

அலகு - V  
வாயுநிலை  
(Gaseous State)

1. வாயுநிலை

வாயுமாநிலி R - பல்வேறு அலகுகளில்

NTP - யில் ஒரு மோல் நல்லியல்பு வாயு 22.4 லிட்டர் இருக்கும்.

அதாவது,  $n = 1$ ;  $P = 1$  வளிமண்டலம் ;

$T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$ ;  $V = 22.4$  லிட்டர்

இம்மதிப்புகளை நல்லியல்பு வாயுச் சமன்பாடு  $PV = nRT$  - யில் பதிவிடு

$$1 \times 22.4 = 1 \times R \times 273$$

$$\text{அதாவது } 1 \times R \times 273 = 1 \times 22.4$$

$$\therefore R = \frac{1 \times 22.4}{1 \times 273} = 0.08205 \text{ லிட்டர். வ.ம. K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

CGS அலகுகளில் :

$P = 1$  வளிமண்டலம் =  $1.02325 \times 10^6$  டைன் செ.மீ<sup>-1</sup>

$n = 1$ ;  $V = 22,400$  மி.லி. மோல்<sup>-1</sup>;  $T = 273 \text{ K}$ ;

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.02325 \times 10^6 \times 22,400}{1 \times 273}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ எர்க்குகள். K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1} = 1.987 \text{ கலோரி}$$

அல்லது  $R \approx 2$  கலோரி

( $\therefore 1$  கலோரி =  $4.184 \times 10^7$  எர்க்குகள்).

SI அலகுகளில் :

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ எர்க்குகள். K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

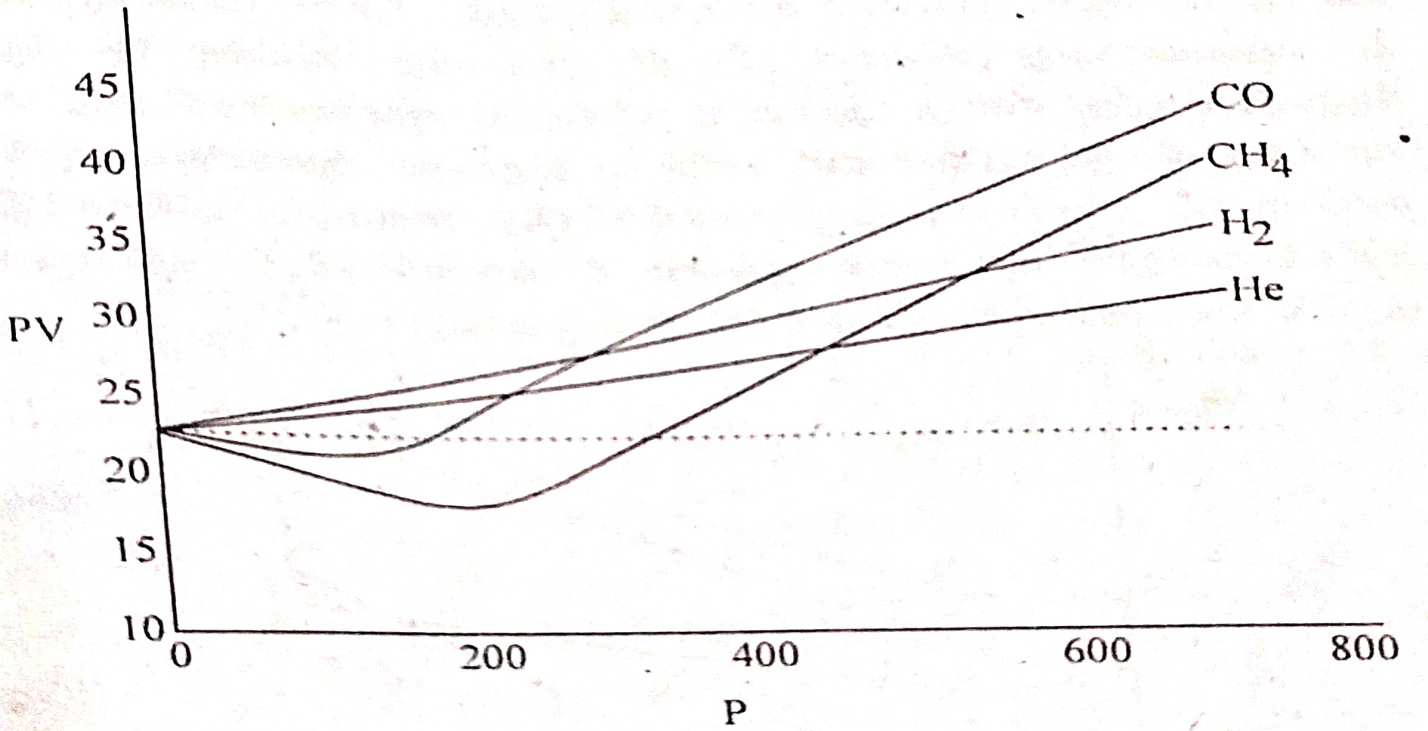
( $\therefore 10^7$  எர்க்குகள் = 1 ஜூல்)



