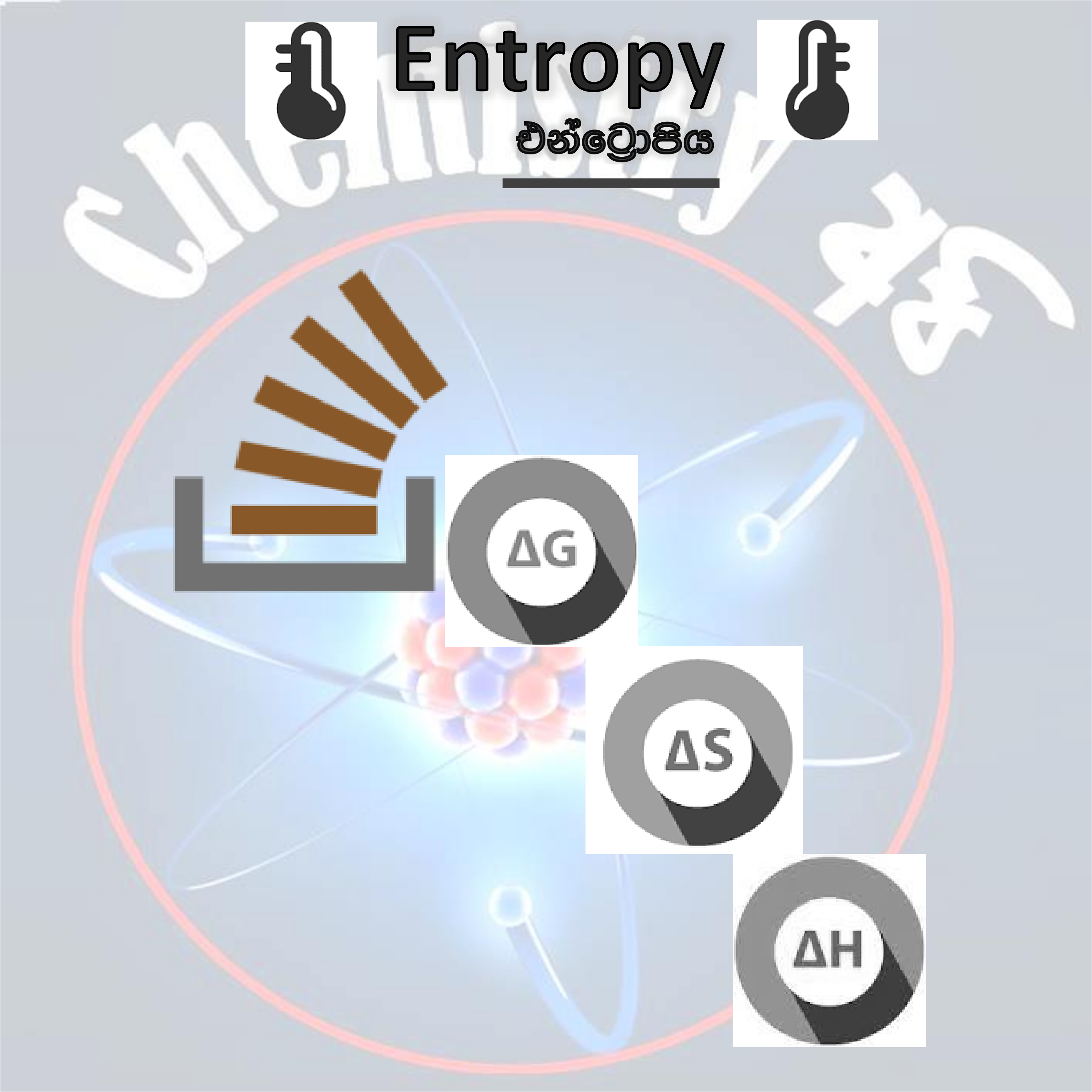
අධ්‍යයන පොදු සහතික පත්‍ර උසස්

රසායන විද්‍යාව

ශක්ති විද්‍යාව



Sasintha madushan

(Bsc(sp)) 0712470326

ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයංසිද්ධතාවය

බාහිර බලපෑමක් නොමැතිව ඉබේ සිදුවන ප්‍රතික්‍රියා ස්වයංසිද්ධ ප්‍රතික්‍රියා ලෙස හඳුන්වනු ලැබේ.

