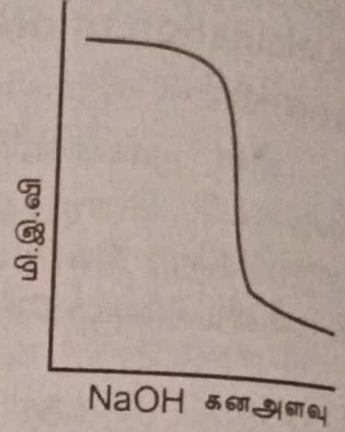
செய்முறை

தரம்பார்க்கப்படவேண்டிய அமிலம் ஒரு முகவையில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இதுவே, காட்டி மின்முனை ஆகும். இது பூரித கலோமல் மின்முனையுடன் (மேற்கோள் மின் முனை, reference electrode) இணைக்கப்பட்டு ஒரு மின்கலன் ஏற்படுத்தப்படுகிறது. இந்த மின்கலத்தை ஒரு மின்னழுத்தமானியுடன் இணைத்து மின்கலம் தோற்றுவிக்கும் மின் இயக்குவிசை (E) நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. திட்ட சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை பியூரெட்டில் எடுத்துக்கொண்டு ஒவ்வொரு முறையும் சுமார் 0.5



மி.வி சேர்க்கப்பட்டு தரம்பார்த்தல் நிகழ்த்தப்படுகிறது. இதனால் முகவையில்  $H^+$  அயனியின் செறிவு குறைகிறது. அதற்கு ஏற்றாற்போல் E மதிப்பு குறைகிறது. தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலைக்குப்பின் சேர்க்கப்படும் காரத்தால் அவ்வளவாக மி.இ.வியில் மாற்றம் இல்லை.

மின்கலத்தின் மி.இ.வி.க்கும், சேர்க்கப்பட்ட சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் கனஅளவிற்கும் எதிராக ஒரு வரைபடம் வரையப்படுகிறது. அப்போது, படத்திலுள்ளவாறு வரைபடம் கிடைக்கிறது. திடீர் தாழ்வு ஏற்படக்கூடிய புள்ளியே, தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையாகும். வரைபடத்திலிருந்து, அமிலத்தை நடுநிலையாக்கத் தேவைப்படும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலின் கனஅளவு கண்டறியப்படுகிறது. இதுவே, மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்த்தல் என்றழைக்கப்படுகிறது.



தரம்பார்த்தலின் இடையில் மற்றும் இறுதி நிலையில் உள்ள pH மதிப்பு, 298 K வெப்பநிலையில் அதற்கு ஈடான  $E(H^+, H_2)$  மதிப்பிலிருந்து பின்வரும் சமன்பாட்டின் உதவியால் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$pH = - \frac{E(H^+, H_2)}{0.0591}$$

மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்த்தலின் மேன்மைகள்

- (i) நிலைக்காட்டிகளைப் பயன்படுத்தி பொதுவாக நிகழ்த்த இயலாத தரம்பார்த்தல்களையும் மின்னழுத்தமானி கொண்டு தரம்பார்க்கலாம். (எ.கா) வீரியம் குறைந்த அமிலத்தை வீரியம் குறைந்த காரத்தால் தரம்பார்த்தல்.
- (ii) நேரடியாக நடத்த இயலாத ஆக்ஸிஜனேற்ற ஒடுக்கத் தரம்பார்த்தல்களையும் இங்கு நடத்த இயலும். (எ.கா) பெரஸ் சல்பேட்டிற்கு எதிராக பொட்டாசியம் டைக் குரோமேட்டைத் தரம்பார்த்தல்.

வீழ்படிவாக்கித் தரம்பார்த்தல்களில் இறுதி நிலையை நிர்ணயித்தல்

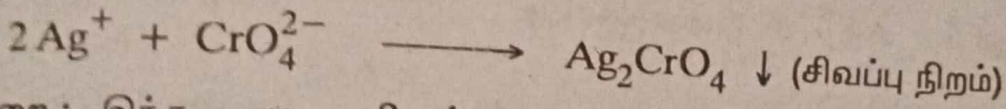
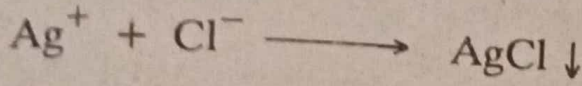
வீழ்படிவாக்கித் தரம்பார்த்தல்களின் இறுதி நிலையை நிர்ணயிக்க பின்வரும் நான்கு முறைகள் பயன்படுகின்றன —