நல்லியல்பு ஒழுக்கலாற்றிலிருந்து விலக்கம்

ஒரு நல்லியல்பு வாயு என்பது வாயுச் சமன்பாடு  $PV = nRT$  உட்பட பல்வேறு வாயு விதிகளுக்குக் கீழ்ப்படிந்து நடக்கும் ஒரு வாயு ஆகும். பல இயல்பு வாயுக்களின் ஒழுக்கலாற்றை ஆராய்ந்து பார்க்கும்போது ஒரு சில வாயுக்கள் மட்டுமே நல்லியல்பு வாயுச் சமன்பாட்டிற்கு கீழ்ப்படிகின்றன என்பதும் அதுவும், குறைந்த அழுத்தங்களிலும் உயர்ந்த வெப்பநிலைகளிலும் மட்டுமே கீழ்ப்படிகின்றன என்பதும் காணப்பட்டது. கிட்டத்தட்ட அனைத்து வாயுக்களும் உயர் அழுத்தங்களிலும் தாழ் வெப்ப நிலைகளிலும் நல்லியல்பு ஒழுக்கலாற்றிலிருந்து விலகுகின்றன.

ஒரு வாயு எந்த அளவிற்கு நல்லியல்பு ஒழுக்கலாற்றிலிருந்து விலகுகிறது என்பதை விளக்க  $PV = nRT$  என்ற சமன்பாட்டை எடுத்துக் கொள்வோம்.



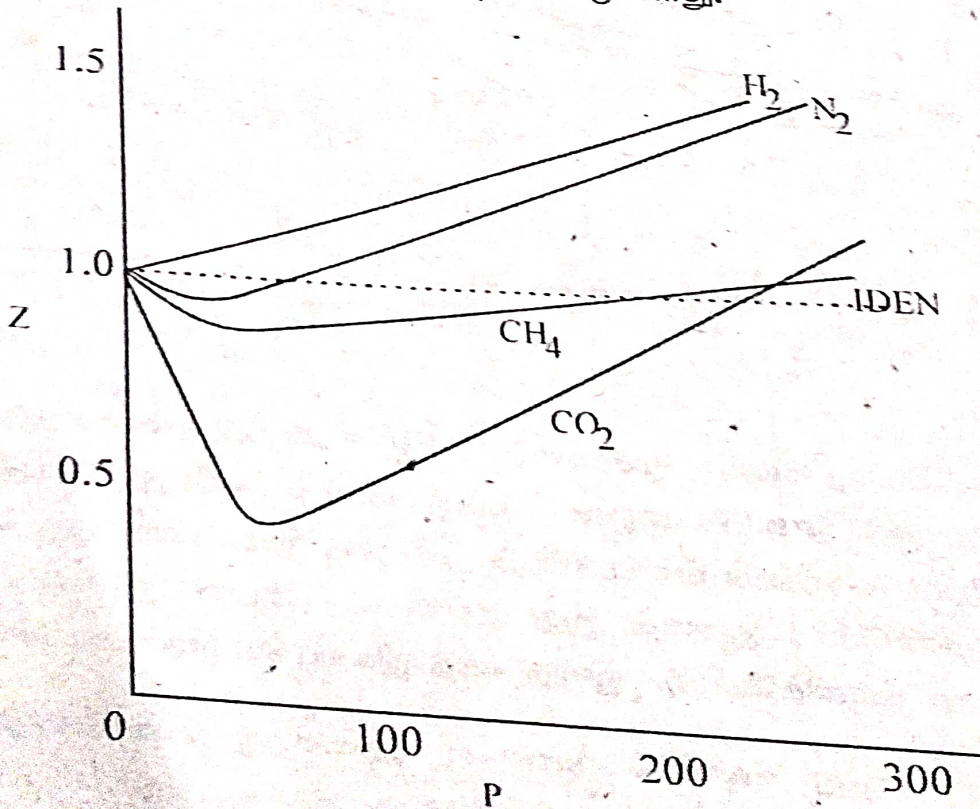
மாறாத வெப்பநிலையில், இச்சமன்பாடு  $PV = மாறிலி$  என்றாகிறது. இதுவே பாயில் விதியாகும். எனவே மாறாத வெப்பநிலையில் பல்வேறு  $PV$  மதிப்புகளை  $P$ -க்கு எதிராக வரைபடம் போட்டால், X அச்சுக்கு இணையாக ஒரு நேர்கோடு கிடைக்க வேண்டும். ஆனால் இது நல்லியல்பு ஒழுக்கலாறு மட்டுமேயாகும் (படத்தில் உள்ள புள்ளிக்கோடு). இதை எந்த இயல்பு வாயுவும் காட்டுவதில்லை.