පහත උදාහරණ සලකන්න.

ස්වයංසිද්ධ වේ

$$KCl_{(s)} + aq \dashrightarrow KCl_{(aq)} \qquad \Delta H = 19\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2O_{(s)} \dashrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2O_{(l)} \dashrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = 44\ kJ\ mol^{-1}$$

ස්වයංසිද්ධ නොවේ

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \dashrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286\ kJ\ mol^{-1}$$

$$H_2O_{(l)} \dashrightarrow H_2O_{(s)} \qquad \Delta H = -6\ kJ\ mol^{-1}$$

ඉහත උදාහරණ අනුව ප්‍රතික්‍රියාවක් අපට එළැඹිය හැකි නිගමනයන් වන්නේ,

- $\Delta H < 0$ වුවද ප්‍රතික්‍රියා ස්වයංසිද්ධ නොවන අවස්ථා ඇත.
- $\Delta H > 0$ වුවද ප්‍රතික්‍රියා ස්වයංසිද්ධ වන අවස්ථා ඇත.

මේ අනුව ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයංසිද්ධතාවය එන්තැල්පි වෙනස (ΔH) මගින් පමණක් තීරණය කල නොහැක. ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයංසිද්ධතාවය සඳහා තවත් අමතර සාධකයක් බලපායි.

ඉහත ස්වයංසිද්ධ ප්‍රතික්‍රියා සැලකූ විට සියලුම ප්‍රතික්‍රියා වලදී නිශ්චිත රටාවකට ඇසුරුනු පද්ධතිය නිශ්චිත රටාවක් නොමැති ඇසිරීමකට වෙනස් වේ. එනම් පද්ධතියේ අහඹුතාවය ඉහල යයි. මේ අනුව පද්ධතියේ අහඹුතාවය වෙනස් වීම යන සාධකය මතද ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයංසිද්ධතාවය රඳා පවතී.

එන්ට්‍රොපිය (Entropy)/(S)

එන්ට්‍රොපිය පද්ධතියක අහඹුතාවය පිළිබඳ මිනුමකි.

- පද්ධතියක අහඹුතාවය ඉහළ යන විට එන්ට්‍රොපිය වැඩි වේ.
- පද්ධතියක අහඹුතාවය පහළ යන විට එන්ට්‍රොපිය අඩු වේ.

උදා : ඝන ස්ඵටිකයක එන්ට්‍රොපිය කුඩා අගයකි. නමුත් වායුවක එන්ට්‍රොපිය සාපේක්ෂව ඉහළ වේ.

$Standard\ entropies, S^{\phi}, of\ various\ substances\ at\ 298\ K$

$Substance$	$State$	$S^{\phi}/\ JK^{-1}mol^{-1}$
$C_{(Diamaond)}$	s	2.4
Ar	g	154.7
CO_2	g	213.6
Al	s	28.3
Fe	s	27.2
$H_2O_{(s)}$	s	48.0
$H_2O_{(l)}$	l	70.0
$H_2O_{(g)}$	g	188.7
$NaCl$	s	72.4
SiO_2	s	41.8

ඒකලිත පද්ධතියක සිදුවන විපර්යාස සිදුවන්නේ එන්ට්‍රොපිය නිසාය.