- (i) மோர் முறை (Mohr's method)
- (ii) வோலார்டு முறை (Volhard's method)
- (iii) லீபிக் முறை (Liebig's method)
- (iv) பெஜான் முறை (Fajan's method)



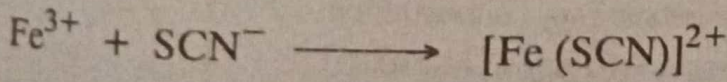
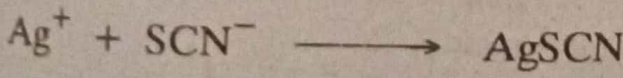
இந்த நான்கு முறைகளையும் நன்கு அறிந்து கொள்ளவும், ஒன்றுடன் ஒன்று ஒப்பிட்ட அறிய உதவும் வகையிலும், வெள்ளி (I) அயனியைப் பயன்படுத்தி நடத்தப்படும் தரம்பார்த்தல்கள் எடுத்துக்காட்டாகத் தரப்பட்டுள்ளது.

முறை: இந்த முறையில் நடுநிலைக் கரைசல் ஒன்றிலிருந்து (எ.கா) குளோரைடு அயனி, வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலுடன் சிறிதளவு பொட்டாசியம் குரோமேட் கரைசலை நலைக்காட்டியாகப் பயன்படுத்தி தரம்பார்த்தலை நடத்துகிறோம். உருவான வீழ்படிவின் (AgCl) மீது வெள்ளிய சிவப்பு நிறம் தோன்றுவது இறுதி நிலையாகும். இச்சிவப்பு நிறத்திற்கு குளோரைடு வீழ்படிவின் மீது வெள்ளி குரோமேட்டை உருவாக்குவதே காரணம்.



முறை: இந்த முறையிலும் தரம்பார்த்தலின்போது நிறம் தோன்றுவதே இறுதி நிலையாகும்.

(எ.கா) வெள்ளி (I) அயனியை பொட்டாசியம் தயோசயனேட் அல்லது அம்மோனியம் தயோசயனேட் கரைசல் ஒன்றுடன் சிறிதளவு பெரிக் நைட்ரேட் அல்லது பெரிக் அம்மோனியம் சல்பேட் கரைசலை நலைக்காட்டியாகப் பயன்படுத்தி தரம்பார்க்கிறோம். இதன் இறுதி நிலை, செம்பழுப்பு நிறம் தோன்றுவதாகும்.



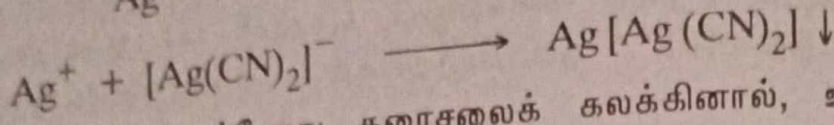
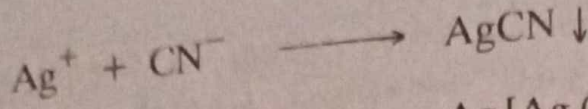
செம்பழுப்பு நிறம்

இந்த முறையைப் பயன்படுத்தி ஹைலைடுகளை நிர்ணயிக்கலாம். இப்போது சோதனைக் கரைசலுக்கு திட்ட வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசல் சிறிதளவுக்கு அதிகமாக சேர்க்கப்படுகிறது. உபரி வெள்ளி நைட்ரேட் கரைசலை, திட்ட அம்மோனியம் தயோசயனேட் கரைசலுக்கு எதிராகத் தரம்பார்க்கப்படுகிறது.

முறை: இத்தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலை கலங்கல் நிலை தோன்றுவதாகும்.

(எ.கா) வெள்ளி (I) அயனியை சயனைடு அயனிக் கரைசலுக்கு எதிராகத் தரம்பார்க்கும்போது இறுதி நிலை  $\text{AgCN}$  அல்லது  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  உருவாவதாகும். இவை, பெரும்பாலும் கலங்கல் நிலையில் இருக்கும்.

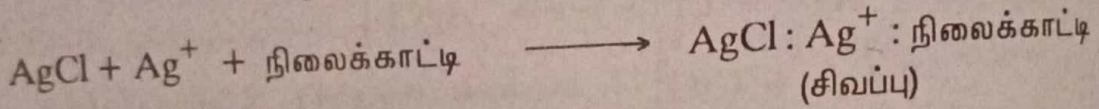
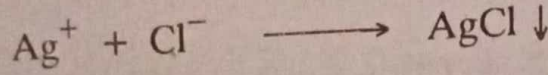




தரம்பார்க்கும்போது கரைசலைக் கலக்கினால், உருவான AgCN கரைந்து விடுகிறது. எனவே, இறுதி நிலையைத் துல்லியமாக கண்டுபிடிக்க இயலாது.