படத்தில் கூர்ந்து கவனிப்போமானால், அனைத்து வரைகோடுகளையும் பின்வரும் இருவகைகளாகப் பிரிக்கலாம் என்பது தெரிய வரும்.



1. அழுத்தம் அதிகரிக்க அதிகரிக்க PV யும் சீராகக் கூடுகின்றது. சிறிய மூலக்கூறுகளையுடைய பல்வேறு வாயுக்களுக்கு இவ்வகையான வரைகோடு கிடைக்கிறது. (எ.கா)  $H_2$ , He முதலியன.
2. அழுத்தம் அதிகரிக்க அதிகரிக்க PV - யின் மதிப்பு துவக்கத்தில் குறைந்த குறைந்த பட்ச மதிப்பு ஒன்றினை அடைந்து, பின்னர் கூடுகிறது. பெரிய மூலக்கூறுகளையுடைய வாயுக்களுக்கு பொதுவாக இத்தகைய வரைகோடு கிடைக்கிறது. (எ.கா.  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  முதலியன)

அழுக்கக் காரணி (compressibility factor)  $Z$  என்ற அளவினைப் பயன்படுத்தி இருவகை விலக்கங்களையும் தெளிவாகத் காட்டலாம்.  $Z = PV/RT$ ; நல்லியல்பு வாயுவிற்கு  $Z = 1$ ; மற்றும் அது அழுத்தம் மற்றும் வெப்பநிலையைப் பொருத்ததல்ல. இயல்பு வாயுவிற்கு  $Z$ , அழுத்தம் மற்றும் வெப்பநிலை ஆகிய இரண்டின் சார்பாக இருக்கும். இயல்பு வாயுக்களுக்கான  $Z$  - மதிப்புகள் மாறுபடுகின்றன.  $Z$  - ன் மதிப்பு எந்த அளவிற்கு 1 - லிருந்து வேறுபடுகின்றது என்பது அவ்வாயு, நல்லியல்பு ஒழுக்கலாற்றிலிருந்து எந்த அளவுக்கு விலகுகிறது என்பதன் அளவீடாக இருக்கும். இவ்வாறாக அழுக்கக் காரணி  $Z$ , நல்லியல்பு ஒழுக்கலாற்றிலிருந்து ஏற்படும் விலக்கத்தின் அளவுகோலாகும். சில வாயுக்களுக்கான P - க்கு எதிராக  $Z$  - மதிப்புகளைப் போட்டு வரைந்த வரைபடம், படத்தில் தரப்பட்டுள்ளது.