<u>එන්ට්‍රොපිය කෙරෙහි උෂ්ණත්වයේ බලපෑම</u>

ඝන දැලිසක $0\ K$ ($absolute\ zero$) දී එන්ට්‍රොපිය ශූන්‍ය වේ.
උෂ්ණත්වය වැඩිවත්ම පද්ධතියේ එන්ට්‍රොපිය ද ක්‍රමයෙන් වැඩි වේ.
අවස්ථා විපර්යාස වලදී එන්ට්‍රොපියේ විශාල වැඩිවීම් දක්නට ලැබේ.

එන්ට්‍රොපිය අවස්ථා ශ්‍රිතයකි. එම නිසා එන්ට්‍රොපිය රඳා පවතින්නේ පද්ධතියේ ආරම්භක හා අවසාන අවස්ථා මත පමණි. විපර්යාසය සිදුවන මාර්ගය මත රඳා නොපවතී.

විපර්යාසයක එන්ට්‍රොපි වෙනස,

$$\Delta S = S_{(\text{අවසාන})} - S_{(\text{ආරම්භක})}$$

$$\boxed{\Delta S^{\phi} = S^{\phi}{}_{(\text{අවසාන})} - S^{\phi}{}_{(\text{ආරම්භක})}}$$

අහඹුතාවය අඩු ප්‍රතික්‍රියක අහඹුතාවය වැඩි ඵල බවට පත්වන විට $\Delta S > 0$

$CaCO_{3(S)} + 2HCl_{(aq)} \; ----\rightarrow \; CaCl_{2(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$

(solid) (solution) (solution) (gas)

අහඹුතාවය වැඩි ප්‍රතික්‍රියක අහඹුතාවය අඩු ඵල බවට පත්වන විට $\Delta S < 0$

$P_{4(s)} + 5\ O_{2(g)} \; ----\rightarrow \; P_4O_{10\ (S)}$

(solid) + (gas) (solid)

පහත ප්‍රතික්‍රියා සළකන්න.

$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} ---\rightarrow Ca(OH)_{2(s)} \quad \Delta S < 0$

$CaCO_{3(s)} ---\rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad \Delta S > 0$

ඉහත ප්‍රතික්‍රියා අනුව $\Delta S > 0$ වුවද ප්‍රතික්‍රියා ස්වයංසිද්ධ නොවේ. මේ අනුව ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයංසිද්ධතාවයට ΔS හෝ ΔH හෝ තනිව බල නොපායි. ප්‍රතික්‍රියාවක ස්වයංසිද්ධතාවය කෙරෙහි ΔS හා ΔH යන සාධක දෙකම බලපායි.

ගිබ්ස් ශක්ති වෙනස (ΔG)

විපර්යාසයක් කෙරෙහිහා ΔS හා ΔH සමස්ථ බලපෑම ගිබ්ස් ශක්ති වෙනසින් ලැබේ.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

නියත උෂ්ණත්වයේ දී හා පීඩනයේ දී,

$\Delta G < 0$ ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ වේ.

$\Delta G > 0$ ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ නොවේ.

$\Delta G = 0$ ප්‍රතික්‍රියාව සමතුලිත වේ.

මේ අනුව ΔG මගින් ප්‍රතික්‍රියාව අදාල තත්ව වලදී සිදුවේද, සිදුනොවේ ද යන්න තීරණය කල හැක.

ΔH	ΔS	ΔG	ප්‍රතිඵලය	උදාහරණ
0	+	−	ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ වේ.	වායු මිශ්‍ර කිරීම.
0	−	+	ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ නොවේ.	වායු මිශ්‍රණයකින් නැවත වායු වෙන් කිරීම.
−	+	−	ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ වේ.	වායු නිපදවෙන තාප දායක ප්‍රතික්‍රියා, උදා: බොහොමයක් ඉන්ධන දහනය.
−	−	+ හෝ −	අදාල තත්ව මත ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධතාවය රඳා පවතී. බොහෝ දුරට පහත් උෂ්ණත්ව වල දී ස්වයංසිද්ධ වේ.	වායු මවුල අඩුවන තාප දායක ප්‍රතික්‍රියා, උදා: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
+	+	+ හෝ −	අදාල තත්ව මත ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධතාවය රඳා පවතී. බොහෝ දුරට ඉහළ උෂ්ණත්ව වල දී ස්වයංසිද්ධ වේ.	වායු මවුල වැඩිවන තාප අවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියා, උදා: ද්‍රව වාෂ්ප වීම
+	−	+	ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ නොවේ.	වායු මවුල අඩුවන තාප අවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියා,