பெஜான் முறை : இந்த முறையில் வீழ்படிவின் மீது சிவப்பு நிறம் தோன்றுவது இறுதி நிலையாகும்.

(எ.கா) ப்ளூரசின் போன்றதொரு பரப்புக் கவர் நிலைக்காட்டியின் முன்னிலையில் குளோரைடு அயனியை வெள்ளி அயனிக்கு எதிராகத் தரம்பார்க்கும்போது, வெள்ளி குளோரைடு வீழ்படிவின் மீது சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. இதுவே, இத்தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலை ஆகும்.



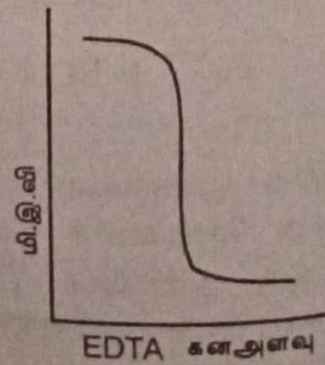
அணைவாக்கித் தரம்பார்த்தல்களின் முடிவு நிலையை நிர்ணயித்தல்

அணைவாக்கித் தரம்பார்த்தல்களின் இறுதி நிலையை பின்வரும் இரு முறைகளைப் பயன்படுத்தி நிர்ணயிக்கலாம் —

- மின்னழுத்தமானி முறை
- உலோக நிலைக்காட்டி (Metal ion indicator) முறை. இவை இங்கு விளக்கப்பட்டுள்ளன.

மின்னழுத்தமானி முறை : தரம்பார்க்க இருக்கும் கரைசலின் மின்னழுத்தத்தை Y - அச்சிலும், திட்ட அணைவாக்கு கரணியின் கனஅளவை X - அச்சிலும் எடுத்துக்கொண்டு ஒரு வரைபடம் வரையப்படுகிறது. இறுதி நிலையின் போது மின்னழுத்தத்தில் (படத்திலுள்ளவாறு) திடீரென மாற்றமொன்று ஏற்படுகிறது.

எனவே, வரைபடத்திலிருந்து இறுதி நிலையைத் தெளிவாக அறிந்துகொண்டு சோதனைக் கரைசலின் செறிவைத் துல்லியமாக நிர்ணயிக்கலாம்.



உலோக அயனி நிலைக்காட்டி முறை : அணைவுச் சேர்மமாக்கித் தரம்பார்த்தல்களின் இறுதி நிலையை நிர்ணயிக்க, ஒரு உலோக அயனி நிலைக்காட்டியைப் பயன்படுத்தலாம். ஏனெனில், இவை இறுதி நிலையின்போது கூரிய நிறமாற்றத்தை ஏற்படுத்தும். உலோக அயனி



நிலைக்காட்டிகள் யாவும் ஆழ்ந்த நிறமுடைய சாயப் பொருள்களாகும். இது தரம்பார்க்கப்படவேண்டிய உலோக அயனியுடன் அணைவுச் சேர்மம் ஒன்றினைத் தருகிறது. இந்த அணைவின் நிறம், நிலைக்காட்டியின் நிறத்திலிருந்து மாறுபட்டிருக்கும். இறுதி நிலையின்போது உலோக அயனி நிலைக்காட்டி அணைவு, உலோக அயனி அணைவாக்கு கரணி அணைவாக மாற்றப்படும். ஏனெனில், முதலில் உருவான அணைவைக் காட்டிலும் பிற்பகுதியில் உருவாகும் அணைவின் நிலைப்புத்தன்மை அதிகம். தரம்பார்த்தலின்போது பின்வரும் வினை நடைபெறுகிறது —

உலோகம் - நிலைக்காட்டி அணைவு + அணைவாக்கு கரணி  $\longrightarrow$   
(ஒரு நிறம்)

உலோகம் - அணைவாக்கு கரணி அணைவு + நிலைக்காட்டி  
(மற்றொரு நிறம்)

உலோக அயனி நிலைக்காட்டியை தெரிவு செய்தல்

அணைவாக்கித் தரம்பார்த்தலில் பயன்படுத்த தகுந்த உலோக அயனி நிலைக்காட்டியை தெரிவு செய்யும்போது பின்வருவனவற்றை கருத்தில் கொள்ளவேண்டும் —