11, வாயு Z - ன் மதிப்பு தொடர்ந்து உயரவில்லை.  $N_2$ ,  $CH_4$  மற்றும்  $CO_2$  ஆகியவற்றிற்கு மூலத்தில் குறைந்து, பின்னர் கூடுகிறது.

விளக்கத்திற்கான காரணங்கள் :

இயக்கப்பண்புகள் கொள்கையில் உள்ள பின்வரும் இரு கருதுகோள்கள், அளனத்து நிபந்தனைகளிலும் பொருந்தக் கூடியனவாக இல்லை.

1. வாயுவின் (அதாவது கொள்கலனின்) கன அளவுடன் ஒப்பு நோக்குகையில் வாயு மூலக்கூறுகள் நிரப்பும் கன அளவு தள்ளத்தக்கது
2. வாயு, மூலக்கூறுக்கிடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசைகள் தள்ளத்தக்கவை.

ஆனால் உண்மையில் இவ்விரு கருதுகோள்களும் தவறானவை. இது பின்வருமாறு நிறுவப்படுகிறது. உண்மையில் வாயு மூலக்கூறுகள் சிறிது கன அளவை நிரப்புகின்றன. மூலக்கூறுகள் மோதல் விட்டம் பெற்றிருக்கின்றன என்ற உண்மையிலிருந்து இது நிறுவப்படுகிறது. வாயுக்கள் தாழ் வெப்பநிலைகளிலும் உயர் அழுத்தங்களிலும் நீர்மங்களாக்கப் படுகின்றன என்பது நமக்குத் தெரியும். மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்பு விசைகள் இருந்தால் மட்டுமே, வாயுக்களை நீர்மங்களாக்க இயலும்.

எனவே நல்லியல்புச் சமன்பாட்டை இயல்பு வாயுக்களுக்குப் பயன்படுத்து முன்னர் இவ்விரு கருதுகோள்களும் மாற்றியமைக்கப்பட வேண்டும்.

உண்மை வாயுக்களுக்கான வான் டெர் வால் சமன்பாடு

சமன்பாடு :

$$i. \left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = R T \text{ (ஒரு மோல் வாயுவிற்கு)}$$

$$ii. \left[ P + \frac{an^2}{V} \right] (V - nb) = nR T \text{ (n மோல்கள் வாயுவிற்கு)}$$

வருவித்தல் :

- i. மூலக்கூறுகள் நிரப்பும் கன அளவுக்கான ஒரு திருத்த உறுப்பு (correction term)
- ii. மூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான ஈர்ப்பு விசைக்கான ஒரு திருத்த உறுப்பு ஆகியவற்றைக் கணக்கில் எடுத்துக் கொண்டு J.O. வான்டெர் வால், நல்லியல்புச் சமன்பாட்டைச் சற்றே மாற்றியமைத்தார்.

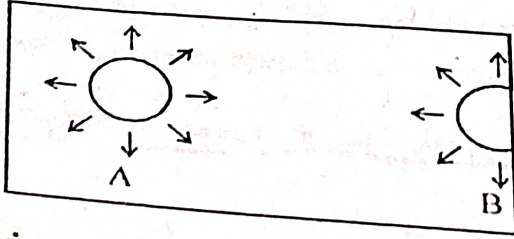


### 1. கன அளவு திருத்தம் :

இயல்பு வாயுவின் ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் ஒரு குறிப்பிட்ட கன அளவை நிரப்புகிறது. இதைப் புறக்கணிப்பதற்கில்லை. எச்சமயத்திலும் ஒற்றை மூலக்கூறு ஒன்று அடைத்துக் கொண்டிருக்கும் இடம் பிற மூலக்கூறுகளின் இயக்கத்திற்கும் கிடைப்பதில்லை. எனவே ஒரு இயல்பு வாயுவின் விஷயத்தில், மூலக்கூறுகளின் இயக்கத்திற்குக் கிடைக்கும் பயனுடைய கன அளவு (effective volume) வாயுவின் அளக்கப்பட்ட கன அளவை விடக் குறைவாக இருக்கும். வான் டெர் வால், வாயுவின் மொத்த கன அளவு  $V$  - யிலிருந்து ஒரு திருத்த உறுப்பு  $b$  - ஐக் கழிக்க வேண்டும் எனக் கருத்துத் தெரிவித்தார். 'b' இணை கன அளவு (co-volume) அல்லது தவிர்க்கப்பட்ட கன அளவு (excluded volume) எனப்படுகிறது. தவிர்க்கப்பட்ட கன அளவு என்பது ஒரு மூலக்கூறு உண்மையில் நிரப்பும் கன அளவைப் போல கிட்டத்தட்ட நான்கு மடங்கு ஆகும். எனவே திருத்தப்பட்ட கன அளவு  $(V - b)$  ஆகும்.