නියත එන්ට්‍රොපි පද්ධතියක $\Delta S = 0$ ස්වයංසිද්ධතාව ΔH මඟින් තීරණය වන අතර නියත එන්තැල්පිය යටතේ $\Delta H = 0$ සිදු වන විපර්යාසයක ස්වයංසිද්ධතාව ΔS මඟින් තීරණය වේ.

1. පහත ආකාරයේ ස්වයංසිද්ධ ප්‍රතික්‍රියා සඳහා උදාහරණ දෙන්න.
    a. තාප අවශෝෂක
    b. තාප දායක
    c. එන්ට්‍රොපිය වැඩිවෙමින් සිදුවන
    d. එන්ට්‍රොපිය අඩුවෙමින් සිදුවන

2. පහත සඳහන් ක්‍රියාවල එන්ට්‍රෝපි විපර්යාස(ΔS) පිලිබඳව පුරෝකථනයක් දෙන්න.
    a. එතනෝල් සිසිල් කිරීම.
    b. කාමර උෂ්ණත්වයේදී බ්‍රෝමීන් වාෂ්ප වීම.
    c. ජලයේ ග්ලූකෝස් දිය කිරීම.
    d. 80 ℃ සිට 20 ℃ දක්වා N_2 වායුව සිසිල් කිරීම.

පහත දැක්වෙන සටහනෙහි $O_2,\ O_3,\ NO$ සහ NO_2 සඳහා වු සම්මත උත්පාදන එන්තැල්පි ΔH_f^θ යන සම්මත එන්ට්‍රෝපි අයනයන් $(\Delta S^\theta\ )$ දක්වා ඇත.

සම්මත උෂ්ණත්වය හා පිඩනයේදී

$$NO_{(g)}\ +\ O_{3(g)} ---\rightarrow NO_{2(g)}\ +\ O_{2(g)}$$

යන ප්‍රතික්‍රියාව සංසිද්ධව සිදුවන ප්‍රතික්‍රියාවක්ද ? නැද්ද යන්න තිරණය කරන්න

	O_2	O_3	NO	NO_2
සම්මත එන්තැල්පි $/kJmol^{-1}$	−	143	143	143
සම්මත එන්ට්‍රෝපි $/JK^{-1}mol^{-1}$	206	206	206	206

3. පහත ප්‍රතික්‍රියාවල එන්ට්‍රොපි වෙනස ලකුණ + හෝ − සඳහන් කරන්න.
    a. $NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4\,Cl_{(S)}$
    b. $COCl_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} +\ Cl_{2(g)}$
    c. $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow PCl_{5(g)}$
    d. $N_{2(g)} + 3H_{2(g)}\ \rightarrow 2NH_{3(g)}$
    e. $C_2H_{12(g)} +\ 9O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$

    f. $C_{(s)}\ +\ H_2O_{(g)}\ ----\rightarrow\ CO_{(g)}\ +\ H_{2(g)}$

    යන ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා $\Delta H^\theta\ =\ +130\,kJ,\ \Delta S =\ +134\,JK^{-1}$ වේ.
    ඉහත ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයං සිද්ධව සිදුවන අවම උෂ්ණත්වය ගණනය කරන්න.