- தனித்த உலோக அயனி நிலைக்காட்டியின் நிறம், உலோக அயனி நிலைக்காட்டி அணைவின் நிறத்திலிருந்து மாறுபட்டிருக்க வேண்டும்.
- உலோக அயனி நிலைக்காட்டி அணைவும், உலோக அயனி அணைவாக்கு கரணி அணைவும் ஒரே நிபந்தனைகளில் உருவாக்கத்தக்கதாக இருக்கவேண்டும்.
- உலோக அயனி அணைவாக்குகரணி அணைவு, உலோக அயனி நிலைக்காட்டி அணைவினை விட கூடுதல் நிலைப்புத்தன்மையும், விரைவில் உருவாவதாகவும் அமையவேண்டும்.
- குறிப்பிட்ட தரம்பார்த்தலின்போது தோன்றும் இறுதி நிலை, பயன்படுத்தப்படும் உலோக அயனி நிலைக்காட்டியின் பணியாற்று எல்லைக்குள் அமையவேண்டும்.
- உலோக அயனி நிலைக்காட்டி அணைவுச்சேர்மம், விரைவாக உலோக அயனி அணைவாக்கு கரணி அணைவுச் சேர்மமாக மாறவேண்டும்.

பின்வரும் அட்டவணையில் பல உலோக அயனி நிலைக்காட்டிகளின் விவரங்கள் தரப்பட்டுள்ளன.

எண்	நிலைக்காட்டி	நிர்ணயிக்கப்படும் உலோகங்கள்	இறுதி நிலை
1)	எரியோக்ரோம் கருப்பு T (EBT)	Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd	நீலம் $\rightarrow$ சிவப்பு
2)	எரியோக்ரோம் கருநீலம் B	Mg, Cd	சிவப்பு $\rightarrow$ நீலம்







## பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைக்காட்டிகள் (Adsorption Indicators)

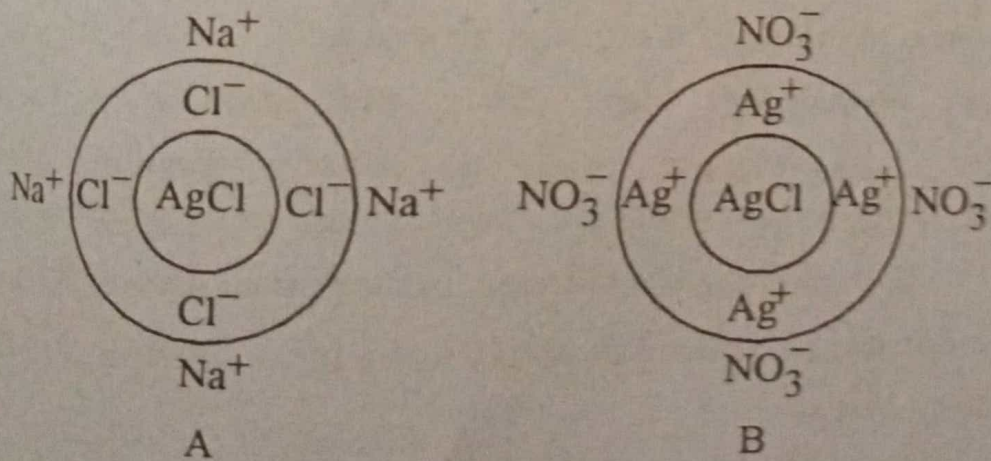
இவையாவும் பரப்புக் கவர்ப்படும் தன்மை கொண்டவை.

இறுதி நிலையின்போது சில அயனிகள் பரப்புக் கவர்ப்படுவதால், இறுதி நிலையில் நிறமாற்றம் ஏற்படுகிறது. பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைக்காட்டிகளுக்கான எடுத்துக்காட்டுகள் —

- ப்ளூரசின், இயோசின் ஆகியவற்றின் சோடியம் உப்புகள்
- ரோடமின்களின் ஹேலைடுகள்

பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைக்காட்டிகளின் செயல்பாட்டினை விளக்குவதற்கு குளோரைடு அயனியை, வெள்ளி நைட்ரேட்டுடன் தரம்பார்த்தலை கருதுவோம்.

சோடியம் குளோரைடை, வெள்ளி (I) நைட்ரேட் கரைசலுக்கு எதிராகத் தரம்பார்க்கும்போது, வெள்ளி குளோரைடு வீழ்படிவடைகிறது. இவ்வீழ்படிவு குளோரைடு அயனிகளைப் பரப்பு கவர்ந்து, முதலிலைப் பரப்பு கவர் அடுக்கு ஒன்றினை உருவாக்குகிறது. எதிர்மின் கமையுடைய இந்தக் குளோரைடு அயனிகள், தமது பங்கிற்கு சோடியம் குளோரைடிலிருந்து நேர்மின் கமை கொண்ட சோடியம் அயனிகளைப் பரப்பு கவர்ந்து, இரண்டாம் நிலை பரப்புக் கவர் அடுக்கு ஒன்றினை உருவாக்குகிறது. இதனைத் தெளிவாக படம் A காட்டுகிறது.