### 2. அழுத்தத் திருத்தம் :

படத்தில் A எனக் குறிப்பிட்ட, பாத்திரத்தில் நடுவிலுள்ள மூலக்கூறு ஒன்றினை எடுத்துக் கொள்வோம். அது அதனருகே உள்ள மூலக்கூறுகளால் எல்லாப் பக்கங்களிலும் ஒரே மாதிரியாக ஈர்க்கப்படுகிறது.



இவ்விசைகள் ஒன்றையொன்று நீக்கிவிடுகின்றன. எனவே மூலக்கூறின் மீது நிகர விசை ஏதுமில்லை. ஆனால் பாத்திரத்தின் சுவர்களை மூலக்கூறு நெருங்கும்போது பார்க்க படத்தில் B அது பின்னிருந்து இழுக்கப்படுகிறது. எனவே அது குறைவான திசைவேகத்துடன்தான் சுவரில் மோதும். எனவே ஈர்ப்பு விசைகள் இல்லாதிருந்தால் அது எவ்வளவு அழுத்தத்தை ஏற்படுத்தியிருக்குமோ அதைவிடக் குறைவான அழுத்தத்தையே ஏற்படுத்தும். வேறுவகையில் கூறின், அளக்கப்பட்ட அழுத்தம் உண்மையான அழுத்தத்தை விடக் குறைவாக இருக்கும். அல்லது

$$\begin{aligned} \text{சரியான அழுத்தம்} &= \text{அளக்கப்பட்ட அழுத்தம்} + \text{அழுத்தத் திருத்த உறுப்பு} \\ &= P + p \end{aligned}$$



இந்த அழுத்தத்திருத்த உறுப்பு (pressure correction term) உள்ளூறை அழுத்தம் (internal pressure) எனப்படுகிறது. சுவற்றின் அருகாமையில் உள்ள ஒரு ஒற்றை மூலக்கூறினால் உணரப்படும் ஈர்ப்புவிசை, வாயுவின் பெரும்பகுதியிலுள்ள, ஒரு அலகு கன அளவிலுள்ள, மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைப் பொருத்து அமையும். அதாவது வாயுவின் அடர்த்தியைப் பொருத்து அமையும். மேலும் சுவற்றில் மோதும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் வாயுவின் அடர்த்திக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். எனவே மொத்த உள்நோக்கு ஈர்ப்புவிசை,  $p$  என்பது  $d \times d = d^2$  க்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

அதாவது,  $p \propto d^2$

ஆனால் வாயுவின் அடர்த்தி அதன் கன அளவிற்கு எதிர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

$$d^2 \propto \frac{1}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

இங்கு  $a$  என்பது விகித மாறிலி.

$$\text{எனவே திருத்தப்பட்ட அழுத்தம்} = \left[ P + \frac{a}{V^2} \right]$$

கன அளவு மற்றும் அழுத்தத்திருத்தங்கள் ஆகிய இரண்டினையும் புகுத்தி ஒரு இயல்பு வாயுவிற்கான திருத்தியமைக்கப்பட்ட நிலைச் சமன்பாடு பின்வருமாறு எழுதப்படலாம்.

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = R T \text{ (ஒரு மோல் வாயுவிற்கானது)}$$

' $a$ ' மற்றும் ' $b$ ' ஆகியவை வான் டெர் வாலின் மாறிலிகள் எனப்படுகின்றன. ' $a$ ' மற்றும் ' $b$ ' ஆகியவை ஒவ்வொரு வாயுவிற்கும் உரித்தானவையாக (characteristic) இருக்கும்.