4. X හි විලයනය 400 K දී ප්‍රතිවර්ත වේ. X හී විලයනයේ එන්තැල්පිය 2.84 $kJmol^{-1}$ නම් එන්ට්‍රොපි වෙනස ගණනය කරන්න.

5. ග්‍රැපයිට් හා දියමන්ති කාබන් වල බහුරූපී ආකර වේ. ඒවායේ සම්මත එන්ට්‍රොපි අගයන් පහත දැක්වේ.
    $\Delta S^{\phi}_{graphite}\ = 5.7\,JK^{-1}mol^{-1}$ $\qquad \Delta S^{\phi}_{diamond} = 2.4\ JK^{-1}mol^{-1}$
    I. ග්‍රැෆයිට් හී සම්මත එන්ට්‍රොපි අගය දියමන්ති හී සම්මත එන්ට්‍රොපි අගයට වඩා වැඩි වීමට හේතුව පහදන්න.
    II. 25 ℃ දී $C_{(graphite)} ---\rightarrow C_{(diamond)}$ ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා එන්තැල්පි විපර්යාසය 2.4 $kJ\ mol^{-1}$ නම් ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා ගිබ්ස් ශක්ති වෙනස ගණනය කරන්න.
    III. 25 ℃ හා 1 atm දී ග්‍රැෆයිට් වලින් දියමන්ති සෑදෙන්නේ නැත්තේ ඇයිදැයි පහදන්න.

6. 10 ℃ දී අයිස් ජලය බවට පත්වේ.

$H_2O_{(s)} ----\rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H^{\phi} = 6.01\ kJ\ mol^{-1}, \quad \Delta S^{\phi} = 22\ JK^{-1}mol^{-1}$

I. ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා එන්ට්‍රොපි විපර්යාසය ධන වන්නේ ඇයි දැයි පහදන්න.

II. 10 ℃ දී ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා ගිබ්ස් ශක්ති වෙනස ගණනය කර 10 ℃ දී ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ වීම පැහැදිලි කරන්න.

III. −10 ℃ දී ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ නොවන බව පෙන්වන්න.

IV. ප්‍රතික්‍රියාව සමතුලිත වන උෂ්ණත්වය 273 K බව පෙන්වන්න.

7. පහත දත්ත සලකන්න

	ΔH_f^{ϕ} / $kJ\ mol^{-1}$	S^{ϕ} / $JK^{-1}mol^{-1}$
$BaCO_{3(s)}$	−1216	+112.1
$BaO_{(s)}$	−553.5	70.4
$CO_{2(g)}$	−393.5	213.6

I. $BaCO_{3(s)}$ හී තාප වියෝජන ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා එන්තැල්පි හා එන්ට්‍රොපි වෙනස සොයන්න.

II. 25 ℃ ප්‍රතික්‍රියාව ස්වයංසිද්ධ වේ ද? ඔබේ පිළිතුර පහදන්න.

Compound	ΔH°_f , kJ/mol	ΔG°_f , kJ/mol	S°, J/(mol K)
Ba(s)	0	0	62.48
Ba^{2+}(aq)	-537.64	-560.74	9.6
$Ba(NO_2)_2$(s)	-768.2		
$Ba(NO_3)_2$(s)	-992.07	–796.72	213.8
CH_3OH(g)	-201.2	-161.9	238
CH_3OH(l)	-238.6	-166.2	127
CO(g)	-110.5	-137.2	197.5
CO_2(g)	-393.5	-394.4	213.7
H_2(g)	0	0	130.6
H_2O(l)	-285.8	-237.2	69.9
H_2O(g)	-241.8	-228.6	188.7
H_2S(g)	-20.6	-33.6	205.7
N(g)	472.7	455.6	153.2
N_2(g)	0	0	191.5
NO(g)	90.2	86.6	210.7
NO_2(g)	33.2	51.3	240.0
NO_3^-(aq)	-207.4	-111.3	146.4
N_2O(g)	82.05	104.2	219.7
N_2O_5(g)	11	118	346
O_2(g)	0	0	205.0