முடிவு நிலையில் வெள்ளி அயனிகள் உபரியாக உள்ளன. இப்போது இவை வெள்ளி குளோரைடு வீழ்படிவினால் முதல் நிலை பரப்புக் கவர் அடுக்கில் பரப்புக் கவர்ப்படுகின்றன. இப்போது இரண்டாம் நிலை அடுக்கில் நைட்ரேட் அயனிகள் பரப்புக் கவர்ப்பட்டிருக்கும். இதனை படம் B காட்டுகிறது.

இந்நிலையில் ப்ளூரசினின் எதிர்மின் அயனிகள் இரண்டாம் நிலை அடுக்கில் பரப்புக் கவர்ப்படுகின்றன. ஏனெனில், நைட்ரேட் அயனிகளைவிட



ப்ளூரீன் அயனிகளைக் கூடுதலாகப் பரப்புக் கவரும் தன்மையை வெள்ளி அயனிகள் பெற்றுள்ளன. இவ்வாறாக, வெள்ளி குளோரைடு வீழ்படிவின் பரப்பில் வெள்ளி அயனிகளுக்கும் ப்ளூரீன் அயனிகளுக்கும் இடையில் ஒரு அணைவுச் சேர்மம் உருவாகிறது. இது சிவப்பு நிறமுடையது. இவ்வாறாக, வெண்மையான வெள்ளி குளோரைடு வீழ்படிவின் மீது சிவப்பு நிற தடமொன்று தோன்றுவதே, இத்தரம்பார்த்தலின் இறுதி நிலையாக அமைகிறது.

தகுந்த பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைக்காட்டியை தேர்வு செய்யும்போது கவனிக்கப்பட வேண்டியவைகள்

- 1) வீழ்படிவாக்கும் அயனியும் பரப்புக் கவர்ச்சி நிலைக்காட்டியும் எதிரெதிரான மின்கமைகளைப் பெற்றிருக்கவேண்டும்.
- 2) ஆய்வில் நிர்ணயிக்கப்படவேண்டிய அயனி முழுமையாக வீழ்படிவாக மாறிய பிறகே, நிலைக்காட்டி அயனி பரப்புக் கவர்ப்படவேண்டும். மேலும், நிலைக்காட்டி அயனி வீழ்படிவின் பரப்பில் வலுவாக பரப்புக் கவர்ப்படவேண்டும்.
- 3) தரம்பார்க்கும் கரைசலுடன் சேர்க்கப்பட்ட உடனேயே, நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டிய அயனி, வீழ்படிவாக மாறவேண்டும்.
- 4) வீழ்படிவு கூழ்ம நிலையில் இருக்கக்கூடாது. கூழ்ம நிலையைத் தவிர்க்க, அதிக மின்கமையுடைய நடுநிலை உப்புக்கள் கரைசலில் இருக்கக்கூடாது.

**கிளர்வொளி வீசும் நிலைக்காட்டிகள் (Fluorescence indicators)**

இவ்வகை நிலைக்காட்டிகள், புற ஊதாக்கதிர் ஒளியில் கிளர்வொளி வீசுகின்றன. கிளர்வொளி வீசும் பண்பு, pH மதிப்புகளைப் பொருத்து அமைகிறது. அதாவது, pH மதிப்பு மாறும்போது இவையும் தங்களது நிறங்களை மாற்றிக் கொள்கின்றன. எனவே, இவற்றை நடுநிலையாக்கல் (அமில கார) தரம்பார்த்தலுக்கு நிலைக்காட்டிகளாகப் பயன்படுத்தலாம்.

ப்ளூரீன் மற்றும் இயோசின் கிளர்வொளி வீசும் நிலைக்காட்டிகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுகளாகும்.

(i) ப்ளூரீன், pH 4 விருந்து 6 ஆக உள்ளபோது அதன் வெண்மை நிறம், பச்சை நிறமாகிறது.

(ii) இயோசின், தனது நிறத்தை pH 3-4 ல் மாற்றிக் கொள்கிறது.

ஆழ்ந்த நிறமுடைய கரைசல்களை கூட இவற்றை நிலைக் காட்டிகளாகப் பயன்படுத்தி தரம்பார்க்கலாம் என்பதே இவற்றின் மேன்மையாகும்.