$n$  - மோல்கள் வாயுவிற்கு, இச்சமன்பாடு

$$\left[ P + \frac{an^2}{V^2} \right] (V - b) = nRT \text{ என்றாகும்.}$$



$a$  மற்றும்  $b$  ஆகியவற்றின் அலகுகள் :

வான் டெர் வாலின் சமன்பாட்டில் 'b' என்பது ஒரு மோல் வாயுவில் உள்ள மூலக்கூறுகள் நிரப்பும் 'நிகர கன அளவு' ஆகும். எனவே அதன் அலகு கனஅளவின் அலகாகும். அதாவது அதன் அலகு மீட்டர்<sup>3</sup>. மோல்<sup>-1</sup>. 'a' அழுத்தத்தின் அலகினைப் பெற்றுள்ளது. அது நியூட்டன் மீட்டர்<sup>4</sup> மோல்<sup>2</sup> அலகில் குறிப்பிடப்படுகிறது.

'a' மற்றும் 'b' ஆகியவற்றின் முக்கியத்துவம் :

- $a/V^2$  என்ற உறுப்பு, மூலக்கூறின் ஈர்ப்பு விசையினுடைய அளவீடு ஆகும். இது பிணைவு (cohesion) அழுத்தம் அல்லது உள்ளூறை அழுத்தம் எனப்படுகிறது. இது நீர்மங்களினுடைய பண்புகளின் தொடர்பாக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.
- ஒரு வாயுவின் திரும்புவெப்பநிலை (inversion temperature) 'a' மற்றும் 'b' மூலமாகத் தரப்படுகிறது. இதுவே 'a' மற்றும் 'b' ஆகியவற்றின் முதன்மை முக்கியத்துவம் ஆகும். திரும்பு வெப்பநிலை  $T_i$  என்றால், அதன் மதிப்பு பின்வரும் சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

- ஒரு வாயுவின் நிலைமாறு மாறிலிகளைக் கணக்கிட, வான் டெர்வால் மாறிலிகள் 'a' யும் 'b' யும் உதவுகின்றன. இதன் விவரங்கள் நிலைமாறு தோற்றப்பாடுகள் என்ற தலைப்பில் தரப்பட்டுள்ளன.

ஆய்வுரை :

இயல்பு வாயுக்களின் ஒழுக்கலாற்றை வான் டெர் வால் சமன்பாடு எவ்வாறு விளக்குகிறது என்பதனை இப்போது காண்போம். ஒரு மோல் வாயு ஒன்றிற்கான வான் டெர் வால் சமன்பாடு.

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = R T \text{ ஆகும்.}$$

விரித்து எழுதுக

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = R T$$



என்பது  $PV = RT + Pb = \frac{RT}{V} + \frac{ab}{V^2}$  (1)

முழுச்சமன்பாட்டில் :

P - குறைவாக இருக்கும்போது V அதிகமாக இருக்கும் எனவே Pb மற்றும்  $\frac{ab}{V^2}$  ஆகியவை நள்ளத்தக்கவை எனவே சமன்பாடு (1)

$PV = RT + \frac{a}{V}$  என்றாகிறது

முழுச்சமன்பாட்டையும் RT யால் வகுக்கக்கிடைப்பது

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{a}{RTV}$$

$PV/RT = Z =$  அழுக்கக் காரணி என்பது நமக்குத் தெரியும். இவ்வாறாக அழுக்கக் காரணி 1 ஐவிடக் குறைவாக உள்ளது. இது  $CH_4$  மற்றும்  $CO_2$  ஆகியவற்றின் Z - க்கும் P - க்குமிடையேயான வளைகோட்டின் துவக்கப்பகுதிகள் (படத்தில்) நல்லியல்பு வளைகோட்டிற்குக் கீழே உள்ளமையை விளக்குகிறது. அழுத்தம் அதிகரிக்கும்போது V குறைகிறது, Z அதிகரிக்கிறது. எனவே இவ்வளைகோடுகள் மேலெழும்புகின்றன.

2. உயர் அழுத்தத்தில் :

P அதிகமாக இருக்கும்போது V குறைவாக இருக்கும். எனவே  $a/V$  மற்றும்  $ab/V^2$  ஆகியவை Pb யுடன் ஒப்பிடுகையில் தள்ளத்தக்கவையாகவே இருக்கும். எனவே சமன்பாடு (1).

$PV = RT + Pb$  என்றாகிறது.

முழுச்சமன்பாட்டையும் RT யால் வகுக்கக் கிடைப்பது

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

$PV/RT = Z =$  அழுக்கக்காரணி என்பது நமக்குத் தெரியும். இவ்வாறாக உயர் அழுத்தங்களில் அழுக்கக் காரணி 1 - ஐ விட அதிகமாக உள்ளது. எனவே Z - க்கும் P - க்குமிடையே, போடப்படும் வளைகோடு நல்லியல்பு



வளைகோட்டிற்கு மேற்புறத்தில் அமைந்துள்ளது. P அதிகரிக்கும்போது Z - ம் அதிகரிக்கிறது. இது வளைகோடு எழும்பும் போக்கினை விளக்குகிறது.

### 3. மிகவும் குறைந்த அழுத்தங்களில் :

V மிகவும் அதிகமாகி விடுகிறது. P மிகவும் குறைந்து விடுகிறது. எனவே சமன்பாடு 1 - ல் உள்ள Pb, a/V மற்றும்  $ab/V^2$  ஆகிய அனைத்து உறுப்புக்களுமே தள்ளத்தக்க அளவில் சிறியதாக ஆகிவிடுகின்றன. RT - யுடன் ஒப்பிடுகையில் இவை புறக்கணிக்கப்படலாம். இவ்வாறாகச் சமன்பாடு 1,  $PV = RT$  என்றாகிறது. அதாவது மிகவும் குறைந்த அழுத்தங்களில் இயல்பு வாயுக்கள் நல்லியல்பு வாயுக்களாக நடந்து கொள்கின்றன.

### 4. மிகவும் உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில்

$V \propto T$ . எனவே V மிகவும் அதிகமாக இருக்கும். எனவே P குறைவாக இருக்கும். அப்போது சமன்பாடு 1 - ல் RT ஏனைய உறுப்புக்களை விஞ்சியிருக்கும். எனவே அச்சமன்பாடு  $PV = RT$  என்றாகும். இவ்வாறாக மிகவும் உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் இயல்பு வாயுக்கள் நல்லியல்போடு நடந்து கொள்ளும்.

### 5. தாழ்வெப்பநிலைகளில் :

P மற்றும் V ஆகிய இரண்டுமே குறைவாக இருக்கும் எனவே Pb, a/V மற்றும்  $ab/V^2$  ஆகிய அனைத்து உறுப்புக்களும் கணிசமாக இருக்கும். எனவே நல்லியல்பு ஒழுக்கலாற்றிலிருந்து விலக்கமும் குறிப்பிடத்தக்கதாயிருக்கும்.

### 6. ஹைட்ரஜனின் விதிவிலக்கான ஒழுக்கலாறு :

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் பொருண்மை மிகக்குறைவு. எனவே அதன் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே ஈர்ப்புகள் தள்ளத்தக்கவை. எனவே 'a' என்னும் உறுப்பு மிகச்சிறியதாகவே இருக்கும். எனவே சமன்பாடு 1 - ல் உள்ள a/V மற்றும்  $ab/V^2$  ஆகிய உறுப்புகளை புறக்கணிக்கலாம் எனவே சமன்பாடு (1)

$$PV = RT + Pb \text{ என்றாகிறது.}$$

முழுச்சமன்பாட்டையும் RT - யால் வகுக்கக் கிடைப்பது.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT} = Z$$

அதாவது Z எப்போதும் 1 - விட அதிகமாக இருக்கும். எனவே Z - க்கும் P - க்குமிடையேயான வளைகோடு எப்போதுமே நல்லியல்பு வளைகோட்டிற்கு மேற்புறத்திலேயே இருக்கும்.

திரவாமை விதி  
விதி : ஒத்  
வாயுக்களின் விர  
மூலத்திற்கு எதி  
கணித வடிவம்

இங்கு  
வேகங்கள்.  
பொருண்மை

வாயு இய  
n, p  
பொருண்மை  
வேகங்கள்  
சமமாக

பு